



Departamento de
Energía
Universidad de Oviedo

*Programa de Doctorado en
Ingeniería Energética*

Producción de bio-hidrógeno mediante gasificación catalítica de biomasa con captura integrada de CO₂

Gonzalo Esteban Díez

Tesis doctoral,
2017



Universidad de Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería Energética

Producción de bio-hidrógeno mediante gasificación catalítica de biomasa con captura integrada de CO₂

Tesis Doctoral por

Gonzalo Esteban Díez

2017



AUTORIZACIÓN PARA LA PRESENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL

Año Académico: 2016/2017

1.- Datos personales del autor de la Tesis		
Apellidos: Esteban Díez	Nombre: Gonzalo	
DNI/Pasaporte/NIE: 71292427V	Teléfono: 985119090	Correo electrónico: gesteban@incar.csic.es

2.- Datos académicos	
Programa de Doctorado cursado: Ingeniería Energética	
Órgano responsable: Departamento de Energía	
Departamento/Instituto en el que presenta la Tesis Doctoral:	
Título definitivo de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Producción de bio-hidrógeno mediante gasificación catalítica de biomasa con captura integrada de CO2	Inglés: Bio-hydrogen production by sorption enhanced catalytic steam gasification of biomass
Rama de conocimiento: Ingeniería y Arquitectura	

3.- Autorización del Director/es y Tutor de la tesis	
D ^a : Covadonga Pevida García	DNI/Pasaporte/NIE: 09420861S
Departamento/Instituto: Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC	
D: Fernando Rubiera González	DNI/Pasaporte/NIE: 10832321B
Departamento/Instituto: Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC	
Autorización del Tutor de la tesis	
D: Jorge Luis Parrondo Gayo	DNI/Pasaporte/NIE: 10835105N
Departamento/Instituto: Energía.	

Autoriza la presentación de la tesis doctoral en cumplimiento de lo establecido en el Art.30.1 del Reglamento de los Estudios de Doctorado, aprobado por el Consejo de Gobierno, en su sesión del día 17 de junio de 2013 (BOPA del 25 de junio de 2013)

Oviedo, 22 de Mayo de 2017

Director/es de la Tesis

Fdo.: Covadonga Pevida

Fernando Rubiera

Tutor de la Tesis

Fdo.: Jorge L. Parrondo

SR. DIRECTOR DE DEPARTAMENTO DE ENERGÍA
SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN ING. ENERGÉTICA

FOR-MAT-VOA-009-BIS-2



RESOLUCIÓN DE PRESENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL

Año Académico: 2016/2017

1.- Datos personales del autor de la Tesis		
Apellidos: ESTEBAN DÍEZ		Nombre: GONZALO
DNI/Pasaporte/NIE: 71292427V	Teléfono: 985119090	Correo electrónico: gesteban@incar.csic.es

2.- Datos académicos	
Programa de Doctorado cursado: INGENIERÍA ENERGÉTICA	
Órgano responsable: Comisión Académica del Programa de Doctorado en Ingeniería Energética	
Departamento/Instituto en el que presenta la Tesis Doctoral: ENERGÍA	
Título definitivo de la Tesis	
Español/Otro Idioma: <i>PRODUCCIÓN DE BIO-HIDRÓGENO MEDIANTE GASIFICACIÓN CATALÍTICA DE BIOMASA CON CAPTURA INTEGRADA DE CO₂</i>	Inglés: <i>BIO-HYDROGEN PRODUCTION BY SORPTION ENHANCED CATALYTIC STEAM GASIFICATION OF BIOMASS</i>
Rama de conocimiento: Ingeniería y Arquitectura	
Señale si procede: ☐ Mención Internacional ☐ Idioma de presentación de la Tesis distinto al español ☐ Presentación como compendio de publicaciones	

3.- Autorización del Presidente de la Comisión Académica	
D. Jorge Luis Parrondo Gayo	DNI: 10835105 N
Departamento: ENERGÍA	

Resolución

La Comisión Académica del Programa de Doctorado en Ingeniería Energética en su reunión de fecha 22 de mayo de 2017, acordó la presentación de la tesis doctoral a la Comisión de Doctorado, previa comprobación de que la tesis presentada y la documentación que la acompaña cumplen con la normativa vigente, según lo establecido en el Art.30.7 del Reglamento de los Estudios de Doctorado, aprobado por el Consejo de Gobierno, en su sesión del día 17 de junio de 2013 (BOPA del 25 de junio de 2013).

Además, informa:

	Favorable	Desfavorable
Mención Internacional	☐	☐
Idioma	☐	☐
Presentación como compendio de publicaciones	☐	☐



Justificación

El trabajo de tesis presentado por el doctorando reúne los atributos necesarios de originalidad, alcance, rigor metodológico e interés científico-técnico para una tesis doctoral en el campo de la Ingeniería Energética. La memoria está bien escrita y organizada, y las figuras e ilustraciones son de buena calidad. En la investigación se ha explorado la integración del reformado de metano con vapor de agua para la obtención de hidrógeno con la captura de CO₂ en un único proceso, partiendo de una selección de catalizador y sorbente y analizando el efecto de distintas condiciones de operación. Los resultados obtenidos de esta investigación representan una contribución sobresaliente desde los puntos de vista científico y tecnológico. La calidad de la investigación está avalada por las publicaciones que ya se han derivado de ella, incluyendo dos artículos en revistas de alto impacto.

En Gijón, a 24 de mayo de 2017

El Presidente de la Comisión Académica del
Programa de Doctorado en Ingeniería Energética

Fdo.: Jorge Luis Parrondo Gayo

Contra la presente Resolución, podrá interponer recurso de alzada ante el Rectorado, en el plazo de un mes, a partir del día siguiente al de la presente notificación, de conformidad con el art. 122 de la Ley 39/2015, de 1 de octubre, de Procedimiento Administrativo Común de las Administraciones Públicas

D. Gonzalo Esteban Díez
Sres. Directores de la Tesis Doctoral
Sr. Director del Centro Internacional de Postgrado



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Producción de bio-hidrógeno mediante gasificación catalítica de biomasa con captura integrada de CO ₂	Inglés: Bio-hydrogen production by sorption enhanced catalytic steam gasification of biomass
2.- Autor	
Nombre: GONZALO ESTEBAN DÍEZ	DNI/Pasaporte/NIE: 71292427V
Programa de Doctorado: INGENIERÍA ENERGÉTICA	
Órgano responsable: INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN (INCAR-CSIC)	

RESUMEN (en español)

El hidrógeno está considerado el vector energético del futuro. Sin embargo, para que la Economía del Hidrógeno sea algo posible, es imprescindible que la producción del mismo sea barata, accesible y sostenible. En la actualidad, el 96% de la producción mundial de H₂ se obtiene a partir de combustibles fósiles, contribuyendo al aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera y el consecuente Cambio Climático. El método más extendido de producción es el reformado de metano con vapor de agua (SMR), que emplea varios reactores catalíticos a diferentes temperaturas para obtener un 70% de H₂ que debe ser purificado posteriormente.

En este contexto, la integración del reformado con vapor y la captura de CO₂ en un único proceso se considera una tecnología prometedora. Esta técnica, también conocida como SESR, permite reducir el número de reactores requeridos y la temperatura de operación, al mismo tiempo que incrementa el rendimiento y la concentración de H₂. Esto reduce en unos costes menores de instalación y operación. Si el proceso se completa con el uso de combustibles sostenibles como la biomasa, que presentan una emisión neta de CO₂ nula, es posible obtener un H₂ más barato, más accesible y con una menor contribución al Cambio Climático.

Para optimizar el proceso SESR se requiere una selección adecuada del catalizador y del sorbente, así como la optimización de las condiciones de operación en función del combustible utilizado. Se ha escogido un catalizador de Pd/Ni-Co soportado sobre hidrotalcita, y dolomita como sorbente de CO₂. Para todos los experimentos se realizó previamente un cálculo del equilibrio termodinámico con el objetivo de obtener una previsión de los valores máximos de rendimiento, selectividad y concentración de los productos, que luego se compararon con los alcanzados por los resultados experimentales.

Con el objetivo de obtener las condiciones óptimas de operación del proceso SESR, se llevaron a cabo experimentos en un reactor de lecho fluidizado, modificando tres de las principales variables de operación: la temperatura, la proporción de vapor en la alimentación y la velocidad de flujo o velocidad espacial másica. Para ello se empleó acetona como compuesto modelo para simular el comportamiento de un bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa.



Del mismo modo, también se empleó el reactor de lecho fluidizado para analizar la influencia de la composición del bio-oil durante el proceso SESR. Se llevó a cabo un estudio del comportamiento de diferentes mezclas de ácido acético y acetona en un rango amplio de concentraciones y temperaturas de operación, utilizando la proporción de vapor y la velocidad espacial ya optimizadas previamente. Posteriormente, para alcanzar un mayor grado de complejidad, se utilizaron varias mezclas de fenol, ácido acético y acetona en proporciones cercanas a las que pueden encontrarse en un bio-oil producido a partir de biomasa lignocelulósica.

Por último, se llevaron a cabo experimentos de gasificación catalítica de biomasa con vapor e integración de la captura de CO₂ (SECSG) empleando dos biomásas sólidas diferentes. En estos experimentos se utilizó un reactor de lecho fijo al que se alimentó la biomasa de forma semi-continua, y se evaluó el efecto de la temperatura y la composición del combustible en el rendimiento y la producción de H₂.

En el desarrollo de este trabajo, se ha demostrado que la temperatura de operación es el factor que más influye en el proceso, seguido de la proporción de vapor y la velocidad espacial. Es posible alcanzar una pureza de H₂ superior al 99.5% en el intervalo entre 525 y 625 °C, tanto para compuestos modelo como para biomásas lignocelulósicas. No obstante, otras variables del proceso, como el rendimiento o la selectividad a la producción de H₂, varían enormemente según la naturaleza de la alimentación o el tipo de reactor, siendo necesario emplear una mayor temperatura para alcanzar resultados similares. La concentración de varios subproductos —como el CO y el CH₄— también resulta muy sensible a los cambios en la alimentación y la temperatura, incrementándose cuando el proceso se aleja de las condiciones óptimas.

RESUMEN (en Inglés)

Hydrogen has been proposed as the energy carrier of the future. However, for the Hydrogen Economy to be feasible, hydrogen production must be cheap, accessible and sustainable. Nowadays, more than 96% of H₂ is produced from fossil fuels, contributing to increase the CO₂ concentration in the atmosphere and leading to a progressive Climate Change. The most widespread method for hydrogen production consists in the steam reforming of methane (SMR), which employs several catalytic reactors at different temperatures to produce gas with a 70% H₂ content, that should be later purified.

In this context, integration of steam reforming and CO₂ capture in a single step process called Sorption Enhanced Steam Reforming (SESR) is considered a promising technology. This process allows to reduce the number of required reactors and the reaction temperature, increasing yield and H₂ purity at the same time. The ultimate consequence is to achieve lower costs of installation and operation. Additionally, if a renewable fuel like biomass is fed to the reactor, production of cheaper, accessible and sustainable hydrogen is possible, as biomass has zero net impact in the atmospheric CO₂ concentration, thus reducing the contribution of hydrogen to Climate Change.

To optimize the SESR process, an appropriate selection of catalyst and sorbent for CO₂ must be made, together with a proper optimization of the operating conditions. A Pd/Ni-Co-hydrotalcite derived material has been chosen as catalyst, while dolomite has been selected as CO₂ sorbent. All experiments were preceded by thermodynamic equilibrium calculations to estimate the maximum limits of yield, selectivity and concentration of



products. This results were later compared with the experimental results obtained.

A fluidized bed reactor was employed to assess the optimal conditions for the SESR process. The three main variables modified during these experiments were temperature, steam to carbon ratio (S/C) and weight hourly space velocity (WHSV). Acetone was employed as model compound to simulate the behaviour of biomass pyrolysis derived bio-oil.

The fluidized bed reactor was also employed to investigate the effect of bio-oil composition on the performance of the SESR process. The behaviour of blends with different proportions of acetic acid and acetone was tested along a wide range of temperatures. The values of steam proportion and WHSV were chosen from the optimized parameters obtained in the previous work. Thereafter, to reach a deeper knowledge of the influence of composition, several blends of phenol, acetic acid and acetone were prepared at similar proportions to those found in pyrolysis bio-oil, and tested for the SESR process.

Sorption Enhanced Catalytic Steam Gasification (SECSG) was carried out employing two solid lignocellulosic biomasses. During these experiments, a fixed bed reactor was fed semi-continuously with the biomasses in order to evaluate the effect of temperature and biomass composition on yield and H₂ production.

The present work has demonstrated that temperature is the most influent factor in the SESR process, followed by S/C and WHSV. It is possible to achieve a H₂ purity higher than 99.5% between 525 and 625 °C, for both the model compounds and the lignocellulosic biomass. However, other process variables such as H₂ yield and selectivity are greatly affected by the nature of the fuel and the reactor employed, needing higher temperatures to reach the same values. The concentration of some by-products, like CO and CH₄, is also very sensitive to changes in temperature and feed, increasing when the process moves away from the optimal conditions.

Índice

	<i>PÁGINA</i>
<i>Lista de figuras</i>	<i>xv</i>
<i>Lista de tablas</i>	<i>xxv</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>xxvii</i>
<i>Resumen</i>	<i>xxxí</i>
<i>Abstract</i>	<i>xxxv</i>
Capítulo I. Introducción	1
I.1 La economía del hidrógeno	3
<i>I.1.1 Energía y cambio climático</i>	<i>3</i>
<i>I.1.2 El hidrógeno como alternativa energética</i>	<i>5</i>
<i>I.1.3 Tecnologías de producción de hidrógeno</i>	<i>7</i>
<i>I.1.4 El reformado con vapor</i>	<i>12</i>
I.2 Producción de bio-oil mediante pirólisis de biomasa	15
<i>I.2.1 Propiedades del bio-oil</i>	<i>16</i>
<i>I.2.2 Composición del bio-oil</i>	<i>19</i>
I.3 Reformado con Captura Integrada de CO₂ (Sorption Enhanced Steam Reforming)	22
<i>I.3.1 Antecedentes históricos del proceso SESR</i>	<i>24</i>
<i>I.3.2 Catalizadores para el proceso SESR</i>	<i>26</i>
<i>I.3.3 Sorbentes de CO₂</i>	<i>33</i>
<i>I.3.4 Combustibles en el proceso SESR</i>	<i>40</i>

I.4 Objetivos	47
Capítulo II. Metodología experimental	51
II.1 Materiales empleados	53
II.1.1 Combustibles	53
II.1.2 Sorbentes	58
II.1.3 Catalizadores	60
II.2 Reactor de lecho fluidizado	65
II.2.1 Descripción del equipo MA2	65
II.2.2 Experimentos en lecho fluidizado	73
II.3 Reactor de lecho fijo	79
II.3.1 Descripción del equipo MA1	79
II.3.2 Experimentos en lecho fijo	84
II.4 Simulación	87
II.4.1 Ecuación de estado	87
II.4.2 Simulación de sólidos	89
II.4.3 Simulación del reactor	91
Capítulo III. Influencia de las condiciones de operación en lecho fluidizado	95
III.1 Aspectos teóricos	97
III.1.1 Reacciones químicas	97
III.1.2 Etapas de una reacción SESR	99
III.1.3 Variables de operación	103
III.2 Sistemática experimental	107
III.2.1 Fluidización	109

III.2.2 Equilibrio químico	112
III.3 Resultados obtenidos	114
III.3.1 Equilibrio termodinámico	114
III.3.2 Efecto de la temperatura	120
III.3.3 Efecto de la proporción de vapor	125
III.3.4 Efecto de la velocidad espacial	129
Capítulo IV. Efecto de la composición del bio-oil	133
IV.1 Sistemática experimental	135
IV.1.1 Mezclas binarias	137
IV.1.2 Mezclas ternarias	138
IV.2 Resultados obtenidos	142
IV.2.1 Equilibrio termodinámico	142
IV.2.2 Resultados experimentales del fenol	152
IV.2.3 Resultados experimentales para las mezclas binarias AcH-AcCO	156
IV.2.4 Mezclas ternarias AcH-AcCO-Ph (bio-oil sintético)	166
Capítulo V. Gasificación de biomasa con captura integrada de CO₂	179
V.1 Gasificación catalítica con vapor	181
V.2 Sistemática experimental	185
V.3 Resultados obtenidos	192
V.3.1 Equilibrio termodinámico	192
V.3.2 Resultados de gasificación con captura de CO ₂	194
V.3.3 Resultados de gasificación sin captura de CO ₂	203

V.4 El efecto de la configuración	208
<i>Capítulo VI. Conclusiones</i>	<i>213</i>
<i>Referencias bibliográficas</i>	<i>219</i>
<i>Anexo I. Índice de ecuaciones</i>	<i>243</i>

Lista de figuras

	<i>PÁGINA</i>
FIGURA I.1	Producción mundial de energía primaria por tipo de fuente. Otras fuentes incluyen energía geotérmica, solar, eólica, etc. Adaptado de [1].
	3
FIGURA I.2	Ciclo del hidrógeno en el contexto de la Economía del Hidrógeno.
	6
FIGURA I.3	Distribución de los principales métodos de producción de H ₂ . Adaptado de Ewan et al. [13].
	8
FIGURA I.4	Principales rutas de producción de H ₂ . Adaptado de da Silva Veras et al. [10].
	9
FIGURA I.5	Diagrama de bloques de un proceso SR convencional.
	13
FIGURA I.6	Número de publicaciones que responden a la búsqueda "sorption enhanced steam reforming", por año de publicación.
	25
FIGURA I.7	Caminos de reacción del etilenglicol con agua en presencia de un catalizador metálico. Adaptado de [70,73].
	27
FIGURA I.8	Presión parcial de CO ₂ en el equilibrio para diferentes sorbentes [59].
	36
FIGURA I.9	Diagrama de equilibrio de H ₂ en función de la temperatura, con y sin captura integrada de CO ₂ , para el reformado de metano a 15 atm. Adaptado de Balasubramanian et al. [61].
	38
FIGURA II.1	Serrín de pino torrefactado.
	53

FIGURA II.2	Dolomía Ártica sin procesar.	58
FIGURA II.3	Reactivos para la síntesis de catalizador.	60
FIGURA II.4	Esquema de montaje para la síntesis del catalizador.	61
FIGURA II.5	Dispositivo experimental de lecho fluidizado.	65
FIGURA II.6	Esquema del dispositivo de lecho fluidizado MA2.	66
FIGURA II.7	Bomba HPLC Gilson®.	66
FIGURA II.8	Disposición de elementos en la caja caliente del dispositivo experimental.	68
FIGURA II.9	Montaje del reactor de lecho fluidizado.	69
FIGURA II.10	Depósito de condensación de vapores, con celda Peltier y llave de apertura.	71
FIGURA II.11	Cromatógrafo Varian CP-4900.	72
FIGURA II.12	Dispositivo experimental de lecho fijo.	79
FIGURA II.13	Esquema del dispositivo de lecho fijo MA1.	80
FIGURA II.14	Sistema de alimentación de sólidos al dispositivo experimental.	81
FIGURA II.15	Reactor de lecho fijo, cargado con catalizador y sorbente, después de un experimento.	83
FIGURA II.16	Caja caliente del dispositivo de lecho fijo (MA1).	84
FIGURA II.17	Tiempos de control de la válvula de alimentación de sólidos (décimas de segundo).	85
FIGURA III.1	Distribución de las etapas de una reacción SESR.	100

FIGURA III.2	Evolución de los valores monitorizados mediante el software de control durante el desarrollo de un experimento a 575 °C, seguido de una regeneración a 800 °C.	108
FIGURA III.3	Evolución de la composición de los gases a la salida del reactor durante el desarrollo de un experimento a 575 °C, seguido de una regeneración a 800 °C.	109
FIGURA III.4	Curvas de fluidización obtenidas en el reactor de lecho fluidizado con diferentes temperaturas y tamaños de partícula. Las curvas se representan en función del flujo en condiciones normales, medido en orden ascendente (líneas sólidas) y descendente (discontinuas).	111
FIGURA III.5	Variación del equilibrio termodinámico en función de la temperatura y la relación vapor/carbono (S/C) del reformado de acetona con vapor sin captura integrada (SR).	115
FIGURA III.6	Variación del equilibrio termodinámico en función de la temperatura y la relación vapor/carbono (S/C) del reformado de acetona con vapor y captura integrada de CO ₂ (SESR).	118
FIGURA III.7	Influencia de la temperatura en el rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de los productos (c, d, e, f) para el reformado de acetona con vapor integrado con captura de CO ₂ (SESR) y sin captura (SR). Las líneas representan el equilibrio termodinámico, mientras los puntos representan resultados experimentales. Flujo de alimentación líquida (mezcla acetona-agua): 5 g·h ⁻¹ ; relación S/C _{exp} : 5; WHSV: 0.4423 h ⁻¹ .	121

FIGURA III.8	Influencia de la relación vapor/carbono (S/C) en el rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de los productos (c, d, e, f) para el reformado de acetona con vapor integrado con captura de CO ₂ (SESR) y sin captura (SR). Temperatura: 575 °C; flujo de alimentación líquida (mezcla acetona-agua): 5 g·h ⁻¹ .	126
FIGURA III.9	Influencia de la velocidad espacial (expresada como WHSV) en el rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de los productos (c, d, e, f) para el reformado de acetona con vapor integrado con captura de CO ₂ (SESR) y sin captura (SR). Temperatura: 575 °C; relación S/C _{exp} : 5.	130
FIGURA IV.1	Solubilidad de fenol y agua [186].	140
FIGURA IV.2	Variación del equilibrio con la temperatura para el proceso SESR (líneas sólidas) y SR (líneas discontinuas) del ácido acético (AcH), la acetona (AcCO) y el fenol (Ph), empleando para todos los combustibles una S/C _{exp} igual a 6 veces el valor S/C _{esteq} .	143
FIGURA IV.3	Variación del equilibrio con la temperatura para el proceso SESR (líneas sólidas) y SR (líneas discontinuas) de diferentes mezclas de ácido acético (AcH) y acetona (AcCO), empleando para todos los combustibles una S/C _{exp} igual a 3 veces el valor S/C _{esteq} .	145

- FIGURA IV.4** Evolución del rendimiento, la selectividad y la composición en función de la concentración de ácido acético en la alimentación para mezclas con acetona, para el proceso SESR a 525 °C. Los puntos muestran los resultados obtenidos para el equilibrio termodinámico de las diferentes mezclas, mientras que las líneas discontinuas representan una relación aditiva lineal entre los dos compuestos. 147
- FIGURA IV.5** Evolución del rendimiento, la selectividad y la composición en función de la concentración de ácido acético en la alimentación para mezclas con acetona, para el proceso SR a 750 °C. Los puntos muestran los resultados obtenidos para el equilibrio termodinámico de las diferentes mezclas, mientras que las líneas discontinuas representan una relación aditiva lineal entre los dos compuestos. 148
- FIGURA IV.6** Variación del equilibrio con la temperatura para el proceso SESR (líneas sólidas) y SR (líneas discontinuas) de una mezcla equimolar de ácido acético (AcH) y acetona (AcCO), a medida que se incrementa el contenido de fenol (Ph). Todos los resultados se han calculado empleando una S/C_{exp} igual a 3 veces el valor S/C_{esteq} . 149
- FIGURA IV.7** Evolución del rendimiento, la selectividad y la composición en función del contenido de fenol en la alimentación para mezclas equimolares de acetona y ácido acético, para el proceso SESR a 525 °C. Los puntos muestran los resultados obtenidos para el equilibrio termodinámico de las diferentes mezclas, mientras que las líneas discontinuas representan una relación aditiva lineal entre los dos extremos. 151

- FIGURA IV.8** Evolución del rendimiento, la selectividad y la composición en función del contenido de fenol en la alimentación para mezclas equimolares de acetona y ácido acético, para el proceso SR a 750 °C. Los puntos muestran los resultados obtenidos para el equilibrio termodinámico de las diferentes mezclas, mientras que las líneas discontinuas representan una relación aditiva lineal entre los dos extremos. 152
- FIGURA IV.9** Efecto de la temperatura en el equilibrio (curvas) y resultados experimentales (puntos) del reformado de fenol (Ph) con y sin captura de CO₂. Flujo de alimentación (mezcla fenol-agua): 10 g·h⁻¹; S/C_{exp}: 11 (6 veces S/C_{esteq}); WHSV: 0.1834 h⁻¹. Las líneas sólidas representan el proceso SESR, mientras las líneas discontinuas representan el proceso SR. 153
- FIGURA IV.10** Comparación del rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de H₂ (c) obtenidos durante el proceso SESR utilizando como combustible diferentes mezclas de ácido acético (AcH) y acetona (AcCO), empleando una S/C_{exp} igual a 3 veces el valor S/C_{esteq}. El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas. 157
- FIGURA IV.11** Comparación de las concentraciones de CH₄ (a), CO (b) y CO₂ (c) obtenidas durante el proceso SESR utilizando como combustible diferentes mezclas de ácido acético (AcH) y acetona (AcCO), empleando una S/C_{exp} igual a 3 veces el valor S/C_{esteq}. El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas. 160

- FIGURA IV.12** Comparación del rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de H_2 (c) obtenidos durante el proceso SR utilizando como combustible diferentes mezclas de ácido acético (AcH) y acetona (AcCO), empleando una S/C_{exp} igual a 3 veces el valor S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas. 164
- FIGURA IV.13** Comparación de las concentraciones de CH_4 (a), CO (b) y CO_2 (c) obtenidos durante el proceso SR utilizando como combustible diferentes mezclas de ácido acético (AcH) y acetona (AcCO), empleando una S/C_{exp} igual a 3 veces el valor S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas. 165
- FIGURA IV.14** Evolución del rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de H_2 (c) con la temperatura durante la reacción SESR de bio-oils sintéticos con diferente concentración de fenol. Todos los resultados experimentales se han obtenido empleando una relación S/C_{exp} 3 veces superior a la S/C_{esteq} , excepto el 100% Ph, que emplea un valor 6 veces S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas. 168
- FIGURA IV.15** Evolución de las concentraciones de CH_4 (a), CO (b) y CO_2 (c) con la temperatura durante la reacción SESR de bio-oils sintéticos con diferente concentración de fenol. Todos los resultados experimentales se han obtenido empleando una relación S/C_{exp} 3 veces superior a la S/C_{esteq} , excepto el 100% Ph, que emplea un valor 6 veces S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas. 172

FIGURA IV.16	Evolución del rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de H_2 (c) con la temperatura durante la reacción SR de bio-oils sintéticos con diferente concentración de fenol. Todos los resultados experimentales se han obtenido empleando una relación S/C_{exp} 3 veces superior a la S/C_{esteq} , excepto el 100% Ph, que emplea un valor 6 veces S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas.	174
FIGURA IV.17	Evolución de las concentraciones de CH_4 (a), CO (b) y CO_2 (c) con la temperatura durante la reacción SR de bio-oils sintéticos con diferente concentración de fenol. Todos los resultados experimentales se han obtenido empleando una relación S/C_{exp} 3 veces superior a la S/C_{esteq} , excepto el 100% Ph, que emplea un valor 6 veces S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas.	176
FIGURA V.1	Mecanismo general de reacción y distribución de los productos de la gasificación de biomasa: volátiles, alquitranes y char. Adaptado de Florin y Harris [91].	182
FIGURA V.2	Fenómenos que experimenta la biomasa durante un experimento de gasificación.	185
FIGURA V.3	Diagrama de proceso empleado para los cálculos de equilibrio en Aspen Plus®.	190
FIGURA V.4	Variación del equilibrio con la temperatura para el proceso SECSG (líneas sólidas) y SG (líneas discontinuas) empleando hueso de aceituna (HA) y pino torrefactado (PT). Se considera una proporción S/C_{exp} igual a 3 veces S/C_{esteq} .	193

- FIGURA V.5** Influencia de la temperatura en el rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de los productos (c, d, e, f) para la gasificación con vapor de serrín de pino torrefactado (PT) y hueso de aceituna (HA) integrada con captura de CO₂ (SECSG). Las líneas representan el equilibrio termodinámico, mientras los puntos representan resultados experimentales. PT: 0.020 g·min⁻¹; S/C_{exp}: 4.27; WHSV: 0.5690 h⁻¹. HA: 0.020 g·min⁻¹; S/C_{exp}: 4.16; WHSV: 0.5963 h⁻¹. 195
- FIGURA V.6** Aspecto del lecho del reactor recuperado después de diferentes experimentos: (a) Regenerado a 800 °C tras un experimento a 575 °C con PT; (b) Después de un experimento a 625 °C con HA, sin regenerar; (c) Char acumulado sobre el lecho anterior. 199
- FIGURA V.7** Evolución de la concentración de los productos (H₂, CH₄, CO y CO₂) durante un experimento de gasificación de hueso de aceituna a 625 °C (S/C_{exp}: 4.17; flujo de biomasa: 0.020 g·min⁻¹; flujo de vapor: 0.063 g·min⁻¹, WHSV: 0.5963 h⁻¹). 200
- FIGURA V.8** Influencia de la temperatura en el rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de los productos (c, d, e, f) para la gasificación convencional de serrín de pino torrefactado (PT) y hueso de aceituna (HA). Las líneas representan el equilibrio termodinámico, mientras los puntos representan resultados experimentales. PT: 0.020 g·min⁻¹; S/C_{exp}: 4.27; WHSV: 0.5690 h⁻¹. HA: 0.020 g·min⁻¹; S/C_{exp}: 4.16; WHSV: 0.5963 h⁻¹. 204

Lista de tablas

PÁGINA

TABLA I.1	Propiedades típicas de un bio-oil de pirólisis de biomasa y un fuel-oil pesado. Adaptado de Czernik et al. [49] y Trane-Restrup et al. [50]	17
TABLA I.2	Composición media de dos bio-oils obtenidos por pirólisis flash de mezclas de diferentes biomásas lignocelulósicas. Adaptado de Trane-Restrup et al. [50]	19
TABLA I.3	Composición de bio-oils derivados de pirólisis obtenidos empleando un lecho fluidizado (Universidad de Waterloo) y un reactor Vortex (NREL). Adaptado de Wang et al. [26]	20
TABLA I.4	Capacidad, regeneración y ciclabilidad de los principales sorbentes [58]	34
TABLA II.1	Análisis inmediato y elemental de las biomásas utilizadas	57
TABLA II.2	Resultados del análisis FRX de los sorbentes utilizados, en tanto por ciento sobre la masa de sorbente ya calcinado	59
TABLA II.3	Composición de las disoluciones aniónica y catiónica para la síntesis de catalizador 20%Ni-20%Co HT	63
TABLA II.4	Condiciones de operación del micro-GC	72
TABLA II.5	Parámetros de la válvula de alimentación de sólidos (décimas de segundo)	86

TABLA III.1	Resultados de los experimentos de reformado de acetona a diferentes temperaturas de operación	123
TABLA III.2	Resultados de los experimentos de reformado de acetona con diferentes proporciones de vapor/carbono	128
TABLA III.3	Resultados de los experimentos de reformado de acetona con diferentes velocidades espaciales (flujo de alimentación de vapor y combustible)	131
TABLA IV.1	Condiciones de operación de las mezclas de AcH y AcCO	138
TABLA IV.2	Condiciones de operación de los experimentos con bio-oil sintético	141
TABLA IV.3	Resultados de los experimentos con mezclas AcH-AcCO	159
TABLA IV.4	Resultados de los experimentos con compuestos puros	162
TABLA IV.5	Resultados de los experimentos con mezclas 1AcH:1AcCO con Ph	170
TABLA V.1	Calibrado, flujo másico e intervalos de alimentación para cada biomasa empleada	189
TABLA V.2	Resultados obtenidos durante la gasificación catalítica con captura integrada de CO ₂ (SECSG) y la gasificación convencional (SG) de las biomásas estudiadas	202
TABLA V.3	Rendimientos (en g H ₂ por kg de biomasa) en función de la biomasa alimentada al reactor	210

Agradecimientos

Realizar una Tesis Doctoral es un trabajo arduo y prolongado. Aunque el título de doctor sólo se entrega a un individuo, existen muchas personas detrás que han aportado su granito de arena a este trabajo, voluntaria o inadvertidamente, para que éste llegase a buen término. Sé que es imposible recordarlas a todas, pero al menos lo voy a intentar.

