

# Trabajo Fin de Grado

## Grado en Ingeniería Química

### Gasificación de biomasa en lecho fluido para la producción de hidrógeno – análisis de resultados de la literatura y la influencia de diferentes condiciones de operación

Autora: Marta Cordon Muñoz

Tutora: Susanna Louise Nilsson

Ana Pequenín Martínez

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2024





Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

**Gasificación de biomasa en lecho fluido para la  
producción de hidrógeno – análisis de resultados de  
la literatura y la influencia de diferentes  
condiciones de operación**

Autora:

Marta Cordon Muñoz

Tutoras:

Susanna Louise Nilsson

Ana Pequenín Martínez

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2024



Trabajo Fin de Grado: Gasificación de biomasa en lecho fluido para la producción de hidrógeno – análisis de resultados de la literatura y la influencia de diferentes condiciones de operación

Autora: Marta Cerdón Muñoz

Tutoras: Susanna Louise Nilsson  
Ana Pequenín Martínez

El tribunal nombrado para juzgar el Trabajo arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocal/es:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Fecha:



*A mi familia*

*A mis maestros*





# Resumen

---

La demanda de energía mundial lleva años creciendo y se prevé que esta tendencia continúe. Este escenario, combinado con la amenaza que suponen el cambio climático y el fin de los combustibles fósiles, ha convertido al hidrógeno en un importante vector energético sobre el que se depositan numerosas expectativas. Se espera que en los próximos años se llegue a aumentar su producción, disminuir su coste y solventar los problemas que implican su transporte y almacenamiento.

El trabajo comienza con una breve explicación de las diferentes rutas de obtención de hidrógeno existentes, además de sus implicaciones medioambientales. De entre todas ellas, se centra en la gasificación de biomasa con vapor. El objetivo del texto es facilitar al lector la comprensión de este proceso, a la vez que ahondar en el impacto que determinados parámetros de operación poseen sobre el mismo. Para ello, se han consultado estudios experimentales de la literatura científica y se han seleccionado aquellos artículos en los que se estudia el efecto que presentan la temperatura, el ratio de vapor alimentado, la granulometría de la biomasa y/o el uso de catalizadores. Los catalizadores que han sido estudiados son los siguientes: CaO, NaOH, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KHCO<sub>3</sub>, MgO, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, olivino y dolomita.



# Abstract

---

The global energy demand has been increasing for years and is expected to continue doing so. This scenario, along with the threat posed by climate change and the depletion of fossil fuels, has turned hydrogen into an important energy vector on which many expectations are being placed. In the years to come, it is projected an increase on its production, a decrease on its cost and that the problems related to its transport and storage will be solved.

The study begins with an overview of the different process technologies for producing hydrogen and their environmental implications, subsequently focusing on biomass gasification with steam. The aim of this report is to provide a better comprehension of this process, while also delving into the impact of specific operating parameters. To this end, experimental studies from the scientific literature have been consulted. In the articles selected, the effect of temperature, steam to biomass ratio, biomass particle size and/or the use of catalysts has been investigated. The catalysts explored are the following: CaO, NaOH, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KHCO<sub>3</sub>, MgO, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, olivine and dolomite.



# Índice

---

<b>Resumen</b>	<b>ix</b>
<b>Abstract</b>	<b>xi</b>
<b>Índice</b>	<b>xiii</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xv</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>xvii</b>
<b>Notación</b>	<b>xix</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. <i>Procesos de obtención de hidrógeno</i>	4
1.1.1 Emisiones asociadas a los procesos de obtención de hidrógeno	6
1.2. <i>Biomasa</i>	10
1.3. <i>Gasificación</i>	12
1.3.1 Tipos de gasificadores	13
1.3.2 Gasificación de biomasa para la obtención de hidrógeno	13
1.4. <i>Justificación</i>	17
<b>2 Objetivos</b>	<b>19</b>
<b>3 Definición de indicadores</b>	<b>21</b>
3.1. <i>Indicadores que definen las condiciones de operación</i>	21
3.1.1 Ratio vapor-biomasa (S/B)	21
3.1.2 Relación de equivalencia (ER)	22
3.1.3 Ratios catalizador-carbono (C/C) y catalizador-biomasa (C/B)	22
3.2. <i>Indicadores que definen el resultado de la operación</i>	23
3.2.1 Producción específica de gas seco ( $Y_{\text{gas}}$ )	23
3.2.2 Poder calorífico	23
3.2.3 Eficiencia del gas frío (CGE)	23
3.2.4 Conversión del carbono (CCE)	24
3.2.5 Eficiencia de gasificación (GE)	25
3.2.6 Producción de H <sub>2</sub>	25
3.2.7 Contenido en tar	25
<b>4 Artículos estudiados</b>	<b>27</b>

<b>5</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>29</b>
5.1.	<i>Efecto de la temperatura</i>	29
5.1.1	Sobre la producción de H <sub>2</sub> y su composición en el gas producido	29
5.1.2	Sobre la composición del gas producido	32
5.1.3	Sobre el contenido en tar	35
5.1.4	Sobre la producción específica de gas seco	36
5.1.5	Sobre la eficiencia de conversión del carbono	36
5.1.6	Sobre el poder calorífico inferior	38
5.2.	<i>Efecto del ratio vapor-biomasa (S/B)</i>	39
5.2.1	Sobre la producción de H <sub>2</sub> y su composición en el gas producido	39
5.2.2	Sobre la composición del gas producido	40
5.2.3	Sobre el contenido en tar	42
5.2.4	Sobre la producción específica de gas seco	42
5.3.	<i>Efecto del tamaño de partícula</i>	44
5.3.1	Sobre la producción de H <sub>2</sub> , la producción específica de gas seco y la composición del gas producido	44
5.3.2	Sobre el contenido en tar	45
5.3.3	Sobre la conversión del carbono y el poder calorífico inferior	46
5.4.	<i>Efecto del uso de catalizadores y adsorbentes</i>	48
5.4.1	Potasio [74]	48
5.4.2	Sodio [74]	48
5.4.3	Magnesio [74]	48
5.4.4	Calcio	49
5.4.5	Níquel	52
5.4.6	Olivino	56
5.4.7	Dolomita	56
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>61</b>
	<b>Referencias</b>	<b>63</b>

# Índice de Tablas

---

Tabla 1–1. Propiedades del Hidrógeno [1], [2], [3].	1
Tabla 1–2. Comparativa de tipos de electrolizadores [14].	6
Tabla 1–3. Ejemplos de poder calorífico superior de biomosas lignocelulósicas [29], [31].	11
Tabla 1–4. Reacciones para gasificación de biomasa con vapor [29], [35], [36], [37], [42], [46], [47].	15
Tabla 3–1. Valores necesarios para el cálculo de CCE [37].	24
Tabla 4–1. Estudios de gasificación de biomasa	28
Tabla 5–1. Efecto del aumento de la temperatura sobre la producción de H <sub>2</sub> . Elaboración propia a partir de [46], [62].	32
Tabla 5–2. Efecto de la temperatura sobre la composición del gas de síntesis seco [58], [59].	37
Tabla 5–3. Composición química del olivino [38], [56], [64], [65].	56
Tabla 5–4. Composición química de la dolomita [38], [56].	56
Tabla 6–1. Resumen esquemático de las tendencias generales obtenidas a partir del estudio paramétrico.	62
Tabla 6–2. Composición típica del syngas producido y de las condiciones de operación para gasificación con vapor [50], [51], [77], [78], [79].	62





# Índice de Figuras

---

Figura 1-1. Métodos de producción de hidrógeno (2021) [6].	2
Figura 1-2. Intensidad de las emisiones contaminantes según el método de producción de H <sub>2</sub> (2021) [18].	7
Figura 1-3. Ciclo del carbono [28].	10
Figura 1-4. Obtención de hidrógeno a partir de la gasificación de biomasa.	13
Figura 1-5. Mecanismo de conversión de biomasa en gas de síntesis [34].	15
Figura 5-1. Efecto de la temperatura sobre (a) producción de H <sub>2</sub> (b) composición del H <sub>2</sub> ; donde 1 [54], 4 [58], [59], 7 [46], 8 [61], 9 [62], 11 [56], 12 [64]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B; catalizador empleado (cuando proceda).	30
Figura 5-2. Efecto de la temperatura sobre la composición de CO; donde 1 [54], 4 [58], [59], 7 [46], 11 [56], 12 [64], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B; catalizador empleado (cuando proceda).	33
Figura 5-3. Efecto de la temperatura sobre (a) composición de CO <sub>2</sub> (b) composición de CH <sub>4</sub> ; donde 1 [54], 4 [58], [59], 7 [46], 8 [61], 11 [56], 12 [64], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B; catalizador empleado (cuando proceda).	34
Figura 5-4. Efecto de la temperatura sobre el contenido en tar; donde 9 [62], 11 [56], 12 [64], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B; catalizador empleado (cuando proceda).	35
Figura 5-5. Efecto de la temperatura sobre la producción específica de gas seco; donde 1 [54], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B; catalizador empleado (cuando proceda).	36
Figura 5-6. Efecto de la temperatura sobre la CCE; donde 1 [54], 4 [58], [59]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B.	37
Figura 5-7. Efecto del agente gasificante y la temperatura sobre el poder calorífico inferior; donde 4 [58], [59], 8 [61]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B; catalizador empleado (cuando proceda).	38
Figura 5-8. Efecto de S/B sobre (a) producción de H <sub>2</sub> (b) composición del H <sub>2</sub> ; donde 1 [54], 3 [37], 7 [46], 8 [61], 9 [62], 11 [56], 12 [64], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; T <sup>a</sup> operación; catalizador empleado (cuando proceda).	40

Figura 5-9. Efecto de S/B sobre (a) composición de CO (b) composición de CO <sub>2</sub> (c) composición de CH <sub>4</sub> ; donde 1 [54], 7 [46], 11 [56], 12 [64], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; T <sup>a</sup> operación; catalizador empleado (cuando proceda).	41
Figura 5-10. Efecto de la S/B sobre el contenido en tar; donde 9 [62], 11 [56], 12 [64], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; T <sup>a</sup> operación; catalizador empleado (cuando proceda).	42
Figura 5-11. Efecto de S/B sobre la producción específica de gas seco; donde 1 [54], 3 [37], 4 [58], [59]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; T <sup>a</sup> operación.	43
Figura 5-12. Efecto del tamaño de partículas sobre la composición en base seca y la producción específica de gas seco (Y <sub>gas</sub> ); 4 [58], [59].	44
Figura 5-13. Efecto del tamaño de partículas sobre la producción de H <sub>2</sub> ; 4 [58], [59].	45
Figura 5-14. Efecto del tamaño de partículas sobre el contenido en tar; 9 [62].	46
Figura 5-15. Efecto del tamaño de partículas sobre la CCE y el PCI; 4 [58], [59].	46
Figura 5-16. Proceso de carbonatación [66].	49
Figura 5-17. Efecto del ratio molar catalizador (CaO) – carbono sobre la composición del gas producto, usándose vapor como agente gasificante con un S/B=1; donde en (a) 7 [46], se trabaja a 650°C y en (b) 8 [61], a 750°C.	51
Figura 5-18. Efecto del ratio molar catalizador (CaO) – carbono sobre la producción de H <sub>2</sub> ; 7 [46].	52
Figura 5-19. Efecto del uso de catalizadores de níquel (Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) sobre el contenido en tar; 10 [63].	53
Figura 5-20. Efecto del uso de catalizadores de níquel: (a) Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b) Ni/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sobre la composición en H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> del gas producido; 10 [63].	54
Figura 5-21. Efecto del uso de catalizadores de níquel: (a) Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b) Ni/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sobre la proporción de gas, tar y char del gas producido; 10 [63].	55
Figura 5-22. Efecto del uso de los catalizadores dolomita, olivino y cal sobre la composición del gas producido; donde en (a) 11 [56], se trabaja con vapor y aire bajo las condiciones: 800°C, S/B=0,5, ER=0,14 (b) 13 [65], se usa vapor como agente gasificante a 770°C y S/B=1.	57
Figura 5-23. Comparación de la composición del gas, tar y char para los catalizadores dolomita, olivino y cal; 11 [56].	58
Figura 5-24. Efecto del uso de los catalizadores dolomita, olivino y cal sobre el contenido en tar; 13 [65].	59

# Notación

---

AEC	Electrolizador alcalino
ATR	Reformado autotérmico
BFB	Lecho fluido burbujeante
BREF	Documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles
b.s.	Base seca
CAC	Captura y almacenamiento de carbono
C/B	Ratio catalizador-biomasa
C/C	Ratio catalizador-carbono
CCE	Conversión del carbono
CFB	Lecho fluido circulante
CGE	Eficiencia del gas frío
ER	Relación de equivalencia
$F_i$	Caudal volumétrico del compuesto i
GE	Eficiencia de gasificación
GEI	Gases de efecto invernadero
GR	Ratio de gasificación
HC	Hidrocarburo
$\dot{m}_i$	Caudal másico del compuesto i
MTD	Mejor técnica disponible
OPEX	Operational expenditures
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PEM	Electrolizador de membrana de intercambio de protones
POx	Oxidación parcial
RSU	Residuos sólidos urbanos
RWGS	Reverse water-gas-shift
S/B	Ratio vapor-biomasa
SMR	Reformado con vapor de CH <sub>4</sub>

SOEC	Electrolizador de estado sólido/de alta temperatura
uma	Unidad de masa atómica
WGS	Reacción “water gas shift”
$w_{i,z}$	Fracción másica del compuesto i en z
$Y_{\text{gas}}$	Producción específica de gas seco
$y_i$	Fracción molar del compuesto i
$\Delta H_{298K}^0$	Variación de la entalpía
$\varphi$	Fracción volumétrica de oxígeno contenido en el gasificante

# 1 INTRODUCCIÓN

En condiciones ambientales el hidrógeno ( $H_2$ ) es un gas inodoro e insípido. Tiene un peso molecular de 2 uma y es el elemento químico más simple, pues cada átomo posee un único protón. A pesar de ser el compuesto más abundante del universo, su baja densidad y peso molecular hacen que el hidrógeno molecular tenga una escasa presencia en la Tierra, ya que apenas se ve afectado por la fuerza de la gravedad. No es un gas tóxico, pero puede provocar asfixia. Además, su llama se caracteriza por ser invisible. En la Tabla 1-1 se pueden ver algunas de sus propiedades más importantes.

Tabla 1-1. Propiedades del Hidrógeno [1], [2], [3].

Temperatura de ebullición a 1 atm [K]	20,3
Densidad a 0°C y 1 atm [ $kg/m^3$ ]	0,089
Límites de inflamabilidad en aire [% vol]	4,0-75
Temperatura de autoignición [K]	858
Coefficiente de difusión en aire [ $cm^2/s$ ]	0,61
Poder Calorífico Inferior (PCI) [MJ/kg]	119,93
Poder Calorífico Superior (PCS) [MJ/kg]	141,8
Energía mínima de ignición [ $\mu J$ ]	20
Calor de vaporización [J/g]	445,6

Entre las características indeseadas que presenta este gas se encuentra su amplio rango de inflamabilidad. El límite de inflamabilidad es la concentración límite en aire para la cual se puede producir la combustión. En el límite inferior de inflamabilidad la mezcla constará de mucho aire y poco combustible, siendo al contrario en el límite superior. Para que el transporte y almacenaje sea seguro, la mezcla  $H_2$ -aire debe encontrarse fuera de este rango.

Por otra parte, el hidrógeno presenta una energía mínima de ignición bastante baja en comparación con otros combustibles como el gas natural, cuya energía de ignición es de 290  $\mu J$ , un 1450% mayor. Esto representa a la vez una ventaja y una desventaja, pues la energía necesaria a aportar para que se produzca la combustión será mucho menor (ahorro energético), pero también será más fácil que se produzca una combustión indeseada que pueda desencadenar en un accidente.

El hidrógeno en su uso como combustible destaca por su elevado poder calorífico. Sin embargo, su baja densidad hace necesario emplear un gran volumen para obtener la misma energía que se consigue a partir de combustibles convencionales como la gasolina o el gas natural. Esto convierte al hidrógeno en un combustible con una baja densidad energética por unidad de volumen pero una alta densidad por unidad de masa. Una opción para contrarrestar la baja densidad energética por unidad de volumen es comprimir el gas hasta que licue, es decir, hasta que adquiera composición líquida. Sin embargo, enfriar el hidrógeno a tan bajas temperaturas consume grandes cantidades de energía.

Aunque se conciba como una revolución, la idea de emplear el hidrógeno como vector energético no es actual sino que se remonta al siglo XX, cuando la crisis del petróleo amenazaba con aumentar los precios de otras fuentes de energía de manera desmesurada [4]. En la actualidad, debido a la transición energética, se plantea el empleo de electricidad obtenida a partir de energías verdes como principal sustituto de los combustibles fósiles y otras fuentes de energía no renovables. Sin embargo, hay aplicaciones en las que esto resulta complicado (aviación, transporte marítimo, etc.) y en las que el hidrógeno se contempla como una posible solución.

Pero los usos del hidrógeno no se reducen a ser un importante vector energético. Además de como combustible, es imprescindible en la industria química, donde se emplea en la producción de compuestos químicos como el amoníaco o el metanol. Actualmente se emplea alrededor del 55% de todo el hidrógeno producido para la síntesis de amoníaco. Adicionalmente, un 25% del hidrógeno mundial se destina a operaciones de hidrogenación llevadas a cabo en refinerías (hidrocracking, hidrosulfuración, etc.) [5].

En el año 2021 la producción mundial de  $H_2$  fue de más de 94 millones de toneladas, lo que supuso emisiones de más de 900 millones de toneladas de  $CO_2$ , que se mantienen en el presente [6], [7], [8]. El mix de materias primas empleadas aquel año para su obtención queda representado en la Figura 1-1. Como se puede observar, el reformado del gas natural y la gasificación del carbón son los dos métodos más usados hoy en día para la producción de hidrógeno, ambos presentan unas elevadas emisiones contaminantes (ver Apartado 1.1.1). Además, en el mix apenas tienen cabida métodos renovables, como la biomasa o la electricidad proveniente de fuentes verdes.

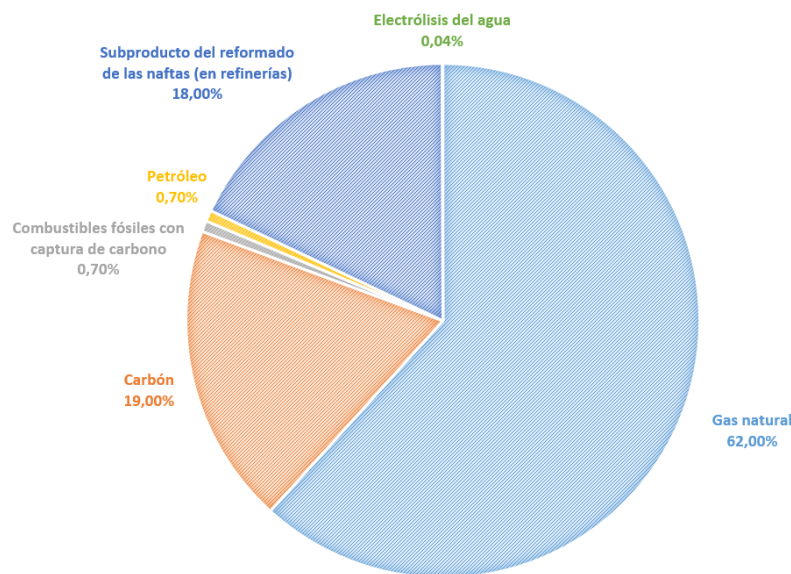
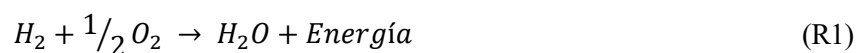


Figura 1-1. Métodos de producción de hidrógeno (2021) [6].

En cuanto a demanda de hidrógeno, China es el país que presenta un mayor consumo, de aproximadamente 28 millones de toneladas durante 2021. Después de China, los mayores consumidores son EEUU, Oriente Medio, Europa e India [9].

Es importante tener en cuenta que la combustión del hidrógeno, en sí misma, no presenta ningún tipo de emisión contaminante, pues de ella únicamente se desprende agua y energía (R1), estando las emisiones exclusivamente atribuidas a su etapa de producción, almacenamiento y transporte.



Sin embargo, no todo el hidrógeno es igual pues no tendrá la misma carga contaminante un hidrógeno generado mediante electrólisis que a partir de la gasificación del carbón. De esta forma, el hidrógeno se clasifica por colores según su proceso de obtención [10]:

- **Hidrógeno gris**<sup>1</sup>: es aquel obtenido a partir del reformado con vapor del gas natural.
- **Hidrógeno azul**: para su obtención se combina el uso de combustibles fósiles con la captura de carbono, lo que lo convierte en un combustible más limpio que el hidrógeno gris.

<sup>1</sup> Según la literatura consultada también puede encontrarse con el nombre de hidrógeno negro.

- Hidrógeno verde: se denomina hidrógeno verde a aquel que se produce mediante la electrólisis del agua. Además, toda la energía (electricidad) empleada durante el proceso ha de ser renovable.

Además de estos tres colores principales también hay otros menos importantes como el hidrógeno rosa/amarillo, que se refiere a aquel que se obtiene a partir de energía nuclear, o el hidrógeno turquesa, que se genera mediante la pirólisis del metano [10].

## 1.1. Procesos de obtención de hidrógeno

Como ya se ha comentado, la mayor parte de las emisiones asociadas al uso del hidrógeno como combustible provienen de su proceso de obtención. Por esta razón es tan importante conocer las vías de fabricación y sus diferentes implicaciones. En este apartado, se pretende explicar los más importantes y comentar las emisiones asociadas a los mismos.

- Oxidación parcial (POx) [11]

La oxidación parcial es una reacción exotérmica en la cual se hace reaccionar, a elevadas temperatura y presión, un hidrocarburo (normalmente CH<sub>4</sub>, según (R2)) con oxígeno. El oxígeno se introduce en proporción menor a la estequiométrica de manera que no se produzca la oxidación completa, lo que daría lugar a CO<sub>2</sub> y agua. En su lugar se obtiene gas de síntesis, formado principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono. Como agente oxidante se puede usar aire, aire enriquecido o directamente oxígeno. Además, la reacción puede llevarse a cabo con la presencia de catalizador o sin ella.



Una planta de oxidación parcial se divide en tres etapas principales: la propia oxidación, la unidad de conversión de monóxido y la etapa de purificación y separación del hidrógeno.

La unidad de conversión de monóxido se implanta con el objetivo de conseguir la máxima cantidad de producto posible. En esta etapa tiene lugar la reacción “water gas shift” (WGS), de manera que se favorece la formación de dióxido de carbono e hidrógeno según (R3).



- Reformado con vapor [12]

El reformado con vapor es un proceso catalítico realizado en cuatro etapas. En primer lugar el gas natural<sup>2</sup> ha de ser desulfurado, de manera que se evitan envenenamientos del catalizador. Hay ocasiones en las que esta etapa no es necesaria. A continuación, se emplea vapor de agua como agente oxidante para obtener hidrógeno, CO y CO<sub>2</sub> según las reacciones (R4) y (R5). Estas reacciones son fuertemente endotérmicas, lo que hará necesario aportar calor para conseguir una temperatura típica de entre 800-1000°C. Las presiones a las que se suele trabajar son de aprox. 1,4-2 MPa.



Al igual que ocurría en la oxidación parcial, una vez obtenido el gas de síntesis se lleva a cabo la conversión del monóxido según la reacción WGS y, por último, la purificación del hidrógeno para separarlo del CO, CO<sub>2</sub> y el metano no reaccionado. Típicamente se consiguen purezas mayores al 99%.

- Reformado autotérmico (ATR)

Se le denomina autotérmico pues combina los dos métodos explicados anteriormente: la oxidación parcial, un proceso exotérmico, y el reformado con vapor, que es endotérmico. De esta manera el resultado es un proceso que prácticamente no necesita aporte ni extracción de calor, de ahí el nombre de autotérmico [12].

Como agente oxidante se emplea tanto oxígeno (o aire) como vapor de agua, volviendo a ser el resultado gas

<sup>2</sup> Es posible realizarlo con otros hidrocarburos (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), aunque lo más común es emplear metano (gas natural).



de síntesis [12]. El oxígeno aportado hará que una parte del gas se quemé, consiguiendo así que se mantenga el nivel térmico necesario en el reactor sin la necesidad de aporte externo de calor.

En este caso tanto el reformado como la oxidación tienen lugar en un mismo reactor, produciéndose principalmente las reacciones (R6), (R7) y (R8) [13]. De nuevo se tiene un proceso en cuatro etapas: desulfuración (de ser necesaria), reformado autotérmico, WGS y purificación.



- Pirólisis/craqueo térmico

El craqueo es un proceso químico que consiste en romper las moléculas de un compuesto en otros más ligeros. Se lleva a cabo a altas temperaturas y en ausencia de agente oxidante, de modo que al no haber presentes compuestos que contengan oxígeno, no se genera dióxido ni monóxido de carbono [14].

Sin embargo, al ser una reacción endotérmica y trabajar a tan alta temperatura (unos 1200°C en presencia de catalizador [14], [15]), se produce un importante consumo de energía. Una de las características de este proceso es la facilidad que presenta la separación del hidrógeno y el carbono resultantes, dado que se obtiene carbón sólido, muy fácil de separar del hidrógeno gaseoso. Sin embargo, el carbono tiende a sedimentar sobre el catalizador, desactivándolo [15].

Se puede obtener hidrógeno mediante la pirólisis de cualquier hidrocarburo, pero lo más común es emplear metano (R9) [16].



- Gasificación

Se puede gasificar tanto carbón como biomasa. Más adelante se hablará de la técnica con más detalle, centrandó la gasificación de la biomasa como objetivo principal del trabajo (Apartado 1.3).

- Electrólisis

La electrólisis es un procedimiento físico que consiste en aplicar una corriente eléctrica sobre una molécula de agua, de manera que se disocie en moléculas de hidrógeno y oxígeno. En una célula electrolítica se producen dos reacciones redox: la reducción de los átomos de hidrógeno (R10), en el cátodo, y la oxidación de los átomos de oxígeno (R11), en el ánodo. El cátodo y el ánodo se encuentran separados por el electrolito [14].



La reacción final de oxidación-reducción (R12) es la siguiente:



Para que la electrólisis se produzca ha de haber un aporte de energía en forma de electricidad, de manera que las emisiones producidas por el hidrógeno electrolítico son las que se generen durante la obtención de esta energía eléctrica. Uno de los factores que hacen interesante la electrólisis es que se puede emplear como método para almacenar energías renovables: en momentos en los que la generación sea mayor al consumo, esta se aprovecha para producir hidrógeno, que será almacenado y empleado en momentos de necesidad [14].

Sin embargo y aunque se deposita elevada confianza en este método, hoy en día sigue siendo muy caro y poco empleado. Existen tres tipos de electrolizadores, ordenados de mayor a menor desarrollo tecnológico son: electrolizadores alcalinos (AEC), electrolizadores de membrana de intercambio de protones (PEM) y electrolizadores de estado sólido o de alta temperatura (SOEC) [14]. En la Tabla 1–2 se puede ver una comparativa con algunos de los parámetros más importantes.

Tabla 1–2. Comparativa de tipos de electrolizadores [14].

Tipo de electrolizador	AEC	PEM	SOEC
Electrolito	Solución de KOH	Membrana polimérica	Óxido sólido
Portador de carga	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Temperatura de operación (°C)	60-80	50-80	650-1000
Presión de trabajo (bar)	1-30	30-80	1
Eficiencia eléctrica (kWh/Nm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub> producido)	4,3-5,5	4,5-5,4	3,2-3,7
Coste capital (€/kW)	750	1200-2000	12000-4500
Coste de operación y mantenimiento (€/kg/día)/año)	32	58	600-225

Los costes de operación y mantenimiento y el coste capital disminuyen conforme aumenta la madurez tecnológica, siendo el electrolizador AEC el más barato y desarrollado y el tipo SOEC el que menos. Esto queda claramente representado en la capacidad instalada mundial. La electrólisis alcalina del agua fue el tipo de electrólisis más generalizado en 2021, representó el 70% de la capacidad instalada (de todo el hidrógeno que se obtuvo por electrólisis, el 70% fue por electrólisis alcalina). La tipo PEM representó el 25% [6].