Empezando por los agradecimientos protocolarios, aunque no por ello menos veraces, quisiera dar las gracias a mis directores de tesis, los Doctores Fernando Rubiera y Covadonga Pevida. A ellos quiero agradecer que confiaran en mí y me abrieran las puertas de su Grupo de Investigación. Sin su ayuda, su asesoramiento, su buen hacer y, sobre todo, su trato cercano en todo momento, este trabajo no habría sido posible.

Agradecer así mismo al Profesor Jorge Luis Parrondo por aceptar ser tutor de esta Tesis, así como por la ayuda prestada y su paciencia infinita a la hora de responder mis dudas. También quiero extender mi agradecimiento al personal del Departamento de Energía, en especial a Helmut González.

Debo agradecer al Gobierno del Principado de Asturias por la concesión de una beca dentro del Programa “Severo Ochoa” de Ayudas Predoctorales, que ha servido para financiar mi investigación y mi estancia doctoral en la NTNU en Trondheim. Este trabajo tampoco habría sido posible sin la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), a través del proyecto ENE2014-53515-P, cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), y del Principado de Asturias (PCTI 2013-2017, GRUPIN14-079).

Gracias al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por autorizar la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón, así como a los directores del centro durante mi doctorado: el Dr. Juan Manuel Díez Tascón y el Dr. Fernando Rubiera González.

A todos mis compañeros del grupo de Procesos Energéticos y Reducción de Emisiones (PrEM), tanto los que se fueron como los que quedan, por compartir tantas charlas de despacho conmigo y echarme un cable cuando lo necesitaba.

Quiero agradecer del mismo modo al Profesor De Chen, así como a todos los colegas del Grupo de Catálisis del Departamento de Ingeniería Química de la NTNU de Trondheim, por acogerme durante mi estancia, hacer que todo fuera más sencillo, y ayudarme a descubrir un nuevo país.

De todas las personas que han colaborado en esta tesis, merece una mención especial la Dra. M. Victoria Gil. Gracias por tu asesoramiento inicial, tu paciencia infinita, tu amabilidad y tu trabajo constante. Sin tus explicaciones claras, tu apoyo, tus correos kilométricos (en respuesta a otros correos kilométricos míos), e incluso tus llamadas internacionales, esta tesis no habría siquiera comenzado. Por todo y más, muchísimas gracias, Vicky.

Mi más entusiasta agradecimiento a todo el personal del INCAR que he conocido estos años: técnicos, doctores, doctorandos, administrativos, mantenimiento, etc. Especial reconocimiento a Nacho, que siempre estuvo allí cuando el equipo se estropeaba.

Mucha gente ha pasado por aquí; algunos estuvieron sólo unos meses y otros llevan toda la vida, pero quiero agradecerlos a todos por estar ahí y hacer de este centro un gran lugar de trabajo. De todos ellos, quiero dar un agradecimiento especial a Bea, por ser mi primera compañera y amiga cuando llegué aquí, y por compartir conmigo tantas otras cosas;

a Laura, por estar siempre ahí y ayudar en lo que haga falta, y porque Luarca es la capital del mundo; a Rocío, Ali y Eli por las partidas de Catán, por demostrar que el fenol mola, que en Sevilla los chalecos tienen mangas y que se puede tener un *jet-lag* de 9 meses.

A todos mis amigos y a mis compañeros de *El Laboratorio de Ágora*, por ayudarme a desconectar en los ratos libres. Sobre todo, a Alexa por estar siempre ahí, aunque no hubiera nadie más. Y a Leti y Héctor, por compartir las vicisitudes del doctorado conmigo, y por muchas cosas más.

Por último, quiero dar las gracias a mi familia. Porque, aunque estéis un poco lejos, y aunque cada vez vaya menos a visitaros, vuestro amor y vuestro apoyo se sienten muy fuerte desde aquí. También a mi familia política que, aunque no sepan de qué trata mi tesis, me preguntan igual. Y a ti, Rosa, que has dado la vuelta a mi mundo, que me aguantas todos los días, que me has hecho cambiar de ciudad después de 12 años y meterme en mil aventuras, y que me apoyas incondicionalmente.

Muchas gracias a todos por compartir este viaje.

Resumen

El hidrógeno está considerado el vector energético del futuro. Sin embargo, para que la Economía del Hidrógeno sea algo posible, es imprescindible que la producción del mismo sea barata, accesible y sostenible. En la actualidad, el 96% de la producción mundial de H_2 se obtiene a partir de combustibles fósiles, contribuyendo al aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera y el consecuente Cambio Climático. El método más extendido de producción es el reformado de metano con vapor de agua (SMR), que emplea varios reactores catalíticos a diferentes temperaturas para obtener un 70% de H_2 que debe ser purificado posteriormente.

En este contexto, la integración del reformado con vapor y la captura de CO_2 en un único proceso se considera una tecnología prometedora. Esta técnica, también conocida como SESR, permite reducir el número de reactores requeridos y la temperatura de operación, al mismo tiempo que incrementa el rendimiento y la concentración de H_2 . Esto redundaría en unos costes menores de instalación y operación. Si el proceso se completa con el uso de combustibles sostenibles como la biomasa, que presentan una emisión neta de CO_2 nula, es posible obtener un H_2 más barato, más accesible y con una menor contribución al Cambio Climático.

Para optimizar el proceso SESR se requiere una selección adecuada del catalizador y del sorbente, así como la optimización de las condiciones de operación en función del combustible utilizado. Se ha escogido un catalizador de Pd/Ni-Co soportado sobre hidrotalcita, y dolomía como sorbente de CO_2 . Para todos los experimentos se realizó previamente un cálculo del equilibrio termodinámico con el objetivo de obtener una pre-

visión de los valores máximos de rendimiento, selectividad y concentración de los productos, que luego se compararon con los alcanzados por los resultados experimentales.

Con el objetivo de obtener las condiciones óptimas de operación del proceso SESR, se llevaron a cabo experimentos en un reactor de lecho fluidizado, modificando tres de las principales variables de operación: la temperatura, la proporción de vapor en la alimentación y la velocidad de flujo o velocidad espacial másica. Para ello se empleó acetona como compuesto modelo para simular el comportamiento de un bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa.

Del mismo modo, también se empleó el reactor de lecho fluidizado para analizar la influencia de la composición del bio-oil durante el proceso SESR. Se llevó a cabo un estudio del comportamiento de diferentes mezclas de ácido acético y acetona en un rango amplio de concentraciones y temperaturas de operación, utilizando la proporción de vapor y la velocidad espacial ya optimizadas previamente. Posteriormente, para alcanzar un mayor grado de complejidad, se utilizaron varias mezclas de fenol, ácido acético y acetona en proporciones cercanas a las que pueden encontrarse en un bio-oil producido a partir de biomasa lignocelulósica.

Por último, se llevaron a cabo experimentos de gasificación catalítica de biomasa con vapor e integración de la captura de CO_2 (SECSG) empleando dos biomosas sólidas diferentes. En estos experimentos se utilizó un reactor de lecho fijo al que se alimentó la biomasa de forma semi-continua, y se evaluó el efecto de la temperatura y la composición del combustible en el rendimiento y la producción de H_2 .

En el desarrollo de este trabajo, se ha demostrado que la temperatura de operación es el factor que más influye en el proceso, seguido de la proporción de vapor y la velocidad espacial. Es posible alcanzar una pureza de H_2 superior al 99.5% en el intervalo entre 525 y 625 °C, tanto para compuestos modelo como para biomosas lignocelulósicas. No obstante,

otras variables del proceso, como el rendimiento o la selectividad a la producción de H_2 , varían enormemente según la naturaleza de la alimentación o el tipo de reactor, siendo necesario emplear una mayor temperatura para alcanzar resultados similares. La concentración de varios subproductos —como el CO y el CH_4 — también resulta muy sensible a los cambios en la alimentación y la temperatura, incrementándose cuando el proceso se aleja de las condiciones óptimas.

Abstract

Hydrogen has been proposed as the energy carrier of the future. However, for the Hydrogen Economy to be feasible, hydrogen production must be cheap, accessible and sustainable. Nowadays, more than 96% of H_2 is produced from fossil fuels, contributing to increase the CO_2 concentration in the atmosphere and leading to a progressive Climate Change. The most widespread method for hydrogen production consists in the steam reforming of methane (SMR), which employs several catalytic reactors at different temperatures to produce gas with a 70% H_2 content that should be later purified.

In this context, integration of steam reforming and CO_2 capture in a single step process called Sorption Enhanced Steam Reforming (SESR) is considered a promising technology. This process allows to reduce the number of required reactors and the reaction temperature, increasing yield and H_2 purity at the same time. The ultimate consequence is to achieve lower costs of installation and operation. Additionally, if a renewable fuel like biomass is fed to the reactor, production of cheaper, accessible and sustainable hydrogen is possible, as biomass has zero net impact in the atmospheric CO_2 concentration, thus reducing the contribution of hydrogen to Climate Change.

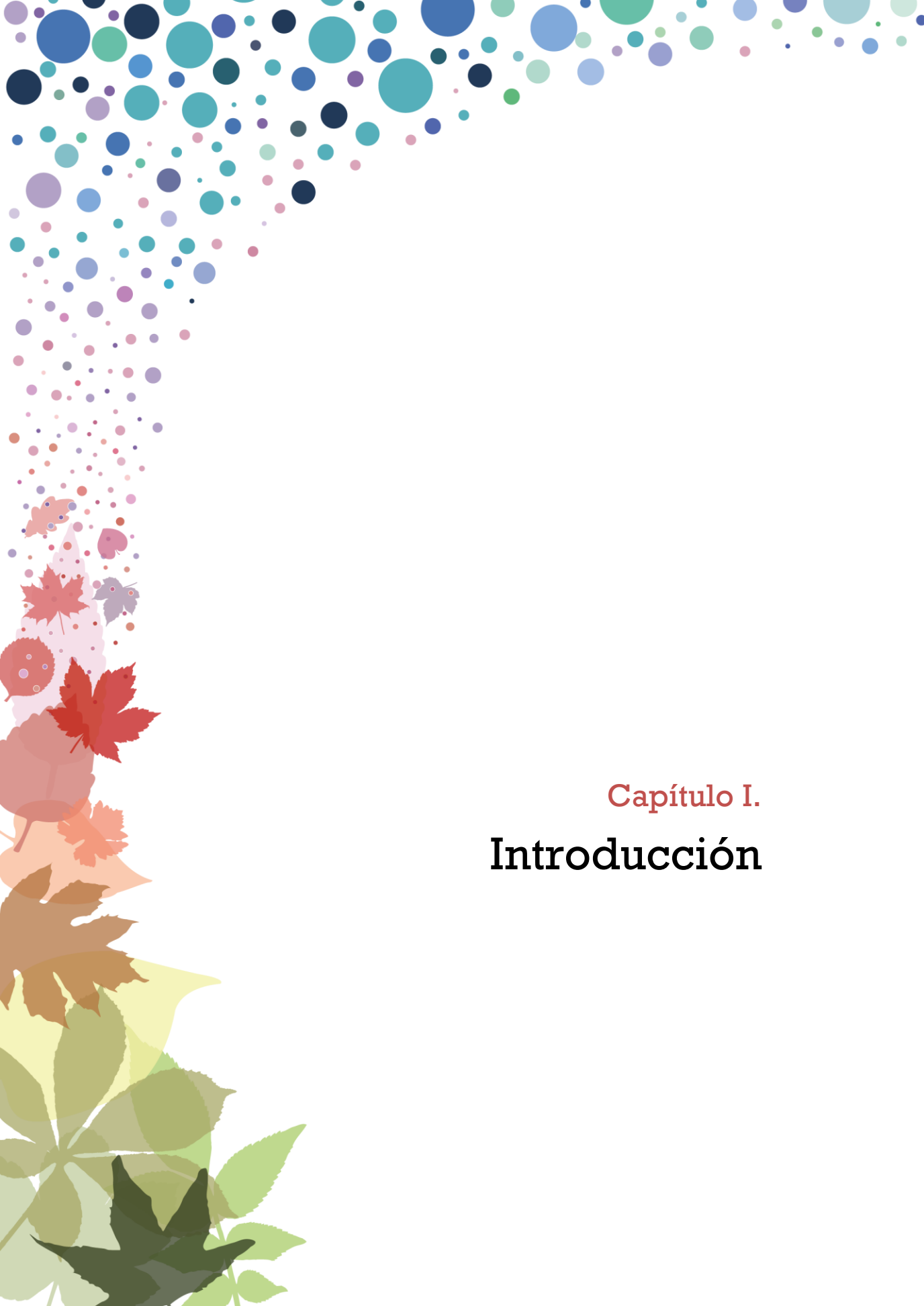
To optimize the SESR process, an appropriate selection of catalyst and sorbent for CO_2 must be made, together with a proper optimization of the operating conditions. A Pd/Ni-Co-hydrotalcite derived material has been chosen as catalyst, while dolomite has been selected as CO_2 sorbent. All experiments were preceded by thermodynamic equilibrium calculations to estimate the maximum limits of yield, selectivity and concentration of products. This results were later compared with the experimental results obtained.

A fluidized bed reactor was employed to assess the optimal conditions for the SESR process. The three main variables modified during these experiments were temperature, steam to carbon ratio (S/C) and weight hourly space velocity (WHSV). Acetone was employed as model compound to simulate the behaviour of biomass pyrolysis derived bio-oil.

The fluidized bed reactor was also employed to investigate the effect of bio-oil composition on the performance of the SESR process. The behaviour of blends with different proportions of acetic acid and acetone was tested along a wide range of temperatures. The values of steam proportion and WHSV were chosen from the optimized parameters obtained in the previous work. Thereafter, to reach a deeper knowledge of the influence of composition, several blends of phenol, acetic acid and acetone were prepared at similar proportions to those found in pyrolysis bio-oil, and tested for the SESR process.

Sorption Enhanced Catalytic Steam Gasification (SECSG) was carried out employing two solid lignocellulosic biomasses. During these experiments, a fixed bed reactor was fed semi-continuously with the biomasses in order to evaluate the effect of temperature and biomass composition on yield and H₂ production.

The present work has demonstrated that temperature is the most influential factor in the SESR process, followed by S/C and WHSV. It is possible to achieve a H₂ purity higher than 99.5% between 525 and 625 °C, for both the model compounds and the lignocellulosic biomass. However, other process variables such as H₂ yield and selectivity are greatly affected by the nature of the fuel and the reactor employed, needing higher temperatures to reach the same values. The concentration of some by-products, like CO and CH₄, is also very sensitive to changes in temperature and feed, increasing when the process moves away from the optimal conditions.



Capítulo I.

Introducción

I.1 La economía del hidrógeno

I.1.1 Energía y cambio climático

La energía es un factor esencial para la actividad humana. En el año 2014, el consumo mundial de energía ascendió a 13 699 Mtoe (575 EJ). La cantidad de energía producida en el mundo prácticamente se ha duplicado desde el año 1971 y la tendencia indica que este crecimiento se mantendrá en el futuro, tal como se puede observar en la **FIGURA I.1**. De todas las fuentes de energía disponibles, los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) proporcionaron el 81.1% de toda la energía producida, mientras que las fuentes renovables (hidroeléctrica, residuos, biocombustibles y otras) únicamente aportaron un 14.1%. Estas cifras representan un avance de las energías renovables del 1.7% en 40 años [1].

En las últimas décadas se han producido grandes avances en lo que respecta a la disminución de las emisiones contaminantes procedentes de la utilización de combustibles fósiles. Sin embargo, la problemática

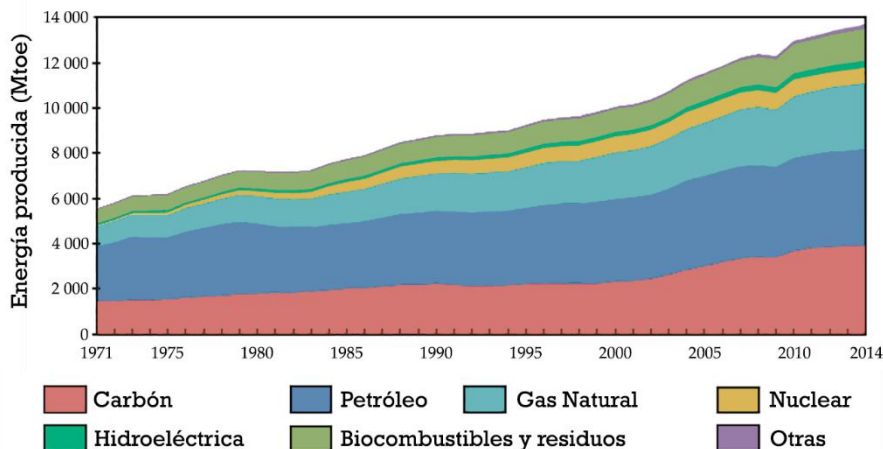


Figura I.1 Producción mundial de energía primaria por tipo de fuente. Otras fuentes incluyen energía geotérmica, solar, eólica, etc. Adaptado de [1].

del Cambio Climático, inducida fundamentalmente por las emisiones de CO₂ procedentes de los procesos de generación de energía, constituye la principal desventaja en la utilización de estos combustibles. Al igual que con la producción energética, las emisiones de CO₂ han aumentado de forma progresiva en los últimos años: de los 15 453 Mt producidos en 1973, hemos pasado a emitir 32 381 Mt de CO₂ en el año 2014 [1], aunque estas cifras parecen haberse estancado en el año 2015 [2].

Las medidas encaminadas a mitigar el impacto del Cambio Climático se basan en dos enfoques diferenciados: la reducción de las fuentes de CO₂ (emisiones) y el potenciamiento de los sumideros de CO₂ [3]. Según el artículo 2 de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, el objetivo de la mitigación es:

“[...] la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropógenas peligrosas en el sistema climático. Ese nivel debería lograrse en un plazo suficiente para permitir que los ecosistemas se adapten naturalmente al Cambio Climático, asegurar que la producción de alimentos no se vea amenazada y permitir que el desarrollo económico prosiga de manera sostenible.”

Pese a los problemas que conlleva la generación de energía con los medios actuales, ésta sigue siendo imprescindible para el funcionamiento de la sociedad. El nivel de desarrollo de un país va ligado, entre otros factores, a su capacidad de producir energía. Para afrontar los retos que nos impone el Cambio Climático, la producción energética del futuro debe ser barata, accesible y sostenible. Barata, en cuanto al coste de las fuentes de energía o la tecnología necesaria para extraerla; accesible, para que sea sencilla su producción y distribución; y sostenible, para satisfacer las necesidades actuales de la humanidad sin comprometer

las de generaciones futuras. Por lo tanto, es imprescindible una búsqueda de fuentes alternativas de energía que cumplan estas 3 características.

I.1.2 El hidrógeno como alternativa energética

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo y uno de los más abundantes en la Tierra. Forma parte de multitud de compuestos químicos, como el agua y la mayor parte de compuestos orgánicos, así como la molécula de hidrógeno gaseoso (H_2).

El hidrógeno presenta unas características realmente excepcionales. Entre sus múltiples ventajas se encuentran que produce vapor de agua al oxidarse, por lo que es mucho menos contaminante que los combustibles fósiles al no incrementar el contenido de CO_2 de la atmósfera. Presenta una alta velocidad de quemado, un elevado octanaje y no es tóxico ni genera ozono. Su rango de inflamabilidad en aire es mucho más amplio que la gasolina o el metano, y la mezcla hidrógeno-aire presenta una energía mínima de ignición muy baja (0.02 mJ). Es un gas a temperatura ambiente, no condensa hasta alcanzar temperaturas inferiores a $-253\text{ }^{\circ}C$ y presenta una alta densidad energética ($120\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) [4]. El hidrógeno contiene 2.6 veces más energía por unidad de masa que la gasolina; sin embargo, al ser un gas a temperatura ambiente, requiere 4 veces más volumen que la gasolina para almacenar dicha energía [5].

Estas propiedades únicas del hidrógeno lo convierten en una excelente alternativa a las fuentes de energía actuales. Sin embargo, el hidrógeno no es una fuente de energía en sí mismo, sino un vector energético [6]: representa una forma secundaria de energía, producida empleando combustibles fósiles, energía nuclear o fuentes renovables [7]. Hidrógeno y electricidad se encuentran íntimamente relacionados, pudiendo convertirse uno a otro usando electrolitos (electricidad a hidrógeno) y pilas de combustible (hidrógeno a electricidad) [8]. Estas últimas tienen

el potencial de funcionar usando hidrógeno con una eficacia superior a la de un motor de combustión interna [6].

La Agencia Internacional de la Energía estima que el hidrógeno y las celdas de combustible asociadas al mismo tienen el potencial de reducir para el año 2050 las emisiones de CO₂ hasta un 5% más que en un escenario similar, donde se implantasen únicamente mejoras de la eficiencia energética y se extendiese el uso de combustibles alternativos [9]. Para ello, es necesaria la implantación de la denominada Economía del Hidrógeno. Este concepto fue introducido por General Motors Inc. en 1970 para definir una economía basada en el hidrógeno como forma de energía [10]. Aunque el concepto ha sufrido cambios con el paso del tiempo, la Economía del Hidrógeno se fundamenta en un ciclo de producto como el representado en la FIGURA I.2. Si este ciclo se implementa junto con una eficiente captura y confinamiento de CO₂, es posible alcanzar una producción de H₂ sostenible.

El hidrógeno puede emplearse como combustible para el transporte, almacenarse para suministrar energía durante picos de demanda o utilizarse como materia prima para la fabricación de productos químicos [8]. Además de su probable uso extensivo en celdas de combustible en un

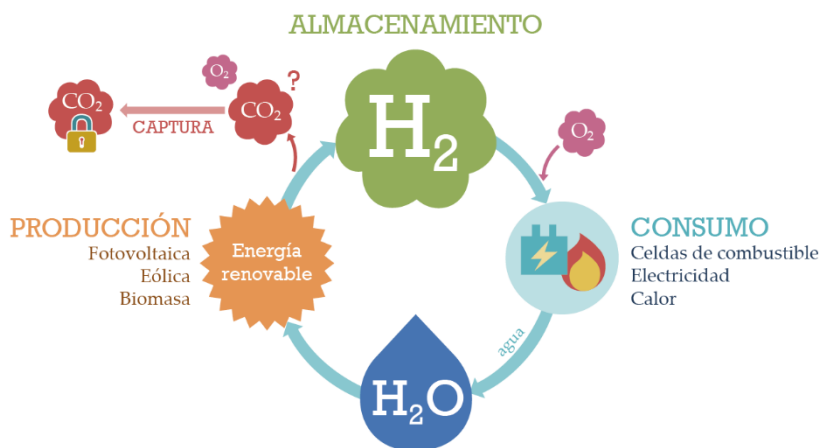


Figura I.2 Ciclo del hidrógeno en el contexto de la Economía del Hidrógeno.

futuro próximo, el H_2 también tiene múltiples aplicaciones en la actualidad. Una de las más extendidas es el procesado (*upgrading*) de combustibles fósiles mediante hidrodealquilación, hidrosulfuración e hidrocrackeo. También participa en la fabricación de anilina, ciclohexano, amoníaco o metanol, entre otros compuestos. Debido a su carácter reductor, se emplea habitualmente en la industria electrónica y la del vidrio para prevenir la oxidación. Así mismo puede utilizarse en la soldadura de acero inoxidable, el recocido y el sinterizado de algunos metales. La industria alimentaria también es un gran consumidor de hidrógeno, empleado en los procesos de hidrogenación de grasas insaturadas.

1.1.3 Tecnologías de producción de hidrógeno

La mayor parte del hidrógeno fabricado en la actualidad es consumido en el mismo lugar de producción, y sólo una pequeña fracción se emplea en la generación de energía [10]. Los métodos de producción de hidrógeno pueden clasificarse, según el tipo de energía utilizada, en termoquímicos, electroquímicos y biológicos [11]. De los tres anteriores, únicamente las rutas termoquímica y biológica son válidas para la obtención de H_2 a partir de biomasa [12].

La tecnología más extendida para la producción de H_2 es el reformado de metano con vapor (SMR), que supone el 48% de la producción mundial, tal como se puede ver en la **FIGURA I.3**. Le siguen el reformado de aceites y naftas (30%), la gasificación de carbón (18%) y la electrólisis de agua (3.9%). En conjunto, el 96% de la producción de H_2 se obtiene de fuentes no renovables, esto es, combustibles fósiles [13]. A modo de resumen, en la **FIGURA I.4** se muestra un esquema general de las rutas de producción de H_2 más desarrolladas a día de hoy, así como algunas de las aplicaciones del mismo.

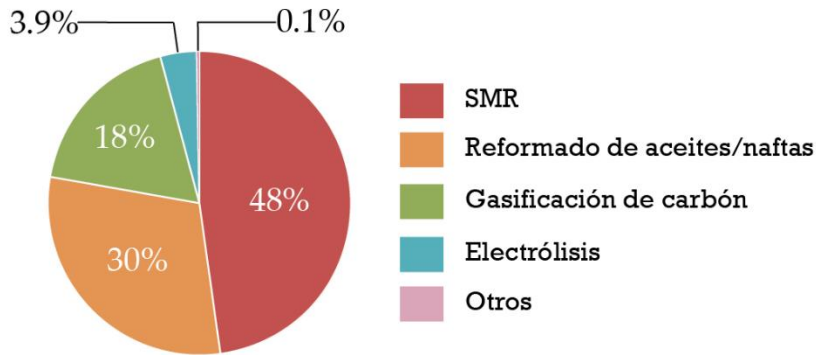


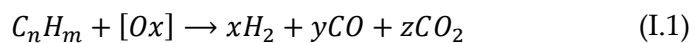
Figura I.3 Distribución de los principales métodos de producción de H_2 . Adaptado de Ewan et al. [13].

I.1.3.1 Métodos termoquímicos

En los métodos termoquímicos, el elemento fundamental que dirige las reacciones de producción de hidrógeno es la energía térmica. Entre este tipo de métodos se pueden diferenciar aquellos con carácter oxidativo, emplean reacciones de oxidación en el proceso; y aquellos con carácter no-oxidativo, fundamentados en la rotura del enlace C—H. Otra clasificación, más centrada en la biomasa, diferencia entre los métodos basados en pirólisis, gasificación convencional o gasificación supercrítica (SCWG) [12].

Procesos oxidativos

Estos procesos se fundamentan en la descomposición térmica de la materia prima a alta temperatura en presencia de un agente oxidante. Generalmente, la reacción involucrada es la siguiente:



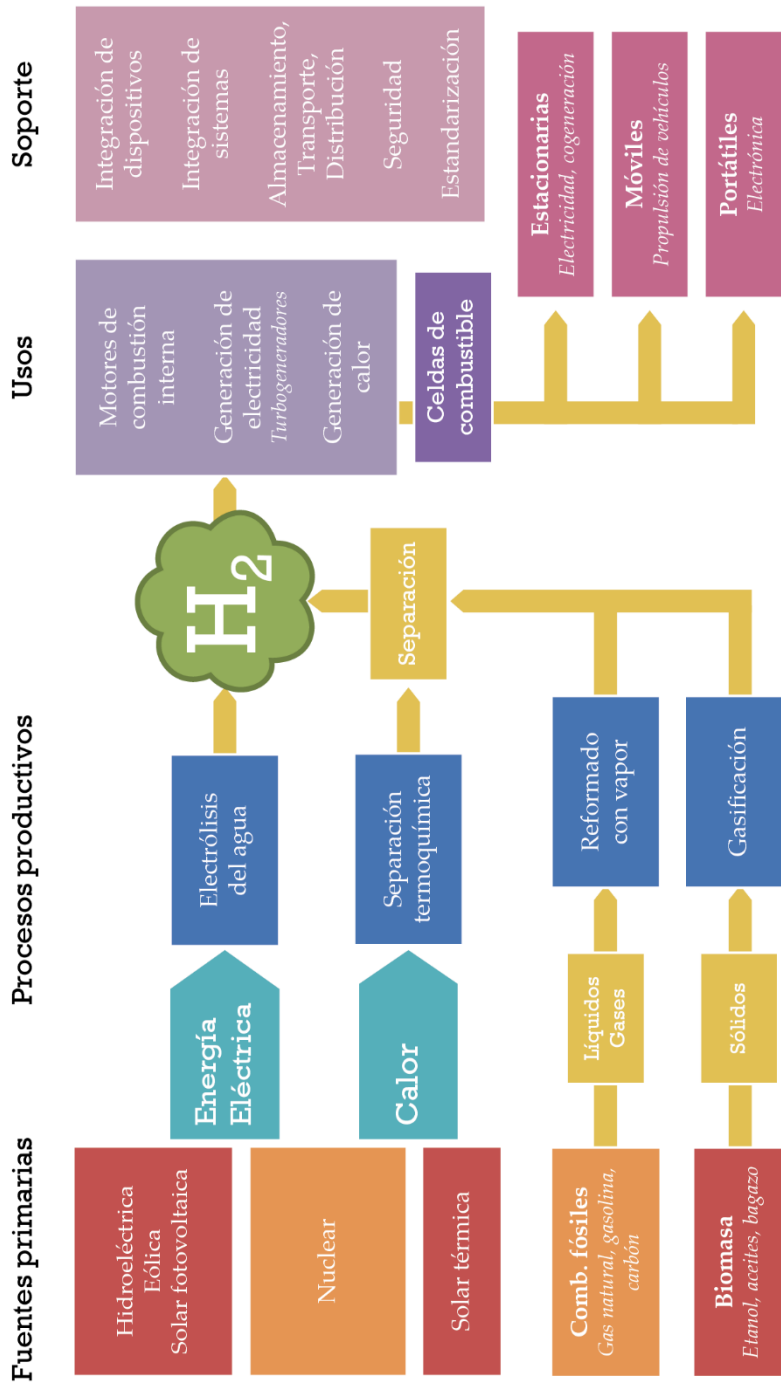


Figura I.4 Principales rutas de producción de H_2 . Adaptado de da Silveira Veras et al. [10].

Existen múltiples métodos de producción de hidrógeno basados en el reformado con vapor (*Steam Reforming*, SR). A continuación, se expone una lista de los más habituales:

- *Steam Methane Reforming* (SMR): es el método más extendido a nivel industrial —supone el 48% de la producción [11,13,14]—. Emplea temperaturas de 800-1000 °C y presiones de 13-20 bar. Requiere varias etapas de purificación del hidrógeno. La emisión de CO₂ de este proceso es de aproximadamente 8 toneladas por cada tonelada de H₂ producida [15,16].
- *Sorption Enhanced Reforming* (SER): parte del mismo concepto que SMR, pero utilizando además un sorbente para capturar el CO₂ producido durante la reacción, desplazando así el equilibrio y mejorando la producción de hidrógeno. Una vez saturado, el sorbente debe ser regenerado. Este método requiere de menos cantidad de equipamiento y elimina la necesidad de una purificación posterior.
- *Membrane Reactor* (MR): emplea una membrana permeable selectivamente al hidrógeno dentro del propio reactor, de manera que éste se separa nada más producirse. Es capaz de producir hidrógeno de altísima pureza, libre de CO, pero presenta como inconveniente el elevado precio y la resistencia de la membrana.
- *Hybrid Adsorbent-Membrane Reactor* (HAMR): solución intermedia entre SER y MR, intenta combinar las ventajas de ambos sistemas, acoplando la reacción y la adsorción a la separación del hidrógeno con membranas.
- *Aqueous Phase Reforming* (APR): es una técnica que lleva a cabo el reformado en fase acuosa, en condiciones de baja temperatura y alta presión —donde la reacción *water gas shift* (WGS) es favorable—. Sólo sirve para productos altamente solubles en agua (como azúcares y otros carbohidratos), aunque proporciona una alta selectividad al H₂ y elimina la necesidad de generar vapor [17].

Otros métodos se basan en la oxidación parcial (PO_x), donde se emplea una cantidad limitada de oxidante para obtener gas de síntesis. El CO posteriormente se convierte a H_2 y CO empleando la reacción WGS:

- *Thermal Partial Oxidation* (TPO_x): requiere altas temperaturas (1150-1315 °C) y puede operar con una gran variedad de materias primas. Existen dos procesos comerciales: el proceso Texaco y el proceso Shell.
- *Catalytic Partial Oxidation* (CPO_x): es una alternativa al SMR, donde se emplea un catalizador para realizar la oxidación parcial. Esto permite reducir drásticamente la temperatura hasta los 590 °C.
- *Auto-Thermal Reforming* (ATR): combina un SR con un PO_x en un único reactor. La energía que se produce en la oxidación parcial (altamente exotérmica) se aprovecha en la reacción de reformado (altamente endotérmica).

Adicionalmente, también existe el proceso vapor-hierro (*Steam-Iron Process*), que no puede englobarse en ninguno de los dos grupos anteriores. En este proceso se produce hidrógeno mediante un ciclo redox en dos etapas. La primera etapa consiste en la gasificación de la materia prima para obtener un gas de síntesis (H_2 y CO) de carácter reductor. Este gas se emplea para reducir los óxidos de hierro a hierro metálico. En la segunda etapa, el metal se pone en contacto con vapor, de manera que el hierro se oxida y produce hidrógeno. Adicionalmente, la energía producida durante la oxidación puede emplearse para satisfacer parte de las necesidades de la reducción.

Procesos no-oxidativos

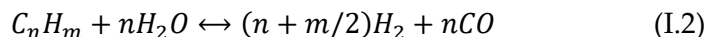
Los procesos no-oxidativos engloban una serie de técnicas aún en desarrollo, como pueden ser:

- *Plasma Reforming*: empleando un reactor *plasmatron* de alta potencia, se lleva a cabo el reformado catalítico de la materia prima. Las reacciones son las mismas que en otros procesos de reformado, pero utiliza la energía proporcionada por el plasma.
- *Thermochemical Water Splitting*: consiste en la descomposición térmica del agua, para obtener H_2 y O_2 . Para ello, se utilizan ciclos químicos en varios pasos a lo largo de un intervalo amplio de temperaturas (entre 500 y 2000 °C). Los ejemplos más desarrollados de este tipo de procesos son el ciclo azufre-yodo y el ciclo de concentración solar, que emplea concentradores solares para alcanzar altas temperaturas.

También existen otros procesos no-oxidativos de obtención de hidrógeno con mayor o menor eficacia e implantación. Entre ellos se encuentra la pirólisis de biomasa, la descomposición térmica de hidrocarburos, así como otros procesos de refinería y/o biorefinería. La mayor parte de los procesos de pirólisis de biomasa están diseñados para la obtención de biocombustibles y bio-oil. Sin embargo, también permiten obtener hidrógeno si se opera a una temperatura elevada y con suficiente tiempo de residencia de la fase volátil [18].

I.1.4 El reformado con vapor

El reformado con vapor o *Steam Reforming* (SR) se basa en la reacción de un combustible con vapor de agua sobre un catalizador, a través de la reacción (I.2). En el proceso se obtiene una mezcla de H_2 y CO conocida como gas de síntesis. La reacción es fuertemente endotérmica, por lo que se necesitan altas temperaturas para llevarla a cabo.



El reformado con vapor para la obtención de H_2 ha sido estudiado en profundidad para el caso del gas natural [16,19,20], pero también se ha estudiado para bio-gas [21,22], glicerol [23], fracciones del bio-oil [24–30], y varios compuestos modelo del bio-oil como etanol [31,32], ácido acético [27,31,33–38], acetona [31,39,40], furfural [27,41] o fenol [42].

En la FIGURA I.5 se muestra el diagrama de bloques habitual del proceso SR. Este proceso tiene lugar en varias etapas sucesivas, cada una en un reactor diferente. La primera etapa (*steam methane reforming*, SMR) se desarrolla a temperatura y presión elevadas (800-1000 °C, 20-35 bar), seguida de una o varias etapas *water gas shift* (WGS HT, WGS LT) que varían su temperatura entre 200 y 400 °C para maximizar la producción de hidrógeno [19,43]. Por último, con el objetivo de purificar el H_2 obtenido se utiliza una etapa PSA (*pressure swing adsorption*) para eliminar el CO_2 procedente de las etapas WGS.

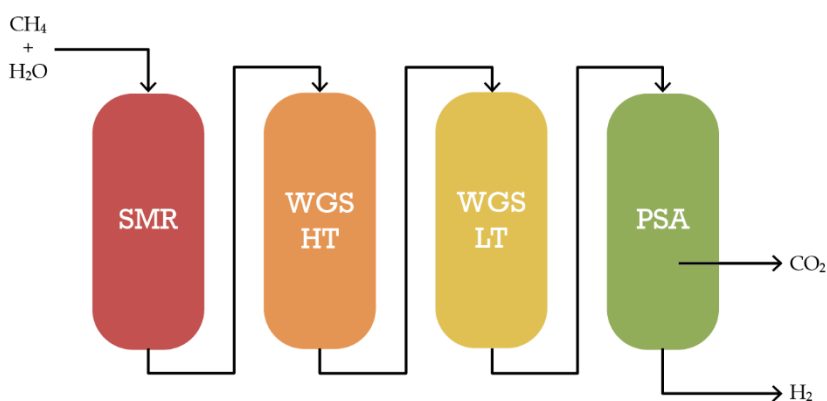


Figura I.5 Diagrama de bloques de un proceso SR convencional.

A nivel industrial, las reacciones de reformado se llevan a cabo en presencia de un catalizador de níquel que se ubica en el interior de una serie de tubos de acero de entre 100 y 150 mm de diámetro exterior y entre 10 y 13 m de longitud, contenidos a su vez en un horno. Los reactores posteriores emplean catalizadores de cobre para llevar a cabo la reacción

WGS y conseguir la conversión completa del CO. Este tipo de equipamiento resulta caro, por lo que se han realizado muchos esfuerzos para reducir su tamaño, mejorar los materiales y optimizar la transmisión de calor, en aras de la reducción de costes [16].

Las limitaciones del proceso SR son varias. El equilibrio termodinámico exige una temperatura elevada para conseguir una conversión eficiente del metano, aunque los catalizadores habituales siguen manteniendo su actividad incluso a 400 °C [16]. La temperatura del reactor puede disminuirse hasta los 700 °C sin provocar una pérdida significativa de conversión, pero esto requiere trabajar a presiones atmosféricas, con lo que sería necesario una compresión posterior del hidrógeno obtenido. Aun en las condiciones óptimas, todas las reacciones involucradas están limitadas por el equilibrio.

I.2 Producción de bio-oil mediante pirólisis de biomasa

La pirólisis supone una opción atractiva para convertir biomasa sólida en un líquido más fácil de manejar, almacenar y procesar [44]. El líquido obtenido de los procesos de pirólisis se denomina bio-oil, una sustancia orgánica de color pardo, viscoso, corrosivo e inestable, compuesto fundamentalmente por especies altamente oxigenadas [45]. Sus características le confieren la mitad del potencial calorífico de un fuel-oil de petróleo, por lo que necesita ser tratado antes de emplearse como combustible [44].

La pirólisis consiste en el calentamiento de biomasa hasta altas temperaturas, en ausencia de oxígeno. En este proceso, la biomasa se descompone para generar vapores, aerosoles, y un sólido carbonizado (*char*). Según la duración o la velocidad de calentamiento de la biomasa, la pirólisis puede ser convencional (lenta) o rápida (flash), aunque la distinción entre ambas es relativamente arbitraria y no existe un límite preciso para diferenciarlas [45]. Comúnmente, se acepta una subdivisión en tres clases [18]:

Pirólisis convencional o lenta (slow)

La pirólisis lenta es un proceso ancestral, utilizado habitualmente para la obtención de carbón vegetal [45]. El carácter *lento* viene determinado por el tiempo de residencia de los vapores, que varía entre 5 min y 30 min [46,47]. La velocidad de calentamiento resulta sensiblemente inferior a la empleada en pirólisis rápida. Todo ello facilita que los vapores producidos durante el proceso continúen reaccionando entre sí, fomentando la formación de líquidos y sólidos (carbonizados y *char*).

Pirólisis rápida (fast)

La pirólisis rápida, por el contrario, emplea una velocidad de calentamiento mucho más elevada. Una pirólisis rápida debe cumplir 4 requisitos [48]: un calentamiento elevado ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ o superior), con una elevada tasa de transmisión de calor; un control preciso de la temperatura; tiempos de residencia cortos, inferiores a 2 s; y un enfriamiento rápido de los vapores condensables. Con ello, se fomenta la formación de bio-oil. A temperaturas bajas ($400\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$) se asocia con la formación de alquitranes, mientras que a temperaturas altas se obtienen gran cantidad de gases.

Pirólisis flash

Esta pirólisis es como la pirólisis rápida, pero con una velocidad de calentamiento prácticamente instantánea y un tiempo de residencia muy reducido.

I.2.1 Propiedades del bio-oil

La composición elemental de los bio-oils se aproxima más a la de la biomasa inicial que a la de cualquier fuel-oil de petróleo. En la **TABLA I.1** se comparan las propiedades de un bio-oil derivado de la pirólisis de biomasa lignocelulósica frente a las de un fuel-oil pesado convencional. El contenido de oxígeno es muy elevado, siempre entre el 35-40%; aunque un incremento de la severidad de las condiciones de producción (temperatura, tiempo de residencia, etc.) puede reducir el contenido de oxígeno en los compuestos orgánicos resultantes, a costa de disminuir la producción de líquido en el proceso [49]. La presencia abundante de oxígeno es una de las principales diferencias respecto a los fuel-oils de petróleo, ya que un mayor contenido de oxígeno reduce la densidad energética del bio-oil y aumenta su inestabilidad [49].

Tabla I.1 Propiedades típicas de un bio-oil de pirólisis de biomasa y un fuel-oil pesado. Adaptado de Czernik et al. [49] y Trane-Restrup et al. [50]

	<i>Bio-oil</i>	<i>Fuel-oil</i>
<i>Humedad (% masa)</i>	15 - 30	0.02-0.1
<i>pH</i>	2.0 - 3.7	—
<i>Composición elemental (% masa)</i>		
C	32 - 58	85
H	5.5 - 8.6	11
O	35 - 60	1.0
N	0 - 0.2	0.3
S	0 - 0.05	—
Cenizas	0 - 0.2	0.1
<i>HHV (MJ·kg⁻¹)</i>	16 - 19	40
<i>Densidad (kg·m⁻³)</i>	1.1 - 1.3	0.9
<i>Viscosidad a 50 °C (cP)</i>	40 - 100	180
<i>Sólidos (% masa)</i>	0.2 - 1	1

La elevada cantidad de oxígeno incide negativamente en tres factores: la acidez, el poder calorífico y el envejecimiento. Los bio-oils tienen un carácter ácido, debido al gran contenido de oxígeno en forma de aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos. Esto hace necesario emplear materiales resistentes a la corrosión para manejar el bio-oil, lo que encarece notablemente los equipos e instalaciones [50]. El almacenamiento del bio-oil también se ve perjudicado por el contenido de oxígeno, ya que favorece las reacciones de polimerización en el seno del bio-oil. Con el tiempo, esta polimerización causa el envejecimiento del producto, aumentando la viscosidad y formando moléculas más complejas, favoreciendo la separación de fases y reduciendo la volatilidad del líquido [44].

El contenido de azufre en un bio-oil puede alcanzar hasta las 500 ppm (370 ppm en la fracción acuosa), lo que supone una cantidad significativa para reactores de reformado convencional. Sin embargo, resulta inferior al observado en fuel-oils derivados del petróleo, lo que supone una ventaja cuando se trabaja con catalizadores [50].

Los bio-oils también presentan un gran contenido de agua (15-30%), procedente de las reacciones de deshidratación producidas durante la pirólisis, así como de la propia humedad del precursor [51]. Esta gran concentración de agua tiene efectos positivos y negativos. Por un lado, rebaja el poder calorífico e inhibe la ignición, lo que resulta un inconveniente si el objetivo es la combustión del bio-oil. Por otro lado, mejora la fluidez del bio-oil al reducir su viscosidad, y proporciona un perfil de temperatura más uniforme en los cilindros de un motor diésel, además de no producir emisiones de NO_x a la atmósfera [49].

La adición de agua al bio-oil —generalmente en una proporción 2 a 1— permite su separación en dos fases: una fracción hidrofóbica (orgánica), que contiene fundamentalmente compuestos derivados de la lignina; y otra fracción hidrofílica (acuosa), que contiene la mayor parte de los compuestos monoméricos derivados de carbohidratos —con un 20% de compuestos orgánicos que pueden separarse por evaporación o nanofiltración [28,51]—. Aproximadamente entre el 60 y el 80% en peso del bio-oil es soluble en fase acuosa [52].

Otra de las características del bio-oil es su gran inestabilidad. A temperaturas superiores a 90 °C los bio-oils se descomponen térmicamente para formar depósitos carbonosos [28] que pueden bloquear tuberías y generar atascos indeseados. Muchos compuestos del bio-oil son térmicamente inestables, por lo que pueden tener lugar reacciones de descomposición (*cracking*) y deshidratación de los mismos antes de llegar al lecho catalítico [53].

I.2.2 Composición del bio-oil

El contenido del bio-oil es extremadamente variable, y está fuertemente condicionado por la composición de la biomasa precursora [54], como puede observarse en la **TABLA I.2**. Otro factor influyente es la propia pirólisis, que puede determinar el grado de fragmentación de las especies obtenidas según las condiciones de operación en las que se produzca el bio-oil, o incluso el tipo de reactor, tal como se aprecia en la **TABLA I.3**. La humedad del precursor también resulta un factor importante: el bio-oil producido mediante pirólisis flash puede contener entre un 75-85% de compuestos orgánicos y un 15-25% de agua [51].

Todas las especies contenidas en el bio-oil provienen de las reacciones de despolimerización y fragmentación de los tres componentes básicos de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina [49]. Los diferentes compuestos obtenidos tras la pirólisis pueden agruparse generalmente en cinco familias [55]: hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares, ácidos carboxílicos y compuestos fenólicos. Sin embargo, una clasificación más amplia podría diferenciar ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, fenoles, guayacoles, siringoles, azúcares, furanos, alquenos, compuestos

Tabla I.2 Composición media de dos bio-oils obtenidos por pirólisis flash de mezclas de diferentes biomasa lignocelulósicas. Adaptado de Trane-Restrup et al. [50]

Componente (% masa)	Mezcla de pino (85%) y abeto (15%)	Mezcla de maderas blandas (coníferas)
Agua	20 - 23	30 - 35
Ácidos	3 - 22	3 - 27
Alcoholes, aldehídos y cetonas	2 - 21	2 - 27
Azúcares	4 - 9	4 - 7
Fenoles	3 - 4	1 - 3
Lignina	2 - 18	13 - 32
HAP	8	3

Tabla 1.3 Composición de bio-oils derivados de pirólisis obtenidos empleando un lecho fluidizado (Universidad de Waterloo) y un reactor Vortex (NREL). Adaptado de Wang et al. [26]

Componente (% masa)	Lecho fluidizado ¹			Vortex ²
	Álamo	Arce	Picea	Roble
Ácido acético	5.4	5.8	3.9	5.0
Ácido fórmico	3.1	6.4	7.2	3.3
Hidroxiacetaldehído	10.0	7.6	7.7	4.3
Glioxal	2.2	1.8	2.5	3.0
Metilglioxal	—	0.65	—	—
Formaldehído	—	1.2	—	2.2
Acetol	1.4	1.2	1.2	1.8
Etilenglicol	1.1	0.6	0.9	—
Levogluocosano	3.0	2.8	4.0	3.8
1,6-anhidroglucofuranosa	2.4	—	—	—
Fructosa	1.3	1.5	2.3	—
Xilosa	—	—	—	0.9
Glucosa	0.4	0.6	1.0	—
Celobiosa	1.3	1.6	2.5	—
Oligosacáridos	0.7	—	—	—
Lignina pirolítica ³	16.2	20.9	20.6	24.9
Sin identificar	11.9	17.1	12.9	5.8
Aceite ⁴	65.8	67.9	66.5	55.3
Agua ⁴	12.2	9.8	11.6	10.4
Char	7.7	13.7	12.2	12.4
Gas	10.8	9.8	7.8	12.2
Total	96.5	101.2	97.7	90.3

¹ Universidad de Waterloo. ² NREL. ³ Representa el material precipitado mediante adición de agua. ⁴ La suma de aceite y agua resulta en el bio-oil completo.

aromáticos, compuestos nitrogenados y otros compuestos oxigenados [45]. No obstante, estas no son clasificaciones cerradas, dado que la variedad de compuestos posibles es enorme.

La despolimerización térmica de celulosa y hemicelulosa produce principalmente compuestos monoméricos volátiles [28]. Al ser solubles en agua, la mayor parte de estos compuestos se encuentran en la fase acuosa del bio-oil. Los más abundantes son los ácidos carboxílicos como el ácido acético y el ácido fórmico; estos ácidos pueden suponer el 80-90% de los ácidos del bio-oil [52]. El alto contenido de ácidos carboxílicos es una de las causas de la característica acidez de los bio-oils. A los ácidos les siguen en importancia otros compuestos como hidroxialdehído, acetol o levoglucosano [50] en proporciones variables.

Por su parte, la lignina contenida en el precursor biomásico da lugar fundamentalmente a compuestos oligoméricos [28], que pasan fundamentalmente a la fase orgánica. Los más destacados son los fenoles y furanos.

Bertero et al. [54] realizaron un análisis detallado del bio-oil obtenido mediante pirólisis convencional en un lecho fijo, para tres biomásas diferentes: serrín de pino, serrín de mezquite y salvado de trigo. Los resultados determinaron un contenido medio de 21% de fenoles, 18% de ácidos, 11% de aldehídos y cetonas lineales, y 5% de furanos. Sin embargo, la variabilidad entre los diferentes compuestos es muy grande. Así, el serrín de pino presentó un 17.52% de aldehídos y cetonas, frente al 15.74% de fenoles; mientras el serrín de mezquite contenía un 28.23% de fenoles, pero sólo un 16.99% de ácidos. Resulta imposible, por tanto, determinar un valor típico de concentración para cada compuesto o familia de compuestos dentro del bio-oil.

I.3 Reformado con Captura Integrada de CO₂ (*Sorption Enhanced Steam Reforming*)

Cuando la reacción de reformado con vapor se realiza conjuntamente con la captura de CO₂ en un único reactor, el proceso resultante se denomina Reformado con Captura Integrada de CO₂ (*Sorption Enhanced Steam Reforming*, SESR). Con esta tecnología, las tres reacciones que tienen lugar por separado durante un reformado convencional a escala industrial (reformado, WGS y carbonatación) transcurren en un mismo reactor. Este reactor contiene el catalizador para las reacciones de reformado y WGS, así como un sorbente para el CO₂. Basándose en el principio de Le Chatelier, la retirada de CO₂ del medio de reacción permite alcanzar cotas de rendimiento y concentración de H₂ imposibles para un proceso convencional de reformado en condiciones normales. Además, el calor liberado por las reacciones exotérmicas de WGS y carbonatación se utiliza para la reacción endotérmica de reformado, por lo que no es necesario un aporte adicional de energía al reactor [56].

Esto permite reducir el número de reactores: de 4 requeridos para SR, se pasa a un único reactor para SESR. Sin embargo, para que el proceso pueda funcionar en estado estacionario es necesaria la continua regeneración del sorbente. Por eso, en la práctica, siempre será necesario el empleo de varios reactores en paralelo, cada uno funcionando en una etapa diferente del proceso; o una combinación de reformador y regenerador con lecho catalítico circulante entre ambos reactores.

Entre las potenciales ventajas del proceso SESR frente al reformado convencional se encuentran las siguientes [56–58]:

- Producción de H₂ en un único paso, ya que sólo se emplea una etapa de reacción. Elimina la necesidad de reactores WGS.

- Obtención de hidrógeno de alta pureza (>99%).
- Reducción e incluso eliminación de etapas de purificación —dependiendo del uso final del producto—.
- Menores temperaturas de operación, lo que conlleva un menor consumo de energía y permite sustituir los aceros de alta aleación por otros materiales más asequibles.
- No requiere energía adicional en el reactor primario, lo que permite reducir los intercambiadores de calor.
- Disminución de depósitos carbonosos en el reformador.

Por otro lado, el proceso también presenta una serie de desventajas. La primera es que necesita utilizar una gran cantidad de energía para la regeneración del sorbente —la calcinación es un proceso altamente endotérmico—, aunque ésta sólo representa el 20-25% de la energía adicional que necesitaría un SMR convencional [58,59]. Si se desea obtener hidrógeno de muy alta pureza (>99.9%) se requiere el uso de unidades PSA, lo que supone una penalización energética del 15% y el uso de alta presión [58].

Los reactores empleados para el proceso SESR pueden ser de lecho fijo o de lecho fluidizado. Los lechos fijos presentan el inconveniente de que distribuyen peor la temperatura, lo que conduce a la generación de puntos fríos dentro del lecho, donde la actividad del catalizador y la conversión serán menores [21]. Por otro lado, la temperatura a la que se alcanza el máximo rendimiento en un reactor de lecho fluidizado es aproximadamente 100 °C menor a la requerida en un lecho fijo. Sin embargo, para alcanzar el máximo rendimiento en lecho fluidizado se necesita una mayor proporción de vapor que la requerida en lecho fijo. El rendimiento máximo también puede ser algo menor en este último [60].

Las deposiciones de carbono son siempre menores para lechos fluidizados que para lechos fijos [60]. La formación de depósitos carbonosos en lechos fijos es especialmente significativa en la parte superior del lecho y el espacio libre aguas arriba; estos depósitos limitan la actividad del

catalizador y acortan el tiempo de *breakthrough* —instante en el que el sorbente se considera saturado—, además de requerir etapas más largas de regeneración para recuperar el lecho [25]. Un reactor de lecho fluidizado, con un adecuado régimen de flujo, alarga la duración de la etapa de reformado al garantizar un mejor contacto entre la alimentación y el lecho; las posibles partículas carbonosas que se hayan formado también tienen una mayor exposición al vapor, por lo que pueden gasificarse con más facilidad [25].

I.3.1 Antecedentes históricos del proceso SESR

La primera referencia de la combinación de un catalizador con un sorbente de CO_2 para la producción de hidrógeno data de 1868 [17,61]. Posteriormente, Williams [62] en 1933, y Gorin & Retallick [63] en 1963, registraron sendas patentes para reactores con reacciones mejoradas por adsorción en lecho fijo y lecho fluidizado, respectivamente [17,61]. Sin embargo, no es hasta 1988 cuando Brun-Tsekhovoi et al. publican resultados experimentales limitados e informan de un ahorro energético potencial del 20% comparado con el proceso tradicional [61].

En la década de los 90 es cuando esta técnica comienza a despertar verdadero interés y surgen los primeros trabajos sobre la misma. El reformado sin mezcla o *unmixed reforming* (UMR), propuesto por Kumar et al. en 1999 [64], se basa en aplicar el mismo sistema que la combustión sin mezcla (UMC). La UMC consiste en realizar la combustión alternando los flujos de aire y combustible sobre un metal que sufre por ello cambios en su estado de oxidación [64,65]. El metal no actúa aquí como catalizador, sino que facilita la transferencia de materia [65]. Como metal suele emplearse Ni, que se dispone dispersado en una matriz cerámica. La corriente de aire hace que el Ni se oxide a NiO y la reacción exotérmica calienta el soporte; a continuación se cambia el aire por combustible y éste reduce el NiO, oxidándose en el proceso y produciendo a su vez calor [64].

El calor generado en estas reacciones puede ser empleado para calentar las reacciones de reformado —altamente endotérmicas—, así como la calcinación del carbonato cálcico, que actúa como sorbente del CO_2 producido durante el reformado [64]. De esta manera, el níquel actúa como catalizador (reformado) y como vector de oxígeno (combustión), y todas las reacciones (reformado, combustión y captura) tienen lugar en un mismo reactor. El concepto de UMR no considera las ventajas que presenta la captura in-situ de CO_2 sobre el equilibrio de la reacción WGS.

Por otro lado, Hufton et al. [66] y Balasubramanian et al. [61] proponen en 1999 la aplicación del concepto *Sorption Enhanced Reaction Process* (SERP) al reformado de metano con vapor. Anteriormente, Han y Harrison [67] en 1994, así como Han y Hudson [68] en 1997, habían demostrado la aplicación de este mismo concepto para la reacción de WGS, mientras Carvill et al. [69] también propusieron en 1996 el empleo del concepto SERP a la reacción WGS inversa, con el objetivo de producir CO. Estos mismos autores sugerían entonces que el reformado catalítico de metano para producir hidrógeno era un candidato viable para la aplicación de este tipo de tecnología.

A partir de ese momento el proceso SESR comienza a ganar el interés dentro de la comunidad científica, aumentando el número de publicaciones y resultados experimentales (FIGURA I.6). El proceso SESR se ha

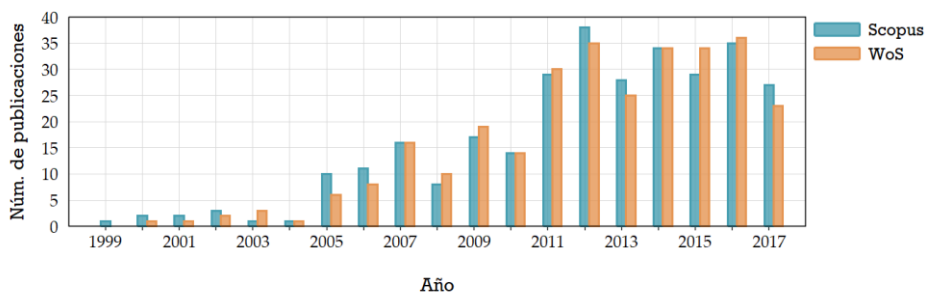


Figura I.6 Número de publicaciones que responden a la búsqueda "sorption enhanced steam reforming", por año de publicación.

investigado para su aplicación con gas natural, bio-oil, glicerol, etanol, biomasa sólida, y otros muchos compuestos.