Sin embargo, son los electrolizadores de estado sólido o de alta temperatura los que presentan el menor consumo eléctrico por unidad de volumen de H<sub>2</sub> obtenido. Se espera que esta tecnología continúe desarrollándose de manera que se vuelva competitiva en el plano económico.

Por otra parte, tal y como se puede ver en la tabla, los electrolizadores AEC y PEM tienen un principio de funcionamiento diferente al tipo SOEC. Estos trabajan a presiones elevadas y temperaturas bajas, al contrario que el electrolizador SOEC, que trabaja a presión atmosférica y altas temperaturas (650-1000°C).

- Otros métodos

Además de los tratados anteriormente hay otros métodos menos implementados, como la producción biológica, en la cual se emplean bacterias para descomponer un sustrato y obtener H<sub>2</sub> [17]. En la termólisis y la fotoelectrólisis se descomponen moléculas de agua por la aplicación de energía térmica o mediante fotones (radiación solar), respectivamente [14].

### 1.1.1 Emisiones asociadas a los procesos de obtención de hidrógeno

A continuación se pretende realizar una comparativa clara y concisa del impacto ambiental que presentan los diferentes procesos de obtención de hidrógeno, centrándose especialmente en los métodos más empleados actualmente o aquellos en los que se prevé un importante crecimiento futuro.

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, la combustión de H<sub>2</sub> genera únicamente vapor de agua y calor. Por tanto, es el método de obtención y la materia prima empleada lo que diferencia los efectos contaminantes. El impacto de la materia prima se puede ver de forma clara con la relación H/C. Para el metano y el

carbón, donde la relación es 4/1 y 1/1 respectivamente, se producirán unas 4 moléculas más de CO<sub>2</sub> si se escoge emplear carbón en lugar de CH<sub>4</sub>. A las emisiones asociadas al proceso se les denomina emisiones directas [18].

Por otro lado, también se producen emisiones indirectas. Según la *Guía para el cálculo de la huella de carbono y para la elaboración de un plan de mejora de una organización* (Ministerio para la Transición Ecológica), las emisiones indirectas son “consecuencia de las actividades de la organización, pero que ocurren en fuentes que son propiedad de o están controladas por otra organización” [19]. Por ejemplo, serían las emisiones asociadas a la extracción y transporte del gas natural que se emplea durante el reformado con vapor.

En este apartado se busca estudiar las emisiones indirectas producidas en fases anteriores o intermedias. Estas incluyen las emisiones que se producen durante la extracción, el transporte y el procesamiento de la materia prima. Estas emisiones son muy variables pues dependen de las condiciones bajo las que se lleve a cabo la explotación de la materia prima y de las prácticas de producción. La aplicación de las mejores técnicas disponibles (MTD)<sup>3</sup> consigue reducir al máximo las emisiones indirectas, sin embargo, no tiene ningún efecto sobre las directas [18].

En la Figura 1-2 se pueden observar las emisiones directas e indirectas causadas por la producción de H<sub>2</sub> a partir de las distintas rutas de producción. Hay diversas formas de comparar el impacto ambiental de los procesos, en este caso se van a emplear los kg de CO<sub>2</sub> equivalente<sup>4</sup>, unidad con la que se representa la emisión total de gases de efecto invernadero (GEI).

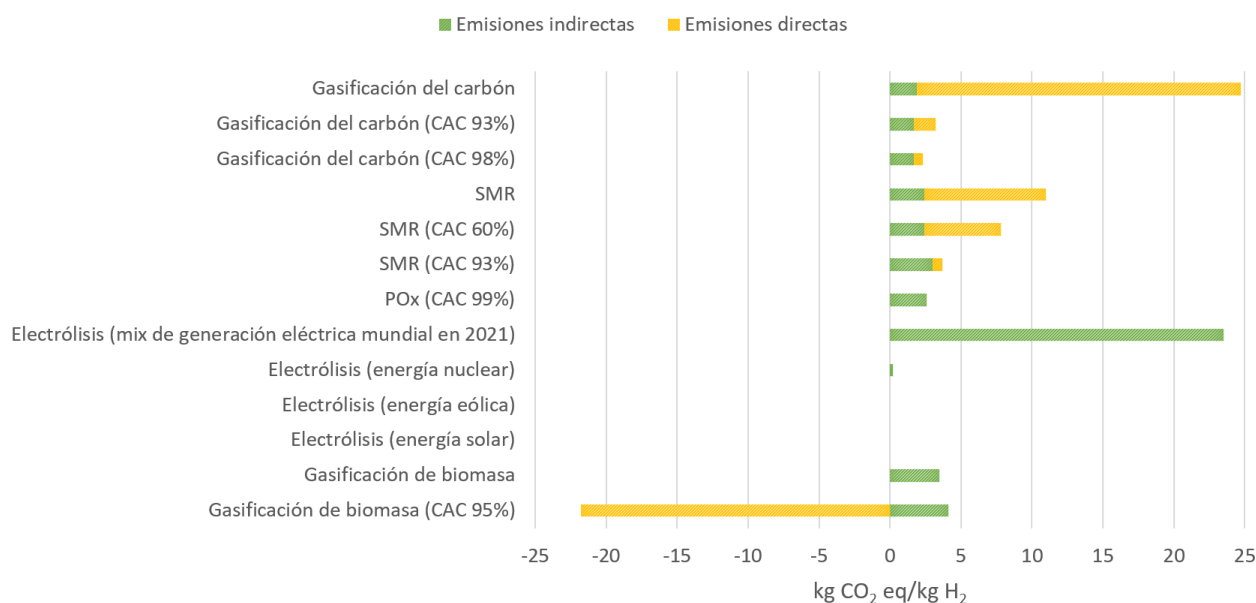


Figura 1-2. Intensidad de las emisiones contaminantes según el método de producción de H<sub>2</sub> (2021)<sup>5</sup> [18].

La gasificación del carbón es el método que mayor cantidad de emisiones totales produce, sin embargo, más del 80% de la intensidad de esas emisiones procede de emisiones directas, que pueden ser reducidas mediante captura y almacenamiento de carbono (CAC) [18].

Como se puede ver en el gráfico, una tasa de captura del 98% conllevaría una elevada reducción de las emi-

<sup>3</sup> Las mejores técnicas disponibles (MTD) son aquellas, que pudiendo ser desarrolladas en condiciones económica y técnicamente viables, son las más eficaces para alcanzar un alto nivel de protección del medio ambiente [82]. En Europa, las MTD se recogen en los documentos BREF.

<sup>4</sup> Los kg de CO<sub>2</sub> equivalente (kg CO<sub>2</sub> eq) es la unidad empleada para comparar el efecto producido por los distintos gases de efecto invernadero. En el caso del metano, por ejemplo, una tonelada de este compuesto tiene el mismo efecto que 25 toneladas de CO<sub>2</sub> [18].

<sup>5</sup> Para las emisiones indirectas se emplea el valor medio mundial. Por otra parte, las siglas CAC significan “Captura y Almacenamiento de Carbono”.

siones, de aproximadamente un 90%. Esta reducción afecta especialmente a las emisiones directas, aunque también se puede apreciar un ligero decremento de las emisiones indirectas. Por tanto, el uso de la CAC puede resultar una buena opción en países en los que el precio de los combustibles fósiles no sea elevado, consiguiéndose así producir hidrógeno de manera más económica y sin un elevado impacto sobre el medio ambiente. Sin embargo, la eficiencia de la captura nunca será del 100%, es decir, siempre habrá emisiones de CO<sub>2</sub> y otros gases de efecto invernadero a la atmósfera [20]. Además, tal y como comentará más adelante, esta técnica no está ni mucho menos desarrollada hasta ese punto.

Las emisiones generadas por la producción de hidrógeno a partir del reformado de gas natural con vapor son mucho menores que en el caso de la gasificación de carbón, aunque siguen siendo significantes. Mediante el uso de la captura de carbono estas se pueden reducir bastante, hasta llegar a valores menores a los 5 kg CO<sub>2</sub> eq/kg H<sub>2</sub>. Por otra parte, con la pirólisis del metano se consigue reducir a cero las emisiones directas, al no emplearse ningún agente oxidante. Sin embargo, no se debe olvidar que para que se produzca la pirólisis es necesario aportar importantes cantidades de calor a alta temperatura, cuyas emisiones se consideran indirectas en este caso.

Algo que puede sorprender son las emisiones causadas por la electrólisis del agua, que dependen fuertemente del método de producción de la electricidad. Como ocurría en el caso de la pirólisis, las emisiones directas vuelven a ser inexistentes.

En la figura queda claramente representado el potencial de esta tecnología para la obtención de hidrógeno, tratándose de emisiones inexistentes en casos en los que la energía sea obtenida por métodos renovables como la eólica o solar. Sin embargo, en el mundo actual la mayor parte de la electricidad se genera a partir de combustibles fósiles<sup>6</sup>, lo que implica una alta carga contaminante que provoca que el proceso de electrólisis actualmente produzca emisiones de prácticamente el mismo orden que las de la gasificación del carbón.

Por tanto, para obtener un hidrógeno limpio, es necesario investigar no sólo la manera de obtener hidrógeno con la menor cantidad de emisiones contaminantes, sino también la forma de potenciar energías primarias renovables. Es decir, las emisiones de agentes contaminantes durante la obtención del H<sub>2</sub> dependen directamente de lo limpia que sea la energía con la que se produce.

En el caso de la gasificación de la biomasa, el ciclo del carbono consigue que no se produzcan emisiones directas, lo que se explicará más adelante (Apartado 1.2). Las emisiones indirectas asociadas son de unos 4 kg CO<sub>2</sub> eq/kg H<sub>2</sub>. Una de las razones por las cuales la gasificación de la biomasa es tan interesante es porque, combinada con la CAC, pueden obtenerse emisiones netas negativas.

Según la etapa en la que se realice, las operaciones de CAC se pueden clasificar en postcombustión, precombustión y oxicomustión. Las operaciones de postcombustión se refieren al tratamiento de los gases de escape generados tras la combustión convencional. Debido a que estos gases estarán muy diluidos por la presencia del nitrógeno proveniente del aire, y por tanto el contenido en CO<sub>2</sub> será muy bajo, la dificultad y el coste de separar el dióxido de carbono será mayor. Para evitar esto, en la oxicomustión la reacción se produce empleando oxígeno puro o prácticamente puro, de manera que la fracción volumétrica del dióxido de carbono en los gases de escape sea muy alta, disminuyendo así el coste de la separación. Sin embargo, en combustiones con oxígeno muy puro, como es el caso de la oxicomustión, es difícil lograr que la operación sea segura y estable, además del coste que supone separar el O<sub>2</sub> del N<sub>2</sub> del aire [21].

En la precombustión se busca separar el CO<sub>2</sub> de la corriente gaseosa antes de que se lleve a cabo la combustión. Normalmente, se suele transformar el combustible en syngas, del cual se separa el dióxido de carbono producido [21]. Esta es la opción que compete en este texto. De estas tres, es la postcombustión la que mayor madurez tecnológica presenta actualmente [22].

Las principales desventajas que presenta la tecnología de CAC es que requiere de gran cantidad de energía para realizar la captura y el transporte, además de un espacio de gran volumen que permita almacenar el dióxido de carbono [23]. Respecto al almacenamiento, aún se albergan dudas de la estabilidad física a largo plazo de depósitos geológicos. Por otra parte, el uso de la captura y almacenamiento de carbono tiene elevados costes tanto de operación como de inversión [22].

---

<sup>6</sup> En el gráfico de la Figura 1-2 se habla de la media mundial. Habrá países en los que las energías renovables tengan una elevada presencia en el mix energético, haciendo que las emisiones sean muy bajas, mientras que en otros territorios pasará lo contrario.

Todas estas desventajas han provocado que hoy en día, haya apenas 16 proyectos operando para la obtención de hidrógeno mediante el uso de combustibles fósiles combinado con captura de carbono, consiguiéndose así una producción de únicamente 0,6 Mt al año de H<sub>2</sub> (menos del 1% del total de hidrógeno producido) [24], [25].

Por otra parte, y aunque mediante modelos ha sido demostrado que las eficiencias de captura mostradas en la Figura 1-2 pueden ser alcanzadas, en la práctica ninguna planta en operación ha alcanzado semejantes tasas de captura, situándose la tasa media global de una instalación entre el 40 y 60%. Esto en parte se debe a que se suele realizar captura parcial y no total, es decir, para reducir los costes se captura el carbono únicamente de etapas en las que la concentración de CO<sub>2</sub> es elevada [25].

Además de las emisiones comentadas hasta ahora, si se desea ver el impacto real de la utilización del hidrógeno, hay que tener en cuenta otras emisiones, como el transporte desde el lugar donde se genera hasta aquel en el que se produce su uso final. Es decir, para evaluar la carga contaminante que realmente se produce, será necesario realizar un estudio detallado y ajustado a cada caso concreto. A este estudio se le denomina análisis del ciclo de vida.

## 1.2. Biomasa

La biomasa es un material orgánico derivado de plantas o animales que están o han estado vivos y que no han sufrido ningún tipo de transformación por procesos geológicos<sup>7</sup> [26]. Esta se forma almacenando la energía solar en forma de enlaces químicos [27], lo que la convierte en climáticamente neutra. Su interés radica en el ciclo que experimenta el CO<sub>2</sub> (Figura 1-3). Los organismos absorben este compuesto y lo fijan como parte de su tejido, cuando la planta se quema el CO<sub>2</sub> liberado a la atmósfera es el mismo que se había absorbido previamente, por lo que no hay generación neta de dióxido de carbono [26].

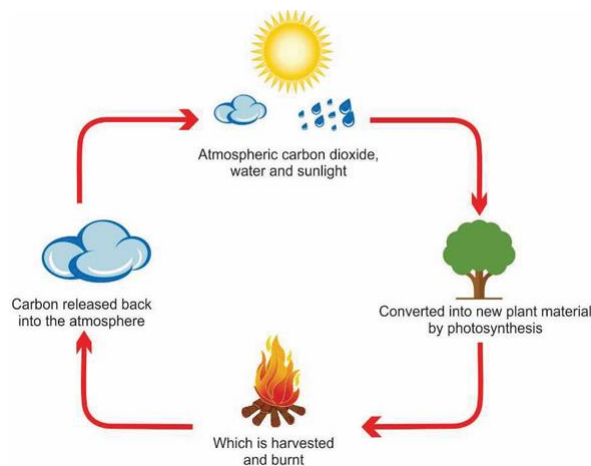


Figura 1-3. Ciclo del carbono [28].

El uso de la biomasa es algo complejo debido a lo variable que puede llegar a ser tanto su composición como su estructura, lo que hace que su correcta caracterización y clasificación sea algo imprescindible. Según su procedencia se puede distinguir entre<sup>8</sup> [27]:

- **Biomasa primaria:** se obtiene directamente de la naturaleza con fines energéticos (ej: cultivos forestales o energéticos)
- **Biomasa secundaria/residual:** proviene de la actividad humana, ya sea como subproducto o residuo (ej: desechos animales y humanos, residuos forestales, ...). Debido a su procedencia, es posible que este tipo de biomasa haya sufrido modificaciones físicas o químicas.

Por otra parte, la biomasa está formada principalmente por tres tipos de biopolímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina [26]. Estos suponen entre el 90 y el 95% del total de su composición, siendo la celulosa el componente mayoritario, seguido de la lignina y la hemicelulosa [29]. Además de estos tres biopolímeros, también se compone de extraíbles (compuestos orgánicos de bajo peso molecular) y cenizas, principalmente constituidas por sales de potasio, magnesio y calcio [29], [30]. La proporción de todos estos componentes afecta a las características de la biomasa.

La caracterización de la biomasa puede realizarse desde el punto de vista físico, químico y energético. Caracterizar el combustible es fundamental para determinar las mejores técnicas de transporte, almacenamiento y aprovechamiento energético. Físicamente, la biomasa presenta grandes variaciones. Para clasificarla se emplean parámetros como su densidad, tamaño, forma, etc. [31].

Desde el punto de vista químico se puede llevar a cabo el análisis inmediato y el elemental. En el análisis in-

<sup>7</sup> En algunas definiciones de biomasa también se engloba el crudo, el gas natural o el carbón.

<sup>8</sup> No hay una clasificación universal de la biomasa, sino que cada autor toma la distribución que considera más apropiada. Hernández Soto, por ejemplo, separa la biomasa en residuos agrícolas, residuos forestales, cultivos energéticos, residuos animales, residuos de origen industrial y RSU [29].

mediato se establece la proporción de cenizas, volátiles, carbono fijo y humedad. En general, la biomasa suele tener, en base seca, entre el 65-90% en peso de compuestos volátiles, del 10 al 30% de carbono fijo y un 0-20% de cenizas [29], [31].

A partir del análisis elemental se establece el porcentaje en peso de los diferentes elementos que conforman la biomasa (carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, ...). El carbono es el elemento que mayor presencia tiene (30-60 % en base seca), el oxígeno ronda entre el 30-40% y el hidrógeno el 5-6%. Además de estos, hay otros componentes menos abundantes como el cloro, azufre y nitrógeno, que generalmente representan un porcentaje menor a la unidad [31].

Para llevar a cabo su caracterización energética, es imprescindible conocer el poder calorífico de la biomasa. El poder calorífico es una medida del calor generado en la combustión completa, llevada a cabo bajo condiciones normalizadas, de un combustible. Según si el agua contenida en el producto de la reacción se encuentra en estado líquido o gaseoso se distingue entre poder calorífico superior (PCS) o poder calorífico inferior (PCI), respectivamente [31].

En la Tabla 1-3 se muestran algunos ejemplos de PCS de diferentes biomásas. Como se puede ver, el poder calorífico superior de la biomasa de origen lignocelulósico se mantiene aproximadamente entre los 17 y los 22 MJ/kg [32].

Tabla 1-3. Ejemplos de poder calorífico superior de biomásas lignocelulósicas [29], [31].

Tipo de biomasa	PCS [MJ/kg]
Madera de álamo	18,5
Chopo	17,5
Caña de azúcar	19,4
Madera de sauce	20,0
Cáscara de cacahuete	18,5
Pipa de girasol	17,9
Serrín de pino	19,5

### 1.3. Gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico por el cual un hidrocarburo sólido o líquido es convertido en un gas combustible de mayor relación H/C y menor peso molecular [33]. Durante este proceso se produce la oxidación parcial de la materia orgánica para dar lugar al denominado gas de síntesis. El syngas está formado principalmente por CO e H<sub>2</sub>, pero también contiene dióxido de carbono, metano y otras impurezas [14]. Además, cuando se gasifica sin la presencia de aire, es un compuesto gaseoso muy versátil y se puede emplear en numerosas aplicaciones: como la producción de biodiesel, la combustión en caldera para la obtención de energía térmica, la obtención de hidrógeno, etc. [34]. En el caso de que se emplee aire como agente gasificante el gas de síntesis estará tan diluido que su uso se limita a la combustión.

Como materia prima se suele emplear carbón, que se pulveriza y se mezcla con agua antes de introducirse al gasificador, donde también se añade vapor de agua y oxígeno. Sin embargo, como ya se ha comentado, este es un método con elevadas repercusiones para el medio ambiente [14]. La opción de emplear biomasa en lugar de carbón presenta grandes ventajas. Una de ellas es la posibilidad de gasificar residuos, de manera que se revalorizan y se consigue el aprovechamiento de los mismos [34]. Además, permite explotar este recurso renovable de manera más eficiente, por ejemplo, sin estar restringido por su ubicación de origen. Sin embargo, la temperatura de operación durante un proceso de gasificación es bastante elevada. Cuando se gasifica con aire esta suele estar comprendida entre los 900 y 1100°C, mientras que para gasificación con vapor se trabaja entre los 700 y los 1200°C [27], [35].

Uno de los factores que más afecta a la composición del gas de síntesis es el agente gasificante. El medio de gasificación hace referencia al compuesto que reacciona con la biomasa para dar lugar al gas combustible. Puede usarse oxígeno o una fuente de este (aire o aire enriquecido), vapor de agua, CO<sub>2</sub> o una combinación de los anteriores [34]. Según el agente gasificante se favorecen diferentes reacciones. Por ejemplo, el uso de vapor propicia la reacción “water gas shift”, generando mayor cantidad de H<sub>2</sub> y CO. El uso de aire (u oxígeno) lo hace con las reacciones de oxidación, obteniéndose principalmente H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub>. Mientras que emplear CO<sub>2</sub> fomenta la generación de monóxido de carbono, al favorecer la reacción de Boudouard [36].

Cuando se usa aire u oxígeno como agente gasificante, este promueve las reacciones de oxidación, que son exotérmicas. Estas reacciones aportan la energía necesaria para que se produzca la gasificación. Sin embargo, es necesario suministrar energía externa cuando se emplea vapor, pues las reacciones de gasificación con vapor son endotérmicas [36].

Debido a la disponibilidad y al coste, lo más común es gasificar con aire [37]. El problema es que el nitrógeno provoca que el gas se encuentre diluido, lo que hace que el precio de la etapa de separación aumente cuando el objetivo final es obtener hidrógeno de alta pureza [36]. Al no encontrarse diluido, el gas producido será de mayor calidad si se emplea oxígeno combinado con vapor en lugar de aire.

Por otra parte, el producto de la gasificación tendrá una cantidad variable de impurezas según la composición de la materia prima, el método de gasificación y el agente gasificante. Estas impurezas son: partículas, gases con azufre, amoníaco u otros compuestos nitrogenados y tar<sup>9</sup>. También varían otras especificaciones del gas, como el poder calorífico [34]. Una opción para mejorar el resultado de la gasificación es hacer uso de catalizadores, lo que ayuda a mantener un mayor control sobre la composición del producto, acelera la velocidad de las reacciones de conversión del alquitrán y el char<sup>10</sup> y permite reducir la temperatura de operación [38].

---

<sup>9</sup> El tar (Total Aerosol Residue) o alquitrán se refiere a los compuestos orgánicos condensables en condiciones ambiente [27], [43], es decir, aquellos que tienen un alto peso molecular, mayor que el del benceno [83]. Durante la operación se busca reducir su contenido al mínimo ya que causan problemas de ensuciamiento y obstrucción [38].

Para eliminarlos se pueden emplear métodos primarios o secundarios, siendo estos últimos llevados a cabo tras la salida del gasificador. Los métodos primarios son los que tienen lugar en el reactor: ajuste adecuado de los parámetros de operación, uso de catalizadores, etc. El correcto uso de los métodos primarios reduce la necesidad de emplear los secundarios, haciendo que los costes disminuyan [38].

<sup>10</sup> El char, también llamado carbonizado, es un residuo sólido que se produce durante la pirólisis de la biomasa y que se compone fundamentalmente de carbono y cenizas [84].



### 1.3.1 Tipos de gasificadores

El tipo de gasificador empleado influye en las características del gas producido. Los tipos más comunes son los de lecho fijo y lecho fluidizado, aunque también existen otros, como los gasificadores de plasma, de flujo volante, de baño férrico, ... [34].

- Gasificadores de lecho móvil

En este tipo de gasificadores el sólido se mueve muy lentamente. Dentro de estos se encuentran los contracorriente o “updraft”, en los cuales el sólido y el gas se mueven en dirección contraria, siendo el sólido el que desciende y el gas el que asciende. En los co-corriente o “downdraft” el sólido y el gas de síntesis se mueven en dirección descendente [34].

- Gasificadores de lecho fluidizado

En este caso tanto la materia prima sólida como el material del lecho<sup>11</sup> se mantienen en suspensión. Esto se consigue introduciendo el agente gasificante por el fondo, a través de una rejilla de distribución y con unas características específicas de velocidad [39]. Una de las ventajas que presenta este tipo de reactor es que hay una mayor flexibilidad en cuanto a cambios en la granulometría de la materia prima, cosa que no sucede en el caso del lecho fijo [27], [40]. Las perturbaciones en el caudal y la composición de la biomasa también son más sencillas de acomodar en el caso de lechos fluidizados [34]. En el interior del gasificador los sólidos pueden modelarse como mezcla perfecta [34], sin embargo, el comportamiento del gas se asemeja al de flujo-pistón [33].

En los gasificadores de lecho fluidizado se consiguen mayores rendimientos que en los de lecho fijo. Además, son capaces de trabajar a mayor escala que estos [41]. Sin embargo, el contenido en partículas del gas obtenido es mayor que cuando se emplea un lecho fijo. El contenido en alquitrán será mayor al que se produce durante la operación de lechos co-corriente, pero inferior que cuando se emplea un lecho en contracorriente [34].

Hay dos tipos de gasificadores de lecho fluidizado: los burbujeantes (BFB) y los circulantes (CFB). La diferencia entre ambos radica en la velocidad de fluidización, siendo esta mayor en el segundo caso [42].

### 1.3.2 Gasificación de biomasa para la obtención de hidrógeno

La obtención de hidrógeno a partir de biomasa no se limita a la etapa de gasificación. Antes de introducir la materia prima al reactor es necesario tratarla de manera que adquiera las características adecuadas. Además de esto, el producto de la gasificación también deberá ser acondicionado según su uso final. En este apartado se pretende explicar de manera breve el proceso que se lleva a cabo desde el condicionamiento de la materia prima, hasta la obtención del hidrógeno molecular.

La obtención de hidrógeno a partir de gasificación de biomasa es un proceso que consta de 3 etapas: pretratamiento de la biomasa, gasificación, y separación y condicionamiento del gas producto (Figura 1-4).

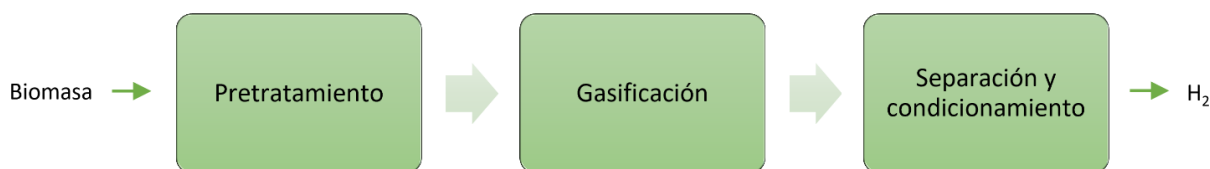


Figura 1-4. Obtención de hidrógeno a partir de la gasificación de biomasa.

<sup>11</sup> El material del lecho es un sólido inerte que ayuda a igualar la temperatura del reactor y a mejorar el grado de mezcla de los sólidos [33]. Normalmente se emplean materiales minerales como la arena u otros compuestos metálicos [34]. En ocasiones, se pueden usar materiales con propiedades catalíticas para cumplir con esta función.

Como ya se ha comentado, para poder emplear la biomasa como fuente de energía en ocasiones es necesario someterla a varios procesos que forman parte del pretratamiento. Este se realiza para conseguir que presente características lo más homogéneas posibles respecto a su tamaño y composición, de manera que se facilite su transporte, almacenamiento y aprovechamiento energético.

Para disminuir y homogeneizar las dimensiones de la biomasa se emplean métodos físicos como la molienda, tamizado, astillado y triturado [29], [32].

En cuanto a la humedad, se emplea el secado para limitar su contenido máximo al 10-35% en peso [29], [33], [35], [39]. Esta presenta problemas tanto para el almacenamiento como durante la operación. Un alto contenido en humedad puede generar problemas de almacenamiento en tanto que se produzca su degradación biológica. Por otra parte, introducir al gasificador biomasa con un contenido en humedad elevado conllevaría una alta pérdida energética en forma del calor necesario para evaporar el agua [29], [39], reduciéndose de esa manera la eficacia de transferencia de calor, lo que afecta a la etapa inicial de devolatilización [35].

Es durante la etapa de devolatilización cuando se forman los alquitranes, que deben ser eliminados antes de que el gas alcance su uso final. Para reducir su formación se emplean métodos primarios, que comprenden el uso de catalizadores en el reactor principal y el correcto ajuste de las condiciones de operación.