I.3.2 Catalizadores para el proceso SESR

I.3.2.1 El reformado catalítico

La reacción de reformado comienza con la adsorción de la molécula de combustible sobre el catalizador. Esta adsorción puede darse a través de dos átomos C—C o de dos átomos C—O. Sin embargo, los enlaces entre el metal catalizador y el carbono (M—C) son más estables que con el oxígeno (M—O), cuando se trata de metales de transición. Existen cuatro posibles vías de reacción en el reformado catalítico de hidrocarburos oxigenados, tal como se muestra en la **FIGURA I.7**.

Para el reformado con vapor, la vía reactiva más interesante es la ruptura del enlace C—C (vía I), que da lugar a H₂ y CO. Este último puede convertirse posteriormente en CO₂ y más H₂ a través de la reacción WGS. Sin embargo, al mismo tiempo puede producirse la ruptura del enlace C—O (vía II) o un reposicionamiento de los grupos funcionales (vía III), produciendo ácidos o alcoholes que después, mediante una ruptura C—C, dan lugar a H₂, CO₂ y diferentes alcanos (metano, etano, etc.). La vía IV consiste en la deshidratación para formar alquenos, y a menudo es catalizada por sitios ácidos [70].

Si se desea aumentar la cantidad de H₂ producido y reducir a su vez el contenido de impurezas, es importante fomentar la vía I y minimizar el resto de vías. La rotura selectiva del enlace C—C conduce hacia la formación de gas de síntesis, mientras que la rotura del enlace C—O favorece la generación de hidrocarburos [71]. Por ello deberá seleccionarse un catalizador que sea selectivo para la vía I y no facilite el desarrollo del resto de vías, aumentando la eficiencia de la producción de H₂.

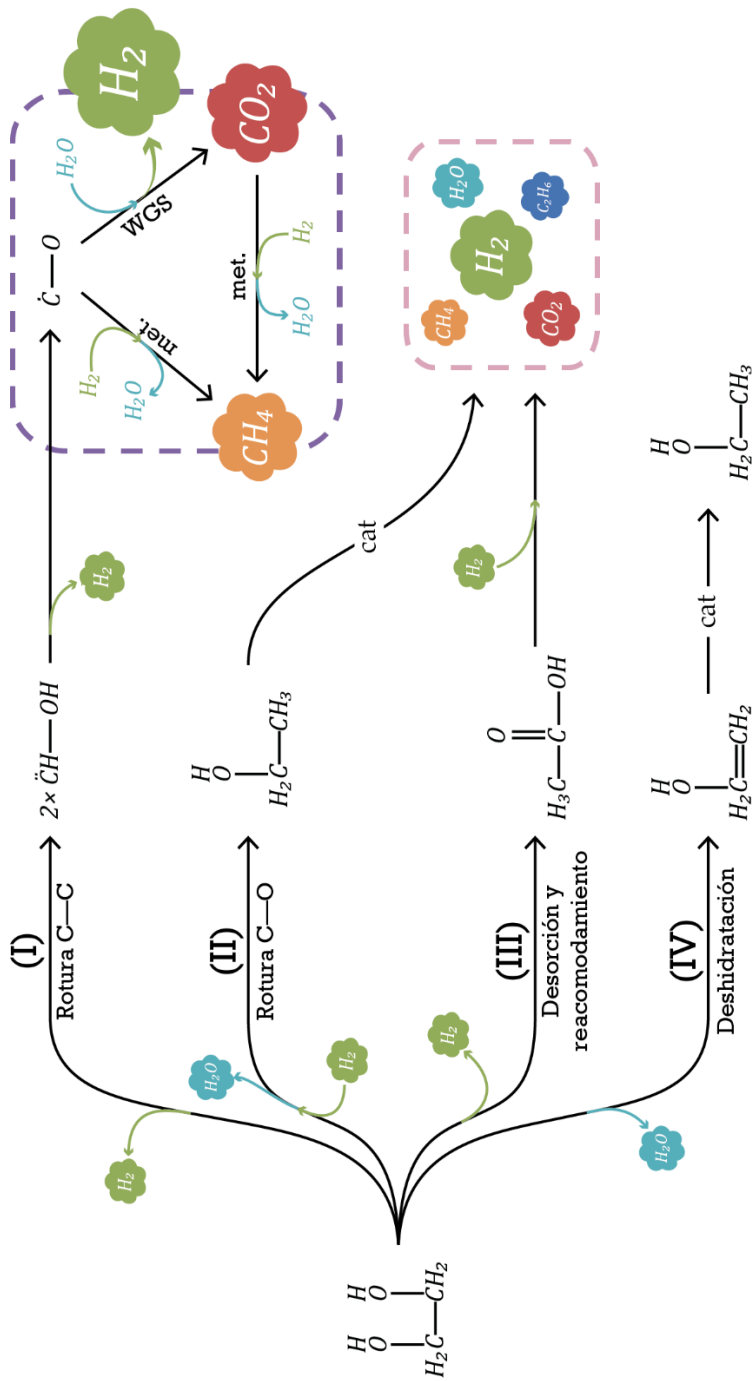


Figura I.7 Caminos de reacción del etilenglicol con agua en presencia de un catalizador metálico. Adaptado de [70,73].

1.3.2.2 Soporte del catalizador

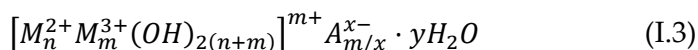
Para mejorar las características del catalizador, es habitual dispersar la fase activa sobre un soporte. Este material debe ser altamente poroso y termoestable, con una elevada superficie específica y suficiente resistencia mecánica [72]. Con esto, se consigue una mayor superficie activa disponible para la catálisis, una mayor estabilidad térmica y se prolonga la vida útil del catalizador.

Para las reacciones SR, uno de los soportes más empleados es la alúmina (Al_2O_3), aunque también se han estudiado otros soportes como sílice (SiO_2), óxido de titanio (TiO_2) o circonia (ZrO_2), entre otros [73]. Otra solución consiste en utilizar soportes con centros básicos como la hidrotalcita (Mg-Al) o emplear dopantes alcalinos como MgO, CeO_2 o ZnO que dificultan la formación de coque sobre el catalizador [17].

Actualmente, para el proceso SESR se trabaja en el concepto de materiales híbridos. Estos materiales consisten en una única partícula que contiene tanto el sorbente de CO_2 como el catalizador. El contacto cercano de sorbente y catalizador en el mismo soporte podría mejorar la cinética de la reacción SESR [15].

Hidrotalcitas

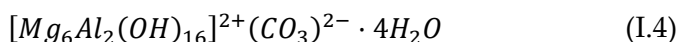
Las hidrotalcitas (HT) son arcillas aniónicas formadas por capas de óxidos o hidróxidos metálicos con una carga neta positiva, intercaladas con aniones como el carbonato (CO_3)²⁻ [58]. Las hidrotalcitas puede representarse de manera general mediante la siguiente fórmula [74]:



donde A representa un anión con carga x , mientras M simboliza los diferentes cationes metálicos presentes en la estructura. Por otro lado, y es el número de moléculas de agua en adsorción. El número de cationes

con carga 2+ siempre debe ser superior al de cationes con carga 3+, o lo que es lo mismo, $n > m$.

La hidrotalcita mineral que se puede encontrar en estado natural, denominada simplemente hidrotalcita, tiene comúnmente la composición que se muestra en la fórmula (I.4).



Para distinguirla de ésta, las hidrotalcitas sintéticas suelen denominarse *hidróxidos dobles laminares* (*Layered Double Hydroxides*, LDH). A partir de la fórmula (I.3), la variedad de materiales de tipo hidrotalcita que puede obtenerse empleando diferentes cationes y aniones en la síntesis es enorme.

Cuando se calcina, la estructura en capas de los *hidróxidos dobles laminares* se descompone, obteniéndose una mezcla de óxidos metálicos, óxidos mixtos y espinelas. El producto resultante posee una gran superficie específica, buena estabilidad térmica frente al sinterizado y amplia presencia de centros básicos [32]. Si se emplea como soporte, el catalizador obtenido presenta una mayor resistencia a la sinterización y una menor formación de coque que otros catalizadores similares soportados sobre alúmina [20]. En general, el uso de hidrotalcita como soporte favorece la formación de cristales metálicos de menor tamaño, lo cual está relacionado con una mayor resistencia a la formación de coque. Estas propiedades convierten a las hidrotalcitas en un material óptimo para actuar como soporte catalítico, permitiendo que las partículas metálicas queden altamente dispersas y bien soportadas en la matriz, con una excelente estabilidad y un tamaño de cristal muy pequeño [74].

1.3.2.3 Naturaleza del metal activo

La selección de un buen catalizador es importante para una elevada efectividad en la producción de hidrógeno [17]. Para que un catalizador sea adecuado para el reformado con vapor, éste deberá ser selectivo a la rotura de los enlaces C—C y C—H, pero poco selectivo a la rotura C—O. Si además también se pretende emplear el proceso SESR, el catalizador deberá ser muy activo para la reacción WGS a alta temperatura y poco activo para la reacción de metanación [17,71].

Se han probado muchos tipos de metales y soportes en diferentes configuraciones. Entre los metales que presentan actividad para la rotura C—C se encuentran Rh, Ir, Ru, Pt, Pd, Co y Ni, pero sus propiedades varían según el soporte o la carga metálica utilizada en cada caso, por lo que no pueden clasificarse según su actividad catalítica de manera unívoca [17,75]. Pt, Ni y Ru presentan actividades relativamente altas para la reacción de reformado, pero únicamente Pt y Pd muestran además una alta selectividad para la formación de H₂ [73]. Esto indicaría que estos metales son también activos para la reacción WGS, lo cual resulta importante para el proceso SESR.

A pesar de que los metales nobles suelen presentar mejores características para la catálisis, su elevado precio provoca que en su lugar sea habitual el empleo de catalizadores de Ni. El Ni es algo menos activo para el reformado y más susceptible a la desactivación, pero ha sido ampliamente estudiado con múltiples soportes y en variedad de condiciones de operación [75].

La selección del catalizador final para el proceso SESR no es trivial. La mayor parte de los metales mencionados no cumplen todos los criterios establecidos para un buen catalizador de manera individual. El Ni presenta una alta actividad para la rotura de enlaces C—C y C—O, pero su actividad en WGS es limitada. Por otro lado, el Co tiene mayor actividad

en WGS y su selectividad es superior para la reacción global. La combinación de ambos elementos tiene un efecto sinérgico, consiguiendo aumentar la actividad y selectividad del catalizador [34]. Para aunar las propiedades de ambos metales, se han desarrollado catalizadores bimetálicos como el Ni-Co [71], o incluso ternarios como el Pd/Ni-Co [14,76] o el K-Ni-Cu [77]. Con ello, se busca aunar la actividad en la rotura del enlace C—C de unos con la actividad para WGS de los otros.

Catalizador Pd/Ni-Co soportado sobre HT

El catalizador bimetálico Ni-Co puede soportarse sobre hidrotalcita mediante diferentes técnicas, como la impregnación o la coprecipitación. La coprecipitación produce cristales metálicos más pequeños que la impregnación, con una mejor dispersión en el soporte, y con una distribución más estrecha de tamaños [74]. Esto redundaría en una mayor superficie metálica accesible.

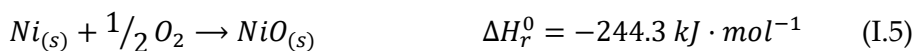
El incremento del contenido de Ni hace aumentar la cristalinidad de la muestra, ya que el radio del ion Ni^{2+} es más similar a los iones presentes en la hidrotalcita natural (Mg^{2+} y Al^{3+}) que en el caso del Co^{2+} . De este modo, resulta relativamente sencillo incorporar el Ni^{2+} a la estructura de la hidrotalcita, mientras que cuando se incorpora Co^{2+} se produce una mayor distorsión de la estructura, debido al mayor tamaño de los iones. Esto genera una baja cristalinidad, lo que redundaría en una menor dispersión de la fase activa y una menor superficie metálica disponible [32].

La desestabilización de la estructura también queda patente en la descomposición térmica. Durante la calcinación, la HT pierde su estructura laminar y se transforma en óxidos metálicos. La sustitución de los iones Mg^{2+} por iones Ni^{2+} y Co^{2+} favorece que esta descomposición térmica se produzca a una temperatura inferior, siendo el efecto del Co más pronunciado [32].

Conner y Falconer [78] demostraron que la temperatura de reducción de diversos óxidos metálicos como CuO, NiO y Co₃O₄ podía disminuirse mediante la adición de algunos metales de transición como Pt y Pd. También se ha comprobado que la adición de pequeñas cantidades de ciertos promotores —metales nobles como Pt, Pd o Ru— al Co sobre alúmina facilita la reducción del catalizador, disminuyendo así la temperatura de reducción [14]. La introducción de Pd causa un desplazamiento de los picos de reducción de los óxidos de Ni y Co hacia temperaturas inferiores. Esta reducción de temperatura es más marcada en el caso del Co, que desciende de 298 y 462 °C hasta 140 y 167 °C, respectivamente. Por tanto, el Pd acelera y facilita enormemente la reducción del NiO y especialmente del Co₃O₄ [14].

La adición de Pd al catalizador Ni-Co/HT proporciona una alta actividad para la rotura de los enlaces C—C y C—H en el alquitrán y los hidrocarburos, en el caso de la gasificación de biomasa [79]. Además, este tipo de catalizadores no requiere de pre-reducción, ya que el Pd favorece la rápida formación de H₂ durante el reformado y éste se encarga de reducir posteriormente los óxidos de Ni y Co [79]. Todo ello permite eliminar la etapa de pre-reducción del catalizador, a costa de consumir una pequeña cantidad de H₂ durante el comienzo del proceso. El Pd actuaría como promotor de la reacción, reduciéndose primero.

Durante la etapa de regeneración, el CaCO₃ formado a partir de la carbonatación de CaO se calcina, liberando CO₂. Al mismo tiempo, las partículas de Ni y Co metálico se oxidan, según las reacciones (I.5) y (I.6). Esta oxidación proporciona energía que puede ser usada para la regeneración del sorbente [14].



Sin embargo, en las condiciones de regeneración el Pd metálico no se oxida. Se ha demostrado que el PdO se descompone en Pd metálico entre 680 y 810 °C y que puede ser usado para el reformado con vapor en el intervalo entre 470 y 730 °C [80]. Gracias a la resistencia del Pd frente a la oxidación, durante la etapa de SESR este metal es capaz de catalizar el reformado del combustible. El H₂ producido en esta reacción permite la reducción de los óxidos metálicos de Ni y Co, siguiendo las reacciones (I.7) y (I.8). Esto proporciona una actividad catalítica inicial suficiente para evitar el empleo de una etapa adicional de reducción del catalizador [14].



I.3.3 Sorbentes de CO₂

Las principales características que ha de presentar un buen sorbente para la captura de CO₂ durante el proceso SESR deben ser [58]:

- Alta velocidad de reacción en las condiciones de operación (450-650 °C) y a una presión parcial de CO₂ relativamente baja [59].
- Buena estabilidad durante los ciclos de reformado/regeneración.
- Pequeña diferencia de temperaturas entre carbonatación y calcinación.
- Bajo coste.
- Gran capacidad de adsorción.
- Suficiente resistencia mecánica para operar a presión en presencia de vapor [81].

1.3.3.1 Tipos de sorbentes

Existen tres grandes tipos de sorbentes con capacidad para la adsorción de CO₂, que pueden clasificarse según el material en el que se basan [81]: óxido de calcio (CaO), hidrotalcita (HT) o circonia (ZrO₂). En la TABLA I.4 se enumeran una serie de sorbentes habituales para la captura de CO₂ a alta temperatura, junto con sus capacidades y su ciclabilidad.

Tabla I.4 Capacidad, regeneración y ciclabilidad de los principales sorbentes [58]				
Sorbentes		Capacidad (g CO ₂ /g)	Regen. (°C)	Ciclabilidad (g CO ₂ /g tras 45 ciclos)
Naturales	Carbonato cálcico (CaCO ₃)	0.79	900	0.316
	Dolomita (CaCO ₃ × MgCO ₃)	0.46	900	0.16
	Huntita (CaCO ₃ × 3MgCO ₃)	0.25	900	0.20
	Hidrotalcitas (Mg-Al)	0.029	400	estable
Sintéticos	Ortosilicato de litio (Li ₄ SiO ₄)	0.37	750	estable 100 ciclos
	Zirconato de litio (Li ₂ ZrO ₃)	0.29	690	estable 100 ciclos
	Zirconato de sodio (Na ₂ ZrO ₃)	0.24	790	estable 100 ciclos

Además de los sorbentes sintéticos indicados en la TABLA I.4, también pueden obtenerse otros sorbentes sintéticos basados en Ca, ya sea combinado (acetato de calcio magnesio, CMA) [82] o dispersado sobre un soporte (CaO sobre mayenita) [82,83]. Las hidrotalcitas y otros hidróxidos dobles laminares presentan unas capacidades de captura muy bajas, a pesar de tener una gran estabilidad; es por ello que se ha intentado mejorar sus propiedades mediante dopado con carbonatos metálicos alcalinos, modificación de su superficie o modulación de su composición y condiciones de síntesis, pero sin conseguir mejoras relevantes hasta el momento [83]. También existen varios materiales híbridos que pretenden unir en una sola partícula los efectos del catalizador y el sorbente de CO₂, tal como se mencionó en el APARTADO I.3.2.2 (p. 28).

Por lo general, los materiales derivados del CaO presentan una pérdida rápida de su capacidad de captura durante los primeros ciclos de carbonatación/calcinación, aproximándose de forma asintótica hacia un valor estable a medida que se incrementa el número de ciclos [56,84]. De los materiales naturales derivados del CaO, la caliza es más abundante que la dolomía, tiene un precio menor y una mayor resistencia mecánica; sin embargo la dolomía presenta en general una menor pérdida de reactividad [84–86], por lo que el descenso de conversión de CaO es significativamente menor en su caso.

Cuando se trabaja con dolomía, la capacidad de captura disminuye a medida que aumenta la cantidad de MgCO_3 en el precursor: prácticamente el 50% de la dolomía es MgO sin reaccionar, lo que supone una menor capacidad de captura, por gramo de sorbente, frente a la obtenida con la caliza. Se considera que precisamente el MgO, el cual se forma durante la calcinación inicial de la dolomía y no reacciona para formar MgCO_3 durante la etapa de carbonatación, es el responsable de generar un mayor volumen de poros, lo que favorece la ciclabilidad del sorbente [87].

Entre los diferentes materiales, la dolomía ha sido empleada con éxito para la captura de CO_2 en procesos SESR en múltiples ocasiones. Johnsen et al. [87] emplearon dolomía en un lecho fluidizado, junto con un catalizador de Ni, para el reformado de metano con vapor a 600 °C, obteniendo concentraciones de CO_2 inferiores al 0.3%. Lopez-Ortiz y Harrison [88] emplearon un reactor de lecho fijo junto a un catalizador de Ni soportado sobre alúmina, obteniendo purezas superiores al 95% de H_2 durante varios ciclos de reformado de metano, concluyendo que la pérdida de actividad durante los ciclos era fundamentalmente causada por el sorbente. Del mismo modo, Gil et al. [89] obtuvieron altos contenidos de H_2 y una concentración de CO por debajo de 10 ppm para el reformado de ácido acético con vapor empleando un lecho fijo con diferentes temperaturas y presiones de operación de hasta 15 bar.

1.3.3.2 Reacciones de carbonatación y calcinación

El sorbente puede desempeñar varias funciones dentro del proceso SESR. La principal es capturar el CO₂ y desplazar así el equilibrio de la reacción WGS para aumentar el rendimiento y extensión de la reacción. También puede tener cierta actividad catalítica; se ha observado, por ejemplo, que el CaO puede facilitar la reacción WGS [82].

Cuando se selecciona un sorbente, es necesario tener en cuenta el comportamiento del mismo en las condiciones en las que se va a operar. Los factores más importantes serán un equilibrio termodinámico lo más favorable posible, así como una capacidad, estabilidad y cinética adecuadas durante la captura. La velocidad de captura y la capacidad del material a bajas presiones parciales de CO₂ son críticas para emplear un sorbente en el proceso SESR.

Desde un punto de vista termodinámico, el CaO es el material más favorable para la captura, puesto que para una misma temperatura es capaz de alcanzar una menor presión parcial de CO₂ en el equilibrio que el resto de sorbentes [59], como se puede observar en la FIGURA I.8. Sin

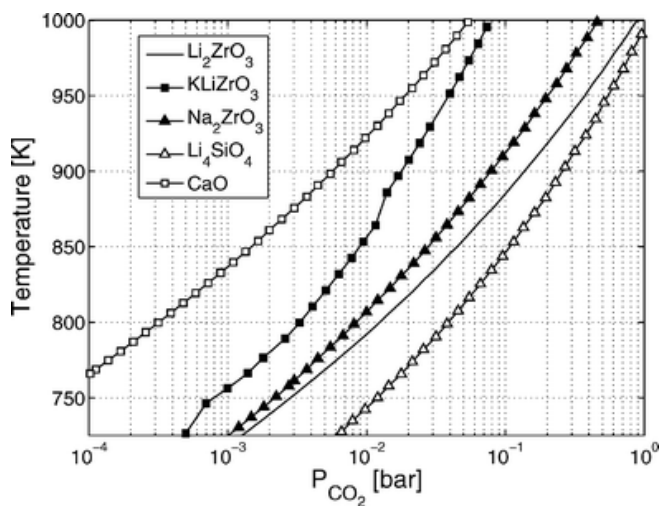


Figura I.8 Presión parcial de CO₂ en el equilibrio para diferentes sorbentes [59].

embargo, en esta figura también se puede apreciar que el dopado de sorbentes puede mejorar la concentración en el equilibrio. Este es el caso del Li_2ZrO_3 , para el que la presión parcial de CO_2 en el equilibrio disminuye cuando se le añade K como agente dopante.

La cinética de captura es también muy importante, y en muchos casos es el paso limitante [59]. Simulaciones numéricas demuestran que los materiales con cinética de captura rápida pueden mejorar la reacción de reformado, mientras que los que presentan una cinética lenta tienden a actuar únicamente como sorbentes, sin aportar ninguna mejora a la reacción de reformado [90]. Para el caso del CaO, durante la reacción de adsorción de CO_2 se producen dos fenómenos cinéticos secuenciales: la difusión del CO_2 a través de la capa de CaCO_3 (de carácter más lento) y la reacción entre el CO_2 y el CaO (rápida) [17].

De entre todos los posibles sorbentes de CO_2 , el CaO destaca por ser el más viable tanto técnica como económicamente [91]. El CaO presenta la capacidad de capturar CO_2 a temperaturas moderadas (450-750 °C) y presión atmosférica. Es un material abundante y de bajo coste, presente en la naturaleza en forma de calizas, dolomías o hidróxido de calcio. La reacción de captura es exotérmica y se produce según la ecuación:



Esta reacción ha sido ampliamente estudiada por múltiples autores [56,61,91–95]. Es perfectamente conocido que la capacidad de captura del CaO desciende rápidamente durante los primeros ciclos de carbonatación/calcinación, para después estabilizarse en un valor residual [84,93]. Mediante un sorbente basado en CaO, la reacción de reformado con captura de CO_2 resulta termodinámicamente favorable en un amplio intervalo de temperaturas frente a la reacción sin integración de la captura de CO_2 , tal como puede apreciarse en la **FIGURA I.9**.

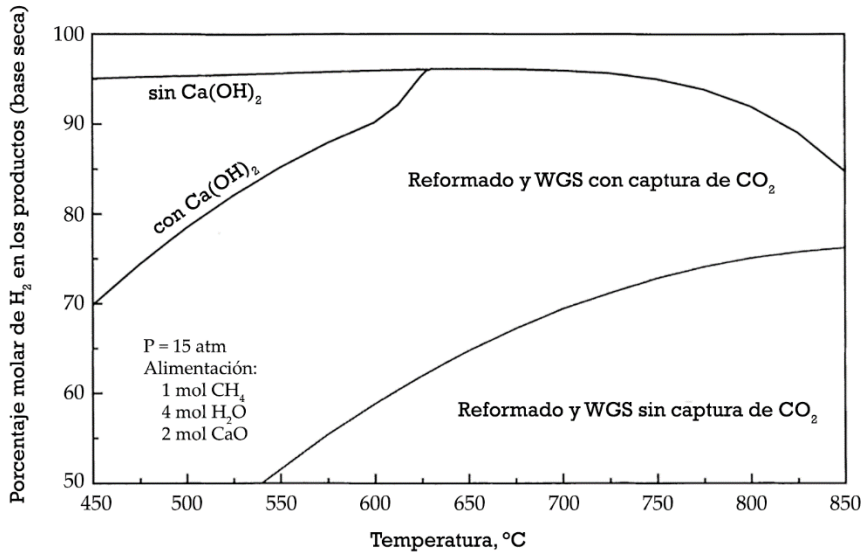


Figura I.9 Diagrama de equilibrio de H₂ en función de la temperatura, con y sin captura integrada de CO₂, para el reformado de metano a 15 atm. Adaptado de Balasubramanian et al. [61].

En este diagrama de equilibrio se presenta el efecto de la formación de Ca(OH)₂. La generación de este compuesto tiene el efecto de reducir la concentración de H₂ que es posible obtener a bajas temperaturas. Se ha comprobado que parte del CaO en el sorbente reacciona con el H₂O para formar Ca(OH)₂ siguiendo la reacción (I.10), y que ambas fases coexisten durante el proceso SESR [96]. Esto disminuye la proporción de vapor real en el reactor, conduciendo a un menor rendimiento de H₂ e impidiendo que el efecto del sorbente sea completo hasta que la reacción (I.10) se encuentre en equilibrio.



1.3.3.3 Configuración de la pareja sorbente/catalizador

Las diferentes posibilidades para disponer el sorbente y el catalizador en el reactor pueden afectar al rendimiento del proceso SESR. Se pueden generalizar dos tipos de configuraciones [77]:

- *Alternancia de capas*: simple combinación de capas sucesivas de sorbente y catalizador, colocados de manera alternada dentro del reactor. El comportamiento de esta disposición equivale a un conjunto de varios reactores y separadores en serie [97]. Este sistema ha sido estudiado por Cunha et al. [81], llegando a la conclusión de que la proporción de capas de catalizador y sorbente resulta crítica para la obtención de una elevada concentración de hidrógeno.
- *Mezclas uniformes*: se emplea una mezcla homogénea de sorbente y catalizador. En la práctica, resulta difícil conseguir una mezcla óptima, debido a diferencias de densidad o tamaño de partícula. Este tipo de configuración ha demostrado una mayor producción de H_2 y un menor contenido de CO, aunque la concentración de CO_2 es mayor que en otras configuraciones [97].

Una manera de mejorar el rendimiento es la síntesis conjunta del sorbente junto a la fase activa, produciendo un material híbrido homogéneo que pueda actuar como sorbente y catalizador. Otra alternativa consiste en controlar la temperatura en las diferentes subsecciones del reactor, aplicando temperaturas más elevadas (450-490 °C) en la entrada y parte media del reactor, y temperaturas más bajas (400-450 °C) en la salida del reactor [98]. Esto permite que en la sección de salida se produzca un nuevo equilibrio de reacción, dando lugar a concentraciones mínimas de CO y CO_2 [99], aunque presenta la dificultad intrínseca de realizar varios controles de temperatura a lo largo del mismo reactor.

La relación sorbente/catalizador juega un papel fundamental en la conversión final de la alimentación. Si la cantidad de sorbente aumenta con

respecto al catalizador, se mejora la pureza del H_2 producido y se aumenta el tiempo de operación *pre-breakthrough* antes de saturar el sorbente [100,101], permitiendo trabajar con velocidades espaciales más elevadas. Sin embargo, un aumento excesivo de la proporción de sorbente produce una caída drástica del rendimiento, ya que se reduce el contacto entre combustible y catalizador, inhibiendo el reformado [102,103]. El incremento de la cantidad de sorbente también reduce la conversión del combustible [90,101], y la velocidad de reacción [104].

Cuando la cantidad de sorbente desciende, la pureza de H_2 y el contenido de metano en los productos también desciende, por lo que se considera más adecuado emplear una proporción baja de sorbente [90]. Una mayor cantidad de catalizador beneficia la conversión del combustible alimentado, por lo que al final la elección de la proporción adecuada será una solución de compromiso entre los diferentes factores (pureza de H_2 , tiempo *pre-breakthrough*, conversión total) [100].

En el **presente trabajo**, la proporción de **sorbente/catalizador** se ha escogido a partir de la experiencia previa del Grupo de Investigación [14,105] y la bibliografía existente [106].

1.3.4 Combustibles en el proceso SESR

El proceso SESR puede aplicarse a prácticamente cualquier combustible orgánico, con independencia de su origen. Cualquier material susceptible de ser reformado o gasificado puede emplearse como reactivo, si bien las características del mismo influirán en la calidad de los resultados obtenidos.