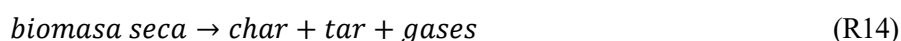
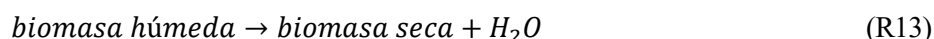
Otro enfoque es optar por eliminarlos tras la etapa de gasificación, durante la separación y condicionamiento. Para ello se emplean los procesos de craqueo con o sin la presencia de catalizador, lo que descompone el alquitrán en otros compuestos de bajo peso molecular [29]. Los métodos primarios y secundarios no son excluyentes, sino que se pueden emplear de forma complementaria.

Como el contenido en monóxido de carbono en el gas producido es bastante elevado, tras la gasificación se lleva a cabo la conversión del monóxido a hidrógeno y CO<sub>2</sub> mediante la reacción WGS [29]. Sin embargo, esta reacción da lugar a una cantidad aún mayor de CO<sub>2</sub>, que también tendrá que ser eliminado [14], [43]. Actualmente, una de las opciones que se estudian para eliminar el CO<sub>2</sub> es el empleo de sorbentes, como el óxido de calcio, que reacciona con el dióxido de carbono dando lugar a carbonato cálcico [44]. Estos materiales pueden ser empleados tanto en el reactor principal (etapa de gasificación) como en un reactor secundario (etapa de separación y condicionamiento).

Además de los alquitranes y el dióxido de carbono, en el gas habrá otros compuestos no deseados: partículas, gases que contienen azufre (H<sub>2</sub>S, ...), compuestos nitrogenados como el amoníaco y el HCN, etc. [34]. Para separar el hidrógeno molecular del resto de gases e impurezas se pueden usar métodos de separación con membranas o emplear "scrubbers" o lavadores [44], [45].

### 1.3.2.1 Mecanismo de reacción

La gasificación de biomasa para la obtención de hidrógeno es un proceso dividido en cuatro etapas (Figura 1-5). En primer lugar se produce el secado (R13), seguido de la pirólisis, descomposición térmica o devolatilización (R14). En esta etapa la biomasa se descompone endotérmicamente en char, tar y otros productos volátiles, que serán los que reaccionen en las otras dos etapas: la gasificación o reducción y la oxidación [35], [36]. El orden en que se produzcan estas últimas dos etapas dependerá del tipo de reactor, entre otros factores. Además, la etapa de oxidación sólo se produce cuando se introduce aire u oxígeno como agente gasificante [35].



Según el tipo de reactor, cada etapa se dará en diferentes zonas. En el caso de los lechos fluidizados todas las etapas se producen sin que haya zonas definidas en el reactor, debido al elevado grado de mezcla de la fase sólida que se consigue [34].

Por otra parte, los productos de la reacción se pueden clasificar en gases, alquitranes y residuo carbonoso (char) [29], [42]. Dentro de los gases se distingue entre los condensables (hidrocarburos ligeros) y los incondensables, como el hidrógeno o el monóxido de carbono [46].

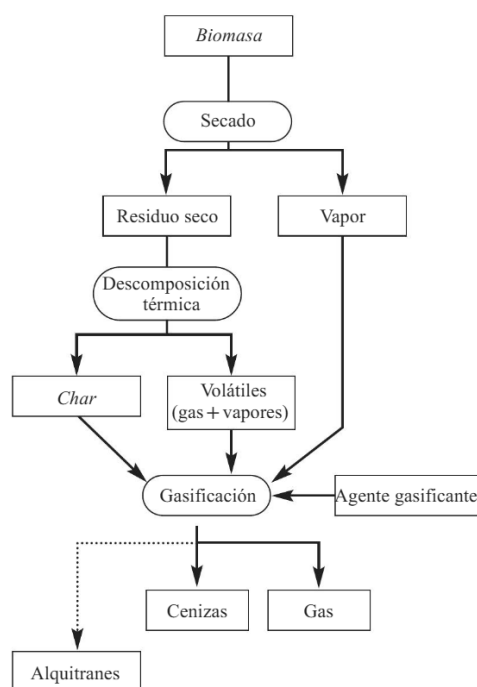


Figura 1-5. Mecanismo de conversión de biomasa en gas de síntesis [34].

Las reacciones que se producen durante la gasificación dependen de condiciones de operación como la temperatura, el uso de catalizador, la composición de la biomasa, el agente gasificante, etc. [29]. En la Tabla 1–4 pueden verse las reacciones más importantes que tienen lugar durante la gasificación de biomasa con vapor de agua a presión atmosférica.

Tabla 1–4. Reacciones para gasificación de biomasa con vapor [29], [35], [36], [37], [42], [46], [47].

Reacción	$\Delta H_{298K}^0$ <sup>12</sup> [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
Reacciones heterogéneas gas – sólido	
Oxidación del C	$C (s) + O_2 \rightarrow CO_2$ -393 (R15)
Gasificación con vapor del C	$C (s) + H_2O \rightarrow CO + H_2$ +131 (R16)
Reacciones homogéneas en fase gas	
Oxidación del H <sub>2</sub>	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ -242 (R17)
Oxidación del CO	$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ -283 (R18)
Reformado con vapor de CH <sub>4</sub> (SMR)	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ +206 (R19)
“Water gas shift” (WGS)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ -41 (R20)
Craqueo de alquitraneos	$tar \rightarrow C + HC \text{ ligero} + gas$ >0 (R21)
	$tar \rightarrow HC \text{ ligero} + H_2$ >0 (R22)
Reformado de alquitraneos	$tar + H_2O \rightarrow H_2 + CO$ >0 (R23)

<sup>12</sup> Que la variación de la entalpía ( $\Delta H_{298K}^0$ ) sea negativa quiere decir que la reacción es exotérmica, mientras que si es positiva la reacción será endotérmica.

En el gasificador se producen reacciones tanto homogéneas, en fase gas, como heterogéneas, cuando el carbonizado reacciona con distintos gases, principalmente agua y oxígeno. Las reacciones heterogéneas más importantes son la oxidación del char (R15), una reacción fuertemente exotérmica, y la reacción de gasificación del char con vapor de agua (R16), que es endotérmica.

En cuanto a las reacciones homogéneas, se produce la oxidación del hidrógeno (R17) y el monóxido de carbono (R18) cuando se alimenta oxígeno junto con el vapor. Estas dos reacciones, además de la oxidación del char, ayudan a disminuir el consumo de energía térmica causado por las reacciones endotérmicas. Por otra parte, la reacción “water gas shift” (R20), que juega un papel muy importante en gasificación con vapor, es ligeramente exotérmica.

La reacción “water gas shift” es una reacción reversible controlada por el equilibrio. Al mantenerse constante el número de moles entre los reactivos y productos, la presión no tiene un efecto significativo sobre ella. Termodinámicamente se ve favorecida a bajas temperaturas, pues su constante de equilibrio disminuye con la temperatura. Cinéticamente la reacción se favorece con el aumento de la temperatura [48], [49].

Las otras reacciones que se muestran en la tabla son el reformado con vapor de  $\text{CH}_4$  (R19), el craqueo o devolatilización de alquitranes (R21) y (R22) y su reformado (R23).

## 1.4. Justificación

Para finalizar con el apartado introductorio, en el cual se pretende dotar de contexto al trabajo, se enlistan las razones por las cuales se ha escogido este tema y el interés que presenta para el mundo científico actual.

- La lucha contra el cambio climático provoca que sea necesario buscar alternativas a los combustibles fósiles. De manera general se plantea la electrificación pero hay aplicaciones, como el transporte aéreo y marítimo, donde esto no es posible. La búsqueda de otras opciones es una labor importante y el hidrógeno puede convertirse en una alternativa interesante.

Dentro de las diferentes rutas de obtención de hidrógeno, la gasificación se contempla como una opción atractiva por ser, junto con la electrólisis, uno de los métodos que menor intensidad de emisiones produce. Además, aunque la electrólisis se visualice como una tecnología con gran proyección, esta es fuertemente dependiente del mix energético (Apartado 1.1.1). Actualmente, para la mayoría de territorios, la electricidad se obtiene principalmente a partir de fuentes fósiles, convirtiendo la electrólisis del agua en una fuente de  $H_2$  con un elevado impacto ambiental.

Adicionalmente, si en el futuro se consigue desarrollar lo suficiente la tecnología de CAC, esto posicionará la gasificación de la biomasa como una ruta aún más interesante, al poder llegar a obtenerse emisiones netas de dióxido de carbono negativas.

- La biomasa es un recurso renovable difícil de emplear, pues su heterogeneidad en cuanto a formas y tamaños complica su aprovechamiento energético. Su conversión en hidrógeno permite adquirir no solo mayor libertad para su transporte, en tanto que podría realizarse de forma similar al gas natural, sino también mayor control de los procesos industriales, al ser una “commodity” con propiedades uniformes. El empleo de biomasa como materia prima tiene varias ventajas:
  - Al ser una alternativa a los combustibles fósiles, fomenta la independencia energética de los países importadores de petróleo y gas natural [29].
  - Desde el punto de vista humano, incentiva la creación de puestos de trabajos en el sector agrícola y forestal y en zonas rurales [29]. Además, el uso de biomasa como vector energético permite el aprovechamiento de residuos producidos por estos sectores, como son la cáscara de arroz, el serrín de pino o podas agrícolas y forestales.
- El estudio de la etapa de gasificación y su consiguiente optimización conduce a la obtención de un gas de síntesis rico en los compuestos deseados a la vez que con menores contenidos en tar y char. De esta manera, se consigue reducir la necesidad de tratamiento aguas arriba, y con ello los costes de separación y condicionamiento.



## 2 OBJETIVOS

---

El objetivo del trabajo es profundizar en la gasificación de biomasa en lecho fluido como método para obtener hidrógeno, centrándose únicamente en la etapa de gasificación. A lo largo del texto se recopilan, resumen y comparan datos experimentales de gasificación de biomasa con vapor encontrados en la literatura, con la intención de evaluar el efecto provocado por la variación de las condiciones de operación y su influencia sobre el resultado de la gasificación.

Para ello se ha llevado a cabo la búsqueda bibliográfica de artículos de investigación en los que se reflejen estudios experimentales de gasificación de biomasa en lecho fluidizado. Como agente gasificante se ha empleado vapor o la combinación de este con aire. Adicionalmente, se incluyen algunos trabajos en los que el agente gasificante es una mezcla de vapor y oxígeno o de vapor y aire enriquecido.

La elección del agente gasificante es muy importante pues es uno de los parámetros que mayor efecto tiene sobre el producto de la gasificación. Para escogerlo, se ha tenido en cuenta que el objetivo final es producir hidrógeno, lo que lleva a descartar el uso de aire sin la presencia de vapor pues el nitrógeno presente diluiría el gas obtenido, complicando y encareciendo el proceso de separación posterior. Por otra parte, debido a la complejidad que presenta alcanzar un régimen de operación seguro, el uso de oxígeno puro también se descarta.

El uso de vapor como agente gasificante destaca por una elevada producción de hidrógeno, de aproximadamente un 40% en volumen de gas seco [50], que será mayor que con el uso de aire [51]. Además, al no introducirse nitrógeno, la presencia de contaminantes como los  $\text{NO}_x$  disminuye [35]. Las razones expuestas han conducido a escoger el vapor como principal agente gasificante del trabajo.





# 3 DEFINICIÓN DE INDICADORES

Para poder establecer comparaciones entre artículos es necesario definir unos indicadores con los que poder analizar los resultados, independientemente del resto de parámetros de operación como el tamaño de la instalación o la cantidad de biomasa introducida. En este apartado se busca definir esos marcadores, clasificándolos según si se emplean para precisar las condiciones de operación o si definen el resultado de la gasificación.

## 3.1. Indicadores que definen las condiciones de operación

Hay muchos parámetros que pueden provocar cambios en el resultado del proceso. Uno de ellos es la materia prima escogida, que variará según su contenido en humedad, volátiles, tamaño de partículas, composición, etc. Más adelante se tratará el efecto que tiene el tamaño de partículas sobre el gas producido.

Otra de las características fundamentales de la gasificación es el agente gasificante. Para establecer la proporción de agente gasificante introducida al reactor se usa el ratio vapor-biomasa (S/B) en base másica, cuando se habla de gasificación con vapor, mientras que para gasificación con aire, aire enriquecido u oxígeno se emplea la relación de equivalencia (ER). En casos en los que el agente gasificante sea una mezcla de vapor con aire enriquecido u oxígeno será necesario especificar ambos parámetros. Además, cuando se emplee aire enriquecido también es imprescindible conocer la pureza del aire, de manera que quede establecida la cantidad de N<sub>2</sub> alimentada. Para ello se emplea la proporción volumétrica de oxígeno en aire ( $\varphi$ ).

En caso de que la gasificación sea catalítica también sería necesario especificar la cantidad de catalizador introducida al reactor. Se pueden usar dos opciones diferentes: ratio catalizador-biomasa o ratio catalizador-carbono. En algunos artículos se proporciona el contenido en peso de catalizador en la alimentación, a partir del cual se puede obtener uno de los dos ratios mencionados.

### 3.1.1 Ratio vapor-biomasa (S/B)

La relación másica vapor-biomasa relaciona el caudal másico de vapor alimentado al reactor con el de biomasa seca introducida [37]. Se define según la Ecuación (3-1).

$$S/B = \frac{\dot{m}_{\text{vapor alimentado al reactor}}}{\dot{m}_{\text{biomasa seca alimentada al reactor}}} \quad (3-1)$$

donde,

$S/B$	Ratio vapor-biomasa	[-]
$\dot{m}_i$	Caudal másico de i	[kg i · h <sup>-1</sup> ]

Aunque es menos común, a veces se emplea el ratio de gasificación (GR) para mezclas de vapor y oxígeno [52].

$$GR = \frac{\dot{m}_{\text{vapor alimentado al reactor}} + \dot{m}_{\text{oxígeno alimentado al reactor}}}{\dot{m}_{\text{biomasa alimentada al reactor}}} \quad (3-2)$$

Al igual que el ratio vapor-biomasa, el ratio de gasificación también es adimensional.

### 3.1.2 Relación de equivalencia (ER)

La relación de equivalencia sirve para cuantificar la cantidad de oxígeno que se introduce al reactor. Se define como la relación entre la cantidad de oxígeno alimentado y el estequiométrico [37]. Al ser un gas, se suele hablar del caudal volumétrico de O<sub>2</sub>, aunque también podría emplearse el caudal másico o el molar.

$$ER = \frac{F_{\text{oxígeno alimentado al reactor}}}{F_{\text{oxígeno estequiométrico}}} \quad (3-3)$$

donde,

$ER$  Relación de equivalencia [-]

$F_i$  Caudal volumétrico de  $i$  [Nm<sup>3</sup> i·h<sup>-1</sup>]

En los casos en los que se gasifique en la presencia de aire enriquecido, se emplea la fracción volumétrica de oxígeno contenido en el agente gasificante, que se identifica con la letra griega  $\varphi$  [37]. El parámetro  $\varphi$  tiene un valor de 0,21 en el caso del aire e irá aumentando conforme se aumente la concentración de O<sub>2</sub> ( $\varphi > 0,21$ ).

### 3.1.3 Ratios catalizador-carbono (C/C) y catalizador-biomasa (C/B)

Se definen de forma muy similar al ratio S/B, estableciendo la relación entre el catalizador alimentado, o bien con la cantidad de carbono (Ecuación (3-4)) o con la cantidad de biomasa seca (Ecuación (3-5)).

$$C/C = \frac{\dot{m}_{\text{catalizador alimentado al reactor}}}{\dot{m}_{\text{carbono alimentada al reactor}}} \quad (3-4)$$

$$C/B = \frac{\dot{m}_{\text{catalizador alimentado al reactor}}}{\dot{m}_{\text{biomasa seca alimentada al reactor}}} \quad (3-5)$$

Los ratios C/C y C/B son adimensionales.

## 3.2. Indicadores que definen el resultado de la operación

Según cómo varíen las condiciones de operación, se consigue un gas con diferentes propiedades. En esta sección se busca definir indicadores como la producción específica de gas seco, el poder calorífico del gas seco, la cantidad de hidrógeno y tar producida, etc. A diferencia de los explicados anteriormente, estos parámetros no son impuestos sino que son resultado de las condiciones de operación.

### 3.2.1 Producción específica de gas seco ( $Y_{gas}$ )

Se define como la relación entre el caudal volumétrico de gas seco producido y el caudal másico de biomasa seca alimentado al reactor (Ecuación (3-6)) [37], [53].

$$Y_{gas} = \frac{F_{gas\ seco\ producido}}{\dot{m}_{biomasa\ seca\ alimentada}} \cdot 100\% \quad (3-6)$$

La producción específica del gas seco se expresa en  $Nm^3$  gas seco  $\cdot$  (kg biomasa seca) $^{-1}$ .

### 3.2.2 Poder calorífico

Por lo general, el poder calorífico del gas se determina a partir de su composición, conociéndose el poder calorífico en condiciones estándar de los diferentes compuestos que lo forman.

El PCI se define en la Ecuación (3-7). El subíndice  $i$  se refiere a cada uno de los  $n$  compuestos que conforman el gas producido.

$$PCI = \sum_{i=1}^n PCI_i \cdot w_{i,G} \quad (3-7)$$

donde,

$PCI$	Poder calorífico inferior del gas producido	$[MJ \cdot kg^{-1}]$
$PCI_i$	Poder calorífico inferior de $i$	$[MJ \cdot kg^{-1}]$
$w_{i,G}$	Concentración en masa del compuesto $i$ en el gas	$[-]$

El poder calorífico superior se define de forma análoga, mientras que para pasar de poder calorífico inferior a superior se emplea la Ecuación (3-8).

$$PCI \left[ \frac{kJ}{kg} \right] = PCS \left[ \frac{kJ}{kg} \right] - \left( 9 \left[ \frac{kg}{kg} \right] \cdot 2,449 \left[ \frac{kJ}{kg} \right] \cdot w_{H,G} [-] \right) \quad (3-8)$$

El nueve se refiere a los 9 kg de agua que se generan por cada kg de hidrógeno que se combustiona y el 2,449  $kJ \cdot kg^{-1}$  es la entalpía de vaporización del agua en condiciones ambientales. El término  $w_{H,G}$  se refiere a la fracción másica de hidrógeno en el gas producido.

### 3.2.3 Eficiencia del gas frío (CGE)

La eficiencia del gas frío, CGE por sus siglas en inglés, representa el porcentaje de poder calorífico de la biomasa que se convierte a poder calorífico del gas producto (ver Ecuación (3-9)) [54], [55].

$$CGE = Y_{gas} \cdot \frac{PCI_{gas\ producido}}{PCI_{biomasa}} \cdot 100 \quad (3-9)$$

En esta ecuación el poder calorífico inferior del gas producido está en unidades de energía por unidad volumétrica [MJ/Nm<sup>3</sup>], mientras que el de la biomasa se expresa en MJ/kg. Con la ayuda de la producción específica del gas seco [Nm<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>], se consigue expresar la eficiencia del gas frío como un porcentaje.

### 3.2.4 Conversión del carbono (CCE)

La conversión del carbono o eficiencia de conversión del carbono (CCE) se define como la fracción de carbono en la alimentación que se convierte en producto gaseoso [54], es decir, es la relación entre el carbono presente en el gas producido y el presente en la biomasa alimentada.

La eficiencia de conversión del carbono se define según la Ecuación (3-10) [37]:

$$CCE = \frac{Y_{gas} \cdot \frac{P^o}{R \cdot T^o} \cdot PM_C \cdot (y_{CO_2} + y_{CO} + y_{CH_4} + 2 \cdot y_{C_2H_4} + 3 \cdot y_{C_3H_6})}{w_{C,B}} \cdot 100 \quad (3-10)$$

donde,

$CCE$	Eficiencia de conversión del carbono	[%]
$P^o$	Presión estándar	[Pa]
$T^o$	Temperatura estándar	[K]
$R$	Constante de los gases ideales	[J·kmol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$PM_C$	Peso molecular del carbono	[kg·kmol <sup>-1</sup> ]
$y_i$	Fracción molar de i	[-]
$w_{C,B}$	Fracción másica de carbono contenida en la biomasa seca	[-]

Los valores de presión y temperatura estándar se pueden ver en la Tabla 3–1, además de la constante de los gases ideales y el peso molecular del carbono.

Tabla 3–1. Valores necesarios para el cálculo de CCE [37].

$P^o$	101,325 Pa
$T^o$	273,15 K
$R$	8314 J·kmol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
$PM_C$	12 kg·kmol <sup>-1</sup>

Otra forma más sencilla de expresarlo es la siguiente [56]:

$$CCE = \left( 1 - \frac{\text{carbono contenido en el residuo de la gasificación}}{\text{carbono contenido en la biomasa}} \right) \cdot 100 \quad (3-11)$$

En la Ecuación (3-13), el término “carbono contenido en el residuo de la gasificación” se refiere a todo aquel carbono que forma no forma parte del gas ligero, es decir, que forma parte del tar o del char.

### 3.2.5 Eficiencia de gasificación (GE)

La eficiencia de gasificación o GE relaciona el poder calorífico del gas producido con el de la biomasa. Se define según la Ecuación (3-12) [56].

$$GE [\%] = \frac{PCI_{gas\ producido}}{PCI_{biomasa}} \cdot 100 \quad (3-12)$$

### 3.2.6 Producción de H<sub>2</sub>

La producción de H<sub>2</sub> relaciona la cantidad de materia prima que se ha consumido, en este caso biomasa, con el hidrógeno obtenido. Se calcula según la Ecuación (3-13) y tiene unidades de g H<sub>2</sub>/kg biomasa alimentada.

$$Producción\ de\ H_2 = \frac{\dot{m}_{hidrógeno\ producido}}{\dot{m}_{biomasa\ alimentada}} \cdot 100 \quad (3-13)$$

Esta misma ecuación se puede aplicar a otros compuestos que formen parte del gas, como el metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, etc. Como normalmente el caudal del compuesto gaseoso se presenta en condiciones normales, se empleará la densidad para convertirlo a caudal másico. En el caso del hidrógeno, la densidad a 0°C y 1 atm es de 0,089 kg·m<sup>-3</sup> (ver Tabla 1-1).

### 3.2.7 Contenido en tar

Con este indicador se busca caracterizar la calidad del gas, relacionando los gramos de alquitrán con el volumen de gas seco producido (Ecuación (3-14)). Interesa que su valor sea lo más pequeño posible, pues eso implica que la cantidad de alquitrán formada durante la gasificación es reducida.

$$Contenido\ en\ tar = \frac{\dot{m}_{tar\ producido}}{F_{gas\ seco\ producido}} \cdot 100 \quad (3-14)$$

Este es un indicador muy importante pues el contenido en alquitrán debe ser reducido para que pueda darse un uso final al gas de síntesis. En caso de que esto no sea así, el gas deberá ser sometido a procesos de limpieza con mayores requerimientos, afectando esto a los costes del proceso.

El contenido en tar tiene unidades de g tar/Nm<sup>3</sup> de gas seco.



## 4 ARTÍCULOS ESTUDIADOS

---

Este apartado se destina a presentar los artículos que han sido empleados para llevar a cabo el trabajo, reuniendo los datos más importantes como son el tipo de lecho, el agente gasificante o condiciones de operación como la temperatura, el ratio vapor-biomasa, etc. En la Tabla 4-1 se enlistan y enumeran los estudios en los que se ha basado el análisis paramétrico. El código que se empleará para referirse a los artículos a lo largo del texto será SCX para experiencias que no emplean catalizador y CX para aquellas que sí lo usan, donde X se refiere al número de artículo y va del 1 al 13.

Por otra parte, todos los ensayos que se han empleado a lo largo del trabajo han sido llevados a cabo bajo condiciones de operación constantes, cambiando un único parámetro, que será el que se estudie en ese caso concreto. En los artículos 1 a 6 no se emplea catalizador, mientras que en los artículos 7 a 13 sí que se hace uso de este. Sin embargo, es posible que en algunos de estos últimos artículos mencionados se lleven a cabo experimentos sin el uso de catalizador, que también se tendrán en cuenta más adelante. Además, para los dos últimos trabajos (12 y 13), en los cuales se aborda la gasificación catalítica, se emplea el catalizador como material del lecho.

Como catalizador se han estudiado los siguientes compuestos: cal (CaO), sosa caustica (NaOH), fosfato trisódico (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), bicarbonato de potasio (KHCO<sub>3</sub>), óxido de magnesio (MgO), Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, olivino y dolomita. En cuanto a cómo es añadido el catalizador al lecho, para el estudio nº 7, en este caso cal, este se mezcla con la biomasa en diferentes proporciones antes de que sea alimentada al gasificador. Esta mezcla se introduce al reactor con la ayuda de un gas portador (nitrógeno) [46]. Para los estudios nº 8 y 9 se realiza el mismo procedimiento, mientras que en el resto de los artículos no se proporciona ninguna información al respecto.

En cuanto al tipo de reactor se han empleado, en su mayoría, lechos fluidos burbujeantes (BFB). En el caso del segundo estudio se emplea un “dual bed” (DFB), que combina un lecho burbujeante con un lecho de fluidización rápida (FFB). En este tipo de lechos la gasificación tiene lugar en el lecho burbujeante. En el segundo lecho se producen reacciones exotérmicas de combustión, que serán las que aporten la energía necesaria para que tenga lugar la gasificación de la biomasa, que al ser en presencia de vapor es un proceso endotérmico [57].

Tabla 4-1. Estudios de gasificación de biomasa

N.º	Tipo de biomasa	Agente gasificante	Tipo de reactor	Material del lecho	Catalizador	Tª gasificación [°C]	Condiciones de operación	Ref.
1	Cáscara de arroz	Vapor	BFB	Arena de sílice	Sin catalizador	650-770	S/B = 0,6-1,7	[54]
2	Rastrojo de maíz, cáscara de arroz, pino	Vapor	DFB (BFB+FFB)	Arena de sílice	Sin catalizador	700-800	S/B = 0,89	[57]
3	Residuo forestal de eucalipto	Vapor + aire	BFB	Arena de cuarzo	Sin catalizador	800	S/B = 0,2-0,6 ER = 0,25	[37]
4	Serrín de pino	Vapor + aire	-	Arena de sílice	Sin catalizador	700-900	S/B = 1,35-4,04 ER = 0,19-0,27	[58], [59]
5	Pellets de madera	Vapor + aire; vapor + aire enriquecido	BFB	Ofita (roca subvolcánica)	Sin catalizador	755-840	S/B = 0,1-0,63 ER = 0,24-0,38 $\Phi = 0,21-0,4$	[60]
6	Serrín	Vapor + aire; vapor + O <sub>2</sub>	BFB	Arena de sílice	Sin catalizador	-	S/B = 1,7 ER = 0,2-0,3	[53]
7	Tallo de maíz, paja de arroz, paja de trigo, cáscara de cacahuete	Vapor	-	Arena de cuarzo	CaO	550-800	S/B = 0,8-2	[46]
8	Agujas de pino	Vapor	BFB	Arena de sílice	CaO	650-850	S/B = 0,4-1,6	[61]
9	Cladophora glomerata L. (alga)	Vapor + aire	BFB	Arena inerte	NaOH, Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , KHCO <sub>3</sub> , MgO	700-900	S/B = 0,5-1 ER = 0,15-0,4	[62]
10	Residuos de madera	Vapor + aire	BFB	Arena de sílice	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750-900	S/B = 0,6-0,71 ER = 0,17	[63]
11	Enteromorpha intestinalis (alga)	Vapor + aire	-	Arena de sílice	CaO, olivino, dolomita	800-1000	S/B = 0,5-1 ER = 0,14	[56]
12	Pellets (80% abeto, 20% pino)	Vapor	BFB	Olivino	Olivino	750-840	S/B = 0,83-1,2	[64]
13	Cáscara de almendra	Vapor	BFB	Arena, olivino, dolomita	Olivino, dolomita	700-820	S/B = 0,5-1	[65]



# 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En este apartado se comentan los resultados encontrados en los diferentes artículos. De esta manera, se quiere llegar a determinar de manera cualitativa el efecto que produce la variación de parámetros como la temperatura o la granulometría de la biomasa sobre el resultado de la gasificación. Además, se determinará de forma cuantitativa los rangos de trabajo de la gasificación de la biomasa para la obtención de hidrógeno, teniendo en cuenta la literatura consultada.