Gas natural y biogás

Los primeros trabajos sobre el proceso SESR se centraron en el reformado de gas natural, dado que era el proceso más explorado hasta el

momento. La técnica resultante se conoce como *sorption enhanced steam methane reforming* (SE-SMR). Uno de los primeros grupos en demostrar la viabilidad del proceso fueron Balasubramanian et al. [61]; para ello, emplearon una mezcla de CaO y catalizador comercial de NiO soportado sobre Al₂O₃ en el interior de un lecho fijo, obteniendo una pureza de H₂ de hasta el 95% y alcanzando el 88% de conversión del CH₄. López-Ortiz y Harrison [88] consiguieron resultados similares a los de Balasubramanian et al. empleando dolomía como sorbente de CO₂. Xiu et al. [98] propusieron controlar la temperatura de diferentes subsecciones del reactor para mejorar la pureza del hidrógeno obtenido, y desarrollaron un modelo matemático del proceso. Otros autores han investigado diferentes sorbentes como el Na₂ZrO₃ [59] o Li₂ZrO₃ [59,107], así como diversos catalizadores [74] y materiales híbridos [15].

También se han realizado estudios acerca del reformado con vapor y captura de CO₂ en lecho fluidizado. Arstad et al. [108] emplearon dos reactores de lecho fluidizado burbujeante interconectados, con una mezcla de dolomía y NiO soportado sobre NiAl₂O₄ como catalizador. Con esta configuración, consiguieron una eficacia del 65% en la separación de CO₂. Sin embargo, la mayor parte de los trabajos relativos al reformado de metano en lecho fluidizado están restringidos al campo de la modelización y la simulación [90,109,110].

Una mención especial merece el biogás, una mezcla de CH₄ y CO₂ en proporción variable procedente de la digestión anaerobia de diferentes materiales de origen orgánico [111,112]. Existen pocos estudios sobre reformado de biogás con captura integrada de CO₂, debido probablemente a la rápida saturación del sorbente a causa del alto contenido de CO₂ del biogás. Iordanidis et al. [113] y Barelli et al. [114] realizaron simulaciones del proceso, mientras Phronprasit et al. [115] llevó a cabo un estudio experimental, consiguiendo una concentración de 97% de H₂.

Bio-oil

A pesar de que existe abundante investigación acerca del reformado de bio-oil, los estudios que abordan el reformado con vapor y captura integrada de CO₂ de bio-oil o fracciones del mismo son relativamente escasos. Yan et al. [116] llevaron a cabo varios experimentos empleando la fracción acuosa de un bio-oil procedente de cáscara de arroz. Por su parte, Xie et al. [117] utilizaron el bio-oil procedente de la pirólisis rápida de mazorcas de maíz para obtener H₂ en un lecho fijo cargado previamente con catalizador, alimentando el sorbente al proceso de forma continua. Los dos estudios mencionados evaluaron el efecto de la temperatura y la proporción de vapor en el proceso SESR. Sin embargo, ambos autores obtuvieron valores relativamente bajos de rendimiento (75-85%) y concentración de H₂ (83-90%). Zin et al. [118] consiguieron alcanzar concentraciones superiores (95% H₂) empleando aceite de pirólisis del fruto de palma, así como valores similares a Xie y Yan utilizando aceite de pirólisis de pino (85%).

Compuestos modelo de bio-oil

Tal como se explicó en el [APARTADO I.2.1 \(P. 16\)](#), a temperaturas superiores a 90 °C los bio-oils se descomponen térmicamente para formar depósitos carbonosos [28] que pueden bloquear tuberías y generar atascos indeseados. Muchos compuestos del bio-oil son térmicamente inestables, por lo que pueden tener lugar reacciones de descomposición (*cracking*) y deshidratación de los mismos antes de llegar al lecho catalítico [53]. Debido a estos problemas, es útil comenzar la experimentación con compuestos-modelo que se encuentran presentes en mayor o menor medida en su composición. Esto también permite comprender con más facilidad la influencia de las condiciones experimentales, estudiar diferentes catalizadores y sorbentes en condiciones análogas, y compararlos entre sí. Adicionalmente, la separación y el análisis de los productos de reacción es más sencillo cuanto menor sea el número de productos diferentes [50]. La mayor parte de los estudios sobre el proceso SESR de

bio-oil se han centrado en investigar uno o varios compuestos modelo para representar el bio-oil, bien en simulación o bien en trabajos experimentales.

El ácido acético ha sido el compuesto modelo más empleado: Feroso et al. [14] obtuvieron un rendimiento de H_2 del 90% con una pureza de 99% a 575 °C empleando un catalizador de Ni-Co impregnado con Pd. Utilizando el mismo tipo de catalizador, Gil et al. realizaron experimentos en lecho fijo [89] y lecho fluidizado [105] para evaluar la influencia de las condiciones de operación en el proceso, obteniendo unos altos valores de rendimiento (92.0%) y selectividad (99.9%), así como una concentración de H_2 muy elevada (99.5%). Hu et al. [119] también emplearon ácido acético para evaluar el rendimiento de varios materiales híbridos basados en Ni y CaO, obteniendo concentraciones en torno al 95% de H_2 .

Varios autores han realizado estudios termodinámicos empleando ácido acético [120,121]. Así mismo, otros compuestos modelo también han sido investigados desde un punto de vista únicamente termodinámico, como pueden ser hidroxiacetona [122], butanol [123], etilenglicol [124] y diversos azúcares como dextrosa [125], glucosa y sorbitol [126]. Para todos estos compuestos, se ha comprobado que la integración de la captura de CO_2 permitiría desplazar el equilibrio hacia la producción de hidrógeno.

Sin embargo, dado que el bio-oil es una mezcla compleja de múltiples compuestos, representarlo empleando un único compuesto modelo implica un grado de simplificación muy elevado. Utilizar un solo componente elimina muchos de los problemas derivados del manejo del bio-oil, pero al mismo tiempo ignora las posibles sinergias entre los diferentes componentes. Por ello, Iordanidis et al. [113] realizaron una simulación de la fracción acuosa del bio-oil empleando un conjunto de compuestos representativos más realista, incluyendo ácido acético, acetaldehído, acetona, etilenglicol, etanol, ácido fórmico, formaldehído y

metanol. Dichos autores obtuvieron predicciones de concentración de H_2 superiores al 95% de H_2 en un rango de temperaturas entre 550 y 700 °C a una presión de 10 atm. Preparando una mezcla de etanol, ácido acético, acetona y fenol a partes iguales, Xie et al. evaluaron experimentalmente un catalizador de Ce-Ni/Co a 700 °C con una relación vapor/carbono (S/C) de 9, obteniendo una pureza de H_2 de hasta un 92.3% y una concentración de CO_2 de 1.88% [127]. Estos mismos autores también estudiaron la influencia de la proporción vapor/carbono y la proporción de sorbente/catalizador para la misma mezcla de compuestos modelo [102].

Biomasa

En los procesos de gasificación de biomasa, la captura de CO_2 puede emplearse para desplazar el equilibrio de dos maneras diferentes. La primera es aplicarla directamente en el gasificador: en este caso, se denomina *sorption enhanced steam gasification* (SESG). Otra opción consiste en desplazar únicamente el equilibrio de la reacción WGS implicada en el proceso, una suerte de post-captura de CO_2 . En esa situación, hablaremos de *sorption enhanced water gas shift* (SEWGS). La combinación de ambas opciones resulta una opción interesante para la producción de H_2 de alta pureza con un elevado rendimiento [17].

El concepto del proceso SESG se probó por primera vez dentro del proyecto europeo AER-GAS II. Se llevaron a cabo experimentos en dos plantas de tamaño medio en el *Institute of Combustion and Power Plant Technology* (IFK) de la Universidad de Stuttgart (20 kW_{th}) [128] y en la Universidad Tecnológica de Viena (100 kW_{th}) [129,130]. También se realizaron pruebas en una planta industrial de cogeneración de 8 MW en Güssing (Austria) [131]. Este proyecto combinaba la gasificación de biomasa en un doble lecho fluidizado (DFB) junto con la captura de CO_2 o *adsorption enhanced reforming* (AER). Con los conocimientos adquiridos,

se diseñó una planta de demostración AER-DFB en Geislingen (Alemania) con capacidad para 10 MW, aunque no llegó a construirse [132]. Acharya et al. [133] también probaron la gasificación de biomasa en lecho fluidizado de forma continua, de manera similar al proceso AER, empleando vapor como agente gasificante.

Hanaoka et al. [103] llevaron a cabo un estudio sobre la gasificación de roble japonés en un reactor discontinuo presurizado, empleando CaO como sorbente. Dichos autores llegaron a la conclusión de que la proporción de CaO y carbono resulta crucial, con un resultado óptimo de 80.7% de H₂ cuando esta relación tomaba un valor igual a 2. También se ha demostrado que la presión favorece la producción de H₂ a partir de serrín de pino en un lecho fluidizado, consiguiendo una concentración de H₂ de 67.7% a una temperatura de 680 °C [134]. Empleando serrín de pino con diferentes contenidos de humedad, Guoxin y Hao [135] demostraron que el secado de la biomasa durante la gasificación genera una atmósfera rica en vapor, que favorece el reformado de los alquitranes y la reacción de carbonatación del CaO. La biomasa húmeda presentaría un rendimiento de H₂ un 51.5% mayor que la misma biomasa seca. En todos los trabajos mencionados anteriormente, el CaO desempeña al mismo tiempo las funciones de sorbente de CO₂ y catalizador de las reacciones de gasificación [103,134,135].

El estudio de Fermoso et al. [79], por el contrario, utiliza un catalizador específico de Ni-Co que se alimenta al reactor mezclado junto con dolomía y un 15% en peso de biomasa sólida. El proceso es denominado, en este caso, *Sorption Enhanced Catalytic Steam Gasification (SECSG)*. Empleando una combinación de reactor de lecho fluidizado en caída libre y reactor de lecho fijo, el estudio concluye que es necesaria una relación vapor/carbono muy elevada (9.4) para conseguir concentraciones de H₂ cercanas al 99.9%, demostrando la posibilidad de la gasificación de biomasa con un rendimiento de hasta el 84% en las condiciones óptimas de

operación. Recientemente, Li et al. [136] probaron el efecto de varios sorbentes y catalizadores de NiO empleando un lecho fijo para la gasificación con vapor de tallos de maíz, demostrando que la presencia de catalizador mejora el rendimiento de H_2 .

Otros combustibles

Existen otros compuestos cuya idoneidad para el proceso SESR ha despertado el interés de la comunidad científica sin ser intrínsecamente compuestos modelo del bio-oil. Son los casos del etanol y el glicerol.

El etanol representa una vía diferente de producción de H_2 a través de la hidrólisis de azúcares, mediante la fermentación de dichos azúcares para la producción de alcoholes. Adicionalmente, el reformado de etanol con vapor es un proceso bien conocido y ha sido ampliamente estudiado [17], por lo que la abundancia de bibliografía al respecto supone una ventaja a la hora de modificar el proceso mediante la adición de un sorbente para el CO_2 . Se ha demostrado repetidas veces la viabilidad termodinámica del proceso que ha sido estudiado experimentalmente por diferentes autores y bajo diversas condiciones de operación [81,137–139].

Por su parte, el glicerol es un subproducto de la producción de biodiésel y del tratamiento de triglicéridos para la producción de ácidos de cadena larga. Este compuesto ha sido también ampliamente estudiado para su aplicación al reformado con vapor [17,106,140,141]. Feroso et al. [142] emplearon glicerol crudo —una mezcla de glicerol, metanol y agua, así como otras impurezas— procedente de un proceso industrial, obteniendo un rendimiento de H_2 del 88% en el proceso SESR, aunque la concentración de CO obtenida (100 ppm) se considera demasiado elevada para su aplicación en celdas de combustible. Sobre el glicerol también existen trabajos relativos a su equilibrio termodinámico [143], cinética y simulación en el reactor [57] o su comportamiento en reactores de lecho circulante sobre un catalizador de $NiO/NiAl_2O_4$ [23,144].

I.4 Objetivos

El **Objetivo Principal** del presente trabajo se centra en la producción de hidrógeno en elevada concentración (>98%) a partir de la gasificación o el reformado catalíticos de diferentes tipos de biomasa y compuestos derivados del tratamiento de la biomasa, integrando la captura de CO₂ en el proceso. Este trabajo está estrechamente relacionado con la producción de energía limpia, tanto para el sector del transporte como el de la generación de energía, ya que se ha utilizado un combustible renovable como es la biomasa.

El trabajo se ha llevado a cabo desde un punto de vista experimental, utilizando reactores de lecho fijo y de lecho fluidizado a escala de laboratorio. También se ha realizado un trabajo teórico de simulación, utilizando herramientas de modelado de procesos (Aspen Plus®).

El **Primer Objetivo** de este trabajo ha sido analizar el comportamiento de un catalizador y un sorbente en los procesos de reformado/gasificación con vapor de agua y captura integrada de CO₂. En el [CAPÍTULO II](#) se describe la metodología experimental empleada para la obtención de los materiales empleados. Los objetivos de este apartado se resumen a continuación:

- i. Síntesis de un catalizador para el proceso de reformado/gasificación con vapor de agua a partir de un material tipo hidrotalcita, con incorporación de Ni y Co, y otros elementos activos como Pd.
- ii. Preparación de un sorbente para la captura de CO₂ a alta temperatura, basado en CaO, a partir de una dolomía comercial.

El **Segundo Objetivo** ha consistido en optimizar las condiciones de operación del proceso para la obtención de H_2 con más de un 98% de pureza. En el [CAPÍTULO III](#) se describen los experimentos realizados para alcanzar los siguientes objetivos:

- i. Evaluar el efecto de la temperatura de reacción en el intervalo entre 450 y 750 °C sobre el rendimiento y la selectividad del proceso.
- ii. Determinar la influencia de la proporción de vapor con respecto a la cantidad de C en el combustible (relación S/C) sobre los productos de reacción.
- iii. Analizar el efecto de la velocidad espacial o flujo de combustible alimentado por unidad de masa de catalizador (WHSV) sobre el rendimiento y la composición de los gases producidos.

El **Tercer Objetivo** ha sido evaluar la viabilidad de los procesos SESR y SESG con diferentes tipos de biomasa y sus mezclas, para la obtención de hidrógeno de elevada pureza, en presencia del catalizador previamente sintetizado.

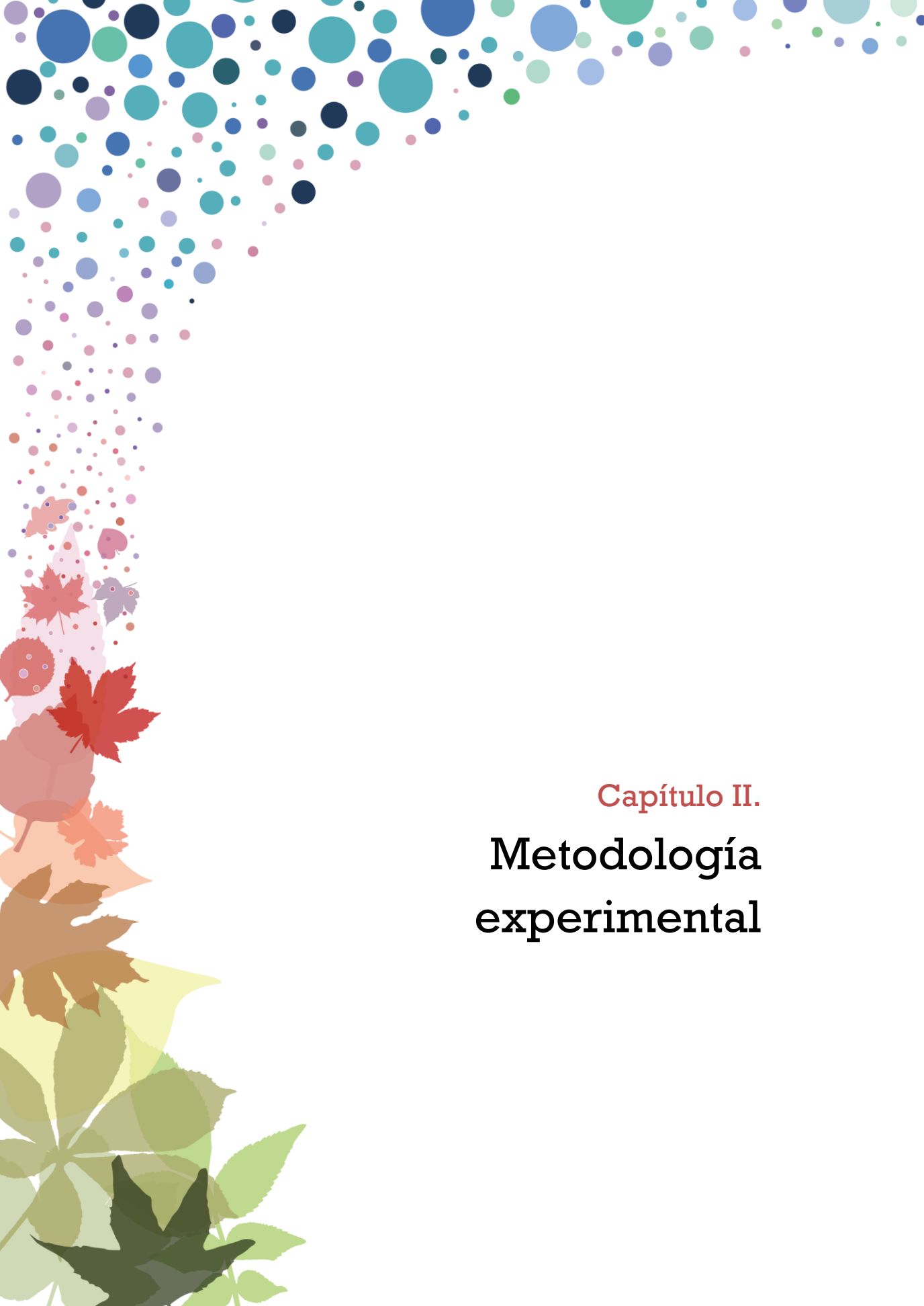
En el [CAPÍTULO III](#) y el [CAPÍTULO IV](#) se detalla el uso de diferentes compuestos modelo y mezclas de los mismos, típicos de la composición del bio-oil, durante el proceso de reformado. Los objetivos de esta sección fueron los siguientes:

- i. Comparar los resultados obtenidos en el reformado con vapor de diferentes compuestos presentes en el bio-oil.
- ii. Determinar la influencia de la composición del bio-oil, utilizando mezclas de compuestos modelo como acetona, ácido acético y fenol, sobre los productos de la reacción de reformado y la posible existencia de efectos sinérgicos.

En el **CAPÍTULO V** se describe el empleo de varias biomásas de origen lignocelulósico en el proceso de gasificación catalítica con vapor y captura integrada de CO₂ (SECSG). En este apartado se persiguieron los siguientes objetivos:

- i. Determinar el rendimiento y la pureza de hidrógeno obtenido durante la gasificación catalítica con vapor y captura de CO₂ con alimentación de biomasa sólida.
- ii. Evaluar el efecto de la composición elemental de la biomasa en el rendimiento y la concentración de los productos de reacción.

El **Cuarto Objetivo** de este trabajo ha sido analizar el equilibrio termodinámico del proceso para los compuestos estudiados mediante la utilización de herramientas de modelización (Aspen Plus®) y evaluar las desviaciones de los resultados experimentales respecto de los valores de equilibrio. Este objetivo se llevó a cabo de manera transversal, paralelamente a la realización de todos los experimentos desarrollados en el transcurso del presente trabajo y presentados en los diferentes capítulos.



Capítulo II.

Metodología experimental



Figura II.1 Serrín de pino torrefactado.

II.1 Materiales empleados

A continuación, se describen los diferentes materiales que han sido empleados o producidos durante el desarrollo de la tesis doctoral.

II.1.1 Combustibles

Se emplearon básicamente dos tipos de combustibles: los compuestos modelo y las biomasas.

II.1.1.1 Compuestos modelo de bio-oil

El bio-oil es un producto complejo derivado de la pirolisis rápida de biomasa. Habitualmente se puede diferenciar en dos fases: una orgánica y otra acuosa. Aproximadamente entre el 60 y el 80% en peso del bio-oil es soluble en fase acuosa [52]. Está formado por moléculas de diferentes tamaños, derivadas de reacciones de despolimerización y fragmentación de los tres compuestos básicos de cualquier biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina [49].

Los bio-oils presentan una serie de características que los hacen diferentes al fuel-oil convencional. Las más importantes son su alto contenido de oxígeno, bajo contenido de azufre y un pH ácido, además de un gran porcentaje de humedad. El bajo contenido de azufre, inferior al del

fuel-oil derivado del petróleo, supone una ventaja cuando se trabaja con catalizadores. Por el contrario, el alto contenido de oxígeno reduce el poder calorífico, aumenta la acidez y favorece la polimerización, lo que dificulta el almacenamiento del bio-oil durante largos periodos de tiempo. La acidez también constituye un inconveniente, puesto que hace necesario emplear materiales resistentes a la corrosión para manejar el bio-oil; esto encarece notablemente los equipos e instalaciones [50].

Debido a estas características del bio-oil es habitual utilizar compuestos modelo que se encuentran presentes en mayor o menor medida en la composición de los distintos tipos de bio-oil. Aunque la composición de los bio-oils es variable y depende de múltiples factores —biomasa precursora, condiciones de la pirólisis, etc.—, ciertas familias de moléculas se encuentran siempre presentes, por lo que es habitual emplear compuestos que permitan simular su comportamiento. Por ejemplo, los ácidos, cetonas, alcoholes y aldehídos son simulados habitualmente utilizando ácido acético [14,28,29,35,127,145–152], acetona [28,29,113,149], acetol [145,150,151], o hidroxiacetaldehído [26,150]. Los hidrocarburos aromáticos oxigenados suelen representarse utilizando fenol [29,127,145,149,151,153,154], cresoles [29,152,155] o guayacol [41]; mientras que para los derivados del furano se emplea habitualmente furfural [29,41,152] o 2-metilfurano [41]. En la bibliografía también se menciona la utilización de otros compuestos menos habituales como: resorcinol, 2,6-dimetilfenol, siringol, 4-alil-2,6-dimetoxifenol (ADP), furano, 2,5-dimetilfurano, 2-furfuraldehído, 5-metilfurfural o 5-(hidroximetil)furfural [26]. Cada uno de ellos puede utilizarse como representante de su respectiva familia dentro del bio-oil.

Para emular el comportamiento de un bio-oil procedente de la pirólisis rápida de biomasa, durante el desarrollo de la tesis se escogieron tres compuestos cuya presencia es frecuente y a la vez representativa de los grupos de componentes mayoritarios del bio-oil: el ácido acético (AcOH) como representante de los ácidos carboxílicos; la acetona

(AcCO) representando a los aldehídos y las cetonas; y el fenol (Ph) para simular los compuestos aromáticos oxigenados.

Se empleó ácido acético glacial (100% pureza), acetona (100% pureza) y fenol (99.4% pureza) suministrados por la marca BDH Prolabo® (VWR Chemicals). Estos compuestos se mezclaron con agua destilada en diferentes proporciones, dependiendo de la relación vapor/carbono (S/C) a utilizar durante los experimentos. En todo caso, se verificó la disolución total del compuesto antes de comenzar la alimentación al reactor, sobre todo en el caso del fenol —que presenta la menor solubilidad en agua de los tres compuestos utilizados—.

II.1.1.2 Biomosas

La biomasa es una materia prima renovable que puede ser definida como *material de origen biológico reciente*, en contraposición con las materias primas fósiles como el carbón o el petróleo que, si bien tienen también un origen biológico, éste tuvo lugar hace millones de años. De esta manera, el término biomasa puede hacer referencia a productos y subproductos derivados de la agricultura, la ganadería, residuos forestales o incluso residuos sólidos urbanos [156].

Para los experimentos de este trabajo se han seleccionado dos muestras de biomasa de origen nacional, con diferentes características: los huesos de aceituna (HA) y el pino torrefactado (PT), ambas biomosas sólidas.

La elección de los huesos de aceituna está motivada por ser un residuo muy importante de la industria olivarera. España es el mayor productor de aceituna de mesa y aceite de oliva del mundo, con una producción total de 555 600 toneladas de aceituna de mesa (21% de la producción mundial) en el año 2015 y 1.78 millones de toneladas (47% de la producción mundial) de aceite de oliva para el mismo año [157]. El Ministerio de Agricultura cifra en 2.6 millones de hectáreas la superficie de olivar

plantada actualmente [158]. Se hace necesario, por lo tanto, dar una salida a los huesos de aceituna generados en la industria olivarera, para reducir su impacto como residuo.

Otros residuos que merecen atención especial son los procedentes de la industria forestal. Concretamente, se ha escogido el serrín de pino proveniente de residuos de aserradero, por ser una biomasa encontrada habitualmente en el Principado de Asturias. Para mejorar su manejabilidad, propiedades de carga y molienda, se sometió al serrín de pino a un proceso de torrefacción en un horno rotatorio horizontal a 280 °C, dando lugar al serrín de pino torrefactado (PT) cuyo aspecto final se muestra en la **FIGURA II.1**. El proceso de torrefacción confiere al serrín un carácter hidrófobo y disminuye el contenido de humedad de la biomasa torrefactada respecto a la biomasa original. La torrefacción disminuye el carácter fibroso de la biomasa, lo que facilita su manipulación y reduce la probabilidad de formación de atascos y bóvedas durante la operación con estos materiales.

En los experimentos llevados a cabo en el reactor de lecho fijo, las biomásas fueron molidas y tamizadas, separando las fracciones de 106-212 μm y 212-425 μm . Se realizaron diversas pruebas de alimentación, para asegurar un funcionamiento óptimo del sistema de flujo de sólidos. Estos ensayos demostraron que, para el caso del hueso de aceituna (HA), el tamaño más pequeño de los dos seleccionados era el más adecuado para alimentación; sin embargo, este mismo tamaño no permitía una alimentación regular de pino torrefactado (PT), por lo que se optó por utilizar el tamaño mayor para esta biomasa.

II.1.1.3 Caracterización química

La caracterización química de los combustibles se realizó mediante el análisis inmediato y elemental de las biomásas. Los compuestos modelo no fueron analizados, dado que su composición elemental es conocida.

El análisis inmediato permite determinar la humedad (UNE 32002, 1995), el contenido de cenizas (UNE 32004, 1984) y de materia volátil (UNE 32019, 1984) de una muestra. Por otro lado, el análisis elemental determina la composición global en átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre.

El contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las biomásas se determinó empleando un equipo LECO CHN-2000, mientras que el contenido de azufre se obtuvo utilizando un dispositivo LECO S-144DR. El contenido de oxígeno se calculó por diferencia. Los resultados obtenidos mediante el análisis inmediato y elemental para las diferentes biomásas empleadas se encuentran reflejados en la **TABLA II.1**.

Tabla II.1 Análisis inmediato y elemental de las biomásas utilizadas

Muestra	Análisis elemental (%)					Análisis inmediato (% bs)			
	C	N	H	S	O	Hum.	Cz.	MV	CF
HA	51.21	0.29	6.01	0.03	41.88	4.32	0.58	81.49	17.93
PT	52.96	0.41	5.69	0.03	40.62	5.08	0.29	80.12	19.60

Hum.: humedad, se indica respecto al total de combustible. Cz.: cenizas; MV: materia volátil; CF: carbono fijo; bs: base seca



Figura II.2 Dolomía Ártica sin procesar.

II.1.2 Sorbentes

La principal función del sorbente de CO_2 en este trabajo —aparte de la propia captura de CO_2 — consiste en desplazar el equilibrio de la reacción de WGS y de reformado, aumentando el rendimiento y la conversión de los reactivos. Aunque no sea su función principal, también puede tener actividad catalítica; se ha observado, por ejemplo, que el CaO presenta cierta capacidad para catalizar la reacción WGS [82].

No existe un sorbente ideal para la captura de CO_2 , pero sí una serie de características que todo buen sorbente debería cumplir en mayor o menor grado [58] y que ya se ha descrito en el [APARTADO I.3.3 \(p. 33\)](#).

Los sorbentes basados en CaO son una elección habitual para capturar CO_2 en procesos conjuntos con catalizadores a alta temperatura [159]. De los diferentes materiales naturales con un contenido elevado de CaO , la dolomía ha demostrado ser un excelente material para la captura de CO_2 [17,160]. También presenta una mayor resistencia frente a la operación en ciclos que otros compuestos como la caliza [161,162].

Por esta razón, se ha seleccionado dolomía Ártica para su empleo en este trabajo. Esta dolomía fue suministrada por Franzefoss Miljøkalk AS (Noruega) en forma de partículas de entre 0.2 y 2 mm de diámetro ([FIGURA II.2](#)). Previamente a su empleo, la dolomía fue molida y tamizada para obtener una distribución de partícula adecuada al uso en el reactor —entre 106 y 212 μm —.

II.1.2.1 Caracterización de los sorbentes

La caracterización química de los sorbentes se llevó a cabo empleando la fluorescencia de rayos X (XRF) siguiendo el método de la perla fundida (ISO 12677, 2011 / ISO 9516 1 / ISO 29581-2, 2011). Para realizar el análisis, la muestra —calcinada previamente a 1000 °C durante 1 h—, se funde junto con tetraborato de litio en una máquina de fusión Philips PERL X3. Esta máquina produce una colada que posteriormente se moldea en forma de perla de vidrio. La perla se introduce en un espectrómetro Bruker SRS 3000, el cual mide las intensidades de fluorescencia de los elementos requeridos.

Mediante esta técnica, se puede analizar el contenido de CaO, MgO y SO₃ presentes en la muestra, así como otros compuestos como SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, P₂O₅, K₂O, o TiO₂. Los resultados del análisis se muestran en la TABLA II.2, ignorando las especies cuyo contenido en la muestra es despreciable.

Tabla II.2 Resultados del análisis FRX de los sorbentes utilizados, en tanto por ciento sobre la masa de sorbente ya calcinado

	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃
<i>Dolomía Ártica</i>	60.61	32.86	1.18	0.11	0.00



Figura II.3 Reactivos para la síntesis de catalizador.

II.1.3 Catalizadores

II.1.3.1 Descripción del catalizador

La elección de un buen catalizador es extremadamente importante para una elevada efectividad en la producción de hidrógeno [17]. Para que un catalizador sea considerado adecuado debe ser selectivo a la rotura de los enlaces C—C y C—H, pero poco selectivo a la rotura del enlace C—O. También debe ser muy activo para la reacción WGS a alta temperatura y poco activo para la reacción de metanación [17,71].

La eficacia del catalizador, su selectividad y su ciclabilidad están gobernadas por múltiples aspectos. La mayor parte de los metales no cumplen todos los criterios establecidos para un buen catalizador, por lo que se prefiere utilizar catalizadores bimetálicos como el binomio Ni-Co [71].

Respecto a la elección del tipo de soporte, los catalizadores soportados sobre hidrotalcita presentan una mayor resistencia a la sinterización y una menor formación de coque que otros catalizadores soportados sobre alúmina [20]. Adicionalmente, proporcionan una excelente estabilidad y una alta dispersión del metal activo, con un tamaño de cristal muy pequeño [74].

II.1.3.2 Síntesis de catalizador

Los catalizadores soportados sobre hidrotalcitas se obtienen habitualmente mediante la coprecipitación de los componentes. La coprecipitación produce cristales más pequeños que la impregnación, más dispersos en el soporte, y con una distribución más estrecha de tamaños [74]. Esto redunda en una mayor superficie metálica accesible.

En este trabajo para realizar la síntesis del catalizador se dispuso el montaje que aparece en la FIGURA II.4. Se utilizó un matraz reactor esférico de 17 cm de diámetro, con una capacidad aproximada de 2 L. Este reactor se encuentra sumergido en un baño de glicerina, que actúa como medio de calefacción.

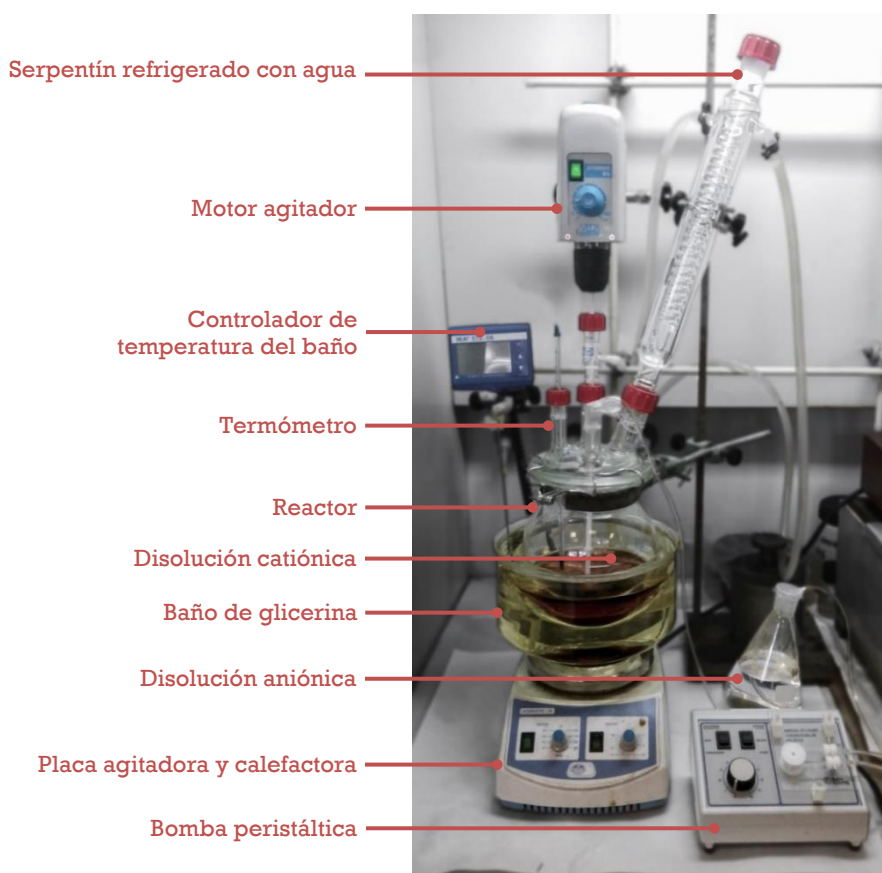


Figura II.4 Esquema de montaje para la síntesis del catalizador.

Para regular la temperatura del baño, se empleó una placa calefactora Selecta® Agimatic-N conectada a un controlador Ika® ETS-D6, que mide la temperatura del baño de glicerina mediante una sonda Pt1000 y ajusta la potencia de la placa en consecuencia. El baño de glicerina se homogeneiza mediante un agitador magnético, accionado por la misma placa calefactora.

El reactor de síntesis se cierra por su parte superior con una tapa, sellada con grasa. La tapa dispone de varias conexiones roscadas, que permiten ubicar:

- un termómetro para controlar la temperatura del reactor;
- un serpentín refrigerado por agua, para favorecer el reflujo e impedir la evaporación del líquido durante la síntesis;
- un orificio vertical por el que se introduce un agitador de teflón para homogeneizar la mezcla.

Para diseñar la síntesis de catalizador se ha recurrido a la bibliografía y la experiencia previa del Grupo de Investigación [14,32]. Se comienza preparando dos disoluciones, de 400 mL cada una, a partir de los reactivos que aparecen en la FIGURA II.3. La **disolución catiónica** contiene los precursores de los metales presentes en el catalizador —níquel, cobalto, magnesio y aluminio—, en forma de nitratos hidratados. La **disolución aniónica** aporta los grupos básicos OH⁻ en forma de hidróxido sódico. Ambas disoluciones se preparan por separado, utilizando las cantidades de los compuestos que se indican en la TABLA II.3. Las proporciones indicadas permiten obtener un catalizador con una carga metálica de 20% Ni y 20% Co.

La disolución catiónica se introduce primero en el reactor. A continuación, y manteniendo siempre una agitación constante, se añade gota a gota la disolución aniónica. Para ello se emplea una bomba peristáltica que proporciona un flujo aproximado de 2.7 mL·min⁻¹, completando la mezcla al cabo de 2.5 h. Una vez terminada la adición, se ajusta el pH a

un valor entre 8 y 9 empleando una disolución de HNO_3 0.8 M. La mezcla se mantiene a 80 °C durante 16 h con agitación constante y con refrigeración de los vapores por medio del serpentín, para evitar la pérdida de líquido.

Transcurrido el tiempo necesario, la suspensión resultante —de color grisáceo— se deja enfriar a temperatura ambiente antes de someterla a lavados sucesivos con agua destilada.

Primero se separa el precipitado del líquido por gravedad, hasta que la decantación no permite la separación manual. A partir de entonces, se continúan los lavados con agua destilada, filtrando el precipitado con ayuda de un kitasatos y una trompa de vacío. Los lavados se continúan hasta que el pH del sobrenadante alcanza un valor cercano a siete.

El precipitado obtenido —de aspecto gelatinoso— aún conserva mucha humedad, por lo que se seca en una estufa durante la noche (14 h) a 105 °C. A continuación, se muele y se calcina en una mufla a 600 °C durante 6 h, con una rampa de calentamiento de 5 °C·min⁻¹. Completada la calcinación, se obtiene el catalizador, que ya podría ser usado en el reactor.

Todos los catalizadores empleados contienen, además de la carga de Ni y Co, una carga adicional de 1% Pd. La adición de Pd al catalizador Ni-Co/HT proporciona una alta actividad del catalizador para la rotura de los enlaces C—C y C—H en alquitranes e hidrocarburos, en el caso de la gasificación de biomasa [79]. Además, permite obviar la etapa de pre-reducción del catalizador, ya que el Pd favorece la rápida formación

Tabla II.3 Composición de las disoluciones aniónica y catiónica para la síntesis de catalizador 20%Ni-20%Co HT

<i>Disolución catiónica</i>	
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.614 g
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.572 g
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	31.972 g
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	28.135 g
<i>Disolución aniónica</i>	
NaOH	23.998 g
Na_2CO_3	5.962 g

de H_2 durante el comienzo del reformado. Este hidrógeno se encarga de reducir los óxidos de Ni y Co a su correspondiente fase metálica [79]. De esta manera, empleando Pd se consigue eliminar el paso de pre-reducción a costa de consumir una pequeña cantidad de H_2 durante el inicio de la reacción [14].

La impregnación con Pd se realiza mediante el método de humedad incipiente [79]. Un equivalente de $PdCl_2$ se disuelve en 2 equivalentes de HCl, y luego se mezcla con etanol. La disolución obtenida, calculada para proporcionar 1% de Pd en el catalizador final, se distribuye homogéneamente por todo el Ni-Co/HT previamente calcinado. A continuación, el catalizador impregnado se seca en estufa y se calcina a 500 °C durante 1 h.



Figura II.5 Dispositivo experimental de lecho fluidizado.

II.2 Reactor de lecho fluidizado

II.2.1 Descripción del equipo MA2

Para la realización de los experimentos en lecho fluidizado se empleó un sistema Microactivity Reference de la empresa PID Eng&Tech (**FIGURA II.5**). A lo largo de la presente memoria, este dispositivo se denomina como MA2. El dispositivo experimental consta de varios elementos, que se enumeran a continuación:

- Sistema de alimentación líquida.
- Sistema de alimentación de gases.
- Caja caliente y reactor.
- Sistema de depuración de gases.
- Sistema de condensación.
- Sistema de análisis de gases permanentes en línea.

En el esquema mostrado en la **FIGURA II.6** se representa la interconexión de todos estos elementos. También se especifica la ubicación de los diferentes sensores y lazos de control, así como la disposición de las válvulas y filtros necesarios para el funcionamiento seguro del dispositivo experimental.

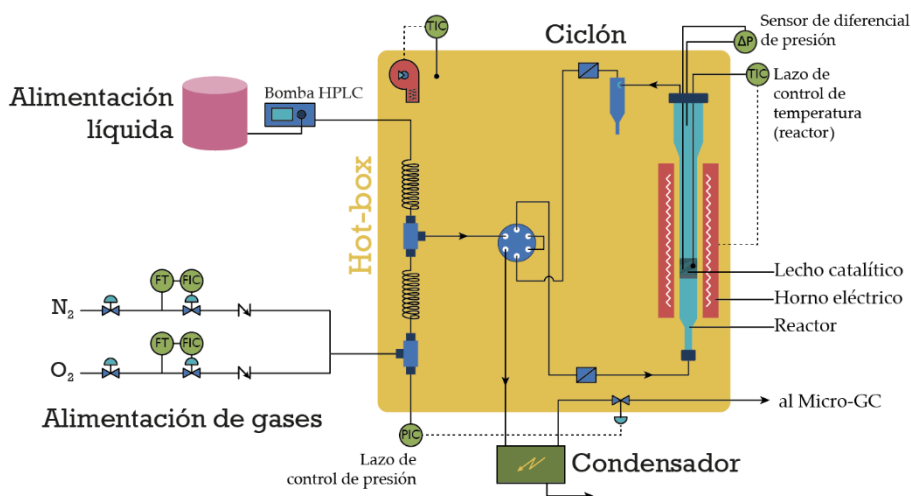


Figura II.6 Esquema del dispositivo de lecho fluidizado MA2.

II.2.1.1 Sistema de alimentación líquida

Para alimentar el combustible al reactor se empleó una bomba de cromatografía HPCL modelo 307-5S de la casa Gilson®, capaz de trabajar entre 0.010 y 5 mL·min⁻¹. El sistema de alimentación se ubica en la parte superior del dispositivo experimental, tal como aparece representado en la FIGURA II.7.



Figura II.7 Bomba HPLC Gilson®.

A través de un tubo de 1/16 in, la bomba introduce la mezcla de combustible y agua destilada en la caja caliente. Allí esta mezcla se vaporiza al pasar por un serpentín que se encuentra a la salida del sistema de calefacción de la *caja caliente*.

II.2.1.2 Sistema de alimentación de gases

Los gases empleados en los experimentos (N_2 y O_2) se regulan utilizando varios controladores de flujo másico modelo F-201C de la marca Bronkhorst®. El equipo dispone de un controlador con un límite de $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ para alimentar nitrógeno al reactor, y otro controlador para el oxígeno, que alimenta un máximo de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Existe un tercer controlador, calibrado para entregar hasta $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de hidrógeno, que se utiliza esporádicamente.

A la salida de cada controlador de gases se sitúa una válvula antirretorno. Los gases que se alimentan al reactor pasan también por un mezclador antes de entrar en la *caja caliente*. Una vez en el interior de ésta, se mezclan con el combustible proveniente del evaporador.

II.2.1.3 Caja caliente y reactor

El cuerpo central del dispositivo experimental está constituido por lo que se ha denominado *caja caliente*, tal como se muestra en la **FIGURA II.8**. Este compartimento, construido en acero inoxidable 304, contiene todos los dispositivos que constituyen el sistema experimental: reactor, horno eléctrico, serpentín evaporador de líquido, así como todas las tuberías y válvulas necesarias.

La temperatura de la caja caliente se controla mediante un termopar tipo K ubicado aproximadamente en el centro de la caja. Un controlador Toho® TTM-005 se encarga de actuar sobre una resistencia eléctrica que se encuentra acoplada a un sistema de ventilación forzada, para homogeneizar la temperatura del interior del receptáculo. Esto permite alcanzar temperaturas de hasta 200°C en el interior de la caja caliente, evitando la condensación de líquidos y la correcta evaporación del combustible que llega al serpentín.

Dentro de la caja caliente se encuentra una válvula de 6 vías que permite, mediante actuación neumática controlada por el usuario, seleccionar el camino de la corriente de alimentación entre dos circuitos alternativos. El primer circuito es el exterior, que conecta directamente con el condensador de líquidos y la salida de gases del equipo. El circuito interior, por su parte, contiene el reactor y el sistema de separación de sólidos. La válvula de 6 vías permite comunicar o aislar ambos circuitos entre sí. En su posición normal conecta las líneas de alimentación a la entrada del reactor, y después dirige los productos de reacción a la



Figura II.8 Disposición de elementos en la caja caliente del dispositivo experimental.

salida del equipo. Sin embargo, en la posición de bypass, la válvula aísla el bucle interno y dirige la alimentación directamente a la salida, sin pasar por el reactor.

El elemento más importante en la caja caliente es el reactor. Éste se encuentra ubicado en un horno cilíndrico vertical construido con material refractario. Este horno presenta un diámetro interno de 35 mm y una altura de 230 mm. Con una potencia máxima de 800 W, está construido de tal manera que el gradiente axial de temperatura es uniforme y es posible conseguir un buen control de temperatura en la parte central, pudiendo alcanzar temperaturas de hasta 800 °C con una baja inercia térmica. El control de temperatura se realiza mediante un controlador Toho® TTM-005, que recibe la señal de un termopar tipo K ubicado en el interior del reactor, cerca de la zona central del horno y siempre dentro del lecho del reactor.

El reactor empleado está construido en cuarzo y el montaje del mismo se representa en la FIGURA II.9. El lecho de relleno se coloca a 200 mm de la boca superior del reactor, apoyado sobre una placa porosa que actúa también como difusor. En la región que se ubica el



Figura II.9 Montaje del reactor de lecho fluidizado.

lecho, el reactor presenta un diámetro exterior de 31 mm (27 mm de diámetro interno). Un lecho de 12 g, mezcla de dolomía y catalizador, ocupa aproximadamente unos 30 mm de altura sobre la placa porosa, quedando dentro de la región del horno donde la temperatura puede considerarse uniforme.

La parte inferior del reactor es más estrecha, con un diámetro exterior de 6 mm. Actúa como entrada de gases y se enclava en un conector roscado que se encuentra sujeto a la base de la caja caliente. La parte superior es más ancha, con 38 mm de diámetro exterior, para reducir la velocidad de gas y dificultar así el arrastre de partículas sólidas fuera del reactor. En ella se coloca un cabezal de acero inoxidable 316. Éste aglutina la conexión de salida de gases y la entrada del termopar de control del horno. También dispone de dos tuberías, de diferente longitud, que comunican con un medidor diferencial de presión para registrar la caída de presión dentro del lecho. Tanto el cabezal superior como el inferior realizan el cierre del reactor empleando juntas tóricas fabricadas en VitonTM para asegurar la estanqueidad del sistema.

Tras atravesar el reactor, los gases producidos en la reacción salen por la parte superior del mismo y se dirigen a un pequeño ciclón, que se utiliza para retirar las partículas sólidas que hayan podido ser arrastradas por el gas. Posteriormente, se coloca un filtro para retirar los finos que no hayan sido eliminados por el ciclón, y proteger la válvula de 6 vías, así como todos los elementos ubicados aguas abajo del reactor.

II.2.1.4 Sistema de condensación

Los gases que salen del reactor se envían a un sistema de condensación de vapor que se encuentra en la parte posterior del dispositivo experimental, fuera de la caja caliente. La estructura del mismo puede observarse en la **FIGURA II.10**. Consta de un depósito de acero inoxidable 316, con una capacidad de 75 cm³, que es enfriado por acción de una celda

Peltier. Una llave permite la evacuación del depósito y la recogida de los condensados.

La celda Peltier es un dispositivo formado por dos placas cerámicas paralelas, entre las cuales existen cientos de pares termoeléctricos. Al aplicar una diferencia de potencial entre los diferentes pares, se genera una diferencia de temperatura entre los mismos. Este fenómeno es el denominado efecto Peltier y es equivalente al efecto Seebeck que se observa en los termopares, cuando al aplicar una diferencia de temperatura entre dos pares termoeléctricos se detecta una diferencia de potencial entre los mismos.

Al aplicar una diferencia de potencial de 15 V y una corriente de 3 A sobre la celda utilizada, se genera una diferencia de temperatura de aproximadamente 30 °C. Utilizando un disipador de calor por convección forzada en el lado caliente de la celda, para mantenerla en torno a los 25 °C, pueden conseguirse temperaturas de -5 °C en el lado frío. El depósito de condensación se pone en contacto con este lado, manteniéndolo así a una temperatura cercana a los 0 °C, que permite condensar la mayor parte de los vapores producidos durante la reacción.



Figura II.10 Depósito de condensación de vapores, con celda Peltier y llave de apertura.

II.2.1.5 Sistema de análisis de gases permanentes

Una vez condensados los vapores, los gases salen del equipo a través de una conducción lateral. Antes de su análisis, se acondicionan en una columna con material desecante (perclorato de magnesio anhidro granular) para eliminar totalmente la humedad.

La composición gaseosa de los productos de la reacción se analiza en línea utilizando un micro-cromatógrafo de gases (micro-GC) modelo CP-4900 de la marca Varian® (FIGURA II.11). Este dispositivo está equipado en el punto de toma de muestra con un separador de membrana marca Genie®, modelo 170, para garantizar totalmente la ausencia de humedad y partículas en el gas que alcanza el inyector del cromatógrafo. El equipo dispone de dos columnas cromatográficas instaladas en paralelo: un tamiz molecular Molsieve 5 Å —para análisis de H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 y CO — y una columna de polímero poroso PoraPlot Q —para análisis de CH_4 , CO_2 , C_2H_4 y C_2H_6 —. En ambas columnas se emplea He como gas de arrastre de la fase móvil y un detector de conductividad térmica (TCD).



Figura II.11 Cromatógrafo Varian CP-4900.

Tabla II.4 Condiciones de operación del micro-GC	
Tiempos	
Muestreo	30 s
Inyección	0.05 s
Análisis	80 s
Temperaturas	
Línea de muestra	100 °C
Inyector	100 °C
Canal 1 (M5Å)	65 °C
Canal 2 (PPQ)	40 °C

En la TABLA II.4 se muestran las condiciones del método cromatográfico empleado para los análisis durante los experimentos. Estas condiciones han sido optimizadas para minimizar el intervalo entre dos cromatogramas consecutivos, reduciéndolo a 2.5 min.

II.2.2 Experimentos en lecho fluidizado

II.2.2.1 Preparación y puesta a punto del conjunto experimental

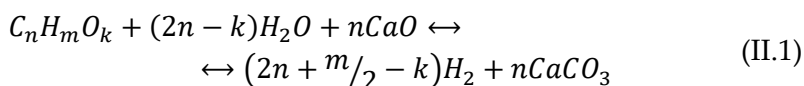
El primer paso antes de la realización de cualquier experimento es la puesta a punto del equipo. Esto engloba la limpieza del equipo, preparación de la mezcla de combustible y agua destilada, el montaje del reactor y la comprobación de fugas en los racores del dispositivo.

El lecho de reacción se elabora mezclando 2 g de catalizador y 10 g del sorbente, manteniendo siempre una proporción sorbente/catalizador igual a $5 \text{ g}_{\text{sorb}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Este valor representa un equilibrio entre un contenido elevado de sorbente y una cantidad mínima de catalizador, sin penalizar en exceso la reacción. Una mayor cantidad de sorbente respecto del catalizador incrementa la pureza de H_2 y el tiempo de duración del *pre-breakthrough* antes de la saturación [100,101], permitiendo trabajar con velocidades espaciales más elevadas. Sin embargo, también reduce la conversión del combustible [90]. La proporción de sorbente/catalizador se ha escogido a partir de la experiencia previa del Grupo de Investigación [14,105] y la bibliografía existente [106].

Antes de preparar el lecho, ambos materiales han sido previamente tamizados para asegurar que el tamaño de partícula del lecho se encuentra entre 106 y 212 μm . La mezcla se agita hasta conseguir una buena homogeneización y se introduce en el reactor, evitando en la medida de lo posible que las partículas se adhieran a las paredes del mismo. A continuación, se coloca el cabezal del reactor, se comprueba la ubicación del termopar en el interior del lecho, y se procede a instalar el reactor en el equipo, asegurando firmemente todos los racores.

En cada experimento se controlan fundamentalmente tres parámetros: la temperatura del reactor —regulada a través del horno y el sistema de control—, la proporción de vapor y la velocidad de flujo de alimentación de combustible.

El combustible se introduce en la bomba mezclado junto con el agua destilada. La proporción necesaria de agua y combustible se calcula partiendo de la reacción general de SESR (II.1). Esta ecuación proporciona el número estequiométrico de moles de agua necesarios para la reacción, en función del combustible utilizado. Calculado este valor, puede obtenerse la relación vapor/carbono estequiométrica (S/C_{esteq}).



En los experimentos se utiliza, por lo general, un valor S/C_{exp} 3 veces superior al proporcionado por la estequiometría de la reacción, salvo cuando la solubilidad de los compuestos lo impida. En ese caso, la relación S/C se aumenta hasta alcanzar un valor donde el combustible sea completamente soluble en agua. Combustible y agua se mezclan siempre teniendo en cuenta el valor S/C calculado, antes de introducirlos en el depósito de la bomba.

La velocidad de flujo se establece empleando la bomba HPLC. Ésta ha de ser previamente calibrada para cada mezcla de combustible y agua con diferente S/C , para así poder suministrar el flujo másico deseado. Se establece para todos los experimentos un mismo flujo másico, independientemente de la relación S/C dada por el combustible. Para poder comparar diferentes combustibles, se calcula adicionalmente la velocidad espacial másica (*weight hourly space velocity*, WHSV) en función de la cantidad de catalizador que se encuentra en el reactor, tal como se expresa en la siguiente ecuación:

$$WHSV = \frac{\dot{m}_c}{m_{\text{cat}}} [h^{-1}] \quad (II.2)$$

Donde $\dot{m}_c$ representa el flujo másico de combustible que entra al reactor, en $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$; mientras m_{cat} indica la masa de catalizador de la que se dispone en el lecho, en g.

Por último, antes de comenzar los experimentos, es habitual realizar una comprobación de fugas. Empleando un flujo elevado de nitrógeno y un líquido detector de fugas, se verifica que no existen pérdidas de gas en los racores que se han manipulado. También se constata que la presión del circuito no aumente de manera anómala mientras se trabaja a flujos elevados y temperatura ambiente, ya que esto puede ser indicador de atascos en el sistema que podrían dañar el reactor o el equipo durante la operación a alta temperatura.

II.2.2.2 Desarrollo del experimento

Una vez hechas las comprobaciones previas, el sistema está listo para iniciar el experimento. Todos los ensayos pasan por las mismas fases: calentamiento, preparación del lecho, reacción y enfriamiento.

Durante la etapa de calentamiento, se ponen en marcha todos los sistemas de control y análisis del equipo. Se establecen los valores de consigna, tanto del horno como de la caja caliente, a las temperaturas deseadas para el experimento en curso. El valor de temperatura de la caja caliente es especialmente importante, pues debe asegurar la vaporización del agua y del combustible alimentados por la bomba. Para eliminar cualquier contaminante e inertizar el sistema, esta fase del ensayo se realiza con un flujo constante de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . También se activa la celda Peltier del condensador y se acondiciona el micro-GC, con objeto de que estén operativos al comenzar la fase de reacción. La etapa de calentamiento se da por concluida cuando el equipo se encuentra estable en los valores seleccionados.

Previo a todos los usos del lecho, éste es sometido a una etapa de preparación o regeneración. En esta fase, la temperatura del reactor se

ajusta a 800 °C y se alimenta un flujo de 200 mL·min⁻¹ de aire. Este tratamiento asegura la completa calcinación del sorbente antes de realizar cualquier experimento. Con ayuda del cromatógrafo, se realiza un seguimiento de la concentración de CO₂ a la salida del reactor, dándose por finalizada la etapa de regeneración cuando el contenido de CO₂ es inferior al 0.1%. A continuación, se cambia el horno a la temperatura seleccionada para el experimento, y se espera a que el reactor alcance la misma. Se alimenta otra vez un flujo de 50 mL·min⁻¹ de nitrógeno, que actúa como gas de arrastre para fomentar la fluidización del lecho.

Cuando la temperatura se encuentra estable, comienza simultáneamente la alimentación de mezcla líquida —a la velocidad de flujo calculada para el experimento— y la toma de muestras del micro-GC. Así mismo, todas las variables del equipo (temperaturas, presiones, valores de consigna, valores de actuación, etc.) quedan registradas por medio del software de control, por lo que puede realizarse un seguimiento simultáneo de temperaturas y concentraciones durante el transcurso del experimento.

Todos los experimentos de reformado con vapor y captura integrada de CO₂ presentan 3 etapas diferenciadas, comúnmente denominadas *pre-breakthrough*, *breakthrough* y *post-breakthrough*. Durante el *pre-breakthrough*, el sorbente tiene la capacidad de capturar el CO₂ producido en las reacciones de reformado y WGS, desplazando el equilibrio de la reacción hacia los productos. Esta etapa se caracteriza por una elevada concentración de H₂ y bajas concentraciones de los subproductos (CH₄, CO y CO₂). Sin embargo, cuando el sorbente se satura, la concentración de CO₂ comienza a aumentar, al mismo tiempo que descende la de H₂ (*breakthrough*). Una vez que el sorbente no es capaz de capturar más CO₂, se alcanza un nuevo estado de estabilidad, correspondiente únicamente a las reacciones de reformado y WGS (*post-breakthrough*).

En el momento en que se alcanza la estabilidad en la última etapa de reacción, se considera finalizado el experimento. Se detiene entonces la

alimentación líquida y el muestreo de los gases de salida del reactor. Se interrumpe la calefacción del reactor y la caja caliente, mientras se mantiene un flujo de N_2 , para ayudar a refrigerar el equipo. El condensador se conserva en funcionamiento, para eliminar cualquier resto de vapor que pueda arrastrar el gas durante el enfriamiento. Los datos obtenidos se exportan para su tratamiento posterior.

II.2.2.3 Tratamiento de resultados

De los experimentos en lecho fluidizado se obtienen directamente las concentraciones de H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO y CO_2 en los gases a la salida del reactor, en tanto por ciento de volumen. El primer paso es calcular la composición del gas en base libre de nitrógeno. Con esto, se puede conocer la composición media de los diferentes compuestos durante las etapas de SESR y SR, en tanto por ciento de volumen. Como el N_2 es un gas inerte y su velocidad de flujo es conocida y constante a lo largo del experimento, puede utilizarse como patrón interno para calcular los flujos molares de los demás componentes.

Adicionalmente, para cada etapa se calcula también el rendimiento y la selectividad de la reacción para la producción de H_2 . El rendimiento se define como la proporción entre la cantidad de hidrógeno efectivamente producida y la que debería producirse según la estequiometría de la reacción en un caso de conversión completa, tal como se muestra en la ecuación (II.3):

$$Rendimiento = \frac{[H_2]_{exp}}{[H_2]_{esteq}} = \frac{F_{H_2}}{n \cdot F_{fuel}} \quad (II.3)$$

donde F_{H_2} representa el flujo molar (en $mol \cdot min^{-1}$) de hidrógeno que se obtiene a la salida del reactor; F_{fuel} es el flujo molar de combustible alimentado al reactor (en $mol \cdot min^{-1}$); y n indica el número de moles de H_2

producidos por cada mol de combustible según la estequiometría de la reacción global para un compuesto dado.

La selectividad se obtiene al comparar el número de átomos de H que se generan en forma de H_2 con el número total de átomos de H presentes en todos los productos de reacción. Para ello, se consideran únicamente los átomos de hidrógeno (2 H) y de metano (4 H). La ecuación (II.4) indica el cálculo realizado, tomando F_{H_2} como el flujo molar de hidrógeno, y F_{CH_4} como el flujo molar de metano, ambos medidos en $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$. Los valores obtenidos se calculan para ambas etapas, SESR y SR.

$$Selectividad = \frac{2 \cdot F_{H_2}}{2 \cdot F_{H_2} + 4 \cdot F_{CH_4}} \quad (II.4)$$



Figura II.12 Dispositivo experimental de lecho fijo.

II.3 Reactor de lecho fijo

II.3.1 Descripción del equipo MA1

Para la realización de los experimentos en lecho fijo se empleó como equipo base un sistema Microactivity Reference de PID Eng&Tech (**FIGURA II.12**). A lo largo de la presente memoria, este dispositivo se denomina como MA1. Este equipo presenta diferencias en su configuración con respecto al descrito en el apartado anterior (**APARTADO II.2.1, P. 65**). El dispositivo experimental consta de varios elementos, que se enumeran a continuación:

- Sistema de alimentación de sólidos.
- Sistema de alimentación líquida y gases.
- Caja caliente y reactor.
- Sistema de condensación.
- Sistema de análisis de gases permanentes en línea.