Para todos los resultados presentados se ha estudiado la influencia de la variación de un parámetro cuando el resto de ellos se mantiene constante. Además, para facilitar el análisis, los estudios sin catalizador se han representado mediante línea discontinua mientras que aquellos que emplean algún tipo de catalizador o sorbente se muestran con línea continua.

## 5.1. Efecto de la temperatura

La temperatura es uno de los parámetros con mayor influencia sobre el resultado de la gasificación. Se va a evaluar el efecto de incrementar la temperatura sobre la producción de hidrógeno, la composición, el poder calorífico inferior, la producción específica de gas seco, el contenido en tar y la eficiencia de conversión del carbono. Para ello, se presentan una serie de comparaciones gráficas que serán comentadas.

### 5.1.1 Sobre la producción de H<sub>2</sub> y su composición en el gas producido

En la Figura 5-1 se puede ver la producción de H<sub>2</sub> y su composición en base seca y sin nitrógeno para distintas temperaturas, obtenido por diferentes autores que han realizado experimentos para diversas biomazas y mezclas vapor-aire. Los diversos autores emplean diferentes valores de S/B, que pueden variar entre experimentos para un mismo estudio, aunque en este caso siempre manteniéndose su valor constante con la variación de la temperatura. El valor del ratio vapor-biomasa de cada experiencia concreta será indicado en la leyenda de las gráficas.

En estas gráficas se puede ver cómo, tanto la producción de hidrógeno como su composición en el gas producido, se ven favorecidos con el incremento de la temperatura. Esto se explica con el Principio de Le Châtelier, que dice que el aumento de la temperatura de reacción favorece a los reactivos en las reacciones exotérmicas y a los productos en las endotérmicas [36], [43]. En general, el hidrógeno se produce por las reacciones de reformado de hidrocarburos y la gasificación con vapor del carbonizado (R16), siendo ambos procesos altamente endotérmicos. De esta manera se explica que el incremento de la temperatura aumente la producción de H<sub>2</sub>, y por consiguiente su composición. Además, un factor aún más determinante, es el aumento de las velocidades de estas reacciones con el incremento de la temperatura, dado que la conversión se encuentra significativamente limitada por las velocidades de reacción.

Otra de las razones por las que el aumento de temperatura podría estar favoreciendo la producción de hidrógeno es que provoca que aumente la velocidad de calentamiento de las partículas, lo que fomenta que durante la descomposición térmica de la biomasa se formen más volátiles y una menor cantidad de char, produciéndose una mayor cantidad de hidrógeno [43]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la velocidad de calentamiento no sólo está relacionada con la temperatura sino también con el tipo de reactor, la granulometría de la biomasa, etc.

A partir de una cierta temperatura, la pendiente de la curva de producción de hidrógeno se suaviza, disminuyendo el efecto que tiene la temperatura sobre este compuesto. Esto se debe a la limitación de la reacción WGS por el equilibrio químico.

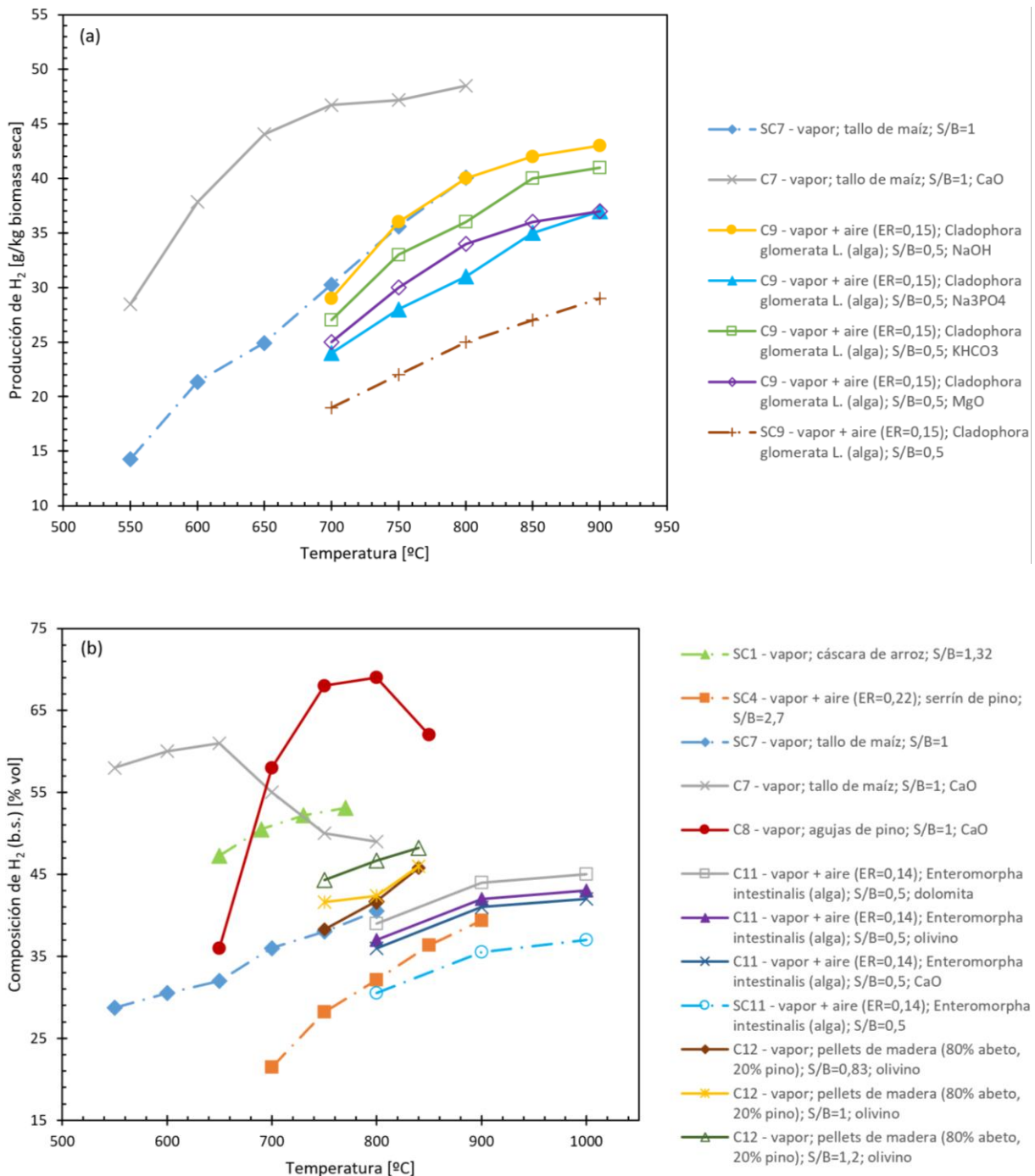


Figura 5-1. Efecto de la temperatura sobre (a) producción de H<sub>2</sub> (b) composición del H<sub>2</sub>; donde 1 [54], 4 [58], [59], 7 [46], 8 [61], 9 [62], 11 [56], 12 [64]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B; catalizador empleado (cuando proceda).

De igual manera, esta misma tendencia también se puede observar en la composición del hidrógeno en el gas de síntesis, que también deja de aumentar de manera significativa. Además, en el caso de los estudios C7 y C8, la composición del H<sub>2</sub> llega incluso a disminuir. Esto sucede debido al empleo de cal (CaO) como sorbente del dióxido de carbono generado. Aunque se comentará en profundidad más adelante, el efecto del uso de la cal es la disminución del CO<sub>2</sub> en el gas, desplazándose así hacia la derecha la reacción WGS [50]. El resultado de esto es la producción de una mayor cantidad de hidrógeno, además de la obtención de un gas más limpio, pues el CO<sub>2</sub> se está transformando en carbonato de calcio, un sólido. Que la composición del hidrógeno disminuya puede significar que la reacción de carbonatación se ha dejado de producir, debido al equilibrio de esta reac-

ción [66]. A este tipo de gasificación se le denomina “sorption enhanced gasification” y se emplea para aumentar la producción y proporción de hidrógeno, lo que se puede ver de forma muy clara en la Figura 5-1 (a), para el estudio C7.

Finalmente, se ha querido ahondar un poco más en los resultados obtenidos de la Figura 5-1 (a). Para ello, se ha partido de las mismas series de datos, analizándose lo siguiente:

- El incremento total de la producción de  $H_2$  para cada línea estudiada.
- El incremento de la producción de  $H_2$  para cada intervalo de temperatura estudiado.
- El porcentaje que representa el incremento en la producción de  $H_2$  de cada intervalo de temperatura sobre el incremento total de esta.

Los resultados se muestran en la Tabla 5–1. Como se puede ver, es en todos los casos el primer intervalo de temperatura el que mayor efecto produce sobre este indicador, reduciéndose el efecto del incremento de la temperatura sobre el aumento de la producción de hidrógeno a medida que esta primera se va haciendo mayor. De esto se deduce que el aumento de la temperatura será mucho más efectivo cuanto menor sea la temperatura, algo que también se podía ver en la gráfica al ser la pendiente de la curva considerablemente menor para los últimos puntos de operación medidos.

En este caso se ha estudiado temperaturas entre los 550 y los 800°C (estudio 7) y entre los 700 y los 900°C (estudio 9). Para el primer caso se ha concluido que el mayor efecto se produce al incrementar desde los 550 a los 600°C mientras que en el segundo, es en el intervalo en el cual se aumenta la temperatura de los 700 a los 800°C aquel en el que la producción de hidrógeno más se ve afectada. En ambos casos la máxima producción de hidrógeno se alcanza para el máximo valor de temperatura de operación estudiada.

Para una temperatura de operación de entre 700 y 900°C, un rango más o menos típico en gasificación de biomasa, se determina que la producción de  $H_2$  suele estar comprendida aprox. entre los 20 y los 40 g/kg biomasa seca.

Tabla 5-1. Efecto del aumento de la temperatura sobre la producción de H<sub>2</sub>. Elaboración propia a partir de [46], [62].

Serie	Intervalo de temperatura	Incremento total de la producción de H <sub>2</sub> (%)	Intervalo de temperatura	Incremento de la producción de H <sub>2</sub> en el intervalo (%)	% del total del incremento que representa el intervalo
SC7 - vapor; tallo de maíz	550-800	181,25	550-600	50	27,59
			600-650	16,67	13,79
			650-700	21,43	20,69
			700-750	17,65	20,69
			750-800	12,5	17,24
C7 - vapor; tallo de maíz; CaO	550-800	70,31	550-600	32,81	46,67
			600-650	16,47	31,11
			650-700	6,06	13,33
			700-750	0,95	2,22
			750-800	2,83	6,67
C9 - vapor + aire; Cladophora glomerata L. (alga); NaOH	700-900	48,28	700-750	24,14	50
			750-800	11,11	28,58
			800-850	5	14,29
			850-900	2,38	7,14
C9 - vapor + aire; Cladophora glomerata L. (alga); Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	700-900	54,17	700-750	16,67	30,77
			750-800	10,71	12,5
			800-850	12,90	16,67
			850-900	5,71	8,33
C9 - vapor + aire; Cladophora glomerata L. (alga); KHCO <sub>3</sub>	700-900	51,85	700-750	22,22	42,86
			750-800	9,09	21,43
			800-850	11,11	28,58
			850-900	2,5	7,14
C9 - vapor + aire; Cladophora glomerata L. (alga); MgO	700-900	48	700-750	20	41,67
			750-800	13,33	33,33
			800-850	5,88	16,67
			850-900	2,78	8,33
SC9 - vapor + aire; Cladophora glomerata L. (alga)	700-900	52,63	700-750	15,79	30
			750-800	13,64	30
			800-850	8	20
			850-900	7,41	20

### 5.1.2 Sobre la composición del gas producido

Para complementar el apartado anterior, se va a estudiar la composición en monóxido de carbono, metano y dióxido de carbono del gas de síntesis. En las siguientes gráficas se representarán las composiciones en base seca y sin nitrógeno.

En la Figura 5-2 se puede ver cómo, el resultado de la investigación llevada a cabo arroja tanto experimentos en los cuales la tendencia de la composición del CO es creciente con la temperatura mientras que también los hay en los que la pendiente es negativa. Sin embargo, la mayoría de ellos son del primer tipo. Estos cambios

en la tendencia pueden deberse a diversos factores, pues al medirse la composición volumétrica en el gas es posible que esta decrezca cuando en realidad la producción del monóxido está aumentando. Una opción para estudiar mejor estos efectos sería estudiar la producción de CO, sin embargo, los estudios no permiten ahondar en este indicador pues no se ha medido directamente ni se arrojan datos a partir de los cuales sea posible calcularlo.

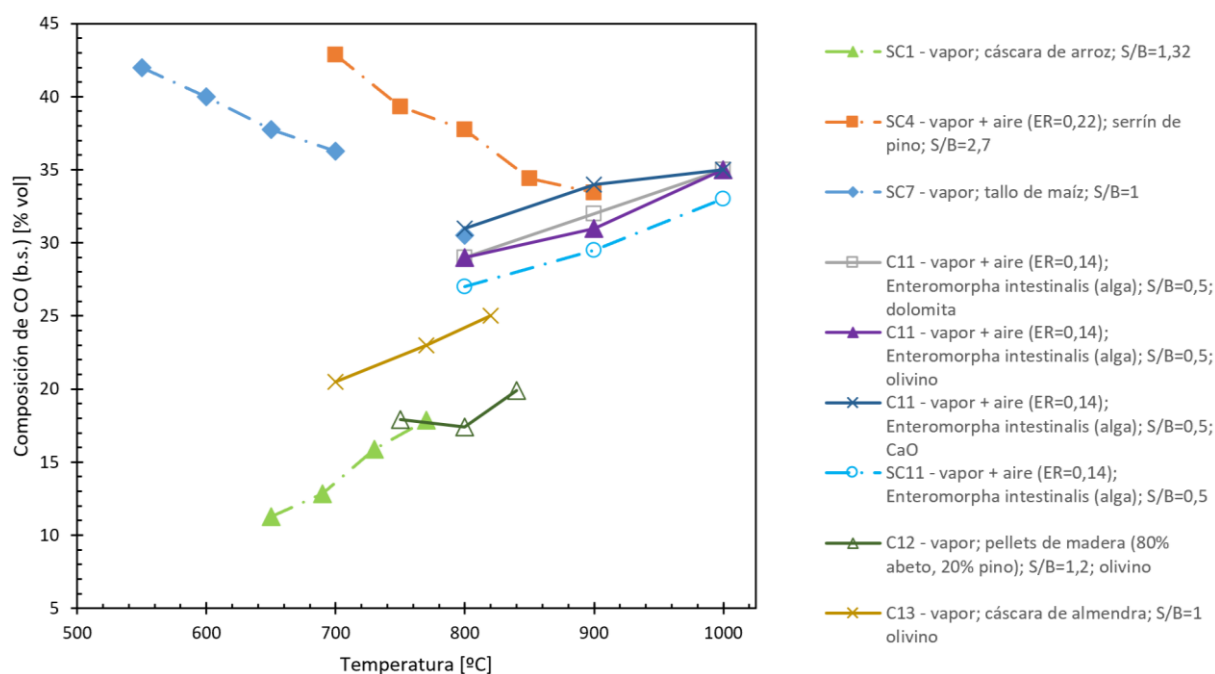


Figura 5-2. Efecto de la temperatura sobre la composición de CO; donde 1 [54], 4 [58], [59], 7 [46], 11 [56], 12 [64], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B; catalizador empleado (cuando proceda).

Para estudiar mejor el efecto de la temperatura sobre el monóxido de carbono, se van a enlistar algunas de las razones por las cuales su contenido podría estar aumentando con el aumento de la temperatura:

- Provoca que se produzca el craqueo (R21), (R22) y reformado de alquitranes (R23), haciendo que se forme una mayor cantidad de hidrocarburos ligeros, entre ellos el CO [56].
- Hace que las reacciones endotérmicas se vean favorecidas, entre ellas el reformado con vapor de CH<sub>4</sub> (R19) y la gasificación con vapor del C (R16) [56].

Por otra parte, una disminución en el contenido en CO puede deberse a que el aumento de temperatura:

- Fomenta la conversión según la reacción WGS [46].
- Al ser exotérmica, el aumento de la temperatura provoca que la reacción de oxidación del C (R15) se vea desfavorecida por el equilibrio químico, generándose menos monóxido de carbono [58]. Esto sólo será importante para operación en presencia de aire u oxígeno.

Finalmente, se puede concluir que, a pesar de que algunos estudios indican lo contrario, la tendencia general que presenta el monóxido ante el aumento de la temperatura es su propio incremento.

En el caso del CO<sub>2</sub> (Figura 5-3 (a)) se puede observar cómo, en general, este tiende a disminuir ligeramente con el aumento de la temperatura, lo que se debe a la influencia de este parámetro sobre la reacción WGS. En los estudios en los que se opera con aire, la producción de dióxido de carbono estará muy influenciada por el ratio ER.

Para el estudio C-8, que destaca por ser la composición de dióxido de carbono bastante inferior respecto al resto de trabajos, estos efectos se deben nuevamente al empleo de la cal. En este caso, al producirse la reacción

de carbonatación, casi todo el  $\text{CO}_2$  es eliminado del gas. Sin embargo, para el último punto registrado, la carbonatación se produce en menor medida y la cantidad de dióxido de carbono en el gas vuelve a aumentar. En esta gráfica queda reflejado como el rango de operación óptimo para la gasificación con el uso de  $\text{CaO}$  es inferior a la temperatura de trabajo de una gasificación convencional. Debido al equilibrio químico de esta reacción, altamente dependiente de la temperatura, se suele trabajar entre los 600 y los 750°C [67].

En cuanto al metano, se da una clara tendencia de disminución con el aumento de la temperatura (Figura 5-3 (b)). El reformado con vapor del  $\text{CH}_4$  (R19) es una reacción endotérmica que se produce a alta temperatura, consumiendo metano. Esto hace que un aumento en la temperatura haga aumentar la cantidad de metano consumida en el gasificador, reduciéndose así la cantidad presente en el gas producido.

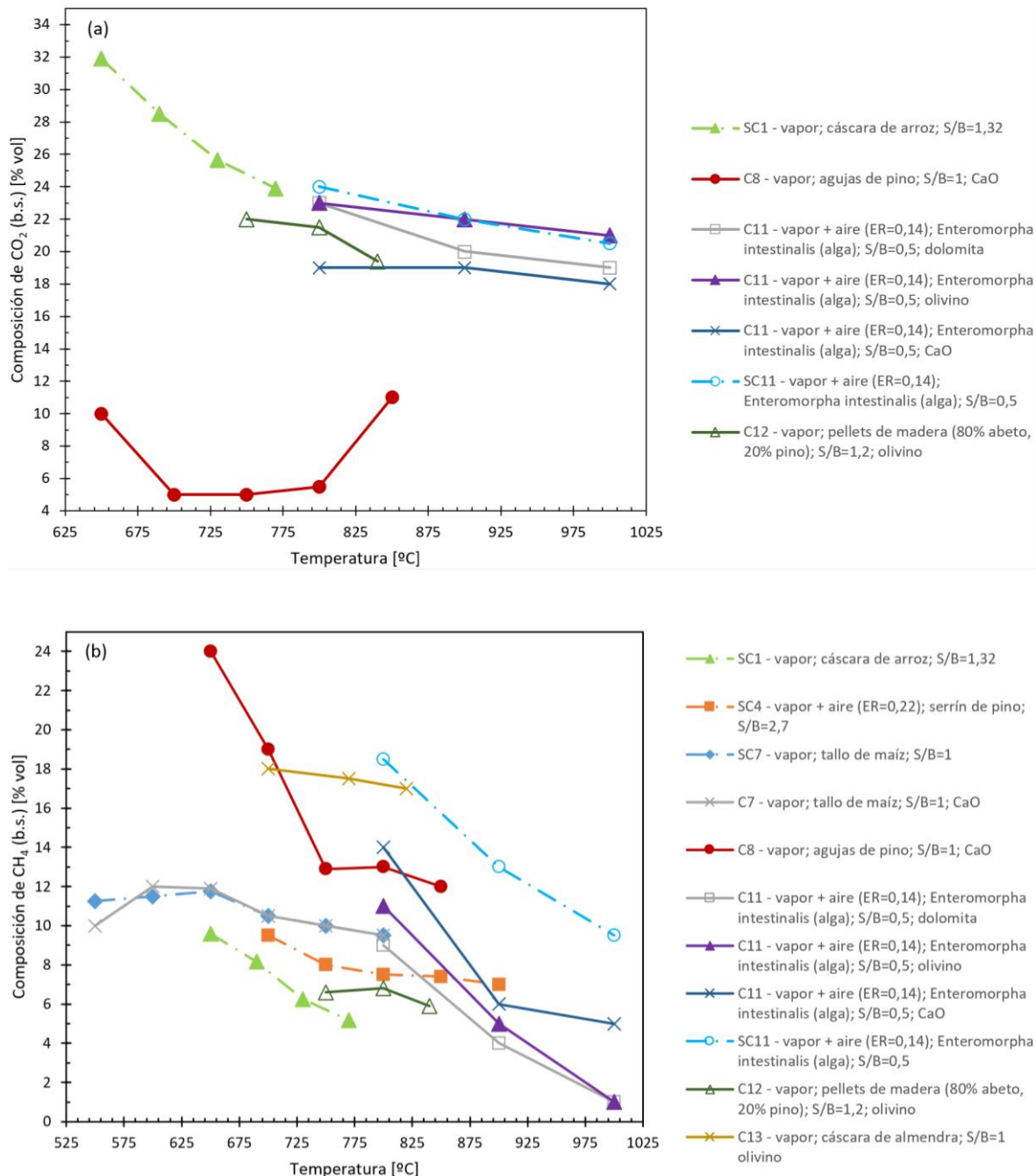


Figura 5-3. Efecto de la temperatura sobre (a) composición de  $\text{CO}_2$  (b) composición de  $\text{CH}_4$ ; donde 1 [54], 4 [58], [59], 7 [46], 8 [61], 11 [56], 12 [64], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B; catalizador empleado (cuando proceda).

En general, la mayoría de los autores coinciden en que el aumento de la temperatura provoca que el contenido en hidrógeno y en monóxido de carbono aumente mientras que el de dióxido de carbono, metano y otros hidrocarburos pesados disminuye [43], [50], [54], [68]. Sin embargo, se han encontrado artículos en los que se asegura que el contenido en monóxido de carbono disminuye en lugar de aumentar [58], [61].

### 5.1.3 Sobre el contenido en tar

La formación del tar es uno de los mayores problemas que se plantean durante la gasificación de biomasa. Como método primario una de las opciones es aumentar la temperatura, que como se puede contemplar en la Figura 5-4, tiene efecto directo sobre el tar. La razón por la cual este disminuye es que una temperatura de operación mayor fomenta el craqueo térmico de los alquitranes [69].

En los artículos científicos representados en la gráfica se han conseguido reducciones de incluso  $10 \text{ g/Nm}^3$ , en el caso de la experiencia SC9, lo que conlleva una reducción de aproximadamente un 70% del contenido en tar cuando se incrementa la temperatura desde los 700 hasta los  $900^\circ\text{C}$ .

Además, aunque se comentará más adelante, en esta gráfica ya se puede intuir el efecto reductor en la formación de tar que presenta el uso de catalizadores. Son las dos curvas superiores, SC9 y SC11, las únicas que estudian un caso sin la presencia de catalizador y las que mayor contenido en tar presentan en todo momento para los diferentes valores de temperatura.

En conclusión, el incremento de la temperatura puede conseguir una significativa reducción del contenido en alquitrán [50]. Por otra parte y según los datos estudiados, para un rango de temperaturas de entre  $700$  y  $1000^\circ\text{C}$ , el contenido en tar suele encontrarse aproximadamente entre los  $16$  y los  $0 \text{ g/Nm}^3$  gas seco. Este último valor sólo se alcanza para altos rangos de temperatura (por encima de los  $900^\circ\text{C}$ ) cuando la tecnología se combina con el uso de catalizadores.

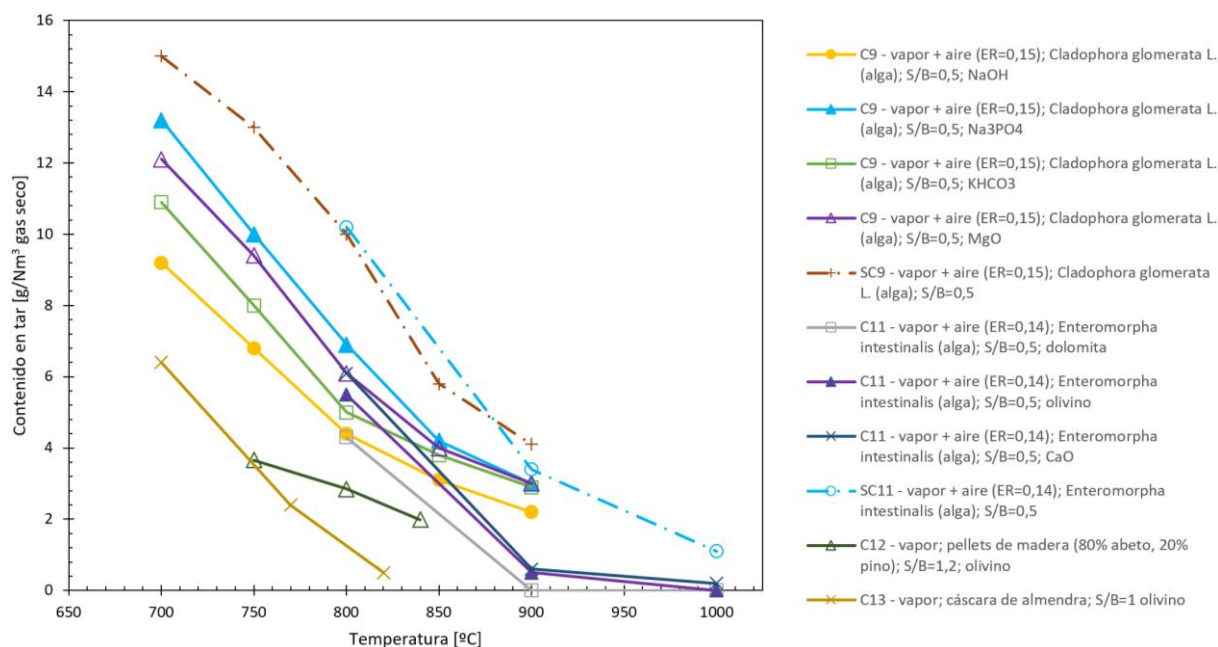


Figura 5-4. Efecto de la temperatura sobre el contenido en tar; donde 9 [62], 11 [56], 12 [64], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B; catalizador empleado (cuando proceda).

### 5.1.4 Sobre la producción específica de gas seco

Uno de los efectos de la disminución de los tar es que se genera una mayor cantidad de gas. Es decir, una temperatura de operación más elevada da lugar a una mayor producción específica de gas seco [54]. Esto se puede observar gráficamente en la Figura 5-5.

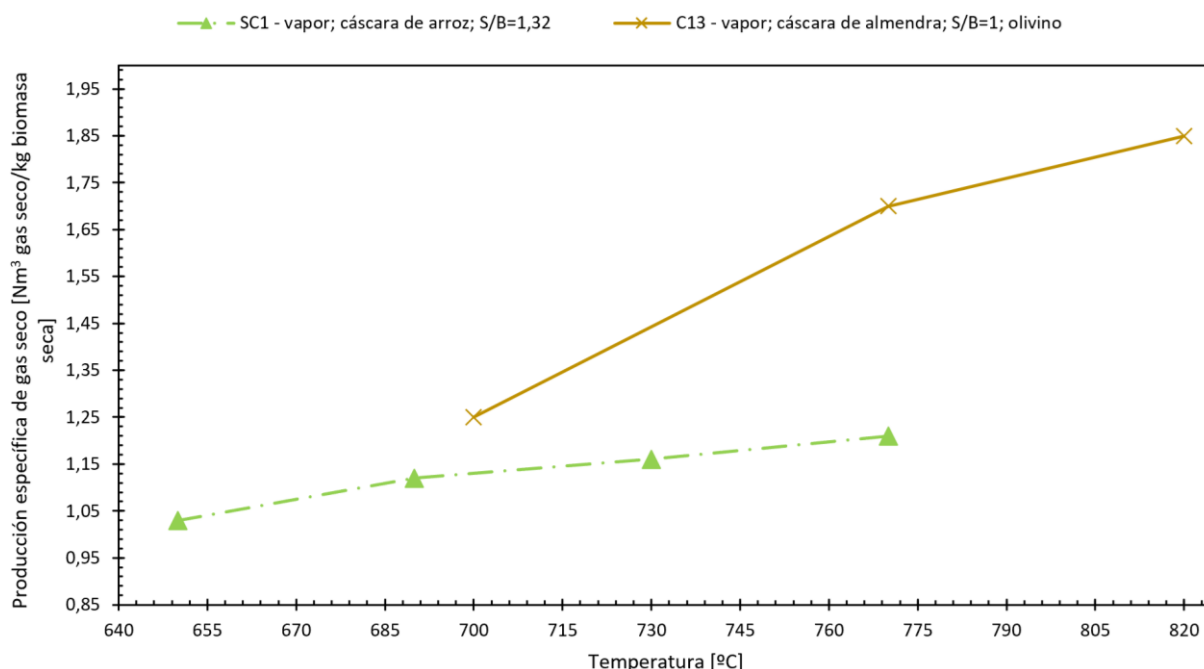


Figura 5-5. Efecto de la temperatura sobre la producción específica de gas seco; donde 1 [54], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B; catalizador empleado (cuando proceda).

Según Herguido et al., la razón por la que se observa este efecto se debe a un incremento en la producción de gas durante la pirólisis inicial, que se produce más rápido a mayores temperaturas de operación. Por otra parte, las reacciones de gasificación del carbonizado (R16) se ven favorecidas al ser endotérmicas, además de las reacciones de craqueo (R21), (R22) y reformado de los alquitranes (R23) [70]. Es decir, en general, un incremento en la temperatura de operación favorece la conversión del carbono a un producto gaseoso ligero.

Como se puede ver, la producción aumenta considerablemente más cuando se emplea un catalizador como el olivino, que tiene efecto catalizador sobre la descomposición de los alquitranes, de lo que se hablará más adelante. Los valores de producción específica de gas seco se mueven aproximadamente entre 1 y 1,85 Nm³ gas seco/kg biomasa seca.

### 5.1.5 Sobre la eficiencia de conversión del carbono

Respecto a la eficiencia de conversión del carbono, en la Figura 5-6 se puede ver como esta se ve impactada positivamente con el aumento de la temperatura de operación.

Como ya se ha comentado anteriormente, la eficiencia de conversión del carbono es la fracción del carbono de la biomasa que se transforma a producto gaseoso ligero (Apartado 3.2.4). En general, un aumento de este indicador es algo positivo, pues implica que una mayor parte de la materia prima sólida se está transformando en gas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el indicador aumentará en la misma proporción si se genera una mayor cantidad de dióxido de carbono, monóxido de carbono o metano, no siendo todos ellos igual de favorables en lo que a la producción de hidrógeno respecta.



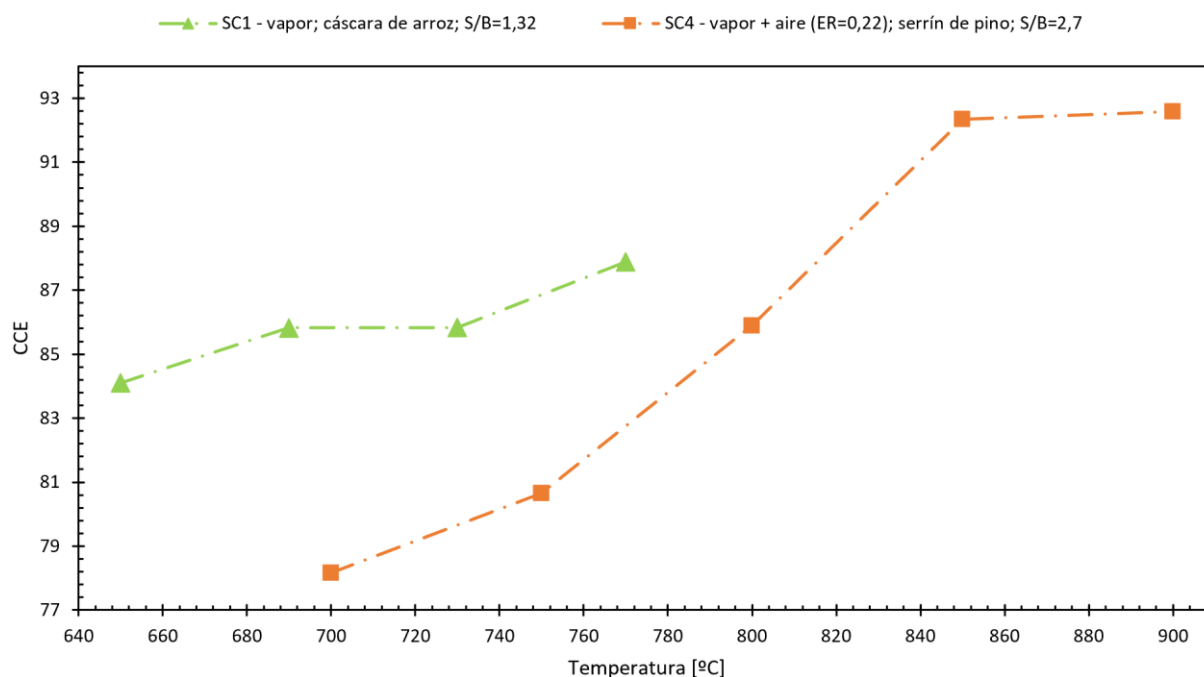


Figura 5-6. Efecto de la temperatura sobre la CCE; donde 1 [54], 4 [58], [59]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B.

En el caso del estudio 4, la eficiencia de conversión del carbono se ve impactada muy positivamente con el incremento de la temperatura, sin embargo, las composiciones de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> están disminuyendo, como se puede ver en la Tabla 5-2. Esto se debe probablemente a que en este caso, la producción de hidrógeno está experimentando un gran crecimiento, pasando de 24 a 76 g H<sub>2</sub>/kg biomasa seca [58], [59], lo que provoca que el contenido del resto de gases se vea diluido. Dado la falta de datos, no es posible estimar de manera exacta la razón por la cual aumenta la CCE en este caso.

Tabla 5-2. Efecto de la temperatura sobre la composición del gas de síntesis seco [58], [59].

Temperatura (°C)	Composición (% vol b.s.)			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
700	21,48	42,89	20,51	9,5
750	28,18	39,32	19,45	8
800	32,1	37,73	18,55	7,5
850	36,33	34,4	18,88	7,4
900	39,4	33,42	19,36	7

Se concluye que, el crecimiento o disminución de este indicador no puede evaluarse por sí solo, pues será necesario comprobar las razones que llevan a esa tendencia. De esta manera, se considera que no es un parámetro imprescindible para la evaluación de la gasificación de la biomasa en lo que a obtención de hidrógeno se refiere.

### 5.1.6 Sobre el poder calorífico inferior

En cuanto al poder calorífico inferior, este decrece con la temperatura [50], [71].

En el gráfico de la Figura 5-7 se puede ver de manera clara la diferencia entre emplear vapor con aire o únicamente vapor. En el caso de que se emplee vapor como único agente gasificante el poder calorífico del gas resultante será mayor, pues como ya se ha comentado anteriormente en el otro caso el nitrógeno contenido en el aire diluye mucho la mezcla, provocando una disminución considerable del PCI. Además, el oxígeno alimentado al reactor favorece que se produzca la combustión de sustancias como el hidrógeno, metano u otros hidrocarburos, que aportan significativamente al poder calorífico del gas.

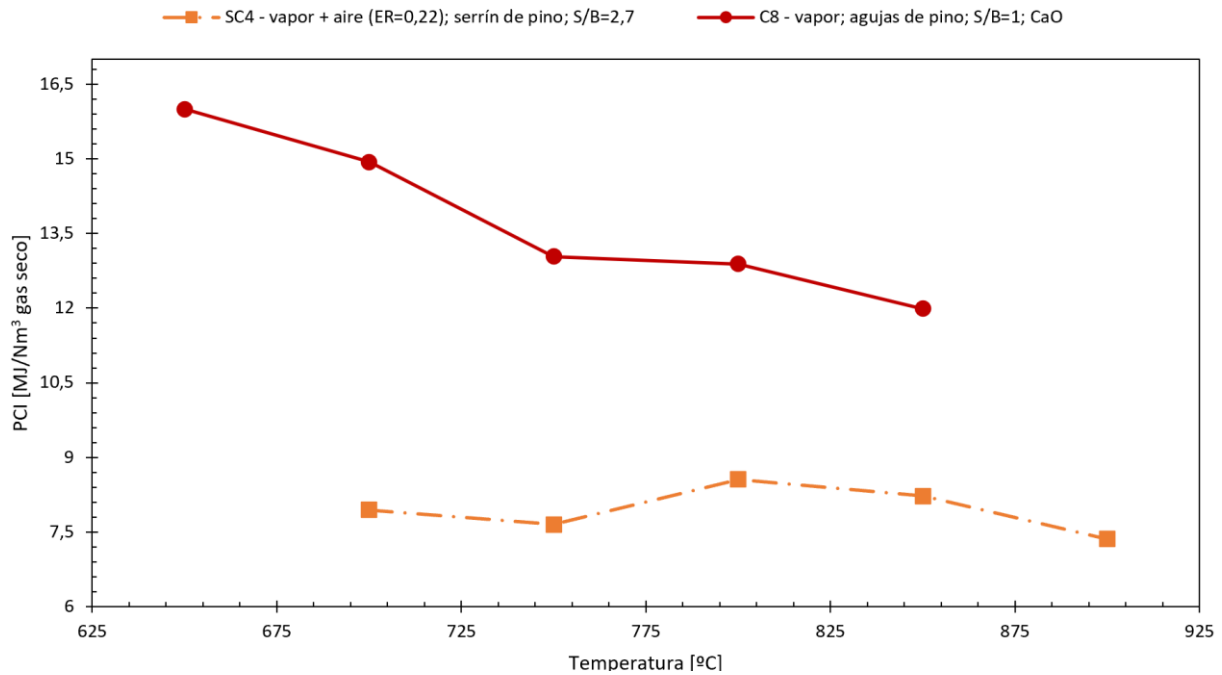


Figura 5-7. Efecto del agente gasificante y la temperatura sobre el poder calorífico inferior; donde 4 [58], [59], 8 [61]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; S/B; catalizador empleado (cuando proceda).

## 5.2. Efecto del ratio vapor-biomasa (S/B)

Al igual que se acaba de hacer con la temperatura, en este apartado se va a estudiar detenidamente el efecto de aumentar el ratio vapor-biomasa. Hay distintas formas de hacerlo: se puede modificar el caudal de biomasa, manteniendo el de vapor constante, o viceversa. También es posible variar ambos caudales, en este caso es importante que siempre cambie la proporción mantenida entre ambos. En caso de que se aumente el caudal de biomasa manteniendo el de vapor constante, disminuirá el ratio vapor-biomasa, mientras que si es el de vapor el que se aumenta, el ratio aumentará. La forma en la que se varía este ratio afectará, sobre todo, a la velocidad del gas en el lecho, aumentando esta cuando sea el caudal de vapor el que se incremente.

Se va a hacer hincapié en el efecto de S/B sobre la composición, la producción de hidrógeno, el contenido en tar y la producción específica de gas seco. Todos los estudios mostrados a continuación han sido realizados bajo condiciones de operación constantes, variándose únicamente el ratio vapor-biomasa. Por otra parte, cuando se hable de la composición del gas, siempre será en base seca y sin nitrógeno.

### 5.2.1 Sobre la producción de H<sub>2</sub> y su composición en el gas producido

Se comienza comentando el resultado de aumentar el ratio vapor-biomasa sobre la producción y composición de H<sub>2</sub> (Figura 5-8).

En la Figura 5-8 se puede ver el efecto positivo de incrementar la relación másica vapor-biomasa. Conforme esta aumenta, tanto la concentración en base seca como la producción del hidrógeno en el gas producido incrementan [43]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que al aumentar la cantidad de vapor alimentada también aumenta la cantidad de calor o la cantidad de O<sub>2</sub> en una gasificación autotérmica, que se debe aportar al proceso para mantener la misma temperatura. Otra de las consecuencias que tiene introducir exceso de vapor al reactor es que habrá una mayor cantidad de agua en el gas de síntesis crudo, lo que conduce a un mayor consumo energético, y por consiguiente económico, en las etapas de separación posteriores [43].

Químicamente el efecto de aumentar el S/B es que la reacción “water gas shift” (R20), las reacciones de reformado del metano con vapor (R19) y la reacción de gasificación con vapor del carbonizado (R16) se ven favorecidas, provocando el aumento de la concentración de hidrógeno [29], [36], [43]. Estas reacciones se ven favorecidas porque al haber una mayor cantidad de agua crece la presión parcial de esta, haciendo que la conversión de las reacciones aumente. Como uno de los productos de todas estas reacciones es H<sub>2</sub>, su presencia en el gas producido se ve incrementada.

En ambas gráficas se puede ver como la producción de hidrógeno es notablemente menor cuando no se emplea catalizador, adquiriendo un valor de entre 19 y 37 g de H<sub>2</sub>/kg biomasa seca.

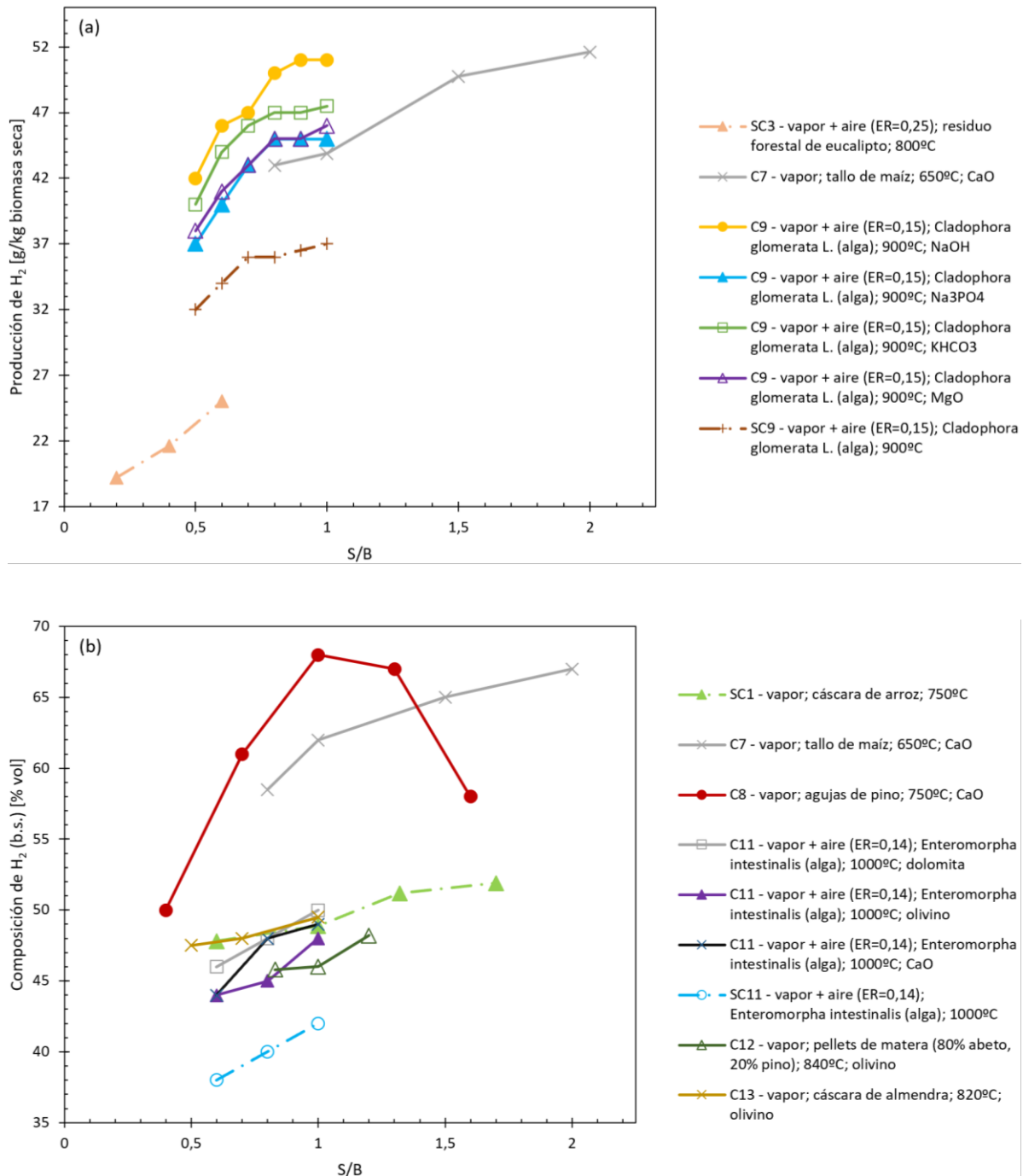


Figura 5-8. Efecto de S/B sobre (a) producción de H<sub>2</sub> (b) composición del H<sub>2</sub>; donde 1 [54], 3 [37], 7 [46], 8 [61], 9 [62], 11 [56], 12 [64], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; Tª operación; catalizador empleado (cuando proceda).

## 5.2.2 Sobre la composición del gas producido

En cuanto al resto de componentes (Figura 5-9), mientras mayor sea la relación másica vapor/biomasa, mayor será la composición de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y menor la de CH<sub>4</sub> y CO [37], [72]. El aumento en el dióxido de carbono es causado por el aumento de la conversión de la reacción WGS (R20), misma razón por la cual la concentración del monóxido de carbono se ve disminuida [43]. La disminución en la proporción de metano se debe al desplazamiento de la reacción de reformado del metano con vapor (R19), al incrementar la presencia de agua en la alimentación [29].

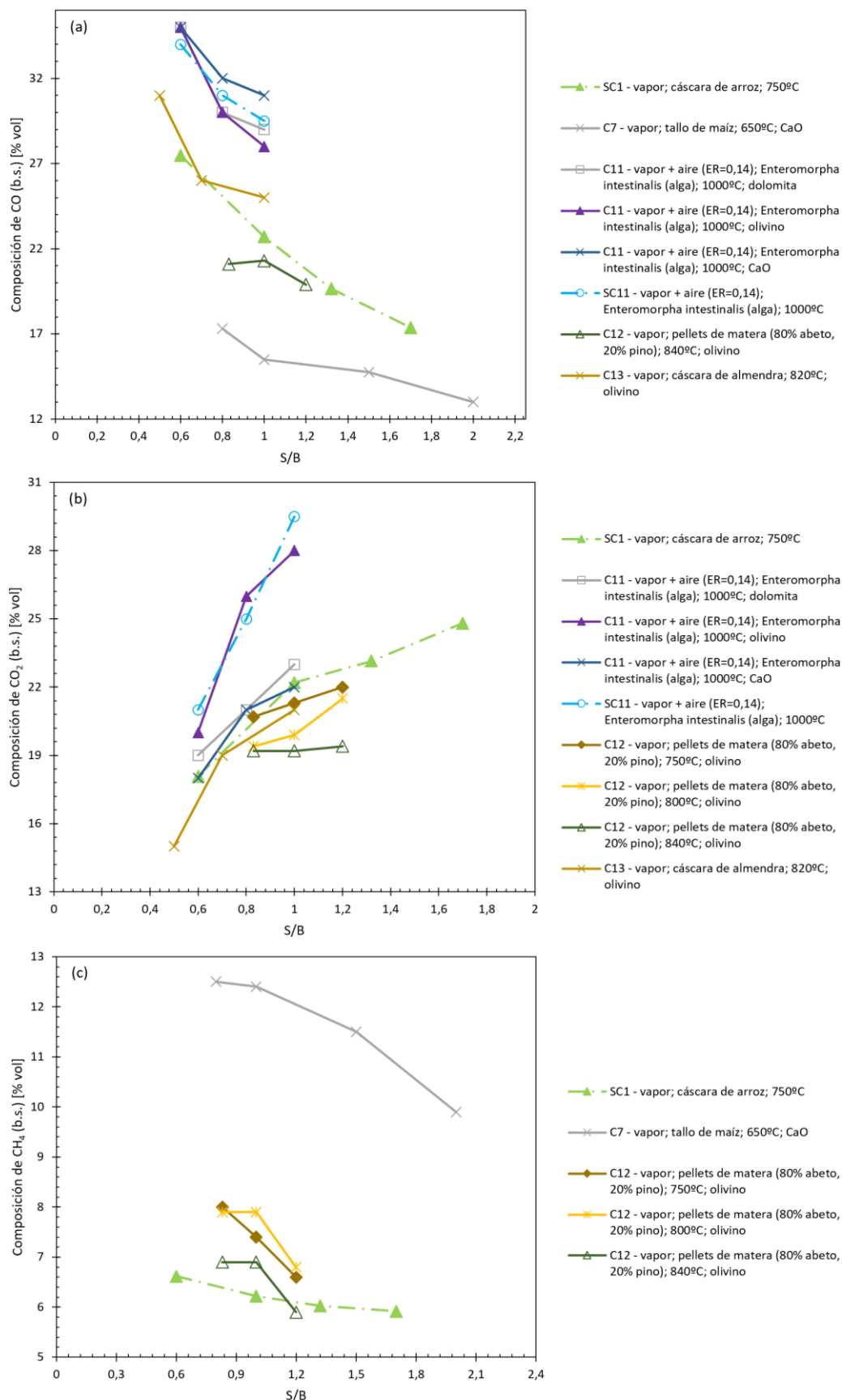


Figura 5-9. Efecto de S/B sobre (a) composición de CO (b) composición de CO<sub>2</sub> (c) composición de CH<sub>4</sub>; donde 1 [54], 7 [46], 11 [56], 12 [64], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; T<sup>a</sup> operación; catalizador empleado (cuando proceda).

### 5.2.3 Sobre el contenido en tar

Además de las ventajas ya comentadas, el aumento de la cantidad de vapor introducida al reactor provoca la disminución del contenido tanto en char como en tar [43]. Esto se debe a que el aumento de la presencia de vapor en el gasificador fomenta las reacciones de reformado con vapor de los alquitranes, además de la gasificación y la devolatilización del carbonizado [29], [72]. Como se puede ver en la Figura 5-10, el efecto que produce el ratio vapor/biomasa sobre el tar no es tan notable como el que se consigue con la temperatura, sin embargo sí que disminuye un poco.

En general, el contenido en alquitrán se mantiene prácticamente constante con un valor inferior a los 7,5 g/Nm<sup>3</sup> gas seco cuando se varía el ratio vapor-biomasa entre 0,5 y 1,2.

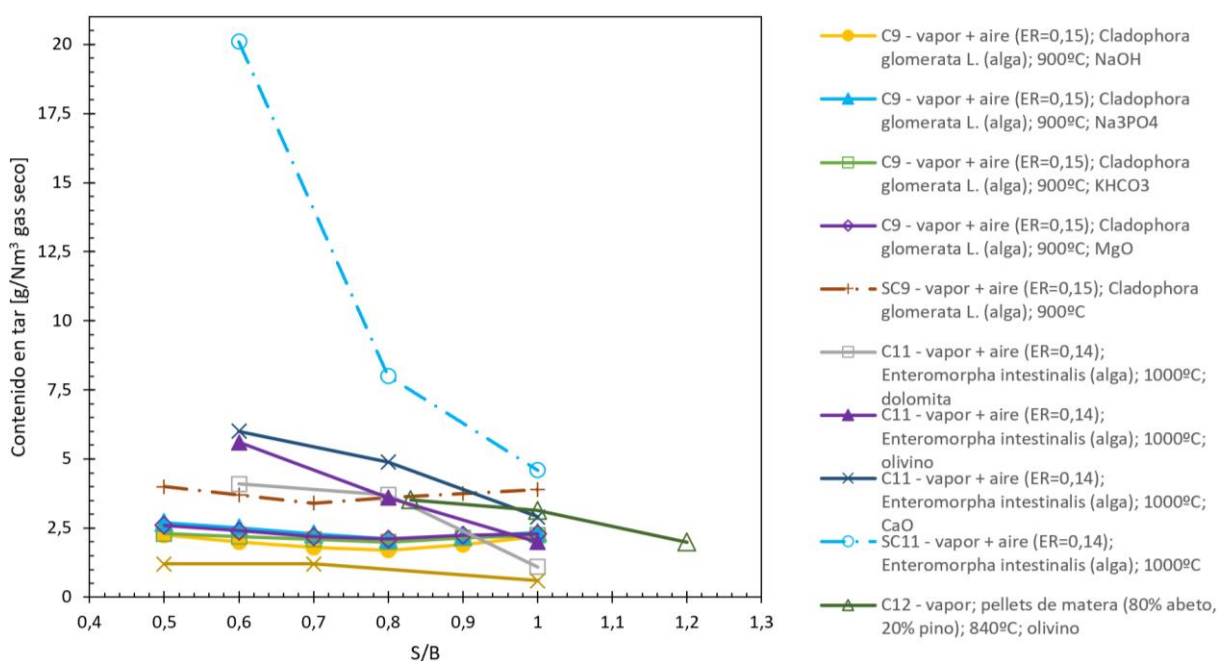


Figura 5-10. Efecto de la S/B sobre el contenido en tar; donde 9 [62], 11 [56], 12 [64], 13 [65]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; Tª operación; catalizador empleado (cuando proceda).

### 5.2.4 Sobre la producción específica de gas seco

En la Figura 5-11 se puede observar el efecto sobre la producción específica de gas seco. Conforme aumenta el ratio vapor/biomasa esta también incrementa, lo que se debe a que el tar y el char se convierten a gas en mayor medida conforme aumenta este ratio, algo que ya se ha comentado previamente. Sin embargo, la mejora tiene un máximo. Como se puede ver en el estudio 4, cuando los valores de S/B son demasiado altos el exceso de vapor ralentizará la reacción debido al decremento de temperatura, provocando que la producción específica de gas seco disminuya. En ese caso, se puede apreciar como la disminución se produce ya a partir del ratio 1,35, aunque esta se acentúa a partir de un valor de S/B de 2. Otra razón que puede llevar a que un valor de S/B demasiado alto no aumente la producción específica de gas seco es que los gases se encuentren demasiado diluidos en el exceso de vapor.

En el caso de los estudios 1 y 3, la proporción de vapor alimentada no se aumenta lo suficiente como para que se detecte el punto de inflexión.

El poder calorífico del gas producto presenta esta misma tendencia [58].