El sistema de condensación y el de análisis de gases permanentes son análogos a los descritos para el dispositivo de lecho fluidizado (MA2), por lo que se omite su descripción en este apartado. La disposición de los elementos del sistema experimental se representa en la **FIGURA II.13**.

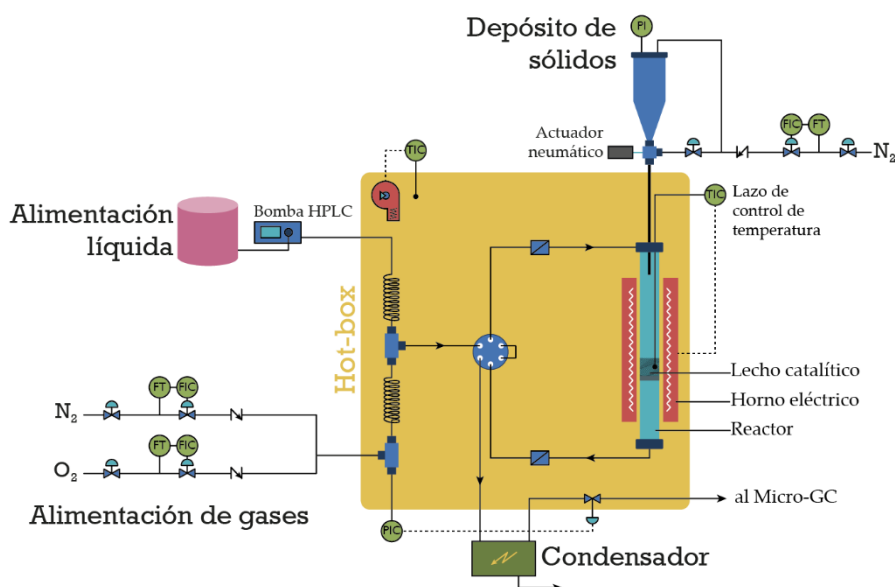


Figura II.13 Esquema del dispositivo de lecho fijo MA1.

II.3.1.1 Sistema de alimentación de sólidos

El equipo consta de un dispositivo que permite la alimentación de sólidos de forma semi-continua desde una tolva construida en acero inoxidable 316. Esta tolva tiene una capacidad de 350 cm³ y se encuentra ubicada encima de la caja caliente, justo sobre el reactor, en la posición que se puede observar en la FIGURA II.14. Cuenta con un sistema de presurización mediante N₂ y una válvula de aguja para regular el flujo de N₂. Un manómetro permite medir la presión en el interior de la tolva en todo momento.

Una válvula de bola de 3 vías (Swagelok® SS-42GXS4), de 3.2 mm de diámetro, actúa como dosificador de los sólidos. La parte superior de la válvula se conecta a la tolva, mientras la inferior comunica directamente con el reactor mediante un tubo de ¼ in. Por la entrada lateral de la válvula se alimenta un flujo intermitente de nitrógeno, controlado por una electroválvula. El volumen interno de la válvula es el que actúa como dosificador del sólido.

La válvula es accionada mediante un actuador neumático, que realiza un movimiento de 180° para alternar entre dos posiciones, a saber:

- *Posición de carga:* la válvula se encuentra comunicada con la tolva, llenándose de los sólidos que caen de ésta. El pulso de nitrógeno que entra por el lateral de la válvula ayuda a romper las bóvedas que pudieran formarse en el interior de la tolva y fluidifica ligeramente la región próxima al estrechamiento de la tolva, ayudando a que el sólido se introduzca en el interior de la válvula.
- *Posición de descarga:* el sólido contenido en la válvula se alimenta al reactor y la válvula se vacía. Se introduce un pulso de nitrógeno por la entrada lateral, para facilitar la caída del sólido.

Tanto el actuador neumático como la electroválvula que activa el pulso de nitrógeno están controlados por un autómata programable (PLC). El flujo de sólidos se regula modificando la duración de los intervalos de carga y descarga, dado que el volumen de sólido que se introduce en el reactor en cada giro de la válvula es invariable. Con objeto de establecer la velocidad de flujo de alimentación que se empleará en cada experimento, es necesario realizar un calibrado para cada sólido a utilizar, y ajustar posteriormente el intervalo de tiempo entre descargas.



Figura II.14 Sistema de alimentación de sólidos al dispositivo experimental.

II.3.1.2 Sistema de alimentación líquida y gases

La introducción de líquidos a la caja caliente se realiza empleando una bomba de cromatografía HPLC modelo 307-5S de la casa Gilson®, análoga a la bomba descrita en el [APARTADO II.2.1.1 \(P. 66\)](#). El sistema de alimentación y evaporación del líquido es también idéntico al del anterior dispositivo.

Tal como sucedía con el dispositivo de lecho fluidizado, los gases utilizados (N_2 y O_2) se regulan empleando varios controladores de flujo másico modelo F-201C de la marca Bronkhorst®. Se dispone de un controlador con un límite de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ para alimentar N_2 y otro controlador para O_2 que alimenta un máximo de $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Un tercer controlador, calibrado para proporcionar hasta $120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 , permite presurizar la tolva del sistema de alimentación de sólidos y alimentar los pulsos de nitrógeno. El resto de conducciones, incluyendo válvulas y mezcladores de gases, resultan idénticos a los descritos para el equipo de lecho fluidizado (MA2).

II.3.1.3 Caja caliente y reactor

La diferencia fundamental entre los dispositivos experimentales MA1 y MA2 reside en el tipo de reactor que emplean, así como el horno refractario que viene instalado en el equipo.

Si el MA2 equipaba un reactor de cuarzo de lecho fluidizado, el MA1 utiliza un reactor de cuarzo de lecho fijo como el que se muestra en la [FIGURA II.15](#). Consiste en un cilindro de 28 mm de diámetro externo (25 mm de diámetro interno), con una placa porosa para mantener el lecho, situada a 200 mm de la boca del reactor. A ambos extremos del reactor se colocan sendos cabezales roscados, contruidos en acero inoxidable 316, que realizan el cierre del reactor empleando una junta tórica fabricada en Viton™. El cabezal superior contiene una entrada

para la alimentación de sólidos, y una entrada axial por donde se introducen los gases y el termopar de control de temperatura del horno. El cabezal inferior recoge los gases producidos y los conduce a través de un filtro de partículas —para eliminar cualquier sólido que hubiera podido ser arrastrado desde el lecho— hasta la salida del dispositivo.

El reactor se coloca en el interior de un horno cilíndrico vertical de fibras cerámicas de la casa Watlow®, construido y aislado con material cerámico. Este horno presenta un diámetro interno de 35 mm y una altura de 200 mm. Está construido de tal manera que el gradiente axial de temperatura es uniforme y es posible conseguir un buen control de temperatura en la parte central, pudiendo alcanzar temperaturas de hasta 1100 °C. El control de temperatura se realiza mediante un controlador Toho® TTM-005, que recibe la señal de un termopar tipo K ubicado en el interior del reactor, cerca de la zona central del horno y siempre dentro del lecho del reactor. En la FIGURA II.16 puede apreciarse la disposición de todos los elementos en el interior de la caja caliente.



Figura II.15 Reactor de lecho fijo, cargado con catalizador y sorbente, después de un experimento.

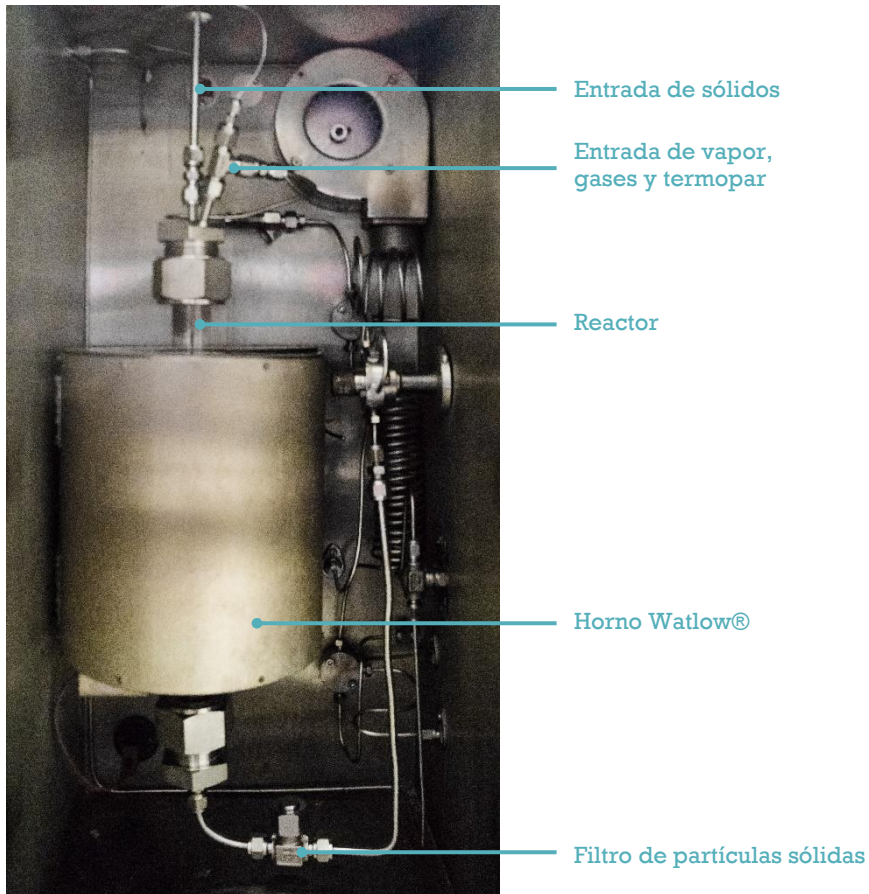


Figura II.16 Caja caliente del dispositivo de lecho fijo (MA1).

II.3.2 Experimentos en lecho fijo

Tanto el procedimiento experimental como el tratamiento de datos de los experimentos en lecho fijo son idénticos a los descritos para el dispositivo MA2. La única salvedad se encuentra a la hora de manejar los sólidos y alimentarlos al reactor.

La válvula que introduce partículas sólidas de biomasa al reactor constituye un sistema semi-continuo de alimentación. La unidad mínima de alimentación es equivalente al volumen interno de la válvula, por lo que

la velocidad de flujo másico de alimentación dependerá de la densidad de la biomasa empleada, así como de la densidad de empaquetamiento de los sólidos en el interior de la válvula.

Cada vez que se escoge un nuevo sólido, es necesario realizar un calibrado para calcular la cantidad de biomasa que se libera en cada descarga. Una vez conocido este valor, se introduce en el PLC la duración de los diferentes intervalos en los que actúa la válvula y el pulso de nitrógeno, representados en la FIGURA II.17.

Estos parámetros se definen como sigue a continuación:

- T1: tiempo que la válvula está en posición de carga.
- T2: tiempo que la válvula está en posición de descarga.
- T3: duración del giro de la válvula hasta la posición de carga.
- T4: pulso de N_2 en la posición de carga.
- T5: duración del giro de la válvula hasta la posición de descarga.
- T6: pulso de N_2 en la posición de descarga.
- T7: intervalo de espera entre dos ciclos consecutivos.

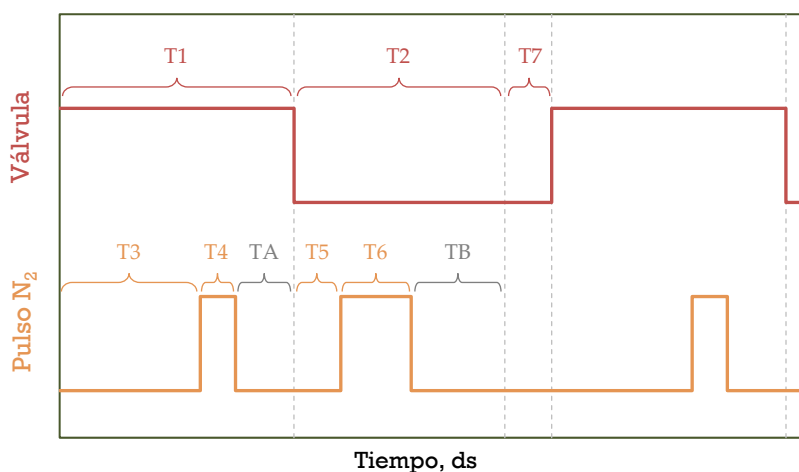


Figura II.17 Tiempos de control de la válvula de alimentación de sólidos (décimas de segundo).

Una vez establecidos los siete parámetros, se obtienen por diferencia los otros dos parámetros referenciados en **FIGURA II.17**:

- TA: tiempo de llenado de la válvula.
- TB: tiempo de vaciado de la válvula.

A la hora de determinar los valores adecuados, es necesario tener en cuenta que T4 debe ser lo suficientemente grande como para asegurar una buena agitación de las partículas cercanas a la boca de la tolva. Del mismo modo, el tiempo T6 debe ser lo bastante largo como para vaciar completamente el cuerpo de la válvula. El diseño del sistema impide que T1 sea menor que la suma de T3 y T4; y el tiempo T2 no puede ser inferior a la suma de T5 y T6.

Tabla II.5 Parámetros de la válvula de alimentación de sólidos (décimas de segundo)

Válvula		Pulso	
T1	200 ds	T2	15 ds
T3	5 ds	T5	5 ds
T4	10 ds	T6	10 ds

Dado que la elección de los parámetros no es trivial y puede afectar a la eficacia de la alimentación, se ha optado por seleccionar los mismos valores para todos los experimentos, variando únicamente el parámetro T7 según el calibrado

realizado a cada biomasa sólida empleada. La lista de los parámetros escogidos se expone en la **TABLA II.5**. Esto permite asegurar una correcta alimentación, al mismo tiempo que regula la velocidad de flujo, al modificar el tiempo transcurrido entre descargas.

II.4 Simulación

Para la obtención de los resultados de equilibrio termodinámico de los distintos sistemas estudiados y la simulación del proceso, se ha empleado el software comercial Aspen Plus® en su versión 8.8. Este software permite establecer el diagrama de flujo del proceso, estimar las propiedades físicas y químicas de los compuestos, así como realizar un análisis de sensibilidad de las variables del proceso, entre otras muchas opciones.

II.4.1 Ecuación de estado

La elección de una ecuación de estado (EOS) apropiada es fundamental para el correcto cálculo de las propiedades termodinámicas de los diferentes compuestos que se incluyen en el proceso a estudiar. Seleccionar la ecuación de estado no es algo trivial, pues no todas las ecuaciones disponibles sirven para todos los sistemas ni proporcionan la misma información. La validez de los resultados obtenidos, su exactitud y la coherencia de los valores dependerá en gran medida de una acertada elección de la EOS.

De todas las ecuaciones disponibles en Aspen Plus®, la ecuación de Peng-Robinson se recomienda especialmente para estudios que impliquen el procesamiento de hidrocarburos, tales como tratamiento de gases, procesos de refinería o petroquímica [163]. Este paquete termodinámico es empleado habitualmente en la simulación de procesos de reformado con vapor [106,164,165].

La formulación de la ecuación de estado Peng-Robinson utilizada por Aspen Plus® es la que se muestra en la siguiente ecuación [163]:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (\text{II.5})$$

En esta ecuación, P representa la presión del gas, T la temperatura y R es la constante de los gases ($8.31451 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), mientras que V_m representa el volumen molar. Los parámetros a y b se calculan empleando las siguientes ecuaciones:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.6})$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)}T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T}, \text{ siendo } k_{ij} = k_{ji} \quad (\text{II.7})$$

$$a_i = f(T, T_{ci}, p_{ci}, \omega_i) \quad (\text{II.8})$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{II.9})$$

$$b_i = f(T_{ci}, p_{ci}) \quad (\text{II.10})$$

La base de datos de propiedades (Aspen Plus® Property System) contiene un gran número de coeficientes binarios k_{ij} para parejas de componentes, incluyendo compuestos habituales como O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , etc. Estos parámetros se seleccionan automáticamente cuando se selecciona el método Peng-Robinson como ecuación de estado [163]. Los parámetros a_i y b_i son función de las condiciones críticas y el factor acéntrico (ω_i) de cada compuesto i , mientras x_i representa la fracción molar del compuesto i en la fase.

II.4.2 Simulación de sólidos

El proceso de captura de CO_2 implica la reacción entre una fase gas y una fase sólida, por lo que la simulación del proceso debe tener en cuenta las diferentes propiedades de cada fase. En Aspen Plus®, los gases y líquidos se simulan de la misma manera, pero los sólidos pueden simularse de dos maneras diferentes.

Si el sólido está incluido en la base de datos, éste podrá representarse como un sólido convencional sin añadir ningún parámetro adicional. Este es el caso del sorbente (dolomía), que se simula como CaO , el cual está incluido en la base de datos de Aspen Plus®. Sin embargo, cuando el sólido no se encuentra disponible, es necesario definir un sólido no convencional, introduciendo los parámetros necesarios de forma manual. Las diferentes biomásas sólidas empleadas se simulan empleando este método.

A la hora de introducir los compuestos que el programa puede considerar dentro de la simulación, el usuario debe determinar si estos serán *conventional* (líquidos o gases), *solid* (sólidos convencionales) o *nonconventional* (sólidos no convencionales). En el caso de los sólidos no convencionales, es indispensable especificar qué modelo de propiedades debe emplear el simulador. Para las biomásas, se emplean habitualmente los modelos *HCOALGEN* y *DCOALIGT* para la estimación de la entalpía de formación, calor específico y densidad del sólido [166]. Estos modelos requieren aportar datos de tres colecciones de parámetros adicionales:

- PROXANAL: contiene los datos correspondientes al análisis inmediato del sólido (TABLA II.1, p. 57).
- ULTANAL: incluye los datos del análisis elemental (TABLA II.1).
- SULFANAL: sirve para indicar el estado en el que se encuentra el azufre en el sólido (pirítico, sulfato u orgánico).

Para que Aspen Plus® tenga en cuenta las diferentes propiedades de los compuestos debidas a su estado físico, al configurar la simulación se selecciona la opción *MIXCINC*, que tiene en cuenta los tres tipos de compuestos, pero sin considerar una distribución de tamaño de partícula (PSD). Esto crea en cada corriente material y operación unitaria tres sub-corrientes, una para cada tipo de compuesto: *MIXED* para contener los líquidos y gases; *CI Solid* para los sólidos convencionales; y *NC Solid* para los no convencionales.

Otro inconveniente que se presenta a la hora de trabajar con sólidos no convencionales es que este tipo de compuestos hipotéticos no se consideran como parte del equilibrio, ya que no puede calcularse su energía libre de Gibbs. Para poder considerarlos en las reacciones de equilibrio, es habitual descomponer el sólido no convencional en otros compuestos convencionales [166–168] de los que sí se dispone de información: H_2 , N_2 , O_2 , C, S y vapor de agua. También se añade a los compuestos producidos la ceniza como un sólido no convencional, para cuadrar el balance de materia.

A efectos de la simulación, esta operación se realiza empleando un reactor *RYield* configurado para descomponer la biomasa sólida en estos compuestos. En este tipo de reactor es necesario definir valores de rendimiento másico para poder calcular la masa de cada producto a la salida del reactor en función de la masa inicial. Estos valores se calculan empleando un bloque *Calculator* que toma los valores del análisis elemental guardados en la colección *ULTANAL* y la humedad guardada en la colección *PROXANAL* para calcular el rendimiento en masa de cada una de las especies, manteniendo el balance de materia. El resultado final es el de un gas compuesto por H_2 , N_2 , O_2 , C, S y H_2O , manteniendo la proporción másica de los diferentes elementos que había en la biomasa original.

II.4.3 Simulación del reactor

Aspen Plus® ofrece diferentes operaciones unitarias para la simulación de reactores químicos. De todas las disponibles, se ha seleccionado el reactor *RGibbs* para la realización de los cálculos de equilibrio. Esta operación unitaria utiliza la minimización de la energía libre de Gibbs del sistema, con separación de fases, para calcular el equilibrio sin necesidad de especificar la estequiometría de ninguna reacción. Adicionalmente, también calcula el equilibrio químico de los componentes sólidos y de las diferentes fases.

Sin embargo, este reactor no puede calcular el equilibrio para compuestos sólidos no convencionales (que no se encuentren en la base de datos de Aspen Plus®), considerándolos como inertes [169]. Para solventar este problema, se incluye aguas arriba del reactor una operación previa de descomposición del sólido no convencional en sus componentes elementales, para que puedan ser considerados dentro del equilibrio.

II.4.3.1 Minimización de la energía libre de Gibbs

El método de la minimización de la energía libre de Gibbs es una técnica empleada para obtener el equilibrio termodinámico de sistemas con múltiples especies y fases. Este método es usado habitualmente para la obtención del equilibrio de sistemas complejos, donde se desconocen todas las reacciones químicas que intervienen en el proceso, como es el caso del reformado con vapor [170–172]. La metodología que se describe a continuación es similar a la empleada por el reactor *RGibbs* implementado en Aspen Plus®.

La energía libre de Gibbs es una función de estado termodinámica. Habitualmente no se representa como un valor absoluto, sino mediante la variación de energía que experimenta un sistema termodinámico dado, a presión constante, tal como muestra la ecuación (II.11). Aquí, ΔH es la

variación de entalpía y ΔS representa la variación de entropía del sistema termodinámico estudiado. La temperatura del sistema se simboliza como T .

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{II.11})$$

Esta ecuación establece la espontaneidad de las reacciones químicas. Si una reacción presenta una $\Delta G < 0$, la reacción se producirá de manera espontánea; mientras que, en el caso contrario, será espontánea la reacción opuesta. Cuando $\Delta G = 0$, se considera que el sistema está en equilibrio termodinámico.

Precisamente es esta condición la que permite realizar un cálculo de las condiciones de equilibrio para un sistema mediante la resolución de un problema de minimización. Dado un sistema isotérmico e isobárico con NF fases y NC componentes, la energía libre de Gibbs total es la suma de las energías libres de cada fase (g^k), tal como se indica en la ecuación (II.12).

$$G = \sum_{k=1}^{NF} n^k g^k = \sum_{k=1}^{NF} \left(\sum_{i=1}^{NC} n_i^k \right) g^k \quad (\text{II.12})$$

En esta ecuación, n_i^k es el número de moles del componente i en la fase k . Esta misma ecuación puede reformularse empleando, por ejemplo, el potencial químico de un estado de referencia (μ_i^0) y la fugacidad de cada compuesto en cada fase ($\hat{f}_i^k$), obteniendo así la ecuación (II.13):

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \left(\mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{\hat{f}_i^0} \right) \quad (\text{II.13})$$

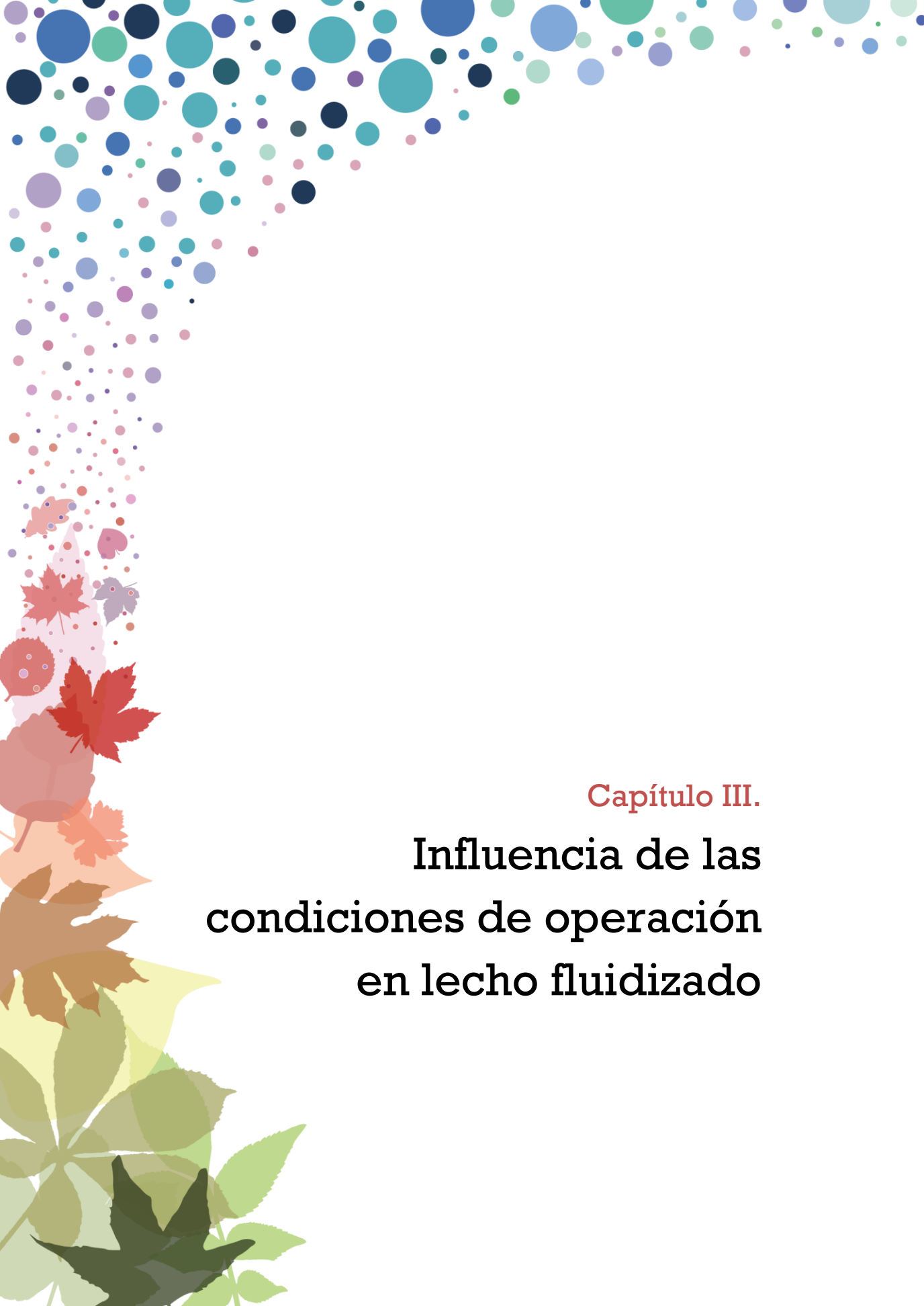
El reformado con vapor y captura integrada de CO₂ es un sistema sólido–gas, por lo que es necesario definir los estados de referencia para poder calcular la fugacidad. Para la fase gas, se considera el estado de referencia como el gas ideal a 1 atm; mientras que para la fase sólida el estado de referencia es el sólido a 25 °C y 1 atm.

Para obtener el estado de equilibrio del sistema, sólo hay que resolver un problema de minimización de la ecuación (II.12), ya que en el punto en que la función sea mínima, se cumplirá que $\Delta G = 0$ y por tanto se habrá alcanzado el equilibrio termodinámico. Adicionalmente, deben imponerse varias restricciones, como la conservación del balance de masa para cada fase (II.14) y para cada elemento presente en los diferentes compuestos (II.15). Otra restricción concierne al número de moles de cada compuesto en cada fase, que nunca puede ser negativo [170].

$$\sum_{k=1}^{NF} n_i^k = n_i, \text{ para cada componente } i \quad (\text{II.14})$$

$$\sum_{i=1}^N n_i \alpha_{im} = b_m, \text{ para cada elemento } m \quad (\text{II.15})$$

En estas ecuaciones, n_i representa el número total de moles del componente i ; α_{im} es el número de átomos del elemento m presente en cada molécula del componente i , y b_m el número total de átomos m presentes en el sistema.



Capítulo III.

Influencia de las condiciones de operación en lecho fluidizado

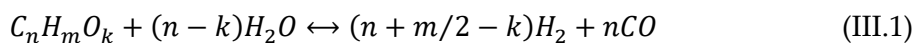
El objetivo de este capítulo es determinar la influencia de las condiciones de operación del proceso SESR en el rendimiento y la pureza de H_2 . Se han seleccionado tres variables a estudiar: la temperatura de reacción, la velocidad espacial y la proporción de vapor en la alimentación.

También se determinan en este capítulo las condiciones óptimas de fluidización que se aplicarán a todos los experimentos de lecho fluidizado. Para las pruebas descritas en esta sección, se ha escogido la acetona como compuesto modelo del bio-oil.

III.1 Aspectos teóricos

III.1.1 Reacciones químicas

La conversión en hidrógeno de cualquier componente procedente de bio-oil —de fórmula genérica $C_nH_mO_k$ — mediante el reformado con vapor es una reacción endotérmica cuya estequiometría se describe en (III.1). A su vez, el CO generado en este proceso también reacciona con vapor a través de la reacción *water gas shift*, WGS (III.2), la cual es ligeramente exotérmica. La combinación de ambas reacciones, en el caso de la acetona, resulta en la reacción (III.3).



Los procesos mencionados anteriormente son todos reversibles, lo cual significa que las reacciones están limitadas por el equilibrio termodinámico. Esto implica que es imposible alcanzar una conversión total del

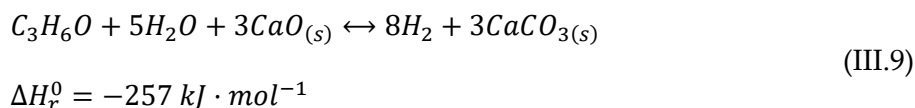
combustible en hidrógeno, ya que al mismo tiempo que se produce la reacción (III.3) también se producen otras reacciones conducentes a la formación de subproductos como CO, mediante la reacción WGS inversa (III.2); o metano, mediante reacciones de metanación (III.4)-(III.7). Adicionalmente, pueden producirse otras reacciones paralelas, como la descomposición térmica del combustible o la reacción de Boudouard (III.8). En general, éstas últimas reducen la producción de hidrógeno y dan lugar a depósitos carbonosos que acortan la vida del catalizador.