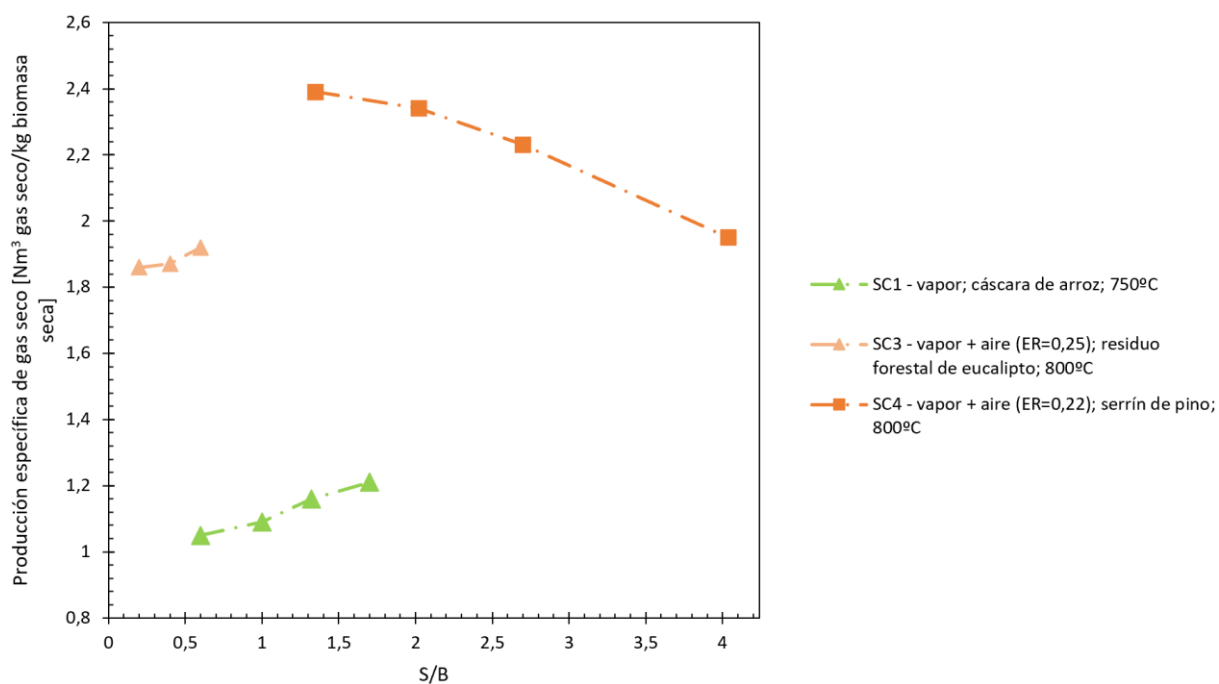


Figura 5-11. Efecto de S/B sobre la producción específica de gas seco; donde 1 [54], 3 [37], 4 [58], [59]. En la leyenda se puede ver lo siguiente: n.º de artículo; agente gasificante; tipo de biomasa; Tª operación.

### 5.3. Efecto del tamaño de partícula

En general, conforme disminuye el tamaño de las partículas de biomasa alimentadas al reactor, la calidad del gas aumenta. Esto se debe a que al ser menores se consiguen velocidades de calentamiento mayores, lo que propicia que se produzcan mayores cantidades de gases ligeros y menos char y condensados [59], [73]. Por otra parte, una reducción de la granulometría provoca el aumento de la velocidad de transferencia de materia, favoreciendo así la gasificación del carbonizado [50]. Sin embargo, el aumento de la granulometría puede ayudar a disminuir las pérdidas por arrastres de biomasa y char.

A lo largo del apartado se va a estudiar el efecto que presenta la granulometría de la biomasa sobre: la composición del gas (en base seca y sin N<sub>2</sub>), la producción específica de gas seco, la producción de hidrógeno y de tar, la conversión del carbono y el poder calorífico inferior.

#### 5.3.1 Sobre la producción de H<sub>2</sub>, la producción específica de gas seco y la composición del gas producido

En la gráfica de la Figura 5-12 se puede ver el efecto que tiene la granulometría sobre la composición en base seca del gas producido y sobre la producción específica de gas seco.

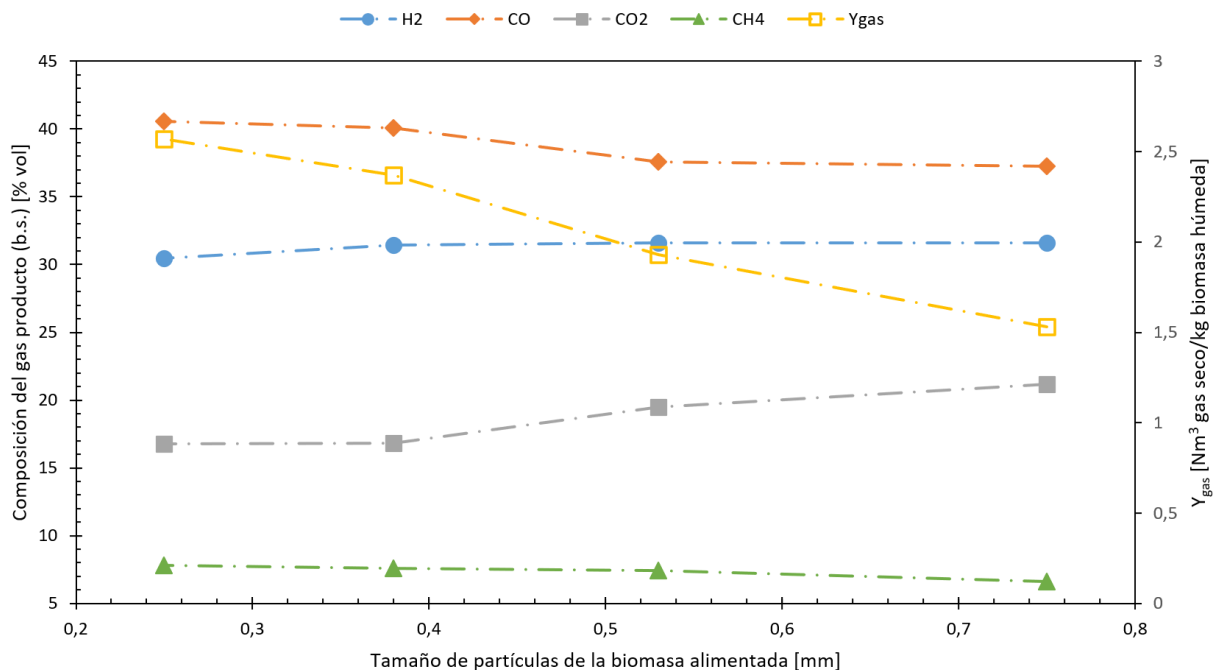


Figura 5-12. Efecto del tamaño de partículas sobre la composición en base seca y la producción específica de gas seco ( $Y_{gas}$ ); 4 [58], [59].

Como se puede ver en la Figura 5-12, cuando disminuye el tamaño de partículas el contenido en CO aumenta mientras que el de CO<sub>2</sub> disminuye. Tanto la composición de H<sub>2</sub> como la de CH<sub>4</sub> se mantienen prácticamente constantes, experimentando una ligera disminución la primera y un pequeño aumento la segunda. Además, para un tamaño de partículas menor se produce una mayor cantidad de gas de síntesis crudo por cada kg de materia prima alimentada al reactor. Es decir, al aumentar la producción de gas, para valores constantes de composición de hidrógeno, la producción de este aumentará, tal como se observa en la Figura 5-13.



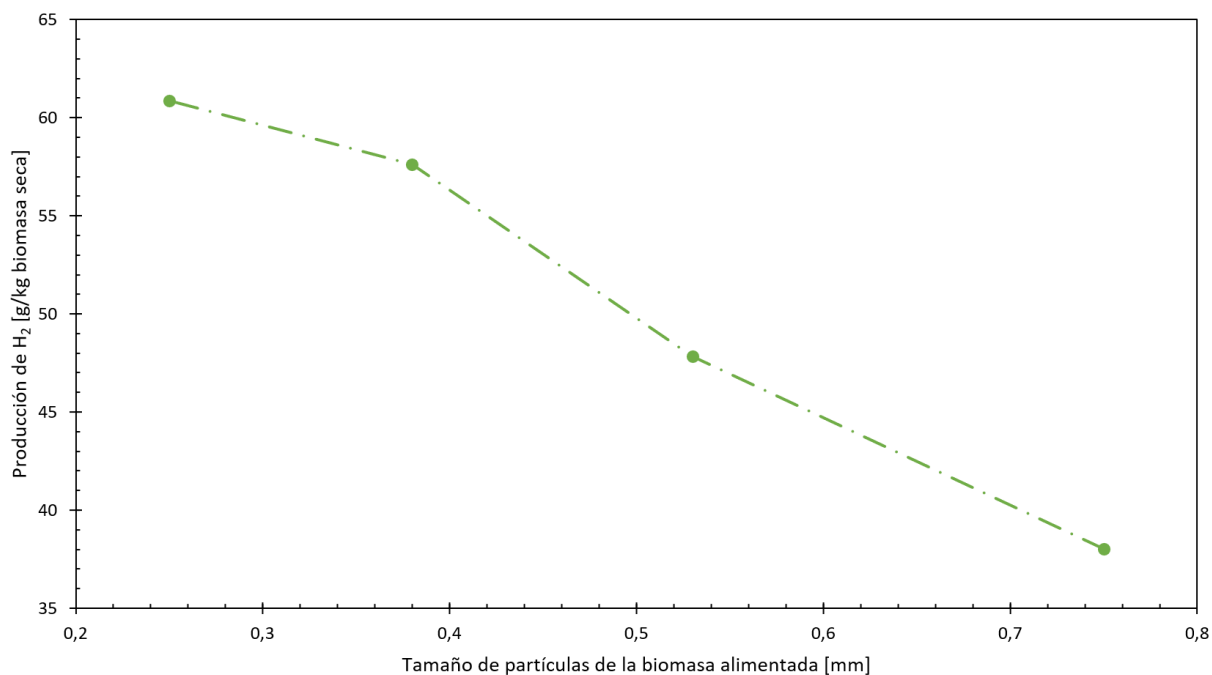


Figura 5-13. Efecto del tamaño de partículas sobre la producción de H<sub>2</sub>; 4 [58], [59].

Por tanto, tanto la producción específica de gas seco como la composición del gas de síntesis crudo se ven afectadas por el tamaño de partículas, experimentando mejoría con la disminución de la granulometría. En el caso de los experimentos conducidos por Pengmei et al., con una disminución del tamaño de partículas de 0,5 mm, se consiguió incrementar la producción específica de gas seco en un 40,5%, a la vez que la producción de hidrógeno aumentó un 37,5% [59].

### 5.3.2 Sobre el contenido en tar

La Figura 5-14 muestra el efecto sobre el contenido en tar, que no experimenta ninguna variación especialmente notable, aunque sí es ligeramente menor para un tamaño de partículas mayor. Esto se debe a que para un tamaño de partículas menor, la devolatilización de la biomasa favorece una mayor formación de alquitranes.

El contenido en tar es de aproximadamente 3,5 g/Nm<sup>3</sup> gas seco cuando no se emplean catalizadores [62].

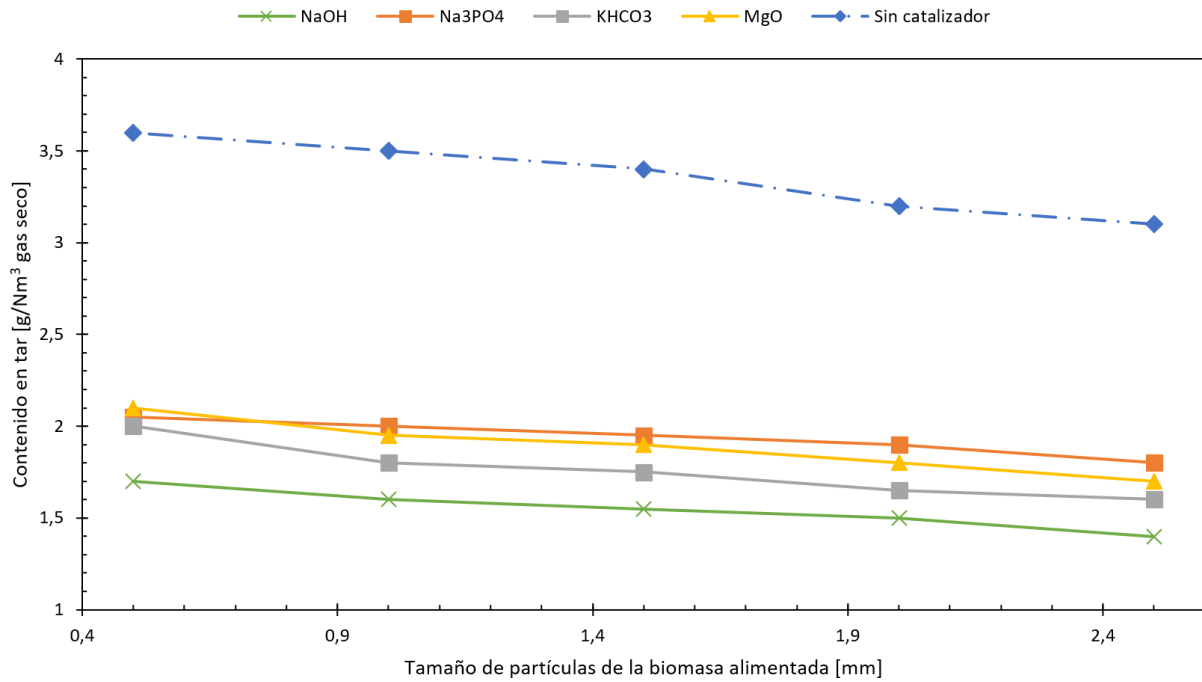


Figura 5-14. Efecto del tamaño de partículas sobre el contenido en tar; 9 [62].

### 5.3.3 Sobre la conversión del carbono y el poder calorífico inferior

Por último, en la Figura 5-15, se puede ver el efecto del tamaño de las partículas sobre el poder calorífico inferior y la eficiencia de conversión del carbono.

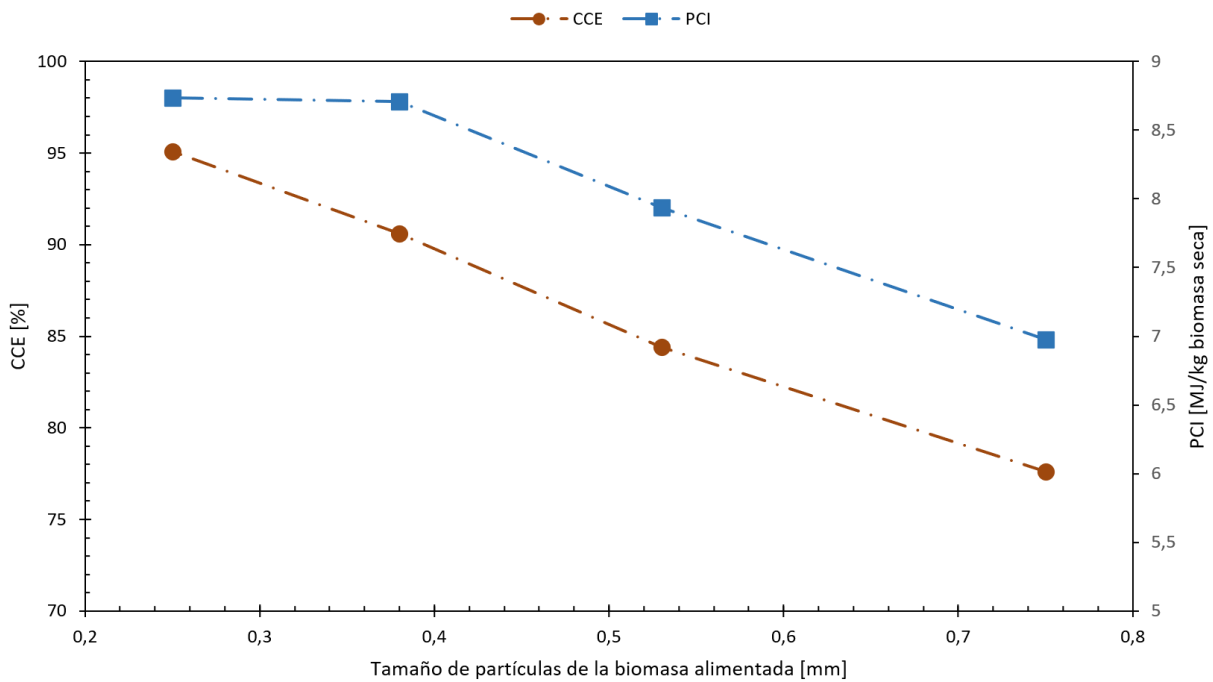


Figura 5-15. Efecto del tamaño de partículas sobre la CCE y el PCI; 4 [58], [59].

Se aprecia que tanto el poder calorífico inferior como la eficiencia de conversión del carbono son mayores para un tamaño de partículas menor. La razón por la cual el poder calorífico incrementa es que aumenta la cantidad de  $H_2$ ,  $CO$  y  $CH_4$  en el gas, a la par que disminuye la de  $CO_2$ . Como se puede ver en la gráfica, el poder calorífico experimenta mejoría cuando se disminuye el tamaño de 0,75 a 0,38 mm, no siendo esto así en caso de decidirse seguir reduciendo el tamaño.

En cuanto a la eficiencia de conversión del carbono, esta aumenta al convertirse una mayor cantidad de la materia prima a gas. Con una disminución del tamaño desde 0,75 hasta 0,25 mm se ha conseguido que la conversión del carbono aumente de manera lineal en un 17,5%.

Esto vuelve a confirmar que una granulometría menor da lugar a un gas de mayor calidad.

## 5.4. Efecto del uso de catalizadores y adsorbentes

Como ya se ha comentado anteriormente, la formación de los tar es una de las principales barreras tecnológicas que existen para la gasificación de biomasa. Con el uso de catalizadores se puede conseguir su reducción, además del aumento del poder calorífico del gas producido. También se consigue reducir la temperatura de operación y aumentar la velocidad de reacción [38], [74], [75]. Además, el uso de catalizadores ayuda a incrementar la conversión del carbonizado a temperaturas de operación inferiores [38].

Por otra parte, al disminuir el contenido en alquitrán y carbonizado aumenta la cantidad de gas producida, otro de los efectos del uso de catalizadores. La gasificación catalítica ayuda a incrementar la conversión de determinadas reacciones, ajustando así la composición del gas producido [38].

Como catalizador se pueden emplear diferentes materiales. Normalmente se usan compuestos formados por los siguientes elementos: sodio, potasio, calcio, magnesio o algunos metales pesados como el níquel o el hierro. También se emplean catalizadores naturales como el olivino, la dolomita o la cal (CaO) [38].

Tanto el potasio como el sodio son metales alcalinos, mientras que el calcio y el magnesio son alcalinotérreos. En ambos grupos de elementos la actividad catalítica incrementa con el peso atómico. Es decir, el potasio es más activo que el sodio mientras que el calcio es más activo que el magnesio. Por otra parte, los alcalinos son metales que presentan mayor actividad que los alcalinotérreos, mientras que ambos grupos tienen una actividad superior a la de los metales pesados. Sin embargo, tanto el níquel como el hierro presentan mayor actividad que el magnesio [74].

### 5.4.1 Potasio [74]

El potasio es un catalizador que presenta un alto grado de actividad, siendo el más elevado de entre los que se estudian en este trabajo. Sin embargo, su uso tiene algunos inconvenientes. Por una parte suelen ser compuestos con bastante volatilidad<sup>13</sup>; por otro lado el potasio tiende a reaccionar con la materia orgánica, dando lugar a aluminosilicatos. Ambas acciones contribuyen a la desactivación del catalizador.

### 5.4.2 Sodio [74]

Aunque el sodio sea un catalizador menos activo que el potasio, es uno de los metales más activos de entre los que se suelen emplear en procesos de gasificación de biomasa.

Este elemento promueve el craqueo de los tar, provoca la rotura de grandes y complejas estructuras de carbono y cataliza la reacción WGS, incrementando la producción de hidrógeno. Sin embargo, su uso presenta las mismas desventajas que en el caso del potasio: pérdida de catalizador por evaporación y formación de aluminosilicatos.

### 5.4.3 Magnesio [74]

Como catalizador, el magnesio presenta bajo nivel de actividad, aunque tiene aspectos positivos como una baja volatilidad o capacidad como sorbente de dióxido de carbono. En general, cuando se emplea magnesio como catalizador se usa en forma de los minerales olivino o dolomita, que se verán con detenimiento más adelante.

---

<sup>13</sup> La volatilidad es una característica indeseada en un catalizador pues conforme aumenta la temperatura el catalizador se irá evaporando, produciéndose pérdidas y su consiguiente desactivación.

#### 5.4.4 Calcio

Aunque los compuestos con calcio no son tan activos como los metales alcalinos, el creciente interés por la captura de  $\text{CO}_2$  sitúa un gran foco sobre ellos. De todos, el que más a menudo se emplea para gasificación catalítica de biomasa es la cal ( $\text{CaO}$ ), aunque se ha comprobado que las actividades catalíticas del  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  son similares [74].

El óxido de calcio adsorbe el  $\text{CO}_2$  según la reacción de carbonatación (R24), dando lugar a carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) [61]. Como resultado, disminuye la presión parcial del dióxido de carbono, lo que favorece la reacción WGS y provoca un aumento en la concentración en  $\text{H}_2$ , produciéndose así un gas rico en este compuesto [43].



Para regenerar el sorbente es necesario que tenga lugar la reacción de calcinación (R25) [61]. Esta reacción se produce a alta temperatura (850-950°C) en un reactor secundario [66]. Antes de llevar a cabo la recuperación es necesario disponer de un método adecuado para almacenar el  $\text{CO}_2$  capturado de manera definitiva [74].



En la Figura 5-16 se puede ver de manera esquemática el ciclo que experimenta la cal cuando se la usa como sorbente del dióxido de carbono (carbonatación) en procesos de gasificación de biomasa con vapor para la obtención de un gas de síntesis rico en hidrógeno (“sorption enhanced gasification”).

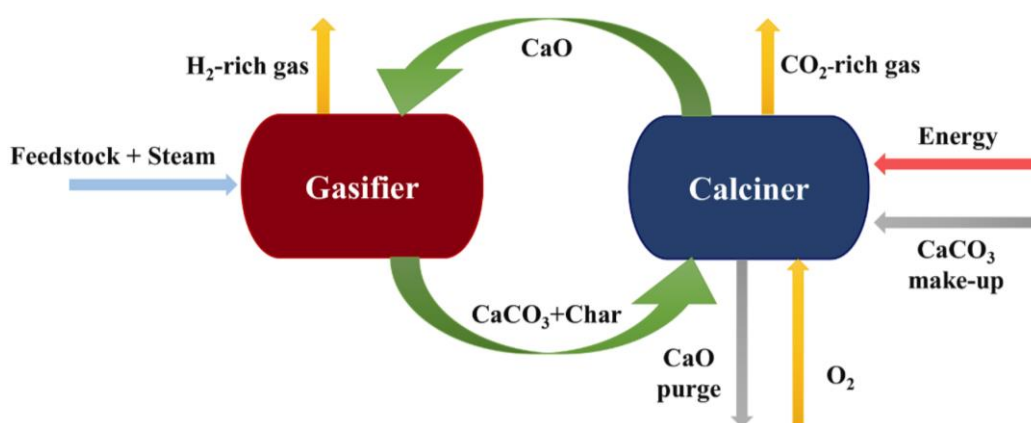


Figura 5-16. Proceso de carbonatación [66].

Además del dióxido de carbono, los catalizadores de calcio también son capaces de adsorber azufre, lo que limita las emisiones de ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), que es tóxico. Sin embargo, el equilibrio de esta reacción está muy desfavorecido en una gasificación con vapor, limitando la cantidad de sulfhídrico que es posible adsorber. Otra de las ventajas que presentan estos compuestos es que no son volátiles como pasaba con el potasio o el sodio. Esto hace que, incluso a altas temperaturas, sigan presentando cierta actividad catalítica, permitiendo trabajar con ellos a mayor temperatura que con otros catalizadores [74]. Para adsorción de  $\text{CO}_2$  en procesos de gasificación de biomasa en presencia de agua se recomienda trabajar entre los 600 y 700°C [66].

Desde el punto de vista catalítico, el  $\text{CaO}$  reduce la cantidad de tar en el gas producto [43] y potencia las reacciones “water gas shift” y el reformado de metano con vapor [74]. De esta manera se obtiene un gas enriquecido en hidrógeno.

La mayor desventaja que presentan los procesos de “sorption enhanced gasification” es la pérdida de la capacidad de la cal para adsorber de  $\text{CO}_2$  conforme aumentan los ciclos de calcinación/carbonatación.

En la Figura 5-17 (a) se puede ver una comparación entre la gasificación sin la presencia de cal (ratio molar

CaO/C igual a 0) y el efecto que se produce conforme aumenta el ratio CaO/C. El contenido en volumen de hidrógeno crece de manera drástica, pasando de un 33% a un 55% con la introducción del catalizador/sorbente. Este contenido continúa aumentando, aunque cada vez de manera más suave, conforme aumenta el ratio CaO/C. Este efecto se debe a la reacción de carbonatación (R24), que reduce el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas, además de incrementar la conversión del monóxido de carbono en hidrógeno según la reacción WGS. El impacto queda claramente registrado, llegándose incluso a duplicar el contenido en hidrógeno.

En cuanto al contenido en monóxido de carbono y CO<sub>2</sub>, ambos disminuyen de manera drástica en el caso de la Figura 5-17 (a), pasando el primero de un 37 a un 14% mientras que el segundo va desde un 15,5 al 8%. Como ya se ha comentado, en el caso del CO esto se debe al aumento de la conversión según la reacción WGS, mientras que el dióxido de carbono se ve eliminado por el efecto de la cal como adsorbente. Por otra parte, se puede ver como el contenido en metano apenas experimenta cambios ante la introducción de la cal como catalizador (aprox. 13%).

Todas estas tendencias comentadas también se pueden ver en la Figura 5-17 (b), aunque de manera un poco más suave pues en este caso no hay registrado ningún punto de operación en el que no se emplee catalizador. Además, la temperatura de operación en este caso es 100°C mayor, lo que hace que, incluso con una pequeña cantidad de adsorbente, el contenido en CO<sub>2</sub> sea mucho más bajo que en el primer caso.

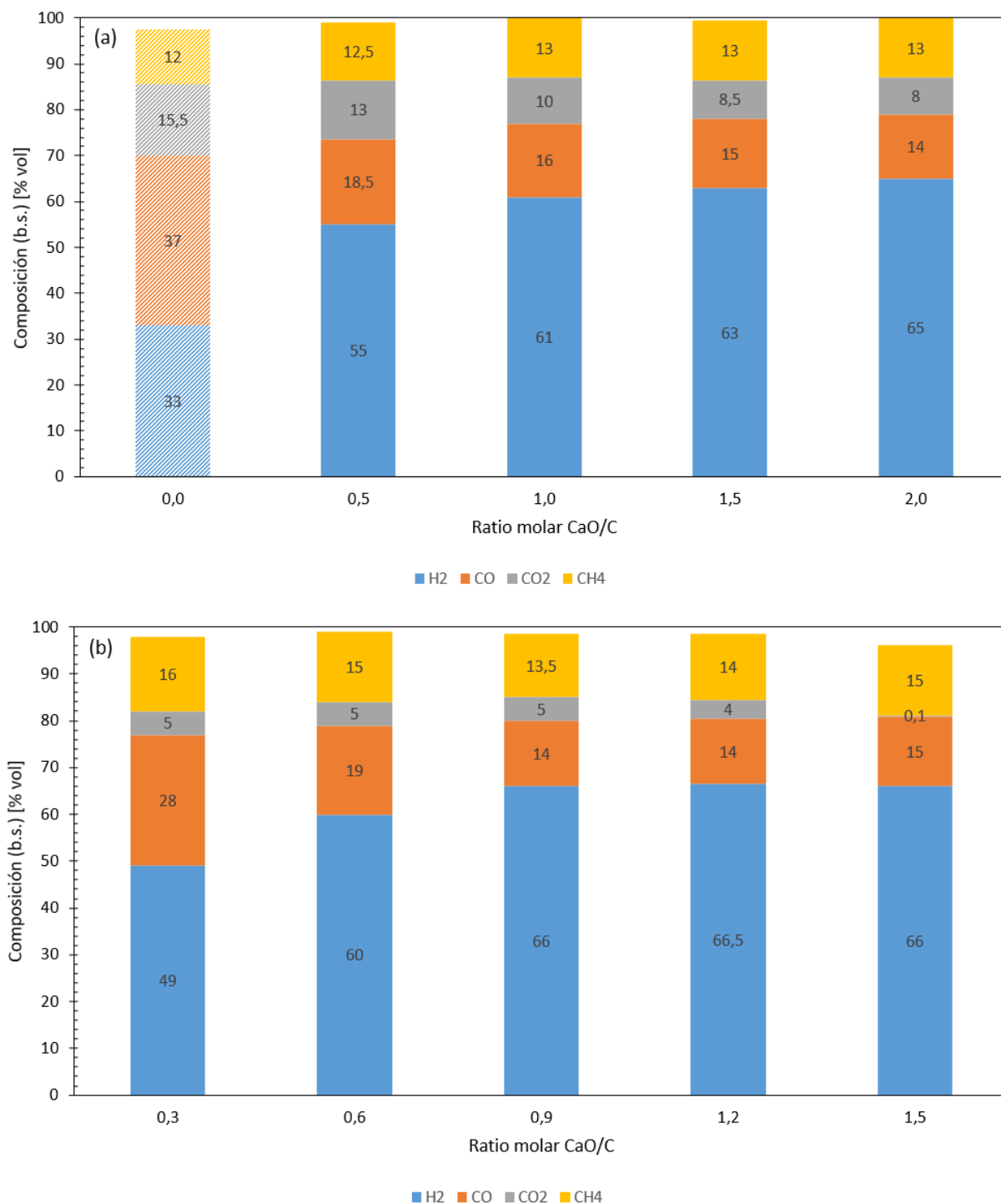


Figura 5-17. Efecto del ratio molar catalizador (CaO) – carbono sobre la composición del gas producto, usándose vapor como agente gasificante con un S/B=1; donde en (a) 7 [46], se trabaja a 650°C y en (b) 8 [61], a 750°C.

El aumento en la composición de hidrógeno comentado previamente trae consigo un importante aumento en la producción de hidrógeno, que aumenta desde los 23,5 a los 46,5 g gas/kg biomasa seca, es decir, casi un 50% (Figura 5-18).

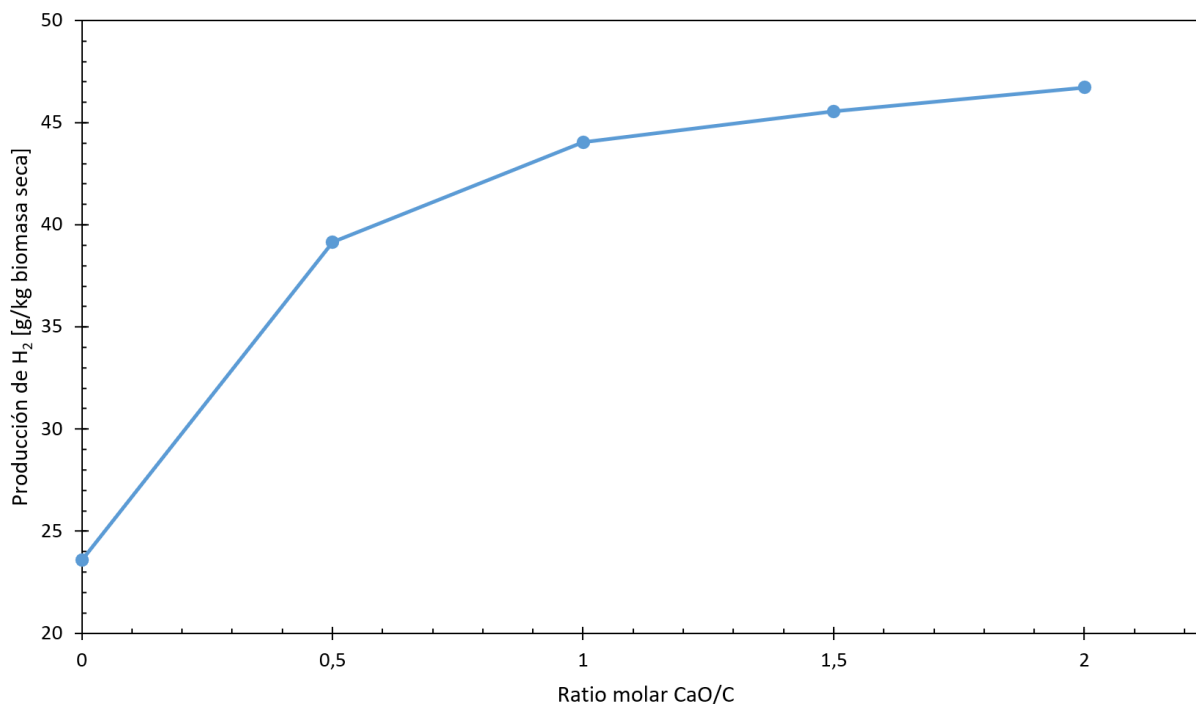


Figura 5-18. Efecto del ratio molar catalizador (CaO) – carbono sobre la producción de H<sub>2</sub>; 7 [46].

#### 5.4.5 Níquel

El níquel es un metal pesado de bajo coste que se obtiene como subproducto de otros procesos, como la hidrodesulfuración. Tal y como sucedía en el caso del calcio, es capaz de capturar el azufre mediante la formación de Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> [74].

Su empleo reduce la formación de tar y cataliza la reacción WGS, provocando que aumente la producción de hidrógeno. Pero suelen presentar una desactivación rápida, debida a la incrustación del carbono y la sinterización. Para reducir este problema se emplean catalizadores de níquel modificados, a los que se les añade promotores y soportes que aumentan la actividad catalítica [38].

Peng et al. elaboraron un estudio para comprobar la actividad catalítica del Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [63]. En la Figura 5-19 se pueden ver los resultados obtenidos acerca del contenido en tar presente en el gas producido. La adición del catalizador de níquel al proceso de gasificación consigue un importante decremento del contenido en tar, que es más notable para temperaturas de operación bajas, pues con el uso de catalizador la temperatura apenas afecta al contenido en tar como sí sucedía en el caso de no emplearlo. Además, el catalizador Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulta ser ligeramente más efectivo que el Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En este caso, para una temperatura de trabajo de 750°C, se han conseguido reducciones del 62,5% y del 65% para los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente, mientras que operando a 900°C los decrementos son del 45,5 y del 50%. De este análisis se concluye que, desde el punto de vista del contenido en tar, será más interesante trabajar a menor temperatura (aprox. 750°C) cuando se emplean catalizadores de níquel, dado que los costes de operación serán inferiores y la presencia de tar muy similar.



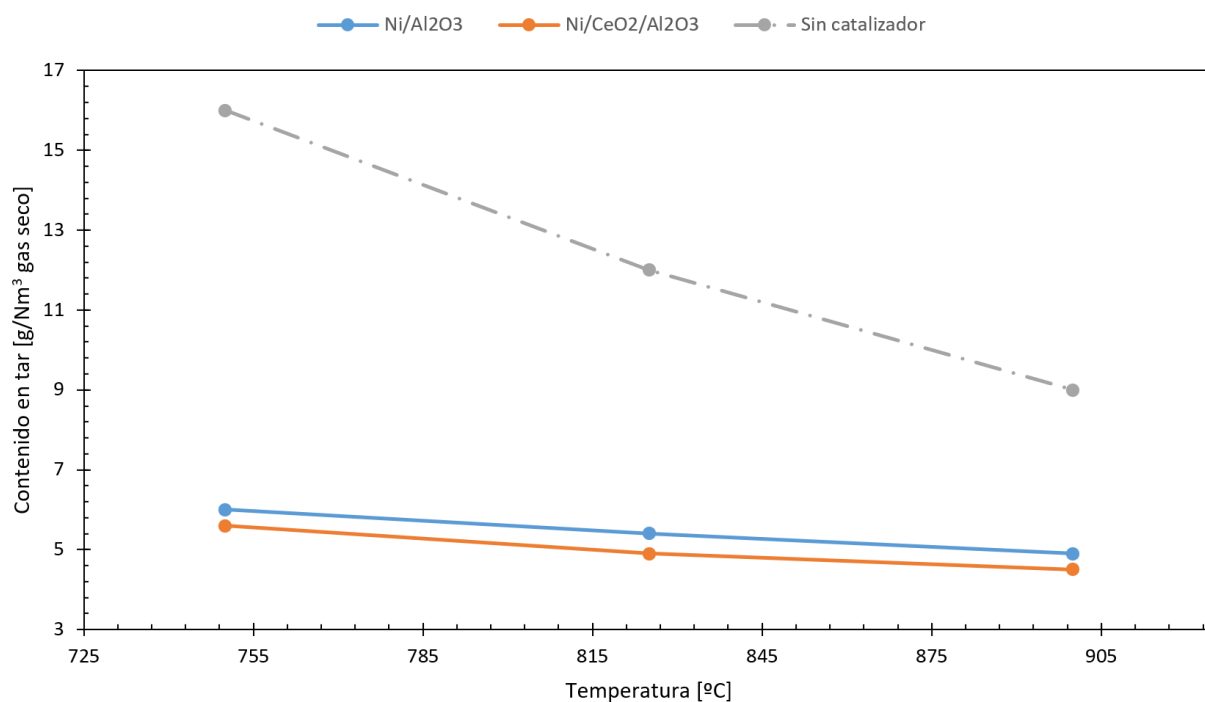


Figura 5-19. Efecto del uso de catalizadores de níquel ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sobre el contenido en tar; 10 [63].

En la Figura 5-20 se puede observar como, de nuevo, el catalizador  $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  es más efectivo que el  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El efecto conforme aumenta el porcentaje másico de catalizador en la alimentación es de aumento del hidrógeno, monóxido de carbono y metano, aunque estos dos últimos aumentan sólo ligeramente. El contenido en  $\text{CO}_2$ , al contrario que el resto, disminuye.

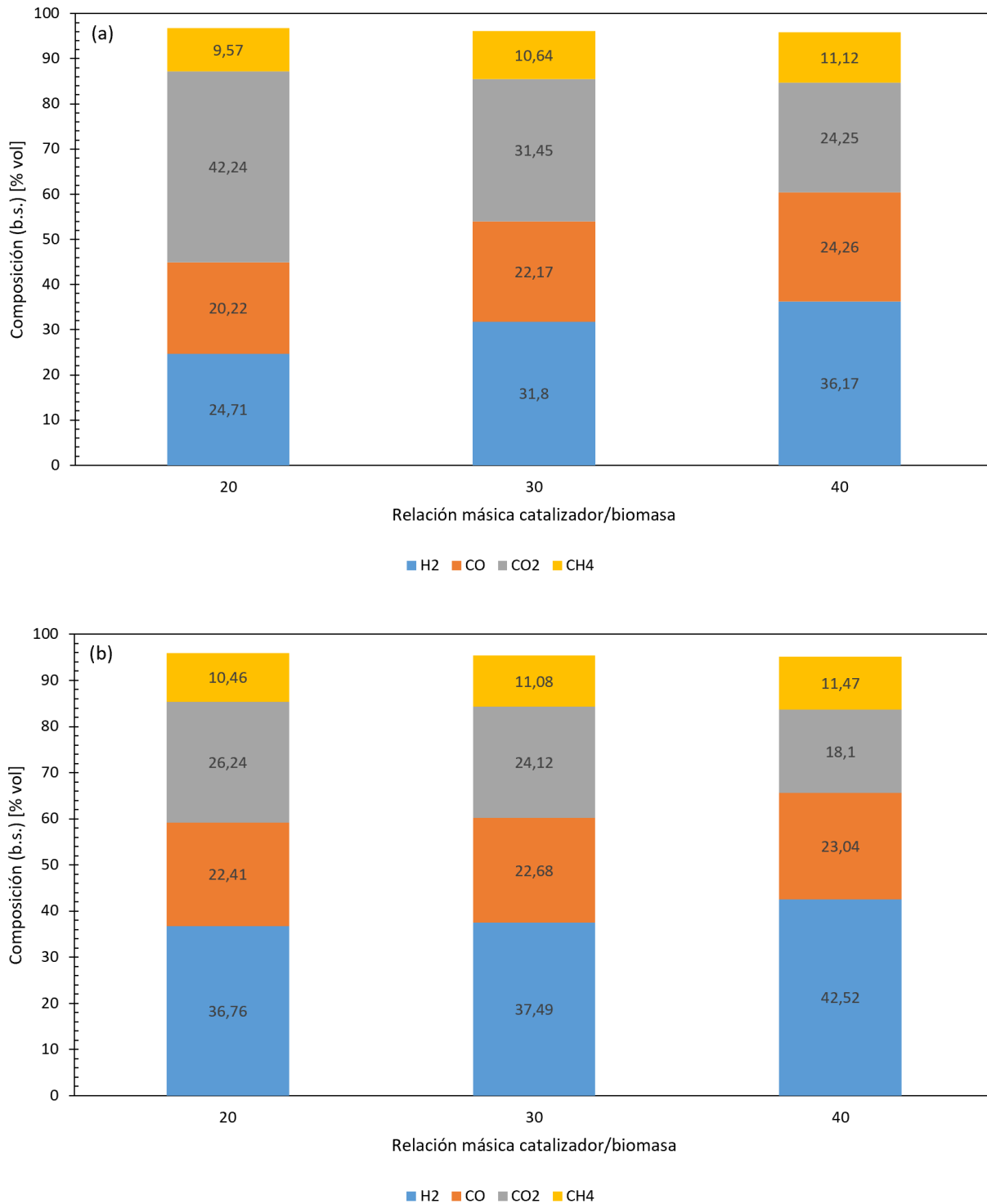


Figura 5-20. Efecto del uso de catalizadores de níquel: (a) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sobre la composición en H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> del gas producido; 10 [63].

Respecto a la formación de tar, gas y char (Figura 5-21) se observa como el aumento del contenido de catalizador conlleva una mayor producción de gas a costa de reducirse los contenidos en char y en tar. Como ya sucedía en los dos casos anteriores, se aprecia un mayor efecto con el uso del catalizador Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que con el Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como se puede ver en la figura, con el uso de Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una relación másica catalizador/biomasa del 40%, se consigue llegar hasta una composición de gas en el producto de casi el 100%, exactamente de 96,84%.

Empleando Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se llega a aumentar el contenido en gas hasta un máximo de un 90,33%. Por otra parte, el contenido en alquitrán y carbonizado en ambos casos estará comprendido entre los 3-7,5% y 0,5-10%, respectivamente.

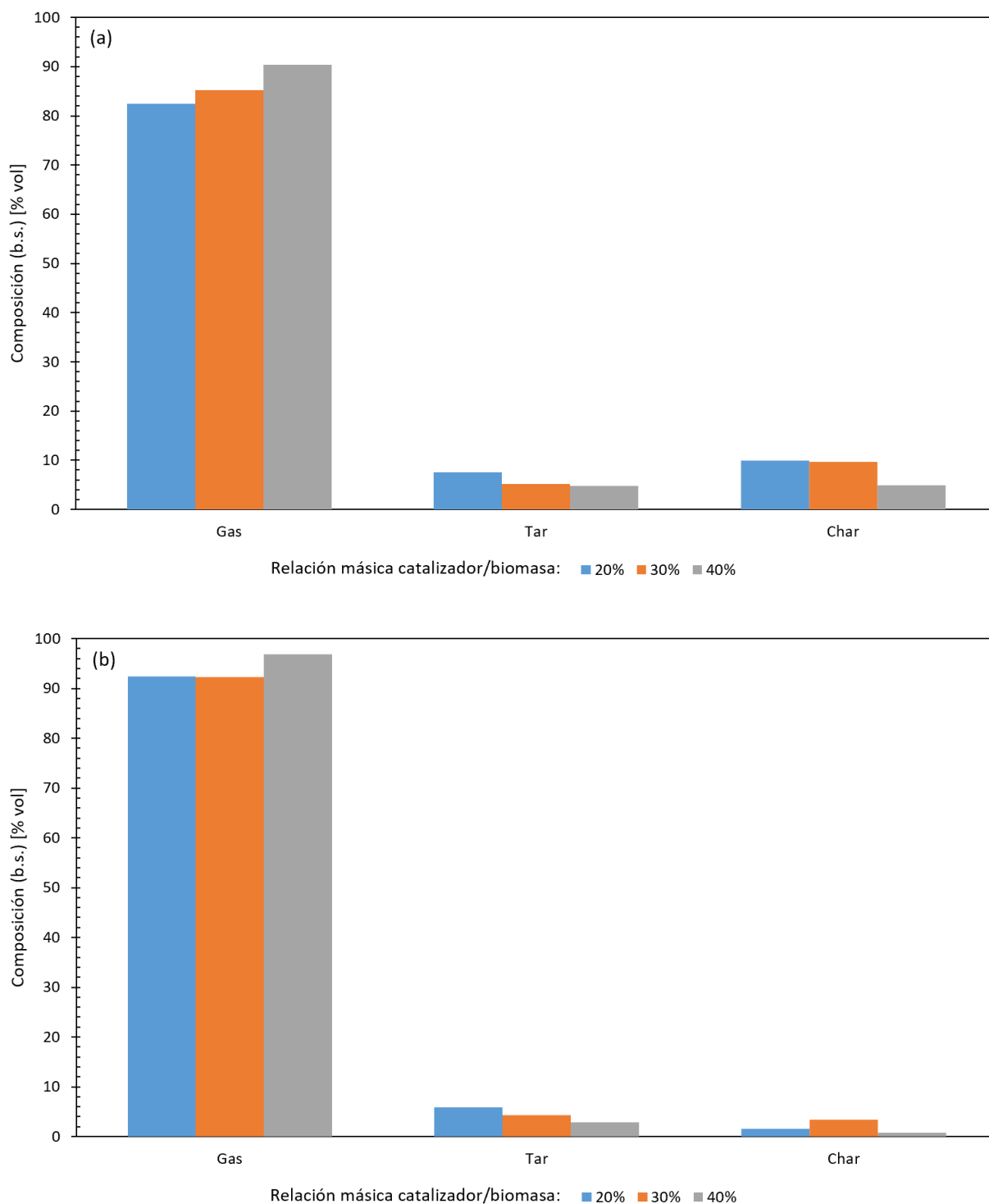


Figura 5-21. Efecto del uso de catalizadores de níquel: (a) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sobre la proporción de gas, tar y char del gas producido; 10 [63].

### 5.4.6 Olivino

El olivino es un mineral natural cuya fórmula química es  $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$  [38]. En la Tabla 5–3 se puede ver la composición química del olivino que ha sido empleado en los estudios comentados a lo largo del trabajo. De entre todos sus componentes, las características catalíticas de este mineral son otorgadas por el  $\text{MgO}$  y el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabla 5–3. Composición química del olivino [38], [56], [64], [65].

Componente	% peso
MgO	48-50
CaO	0,05-0,15
SiO <sub>2</sub>	39-42,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8-10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4-0,5
NiO	0,3-1
MnO	0,05-0,15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2-0,3

Tiene un papel catalizador en las reacciones de descomposición del tar y en la reacción WGS, provocando un enriquecimiento en  $\text{H}_2$  en el gas producido. Además, posee mayor resistencia mecánica que la dolomita [38].

Para incrementar la actividad catalítica del olivino este se puede calcinar, consiguiéndose un decremento mayor del contenido en tar y una mayor producción de hidrógeno. Otra forma de conseguir aumentar la actividad del catalizador es combinar el olivino con otros materiales, como el hierro (Fe-olivino) [38].

### 5.4.7 Dolomita

La dolomita es un mineral natural barato compuesto por magnesio y carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), que se emplea como catalizador en procesos de gasificación con biomasa [38]. Su fórmula química es  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  y su composición en peso se puede ver en la Tabla 5–4.

Tabla 5–4. Composición química de la dolomita [38], [56].

Componente	% peso
MgO	20-32
CaO	26-37,5
SiO <sub>2</sub>	0,25-2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05-0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05-0,6

En este caso las características catalíticas son otorgadas por el  $\text{MgO}$  y la cal ( $\text{CaO}$ ). Gao et al. descubrieron que la actividad catalítica de la dolomita mejora con el aumento de la proporción Ca:Mg, lo que indica que el calcio es la principal especie catalítica en este mineral [76].

La dolomita contribuye a la eliminación catalítica del alquitrán. Sin embargo, las partículas tienden a partirse en el gasificador de manera que dan lugar a una elevada cantidad de finos [38]. Una forma de aumentar la actividad catalítica de la dolomita es calcinándola, pero esto agrava aún más la condición del material por la cual presenta una mayor facilidad para erosionarse [38].

A continuación se van a presentar una serie de gráficos en los cuales se compara la dolomita, el olivino y la cal desde diferentes puntos de vista. Respecto a la composición volumétrica del gas (Figura 5-22) se puede ver que, bajo las mismas condiciones de operación, es la dolomita quien consigue una mayor composición de hidrógeno. Además, todos ellos provocan que el monóxido de carbono aumente y que el metano disminuya. En líneas generales, no hay una gran diferencia entre los resultados proporcionados por estos tres catalizadores, siguiendo todos una tendencia parecida.

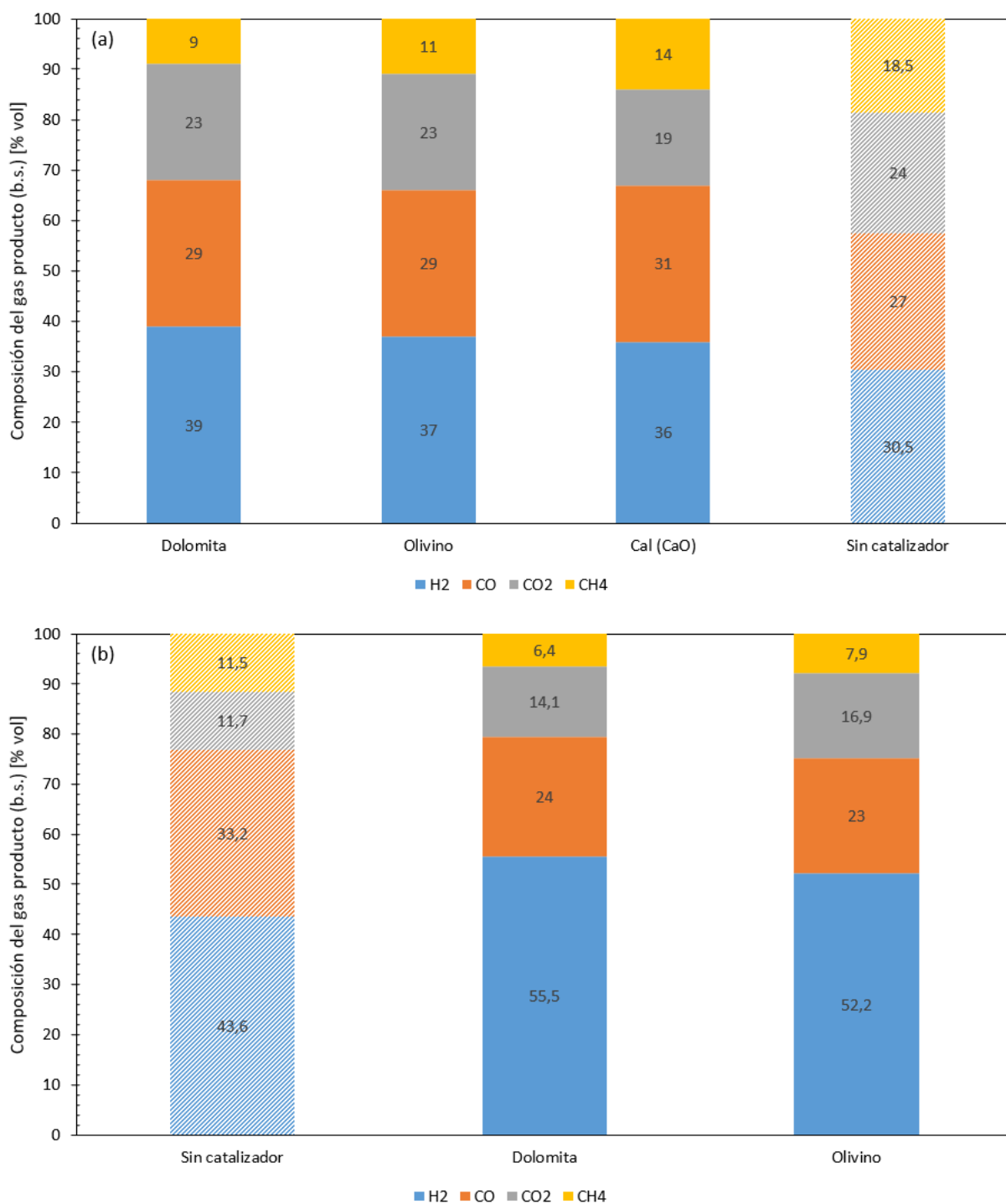


Figura 5-22. Efecto del uso de los catalizadores dolomita, olivino y cal sobre la composición del gas producido; donde en (a) 11 [56], se trabaja con vapor y aire bajo las condiciones: 800°C, S/B=0,5, ER=0,14 (b) 13 [65], se usa vapor como agente gasificante a 770°C y S/B=1.

En cuanto a las proporciones de gas, char y tar que se forman (Figura 5-23), el uso de estos catalizadores consigue que la primera aumente a costa de disminuir las dos últimas. En el caso de la dolomita se consigue un aumento del 10% en el contenido del gas, siendo esta la de mayor actividad. Para el olivino el incremento es del 8% y para la cal del 5%.

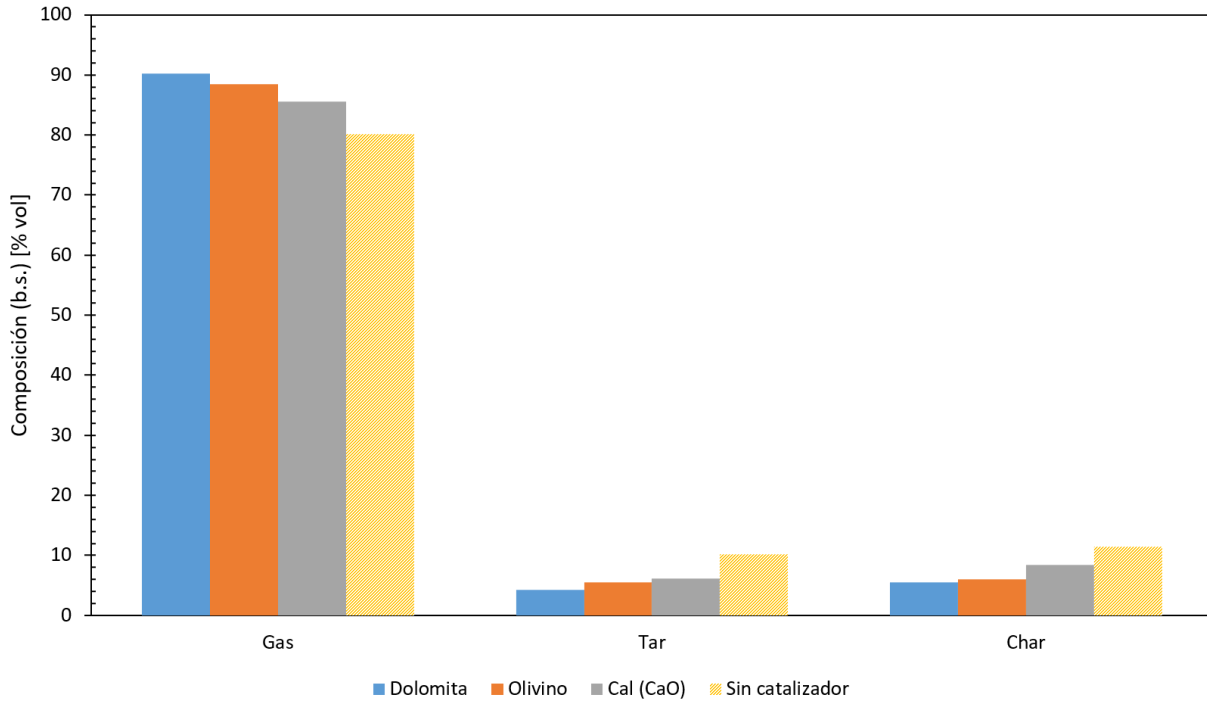


Figura 5-23. Comparación de la composición del gas, tar y char para los catalizadores dolomita, olivino y cal; 11 [56].

En la Figura 5-24 se puede ver como el contenido en tar disminuye de forma muy notable por el uso de los catalizadores. La reducción es algo mayor cuando se emplea dolomita que en presencia de olivino,  $42,4 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$  en caso del primero y  $40,6 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$  para el segundo.

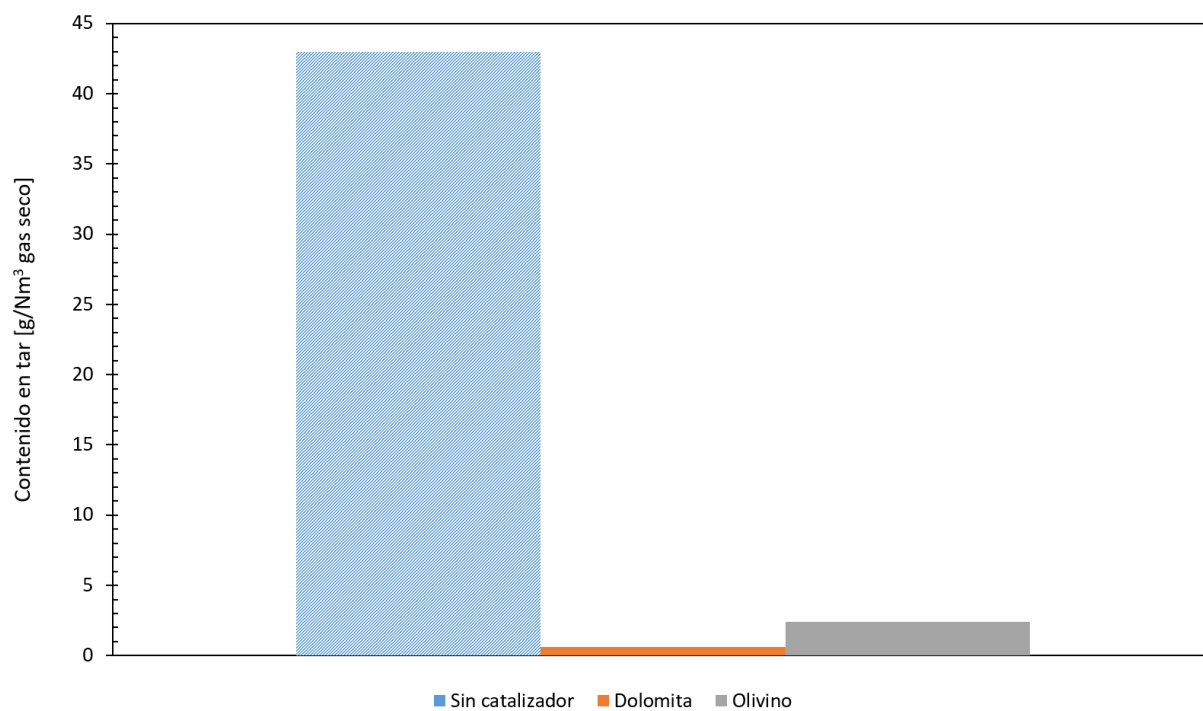


Figura 5-24. Efecto del uso de los catalizadores dolomita, olivino y cal sobre el contenido en tar; 13 [65].





## 6 CONCLUSIONES

---

En lo referente a la operación de gasificación de biomasa con vapor no es posible definir una condiciones de operación óptimas dado que estas dependerán, entre otras cosas, del uso final del producto obtenido. También influyen otros factores como la instalación, la materia prima, etc. Desde el punto de vista técnico, algunos de los principales parámetros a optimizar son la producción específica de gas, el poder calorífico, la eficiencia de conversión del carbono, la producción de  $H_2$ , la composición del gas producido o su contenido en tar y carbonizado.

En conclusión, la optimización de las condiciones del proceso se debe llevar a cabo de manera específica para cada planta de producción, desde el punto de vista técnico, económico, ambiental y social, y según las necesidades de cada proceso concreto. Sin embargo, sí que se puede determinar la tendencia que un cambio en las condiciones de operación produce. En base a esto se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- El aumento de la temperatura mejora las propiedades del gas producido, disminuyendo el contenido en tar y aumentando la producción específica de gas, la eficiencia de conversión del carbono y la producción de hidrógeno. Además, incrementa la composición en hidrógeno en el gas de síntesis crudo y disminuye la de dióxido de carbono y metano. Sin embargo, no se debe superar un cierto nivel de temperatura, que está limitada por factores operacionales como la sinterización del lecho, además de factores económicos.

En gasificación de biomasa con vapor para la obtención de hidrógeno se opera aproximadamente entre los 750 y los 900°C.

- Con el incremento del ratio vapor-biomasa también se consigue mejoría en el resultado de la gasificación. Aumentar la proporción de vapor resulta en un aumento de la producción de  $H_2$ , además de la producción específica del gas seco y del poder calorífico. El contenido en tar también disminuye cuando sube S/B, sin embargo, la respuesta es mucho más suave que cuando se eleva la temperatura. Respecto a la composición del gas de síntesis crudo, los contenidos en hidrógeno y  $CO_2$  aumentan mientras que el  $CO$  y  $CH_4$  disminuyen.

Sin embargo, el exceso de vapor tiene un efecto negativo sobre la operación. En caso de que la gasificación se lleve a cabo de forma autotérmica, introducir demasiado vapor implica que la temperatura de operación disminuiría, aumentando el contenido en tar y disminuyendo el de hidrógeno. Cuando la gasificación no sea autotérmica, algo más común, introducir exceso de vapor implica un aumento en la cantidad de calor a aportar, afectando esto a los costes de operación. Se estima, por tanto, que el ratio óptimo se encuentra entre 0,5 y 1.

- La granulometría de la biomasa alimentada también produce cierto efecto sobre el gas. Con la reducción del tamaño de partícula se consigue aumentar la producción específica de gas seco, el poder calorífico y la conversión del carbono, además del contenido en hidrógeno. Por otra parte, la composición del monóxido de carbono aumenta mientras que la del  $CO_2$  disminuye. Sin embargo, una disminución en el tamaño de partículas también conlleva un aumento en el contenido en tar, además de mayores pérdidas por arrastres. Además, las operaciones que permiten la reducción de la granulometría son caras.

En los estudios analizados se ha trabajado con un diámetro de partículas comprendido entre 0,15 y 8 mm.

- La introducción de catalizadores o adsorbentes en los procesos de gasificación ayuda a mejorar las propiedades del producto. Los catalizadores de potasio son los más activos, seguidos de los de sodio, calcio, níquel y magnesio.

En general, el uso de catalizadores consigue un decremento en el contenido en tar, lo que a su vez

provoca que se obtenga una mayor cantidad de producto gaseoso. Estos materiales actúan catalizando la reacción WGS, de manera que la cantidad de hidrógeno producida aumenta. También catalizan las reacciones de conversión del alquitrán e incluso las del carbonizado. En algunos casos se puede mejorar la actividad del catalizador calcinándolo o modificándolo con otros compuestos.

En el caso de materiales adsorbentes de CO<sub>2</sub>, como la cal, la disminución de la presión parcial del dióxido de carbono provoca el desplazamiento de la reacción hacia los productos, fomentándose la producción de hidrógeno.

- El vapor es el agente gasificante que presenta mayor eficiencia en la generación de gas de síntesis rico en hidrógeno [36]. Sin embargo, el uso de vapor siempre conlleva el aumento de la concentración de CO<sub>2</sub>. Para evitarlo es interesante el uso de adsorbentes.
- La optimización del proceso de gasificación es una etapa muy importante pues las mejoras en esta etapa consiguen que la separación aguas arriba sea más sencilla y menos **costosa**.

Finalmente, se busca representar de manera esquemática y clara las tendencias cualitativas que tiene el efecto de la variación de los parámetros estudiados, lo que se puede ver en la Tabla 6–1. Además, en la Tabla 6–2 se expone un resumen de las condiciones de operación típicas y la composición del gas producido en la operación de gasificación de biomasa con vapor.

Tabla 6–1. Resumen esquemático de las tendencias generales obtenidas a partir del estudio paramétrico.

El aumento de ...	Tiene como efecto sobre la composición en base seca y sin N <sub>2</sub> de ...			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Temperatura	↑	↑	↓	↓
Ratio vapor/biomasa (S/B)	↑	↓	↑	↓
Tamaño de partículas	↓	↓	↑	≈
Uso de catalizador/adsorbente				
Calcio	↑	↓	↓	≈
Níquel	↑	↑	↓	≈
Olivino	↑	↓	↑	↓
Dolomita	↑	↓	↑	↓

Aunque no queda representado en la tabla, de manera adicional, el uso de catalizadores permite disminuir la temperatura de operación, lo que repercute en los costes de operación (OPEX).

Tabla 6–2. Composición típica del syngas producido y de las condiciones de operación para gasificación con vapor [50], [51], [77], [78], [79].

Parámetro	Rango típico
Temperatura [°C]	750 – 900
S/B [-]	0,5 – 1
Composición del gas producto [% vol, b.s.]:	
H <sub>2</sub>	37 – 42
CO	14 – 31
CO <sub>2</sub>	17 – 30
CH <sub>4</sub>	6 – 10

# REFERENCIAS

- [1] F. Qureshi *et al.*, «A State-of-The-Art Review on the Latest trends in Hydrogen production, storage, and transportation techniques», *Fuel*, vol. 340, may 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.127574.
- [2] M. Gribova y L. B. Giese, «Sustainably Produced Hydrogen: Possible Variants and its Main Supply Paths», *TH Wildau Engineering and Natural Sciences Proceedings*, jun. 2021, doi: 10.52825/thwildauensp.v1i.9.
- [3] S. E. Hosseini y M. A. Wahid, «Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57. Elsevier Ltd, pp. 850-866, 1 de mayo de 2016. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.112.
- [4] F. Lehner y D. Hart, «The importance of water electrolysis for our future energy system», en *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications: Hydrogen Production by Water Electrolysis*, Elsevier, 2021, pp. 1-36. doi: 10.1016/B978-0-12-819424-9.00008-2.
- [5] C. Zou *et al.*, «Industrial status, technological progress, challenges, and prospects of hydrogen energy», 2022, doi: 10.3787/j.issn.1000.
- [6] International Energy Agency (IEA), «Global Hydrogen Review 2022», 2022. [En línea]. Disponible en: [www.iea.org/t&c/](http://www.iea.org/t&c/)
- [7] International Energy Agency (IEA), «Hydrogen», Paris, 2022. Accedido: 17 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/hydrogen>
- [8] International Energy Agency (IEA), «Hydrogen Supply», Paris, 2022. Accedido: 17 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/hydrogen-supply>
- [9] International Energy Agency (IEA), «Global Hydrogen Review 2022», 2022. [En línea]. Disponible en: [www.iea.org/t&c/](http://www.iea.org/t&c/)
- [10] J. Huang, P. Balcombe, y Z. Feng, «Technical and economic analysis of different colours of producing hydrogen in China», *Fuel*, vol. 337, abr. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2022.127227.
- [11] K. Liu, G. D. Deluga, A. Bitsch-Larsen, L. D. Schmidt, y L. Zhang, «Catalytic Partial Oxidation and Autothermal Reforming», en *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 127-155. doi: 10.1002/9780470561256.ch3.
- [12] D. Xu, L. Dong, y J. Ren, «Introduction of Hydrogen Routines», en *Hydrogen Economy: Supply Chain, Life Cycle Analysis and Energy Transition for Sustainability*, Elsevier Inc., 2017, pp. 35-54. doi: 10.1016/B978-0-12-811132-1.00002-X.
- [13] M. Zahedi nezhad, S. Rowshanzamir, y M. H. Eikani, «Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 3, pp. 1292-1300, feb. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.091.
- [14] J. R. Morante, T. Andreu, G. García, J. Guilera, A. Tarancón, y M. Torrell, *Hidrógeno. Vector energético de una economía descarbonizada*. 2020. Accedido: 16 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.fundacionnaturgy.org/publicacion/hidrogeno-vector-energetico-de-una-economia-descarbonizada/>
- [15] M. Yousefi y S. Donne, «Technical challenges for developing thermal methane cracking in small or medium scales to produce pure hydrogen - A review», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47. Elsevier Ltd, pp. 699-727, 5 de enero de 2022. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.100.

- [16] M. Kayfeci, A. Keçebaş, y M. Bayat, «Hydrogen production», en *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*, Elsevier Inc, 2019, pp. 45-83. doi: 10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5.
- [17] D. B. Levin y N. Azbar, «Introduction: Biohydrogen in Perspective», en *State of the Art and Progress in Production of Biohydrogen*, 2012, pp. 3-7. [En línea]. Disponible en: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/uses/detail.action?docID=976654>.
- [18] International Energy Agency (IEA), «Towards hydrogen definitions based on their emissions intensity», 2023. [En línea]. Disponible en: [www.iea.org](http://www.iea.org)
- [19] Ministerio para la Transición Ecológica, «Guía para el cálculo de la huella de carbono y para la elaboración de un plan de mejora de una organización», 2023. [En línea]. Disponible en: <http://publicacionesoficiales.boe.es/>
- [20] C. Hristescu, «Analysis on the sustainability of different low CO<sub>2</sub> emission Hydrogen production technologies for transition towards a “zero emission” economy», 2022.
- [21] J. R. Fernández, «An Overview of Advances in CO<sub>2</sub> Capture Technologies», *Energies*, vol. 16. MDPI, 1 de febrero de 2023. doi: 10.3390/en16031413.
- [22] S. Nagireddi, J. R. Agarwal, y D. Vedapuri, «Carbon Dioxide Capture, Utilization, and Sequestration: Current Status, Challenges, and Future Prospects for Global Decarbonization», *ACS Engineering Au*, pp. 22-48, feb. 2024, doi: 10.1021/acseengineeringau.3c00049.
- [23] C. Dinca, N. Slavu, C.-C. Cormoş, y A. Badea, «CO<sub>2</sub> capture from syngas generated by a biomass gasification power plant with chemical absorption process», *Energy*, vol. 149, pp. 925-936, abr. 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.02.109.
- [24] International Energy Agency (IEA), «Hydrogen production projects interactive map». Accedido: 2 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/hydrogen-production-projects-interactive-map>
- [25] International Energy Agency (IEA), «Global Hydrogen Review 2023», 2023. [En línea]. Disponible en: [www.iea.org](http://www.iea.org)
- [26] P. Basu, «Biomass characteristics», en *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*, Elsevier, 2018, pp. 49-91. doi: 10.1016/B978-0-12-812992-0.00003-0.
- [27] L. Zaccariello y F. Montagnaro, «Fluidised bed gasification of biomasses and wastes to produce hydrogen-rich syn-gas – a review», *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. John Wiley and Sons Ltd, 2023. doi: 10.1002/jctb.7393.
- [28] M. Mofijur *et al.*, «Potential of Rice Industry Biomass as a Renewable Energy Source», *Energies*, vol. 12. MDPI AG, 28 de octubre de 2019. doi: 10.3390/en12214116.
- [29] M. C. Hernández Soto, «Gasificación catalítica de biomasa para la producción sostenible de hidrógeno», 2019.
- [30] F. S. Nogués, D. García-Galindo, y A. Rezeau, «Introducción al aprovechamiento energético de biocombustibles sólidos», en *Energía de la biomasa*, vol. I, en Textos docentes. Energías renovables, vol. I, Zaragoza: Prensas Universitarias de Zaragoza, 2017, pp. 27-74.
- [31] F. S. Nogués, D. García-Galindo, y A. Rezeau, «Caracterización de los biocombustibles sólidos», en *Energía de la biomasa*, vol. I, en Textos docentes. Energías renovables, vol. I, Zaragoza: Prensas Universitarias de Zaragoza, 2017, pp. 125-154.
- [32] M. Seoáñez Calvo, «Aprovechamiento energético de la biomasa», en *Tratado de la biomasa con especial incidencia sobre la biomasa como fuente energética*, Madrid: McGraw-Hill España, 2013, pp. 104-108.
- [33] P. Basu, «Gasification theory», en *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*, Elsevier, 2018, pp. 211-262. doi: 10.1016/B978-0-12-812992-0.00007-8.
- [34] F. S. Nogués, D. García-Galindo, y A. Rezeau, «Gasificación de biocombustibles sólidos», en *Energía de la biomasa*, vol. I, F. S. Nogués, D. García Galindo, y A. Rezeau, Eds., en Textos docentes. Ener-

- gías renovables ; 173, vol. I. , Zaragoza: Prensas Universitarias de Zaragoza, 2017, pp. 401-433.
- [35] M. J. Khan y K. A. Al-attab, «Steam Gasification of Biomass for Hydrogen Production – A Review and Outlook», *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, vol. 98, n.º 2, pp. 175-204, oct. 2022, doi: 10.37934/arfmts.98.2.175204.
- [36] S. Valizadeh *et al.*, «Valorization of biomass through gasification for green hydrogen generation: A comprehensive review», *Bioresour Technol*, vol. 365, dic. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2022.128143.
- [37] H. G. M. F. Gomes, M. A. A. Matos, y L. A. C. Tarelho, «Influence of Oxygen/Steam Addition on the Quality of Producer Gas during Direct (Air) Gasification of Residual Forest Biomass», *Energies (Basel)*, vol. 16, mar. 2023, doi: 10.3390/en16052427.
- [38] A. Soomro, S. Chen, S. Ma, y W. Xiang, «Catalytic activities of nickel, dolomite, and olivine for tar removal and H<sub>2</sub>-enriched gas production in biomass gasification process», *Energy and Environment*, vol. 29, n.º 6. SAGE Publications Inc., pp. 839-867, 1 de septiembre de 2018. doi: 10.1177/0958305X18767848.
- [39] A. Molino, S. Chianese, y D. Musmarra, «Biomass gasification technology: The state of the art overview», *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, pp. 10-25, ene. 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2015.11.005.
- [40] S. K. Sansaniwal, K. Pal, M. A. Rosen, y S. K. Tyagi, «Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 72. Elsevier Ltd, pp. 363-384, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2017.01.038.
- [41] P. Basu, «Design of biomass gasifiers», en *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*, Elsevier, 2018, pp. 263-329. doi: 10.1016/B978-0-12-812992-0.00008-X.
- [42] K. Engvall, T. Liliedahl, y E. Dahlquist, «Biomass and black liquor gasification», en *Technologies for Converting Biomass to Useful Energy: Combustion, Gasification, Pyrolysis, Torrefaction and Fermentation*, 2013, pp. 175-216. [En línea]. Disponible en: <https://www.elsevier.com/terms-of-use>
- [43] J. Udomsirichakorn y P. A. Salam, «Review of hydrogen-enriched gas production from steam gasification of biomass: The prospect of CaO-based chemical looping gasification», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30. pp. 565-579, 2014. doi: 10.1016/j.rser.2013.10.013.
- [44] Y. Richardson, J. Blin, y A. Julbe, «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*, vol. 38. pp. 765-781, diciembre de 2012. doi: 10.1016/j.peccs.2011.12.001.
- [45] M. A. Salam, K. Ahmed, N. Akter, T. Hossain, y B. Abdullah, «A review of hydrogen production via biomass gasification and its prospect in Bangladesh», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, n.º 32, pp. 14944-14973, ago. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.043.
- [46] B. Li, H. Yang, L. Wei, J. Shao, X. Wang, y H. Chen, «Hydrogen production from agricultural biomass wastes gasification in a fluidized bed with calcium oxide enhancing», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 4832-4839, feb. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.138.
- [47] C. Liu *et al.*, «Influences of equivalence ratio, oxygen concentration and fluidization velocity on the characteristics of oxygen-enriched gasification products from biomass in a pilot-scale fluidized bed», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 14214-14225, ago. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.154.
- [48] B. Smith R J, M. Loganathan, y M. S. Shantha, «A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics», *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 8, 2010.
- [49] E. Baraj, K. Ciahotný, y T. Hlinčík, «The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism», *Fuel*, vol. 288. Elsevier Ltd, 15 de marzo de 2021. doi: 10.1016/j.fuel.2020.119817.
- [50] P. Parthasarathy y K. S. Narayanan, «Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review», *Renewable Energy*, vol. 66. Elsevier Ltd, pp. 570-579, 1 de julio de 2014. doi: 10.1016/j.renene.2013.12.025.
- [51] A. T. Hoang *et al.*, «Characteristics of hydrogen production from steam gasification of plant-originated lignocellulosic biomass and its prospects in Vietnam», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 4394-4425,

- ene. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.091.
- [52] J. Gil, J. Corella, M. P. Aznar, y M. A. Caballero, «Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution», *Biomass Bioenergy*, vol. 17, pp. 389-403, 1999, [En línea]. Disponible en: [www.elsevier.com/locate/biombioe](http://www.elsevier.com/locate/biombioe)
- [53] F. Meng, Q. Ma, H. Wang, Y. Liu, y D. Wang, «Effect of gasifying agents on sawdust gasification in a novel pilot scale bubbling fluidized bed system», *Fuel*, vol. 249, pp. 112-118, ago. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.03.107.
- [54] M. K. Karmakar y A. B. Datta, «Generation of hydrogen rich gas through fluidized bed gasification of biomass», *Bioresour Technol*, vol. 102, pp. 1907-1913, ene. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.08.015.
- [55] H. Nam *et al.*, «Enriched hydrogen production over air and air-steam fluidized bed gasification in a bubbling fluidized bed reactor with CaO: Effects of biomass and bed material catalyst», *Energy Convers Manag*, vol. 225, dic. 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.113408.
- [56] Y. Tian, X. Zhou, S. Lin, X. Ji, J. Bai, y M. Xu, «Syngas production from air-steam gasification of biomass with natural catalysts», *Science of the Total Environment*, vol. 645, pp. 518-523, dic. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.071.
- [57] Z. Zhang y S. Pang, «Experimental investigation of tar formation and producer gas composition in biomass steam gasification in a 100 kW dual fluidised bed gasifier», *Renew Energy*, vol. 132, pp. 416-424, mar. 2019, doi: 10.1016/j.renene.2018.07.144.
- [58] P. M. Lv, Z. H. Xiong, J. Chang, C. Z. Wu, Y. Chen, y J. X. Zhu, «An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed», *Bioresour Technol*, vol. 95, n.º 1, pp. 95-101, oct. 2004, doi: 10.1016/j.biortech.2004.02.003.
- [59] P. Lv *et al.*, «Biomass air-steam gasification in a fluidized bed to produce hydrogen-rich gas», *Energy and Fuels*, vol. 17, pp. 677-682, may 2003, doi: 10.1021/ef020181l.
- [60] M. Campoy, A. Gómez-Barea, F. B. Vidal, y P. Ollero, «Air-steam gasification of biomass in a fluidised bed: Process optimisation by enriched air», *Fuel Processing Technology*, vol. 90, n.º 5, pp. 677-685, may 2009, doi: 10.1016/j.fuproc.2008.12.007.
- [61] P. Kumari y B. Mohanty, «Hydrogen-rich gas production with CO<sub>2</sub> capture from steam gasification of pine needle using calcium oxide: Experimental and modeling study», *Int J Energy Res*, vol. 44, n.º 8, pp. 6927-6938, jun. 2020, doi: 10.1002/er.5455.
- [62] A. G. Ebadi, H. Hisoriev, M. Zarnegar, y H. Ahmadi, «Hydrogen and syngas production by catalytic gasification of algal biomass (*Cladophora glomerata* L.) using alkali and alkaline-earth metals compounds», *Environ Technol*, vol. 40, n.º 9, pp. 1178-1184, abr. 2019, doi: 10.1080/09593330.2017.1417495.
- [63] W. X. Peng, L. S. Wang, M. Mirzaee, H. Ahmadi, M. J. Esfahani, y S. Fremaux, «Hydrogen and syngas production by catalytic biomass gasification», *Energy Convers Manag*, vol. 135, pp. 270-273, 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2016.12.056.
- [64] M. Mayerhofer, P. Mitsakis, X. Meng, W. de Jong, H. Spliethoff, y M. Gaderer, «Influence of pressure, temperature and steam on tar and gas in allothermal fluidized bed gasification», *Fuel*, vol. 99, pp. 204-209, sep. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2012.04.022.
- [65] S. Rapagnà, N. Jand, A. Kiennemann, y P. U. Foscolo, «Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles», *Biomass Bioenergy*, vol. 19, pp. 187-197, 2000.
- [66] Y. Wang y Y. Li, «Sorption-enhanced steam gasification of biomass for H<sub>2</sub>-rich gas production and in-situ CO<sub>2</sub> capture by CaO-based sorbents: A critical review», *Applications in Energy and Combustion Science*, vol. 14, jun. 2023, doi: 10.1016/j.jaecs.2023.100124.
- [67] A. M. Parvez, S. Hafner, M. Hornberger, M. Schmid, y G. Scheffknecht, «Sorption enhanced gasification (SEG) of biomass for tailored syngas production with in-situ CO<sub>2</sub> capture: Current status, process scale-up experiences and outlook», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 141, may 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.110756.
- [68] C. Rodríguez Correa y A. Kruse, «Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production

- Review», *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 133. Elsevier B.V., pp. 573-590, 1 de marzo de 2018. doi: 10.1016/j.supflu.2017.09.019.
- [69] Y. Gao *et al.*, «Syngas Production from Biomass Gasification: Influences of Feedstock Properties, Reactor Type, and Reaction Parameters», *ACS Omega*, vol. 8, n.º 35. American Chemical Society, pp. 31620-31631, 5 de septiembre de 2023. doi: 10.1021/acsomega.3c03050.
- [70] J. Herguido, J. Corella, y J. González-Saiz, «Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidized Bed at a Small Pilot Scale. Effect of the Type of Feedstock», 1992.
- [71] N. Couto, A. Rouboa, V. Silva, E. Monteiro, y K. Bouziane, «Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas», *Energy Procedia*, vol. 36, pp. 596-606, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.068.
- [72] L. Wei, S. Xu, L. Zhang, C. Liu, H. Zhu, y S. Liu, «Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 24-31, ene. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.06.002.
- [73] A. A. Ahmad, N. A. Zawawi, F. H. Kasim, A. Inayat, y A. Khasri, «Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 53. Elsevier Ltd, pp. 1333-1347, 1 de enero de 2016. doi: 10.1016/j.rser.2015.09.030.
- [74] R. A. Arnold y J. M. Hill, «Catalysts for gasification: a review», *Sustain Energy Fuels*, vol. 3, pp. 656-672, 2019, doi: 10.1039/c8se00614h.
- [75] Y. Cao, Y. Bai, y J. Du, «Study on gasification characteristics of pine sawdust using olivine as in-bed material for combustible gas production», *Journal of the Energy Institute*, vol. 96, pp. 168-172, jun. 2021, doi: 10.1016/j.joei.2021.03.014.
- [76] M. Gao, P. Lv, Z. Yang, Y. Bai, F. Li, y K. Xie, «Effects of Ca/Na compounds on coal gasification reactivity and char characteristics in H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> mixtures», *Fuel*, vol. 206, pp. 107-116, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.05.079.
- [77] D. T. Pio y L. A. C. Tarelho, «Industrial gasification systems (>3 MWth) for bioenergy in Europe: Current status and future perspectives», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 145. Elsevier Ltd, 1 de julio de 2021. doi: 10.1016/j.rser.2021.111108.
- [78] T. Berdugo Vilches, «Operational strategies to control the gas composition in dual fluidized bed biomass gasifiers», 2018.
- [79] A. Larsson, M. Kuba, T. Berdugo Vilches, M. Seemann, H. Hofbauer, y H. Thunman, «Steam gasification of biomass – Typical gas quality and operational strategies derived from industrial-scale plants», *Fuel Processing Technology*, vol. 212, feb. 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106609.
- [80] A. M. Abdalla, S. Hossain, O. B. Nisfindy, A. T. Azad, M. Dawood, y A. K. Azad, «Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review», *Energy Conversion and Management*, vol. 165. Elsevier Ltd, pp. 602-627, 1 de junio de 2018. doi: 10.1016/j.enconman.2018.03.088.
- [81] J. Karl y T. Pröll, «Steam gasification of biomass in dual fluidized bed gasifiers: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 98. Elsevier Ltd, pp. 64-78, 1 de diciembre de 2018. doi: 10.1016/j.rser.2018.09.010.
- [82] «Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación)». p. 7, 2010.
- [83] L. E. Arteaga-Pérez, Y. Casas-Ledón, J. Cabrera-Hernández, y L. Rodríguez Machín, «Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación», 2014.
- [84] J. Peña, P. Martínez, M. Cortés, N. Chirivi, y L. Mendoza Geney, «Uso energético de la biomasa a través del proceso de gasificación», 2017. [En línea]. Disponible en: <http://orcid.org/0000-0003-1343-509X>.