Utilizando el reformado con vapor y captura integrada de CO₂ (SESR) se pretende solventar estos inconvenientes. Si se retira uno de los productos del medio de reacción se consigue desplazar el equilibrio químico hacia los productos, tal como indica el principio de Le Chatelier. El CO₂ puede retenerse usando sorbentes sólidos, consiguiendo este efecto incluso a altas temperaturas. Para ello pueden emplearse sorbentes basados en óxidos de calcio que permiten retirar el CO₂ del medio de reacción gracias a la reacción de carbonatación (I.9), generando CaCO₃. Esta reacción también es reversible, por lo que una vez agotado, el sorbente puede regenerarse mediante calcinación, liberando el CO₂ previamente retenido.

La presencia de un sorbente de CO_2 aumenta la concentración de H_2 en el producto final, debido al desplazamiento del equilibrio de las reacciones (III.1) y (III.2). A su vez, también consigue disminuir la concentración de CO , ya que éste se consume en la reacción (III.2). Gracias a esto, las posibles reacciones alternativas se ven desfavorecidas al desplazarse su equilibrio hacia los reactivos, lo que conlleva una menor presencia de CH_4 a la salida del reactor y una menor formación de depósitos de carbono.

La reacción global de reformado de acetona con vapor de agua y captura integrada de CO_2 es la que se presenta a continuación:



Por cada mol de acetona convertido, se consumen 5 moles de vapor y se producen 8 moles de hidrógeno.

III.1.2 Etapas de una reacción SESR

El proceso de operación de un reactor SESR puede dividirse fundamentalmente en 3 etapas [173]: *pre-breakthrough*, *breakthrough* y *post-breakthrough*. En ocasiones, puede existir una etapa adicional al comienzo de la reacción, según las condiciones de operación y el tipo de combustible; a esta etapa se la denomina periodo de inducción [137]. La **FIGURA III.1** muestra un ejemplo de la evolución de los productos a lo largo de estas cuatro etapas durante un experimento típico.

(0) Periodo de inducción

En esta etapa inicial, se produce cierta interacción entre el vapor y el sorbente sólido. Esto causa una reducción de la captura de CO_2 , junto con una menor conversión del combustible. El vapor que interactúa con

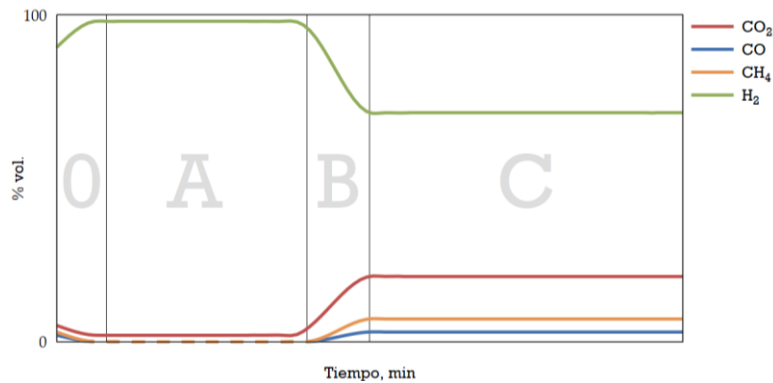


Figura III.1 Distribución de las etapas de una reacción SESR.

el sorbente no queda disponible para la reacción de reformado, por lo que la relación S/C efectiva es menor que la realmente alimentada al sistema. Por ello, la eficacia es menor y la producción de H_2 es inferior a lo esperado.

Las moléculas de agua se acumulan sobre la superficie del sorbente antes de participar en la reacción de reformado. Esta suerte de tránsito de H_2O puede reducir la disponibilidad del vapor para el reformado durante las etapas iniciales de reacción [174]. Cuando la velocidad de adsorción de vapor se iguala a la velocidad de desorción del mismo, la relación S/C se estabiliza y la concentración de hidrógeno aumenta. Sin embargo, este efecto no produciría una reducción del sorbente disponible para la captura de CO_2 [137].

Hildenbrand et al. [96] detectaron este periodo de inducción en el reformado catalítico de metano en presencia de dolomía con una relación S/C entre 2 y 4, a una temperatura de 580 °C. Su trabajo apunta a que la dolomía reacciona con el agua para formar hidróxido de calcio (I.10), causando la mencionada reducción de la relación S/C efectiva. Cuando la reacción alcanza el equilibrio, se recupera el valor inicial S/C y el sorbente dispone de toda su capacidad para la captura de CO_2 .

La duración del periodo de inducción depende del combustible utilizado [137] así como del tiempo de contacto entre vapor y sorbente antes del reformado [96]. La estabilidad del Ca(OH)_2 disminuye con el aumento de la temperatura, por lo que cabe esperar que el periodo de inducción sea menor al aumentar la temperatura de reacción [58,96]. A su vez, un aumento de la relación S/C hace disminuir la duración del periodo de inducción [96], al incrementarse la cantidad de H_2O disponible para la reacción.

(A) Pre-breakthrough

En esta etapa tiene lugar el reformado con vapor integrado con la captura de CO_2 . El sorbente no se encuentra saturado y es capaz de retener la mayor parte del CO_2 generado en la reacción WGS de manera eficaz. En esta etapa, las concentraciones de los diferentes compuestos se aproximan a las de equilibrio [57]. Los contenidos de CO y CO_2 a la salida son bajos [142], lo que permite prescindir de las etapas posteriores de WGS y de separación de CO_2 presentes en el reformado convencional.

Durante el *pre-breakthrough*, el proceso está controlado por la reacción de carbonatación (I.9). Esta reacción transcurre a través de dos mecanismos diferentes a lo largo de esta etapa [17,58,142,173,175,176]:

- *Control cinético*: al comienzo de la operación, la difusión del CO_2 en las partículas de sorbente puede considerarse casi instantánea. La reacción de carbonatación tiene lugar rápidamente en la superficie del sólido (reacción heterogénea sólido-gas). Esto da lugar a la progresiva formación de una capa de CaCO_3 sobre la superficie del CaO.
- *Control difusional*: conforme la capa de CaCO_3 se vuelve más gruesa y compacta, la velocidad de reacción disminuye debido a que el CO_2 necesita difundir través de esta capa. Cuanto mayor sea la capa de CaCO_3 , mayor será la resistencia a la difusión y menor la velocidad de reacción.

La dependencia entre la velocidad de reacción y la conversión de CaO en CaCO₃ es más marcada a bajas temperaturas, de modo que el efecto difusional no influye verdaderamente en el proceso hasta temperaturas por encima de 690 °C [58].

(B) Breakthrough

En el momento en que la reacción de carbonatación pasa a estar controlada por la difusión del CO₂ en las partículas de sólido, la velocidad de reacción se hace más lenta. Esto conduce a una disminución de la proporción de H₂ en los productos, acompañado de un aumento en la producción de otros gases como CO y CH₄. La concentración de CO₂ aumenta progresivamente, dado que el sorbente no es capaz de retener todo el CO₂ producido. Este periodo, de duración variable, se denomina *breakthrough*.

El tiempo de *breakthrough* proporciona una medida de la velocidad global de la reacción, de manera que un incremento en el mismo representa una disminución acusada de la velocidad global y viceversa [88]. Sin embargo, no existe un criterio definido para determinar en qué instante se produce el *breakthrough*. Dou et al. [140] consideran de manera arbitraria el punto de ruptura como instante en que la concentración de CO₂ a la salida del lecho supera el 10% de la concentración máxima de CO₂ en los productos. Sin embargo, este sistema tiene la desventaja de que es necesario alcanzar una concentración máxima en la etapa de *post-breakthrough* para poder calcularlo. Otros autores dan por comenzado el *breakthrough* cuando la concentración de hidrógeno disminuye en un 2% [88] o cuando el porcentaje de CO₂ se incrementa en una cantidad similar.

(C) *Post-breakthrough*

La etapa de *breakthrough* es una etapa transitoria entre dos estados estacionarios. Una vez que el sorbente se ha saturado completamente, impidiendo la captura de más CO_2 procedente del reformado, el desplazamiento del equilibrio que favorecía la reacción de carbonatación deja de ser efectivo. Sin embargo, las demás reacciones —reformado, WGS, metanación, etc.— siguen produciéndose. Cuando el sistema se estabiliza, el proceso continúa como si se tratase de un reformado catalítico convencional (SR) y el límite de concentración de H_2 queda determinado por el equilibrio termodinámico de la reacción sin captura [142].

III.1.3 Variables de operación

III.1.3.1 Temperatura

La ventana de operación ideal para la producción de H_2 mediante SESR se sitúa en el intervalo de 450-650 °C [17,143]. La temperatura óptima, sin embargo, dependerá en gran medida del combustible empleado y el sorbente seleccionado. A la hora de seleccionar la temperatura más adecuada, debe buscarse un equilibrio entre una velocidad de reacción elevada a temperaturas altas y una termodinámica favorable a temperaturas bajas [142].

Con el aumento de temperatura se incrementa el porcentaje de CO , debido a la limitación termodinámica de la reacción WGS a altas temperaturas [79,142]; pero se favorece el reformado, lo que hace disminuir la concentración de metano en los productos. Si la temperatura se eleva por encima de 700 °C, disminuye drásticamente la captura de CO_2 , lo que causa una reducción de la producción de hidrógeno [17,142,143]. Si la temperatura, por el contrario, desciende por debajo de 450 °C, au-

menta la afinidad entre el vapor y el CaO. Esto provoca que el reformado quede inhibido en favor de la formación de Ca(OH)_2 . Al haber menos vapor disponible, se produce menos H_2 y aumenta la concentración de CH_4 a la salida del reactor [143].

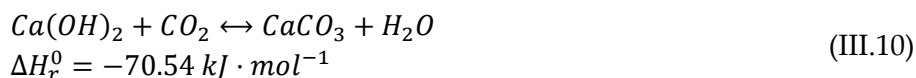
III.1.3.2 Proporción de vapor de agua

Este parámetro se define como la cantidad molar de vapor introducida al sistema por cada mol de C presente en el combustible. De ahí que habitualmente se represente como la **relación vapor/carbono** (S/C). Cuando se emplea el valor estequiométrico de esta relación (S/C_{esteq}), la conversión del combustible generalmente es pobre, produciéndose cantidades importantes de subproductos como CH_4 y CO . Esto también facilita la descomposición y degradación del combustible, por lo que los rendimientos de H_2 obtenidos suelen ser relativamente bajos [53]. Por esta razón, es habitual emplear relaciones experimentales (S/C_{exp}) por encima del valor estequiométrico.

El aumento de la relación S/C incide de dos maneras en el proceso global SESR: por un lado, desplaza el equilibrio de la reacción de reformado hacia los productos; por otro lado, permite utilizar una temperatura inferior en el reactor [177,178]. También hace disminuir el contenido de CO en el gas producido, al favorecer la reacción WGS [34,79,143]. Estos efectos son especialmente notables en el caso del reformado convencional (SR). Por el contrario, la producción de hidrógeno no se ve influida de manera significativa en el caso de un sistema SESR. Esto permite trabajar con un valor S/C relativamente bajo, sin comprometer el rendimiento ni la pureza de H_2 en el producto final [79]. No obstante, hay que tener en cuenta que una relación S/C baja favorece las reacciones de metanación, al mismo tiempo que disminuye el reformado de metano y la reacción WGS [76].

La eficacia térmica del proceso global está estrechamente relacionada con la cantidad de vapor introducido al sistema. Para relaciones S/C cercanas a la unidad, el aumento de la proporción de vapor conlleva un incremento de la concentración de H_2 y de la eficacia térmica. Sin embargo, existe un valor a partir del cual la concentración de H_2 permanece prácticamente invariable, aunque se aumente la cantidad de vapor. En ese caso, el aumento de la relación S/C sólo supone un mayor consumo de energía en la generación de vapor, y no se ve compensado por una mayor contenido de hidrógeno, con lo que la eficacia térmica disminuye [143]. Por lo tanto, existirá un valor S/C óptimo en el cual la eficacia térmica será máxima.

Cuando se opera a temperaturas bajas, donde existe formación de $Ca(OH)_2$, un aumento de S/C hace disminuir la cantidad de hidróxido formado en favor de $CaCO_3$. Esto es debido a la captura de CO_2 por parte del hidróxido de calcio [143] siguiendo la ecuación (III.10).



Si la alimentación no contiene suficiente cantidad de un agente oxidante como el vapor de H_2O , pueden formarse depósitos carbonosos debido a descomposición térmica u otras reacciones, lo que conduciría al bloqueo de los poros del catalizador [140,179]. Aunque el valor mínimo para el que no existe formación de depósitos depende del combustible utilizado y la temperatura de operación, para un valor de S/C igual a 2 la formación de carbono es inexistente a cualquier temperatura [143].

III.1.3.3 Velocidad espacial

La velocidad espacial relaciona el caudal volumétrico de la alimentación con el volumen del reactor. Está inversamente relacionada con el tiempo

que los reactivos permanecen en contacto con el catalizador. Por ello resulta habitual definirla como un valor independiente de la cantidad de catalizador presente en el sistema. Uno de los métodos más habituales para el cálculo de la velocidad espacial másica (WHSV, *Weight Hourly Space Velocity*) se expresa en la ecuación (II.2).

En general, puede decirse que una menor velocidad espacial redundaría en un mayor contacto entre combustible y catalizador —mayor tiempo de residencia—, lo que resulta favorable para la conversión de los reactivos y la producción de hidrógeno. Se ha comprobado que el incremento de la velocidad espacial disminuye el rendimiento en H_2 y su contenido en los gases de salida [180]. Así mismo, una mayor velocidad espacial favorece la formación de depósitos carbonosos y disminuye la concentración de H_2 , especialmente si se trabaja a bajas temperaturas [105].

La velocidad espacial también influye en la duración de la etapa de *pre-breakthrough*. Dado que una mayor velocidad espacial implica un mayor flujo másico al reactor, esto conduce necesariamente a una saturación más rápida del sorbente, por lo que el *breakthrough* se produce en un tiempo menor. Por otro lado, el flujo másico de hidrógeno será consecuentemente mayor. Así mismo, la velocidad espacial es especialmente importante cuando se trabaja en un reactor de lecho fluidizado. La geometría del reactor y el tamaño de partícula pueden requerir un flujo mínimo de gas, necesario para asegurar una adecuada fluidización del lecho, por lo que es importante optimizar la velocidad espacial antes de seleccionar estos valores. En el [APARTADO III.2.1 \(p. 109\)](#) se describe la sistemática experimental utilizada para definir las condiciones óptimas de fluidización en los experimentos SESR.

III.2 Sistemática experimental

El dispositivo utilizado para la realización de los experimentos enumerados en este capítulo es el sistema de lecho fluidizado que se describe detalladamente en el [APARTADO II.2.1 \(P. 65\)](#) de la presente memoria. La sistemática experimental general ya se ha descrito previamente en el [APARTADO II.2.2 \(P. 73\)](#); a continuación, se detallan las particularidades de los ensayos correspondientes a este capítulo.

Los experimentos de reformado dirigidos a obtener las condiciones óptimas de operación se dividieron en tres bloques. En cada uno de los bloques se varió uno de los parámetros de operación (temperatura, velocidad espacial y S/C_{exp}), manteniendo los otros dos parámetros constantes. La temperatura se estudió en el intervalo entre 475 y 725 °C; la velocidad espacial se evaluó empleando flujos de alimentación entre 5 y 20 g·h⁻¹; y para la relación vapor/carbono experimental (S/C_{exp}) se utilizó entre 2 y 4 veces la relación estequiométrica (S/C_{esteq}). Todos los experimentos se realizaron a presión atmosférica, empleando 50 mL·min⁻¹ de N₂ como gas de arrastre.

En el caso de la acetona, compuesto modelo escogido para los experimentos del presente capítulo, la reacción global de reformado viene representada por la reacción (III.9). Según esta reacción, la relación estequiométrica S/C_{esteq} es de 1.66. Consecuentemente, para los experimentos se utilizó una S/C_{exp} 3 veces superior, tomando un valor de 5. En aquellos experimentos en los que se modificó la proporción de vapor se emplearon también relaciones S/C_{exp} con los valores 3.33 ($2 \times S/C_{\text{esteq}}$) y 6.67 ($4 \times S/C_{\text{esteq}}$).

En la [FIGURA III.2](#) se puede observar la evolución de los valores que toman los diferentes parámetros de control a lo largo del desarrollo de un experimento típico. Como puede apreciarse, la temperatura del reactor

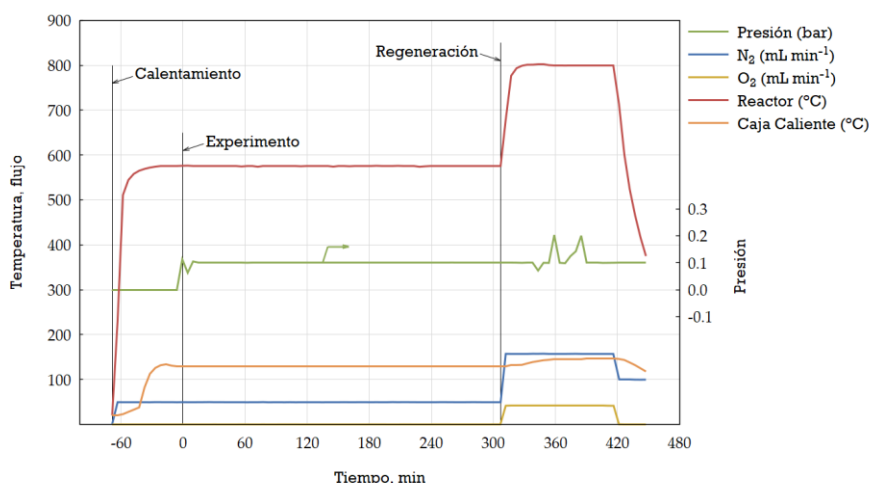


Figura III.2 Evolución de los valores monitorizados mediante el software de control durante el desarrollo de un experimento a 575 °C, seguido de una regeneración a 800 °C.

se mantiene constante durante el desarrollo del experimento. La caída de presión generada a lo largo de todo el dispositivo también es estable e igual a 0.1 bar. Tras completarse el ensayo, el lecho se somete a una regeneración a 800 °C bajo un flujo de 200 mL·min⁻¹ de aire. Como último paso, el equipo se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente.

Al mismo tiempo que se regulan los parámetros de operación, se realiza un seguimiento de los productos de reacción. Tras la condensación de los vapores, a la salida del equipo se sitúa un filtro desecante para eliminar la humedad remanente antes de la entrada a un cromatógrafo que analiza la composición de los gases de salida del dispositivo experimental. Un ejemplo de los resultados obtenidos por este cromatógrafo a lo largo de un experimento se representa en la FIGURA III.3. Se observan claramente las dos etapas de reacción: durante el *pre-breakthrough*, la concentración de H₂ es muy elevada con respecto a la de los subproduc-

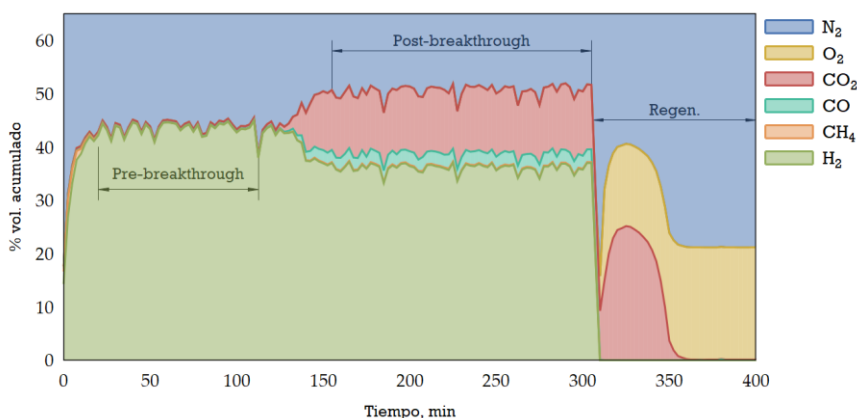


Figura III.3 Evolución de la composición de los gases a la salida del reactor durante el desarrollo de un experimento a 575 °C, seguido de una regeneración a 800 °C.

tos (CH_4 , CO y CO_2). Una vez saturado el sorbente del lecho, la concentración de CO_2 se incrementa hasta alcanzar un estado estacionario (*post-breakthrough*). Por último, la etapa de regeneración libera el CO_2 capturado durante el experimento.

III.2.1 Fluidización

Un lecho fluidizado se describe como un lecho de partículas sólidas suspendidas en un fluido, comportándose en conjunto como un fluido denso. Para que esto ocurra, sin embargo, deben darse una serie de condiciones específicas.

Si consideramos un recipiente vertical conteniendo un lecho de partículas, por cuya parte inferior se introduce aire, la caída de presión viene dada por la resistencia al flujo del gas a través de los intersticios que dejan las partículas empaquetadas en el lecho. Cuando la velocidad es muy pequeña el fluido atraviesa los canales entre las partículas y no hay movimiento. A medida que se incrementa la velocidad aumenta la caída

de presión, pero sin variación en el estado de las partículas. Sin embargo, cuando se alcanza determinada velocidad superficial, la caída de presión del lecho equilibra la fuerza de la gravedad, momento a partir del cual las partículas comienzan a moverse y el lecho puede considerarse fluidizado. En estas condiciones la caída de presión en el dispositivo se mantiene constante e independiente de la velocidad del fluido. Al valor de velocidad superficial en el que se produce este fenómeno se le denomina *velocidad mínima de fluidización*.

Si se reduce la velocidad de flujo, se alcanzará un punto en el que la caída de presión comienza a disminuir. Esta situación siempre tiene lugar a una velocidad superior a la de comienzo de la fluidización. Se produce, por tanto, un fenómeno de histéresis, ya que el empaquetamiento de las partículas al sedimentar lentamente será diferente al que había originalmente.

Antes de comenzar los experimentos en lecho fluidizado, es necesario calcular esta velocidad mínima de fluidización en el lecho a emplear, para asegurar que estará convenientemente fluidizado. Para obtener este valor de una manera empírica, se registró la caída de presión que se produce en el lecho mientras se incrementaba progresivamente la velocidad de flujo de gas que atravesaba el reactor. Una vez llegado al límite de flujo del sistema, se disminuyó el caudal de gas progresivamente mientras se continuaba registrando la diferencia de presión.

En la **FIGURA III.4** se presentan las curvas de fluidización obtenidas mediante este procedimiento, para dos lechos de partículas de diferente tamaño. La velocidad mínima de fluidización se obtiene de estas gráficas mediante la intersección de la línea de presión creciente (lecho fijo) con la de presión constante (lecho fluidizado), ya que este método devuelve valores más reproducibles [181].

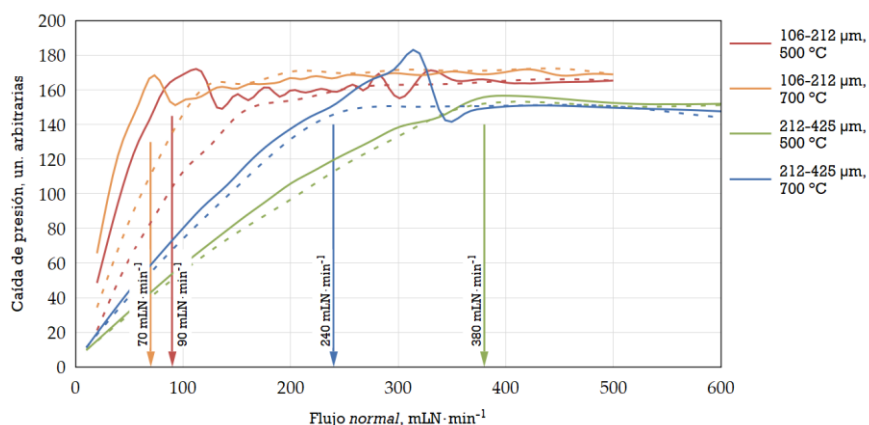


Figura III.4 Curvas de fluidización obtenidas en el reactor de lecho fluidizado con diferentes temperaturas y tamaños de partícula. Las curvas se representan en función del flujo en condiciones normales, medido en orden ascendente (líneas sólidas) y descendente (discontinuas).

Puede observarse que la fluidización de un lecho con partículas de tamaños entre 106-212 μm se alcanza con flujos entre 70 y 90 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, al trabajar a temperatura elevada. Teniendo en consideración la geometría del reactor y la temperatura, esto equivale a una velocidad mínima de fluidización de 41.25 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Sin embargo, utilizando un tamaño de partícula mayor se produce un incremento del flujo necesario para la fluidización hasta valores entre 240 y 380 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, equivalente a una velocidad mínima de fluidización de 157.95 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para asegurar una correcta fluidización del lecho, es recomendable utilizar una velocidad superficial superior a 3 veces la velocidad mínima de fluidización. Durante los experimentos la mezcla de vapor, combustible y gas de arrastre es la encargada de conseguir la fluidización del lecho, por lo que debe alcanzar una velocidad superior a la mínima. Dado que la mezcla de vapor y combustible es una cantidad fijada de antemano, la única manera de controlar la fluidización es regular la cantidad de gas de arrastre (nitrógeno en este caso) que se alimenta al reactor.

Modificar el flujo del gas de arrastre tiene varias consecuencias. Un aumento de la corriente de nitrógeno incrementa la fluidización del lecho, acercando la velocidad superficial al valor recomendado. Sin embargo, también causa la dilución de los productos en los gases analizados por el cromatógrafo, reduciendo al mismo tiempo la sensibilidad del mismo. Por el contrario, si se disminuye el flujo de nitrógeno se mejora la sensibilidad de la medida cromatográfica —especialmente, para los gases traza como el CO— a costa de reducir la fluidización. La solución pasa por buscar un compromiso entre una sensibilidad adecuada y una fluidización suficiente.

En nuestro caso se escogió un flujo de arrastre de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 para un tamaño de partícula entre 106 y $212 \mu\text{m}$. Este flujo, sumado a la mezcla de vapor y combustible, proporciona una velocidad lineal en el reactor entre 66.92 y $89.28 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ según la temperatura del experimento. Se descartó el uso en el reactor del tamaño de partícula superior ($212\text{--}425 \mu\text{m}$), ya que la elevada velocidad de flujo requerida para alcanzar la velocidad mínima de fluidización (mostrada en la [FIGURA III.4](#)) produciría una dilución excesiva de los productos.

III.2.2 Equilibrio químico

Para calcular la composición de un sistema en equilibrio, puede recurrirse a dos tipos de métodos: los métodos estequiométricos y los no estequiométricos. Los primeros requieren conocer todas las reacciones que tienen lugar en el sistema estudiado; esto limita su uso en procesos complejos, con gran número de reacciones o de los que se desconoce la estequiometría y mecanismos de reacción.

Los métodos no estequiométricos presentan varias ventajas. No requieren definir las reacciones involucradas en el equilibrio, lo cual los hace especialmente útiles cuando éstas son desconocidas. Además, son inde-

pendientes del tipo de sistema, ya que no contemplan variaciones espaciales en la temperatura o la composición dentro del mismo [182]. Estos métodos no tienen en cuenta procesos no estacionarios o limitaciones cinéticas, ya que consideran que todas las reacciones se encuentran en equilibrio: proporcionan el estado final, sin tener en cuenta el tiempo que se requiera para alcanzar dicho estado.

El equilibrio termodinámico del reformado de acetona con vapor, con y sin captura integrada de CO_2 , se ha obtenido mediante el método de la minimización de la energía libre de Gibbs que se incorpora en el software comercial Aspen Plus®. La descripción de la metodología utilizada se encuentra detallada en el [APARTADO II.4.3 \(P. 91\)](#). Antes de ejecutar la simulación, es necesario definir el sistema a utilizar. Esto implica establecer los siguientes contenidos en la simulación:

- Los **reactivos** que intervienen en el proceso: en este caso, agua, acetona y óxido de calcio. Para cada uno de ellos debe fijarse, adicionalmente, la masa que se introduce al sistema.
- Los **productos** de reacción: todos aquellos compuestos que puedan formarse durante el proceso, ya sean productos finales o intermedios: H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , CaCO_3 , C_2H_6 , C_2H_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C (sólido).
- La **presión** y la **temperatura** del proceso.

III.3 Resultados obtenidos

Con el objetivo de evaluar la influencia de la temperatura, la velocidad espacial y la proporción de vapor en el proceso SESR, se han realizado varios experimentos utilizando acetona como combustible. En cada serie de experimentos, se ha modificado uno de los parámetros, manteniendo constante los otros dos siempre que fuera posible. El procedimiento para la realización de los experimentos se describe detalladamente en el [APARTADO II.2.2 \(P. 73\)](#). Previamente se ha realizado un análisis termodinámico ([APARTADO III.3.1, P. 114](#)) del comportamiento de la acetona frente a la reacción de reformado, considerando la integración de la captura de CO_2 y el mismo proceso sin captura.

III.3.1 Equilibrio termodinámico

En el caso de una reacción clásica de reformado de acetona con vapor, sin captura de CO_2 , los cálculos termodinámicos predicen un comportamiento como el representado en la [FIGURA III.5](#). En estas figuras se puede comprobar que el rendimiento y la selectividad disminuyen al emplear menores temperaturas y una menor proporción de vapor durante la reacción. Este efecto es especialmente intenso a bajas temperaturas (entre 400 y 600 °C) y/o relaciones S/C inferiores a 3. Existe también una ventana de operación, por encima de 600 °C y empleando un S/C mayor que 5, donde el rendimiento y la selectividad predichos por la termodinámica alcanzan valores máximos, y que no resultan especialmente sensibles a la variación de las condiciones de operación en uno u otro sentido. En estas condiciones óptimas, la reacción es teóricamente capaz de alcanzar un rendimiento por encima del 95% y una selectividad superior al 99.8%, aunque ello implica un uso intensivo de vapor y una temperatura elevada.

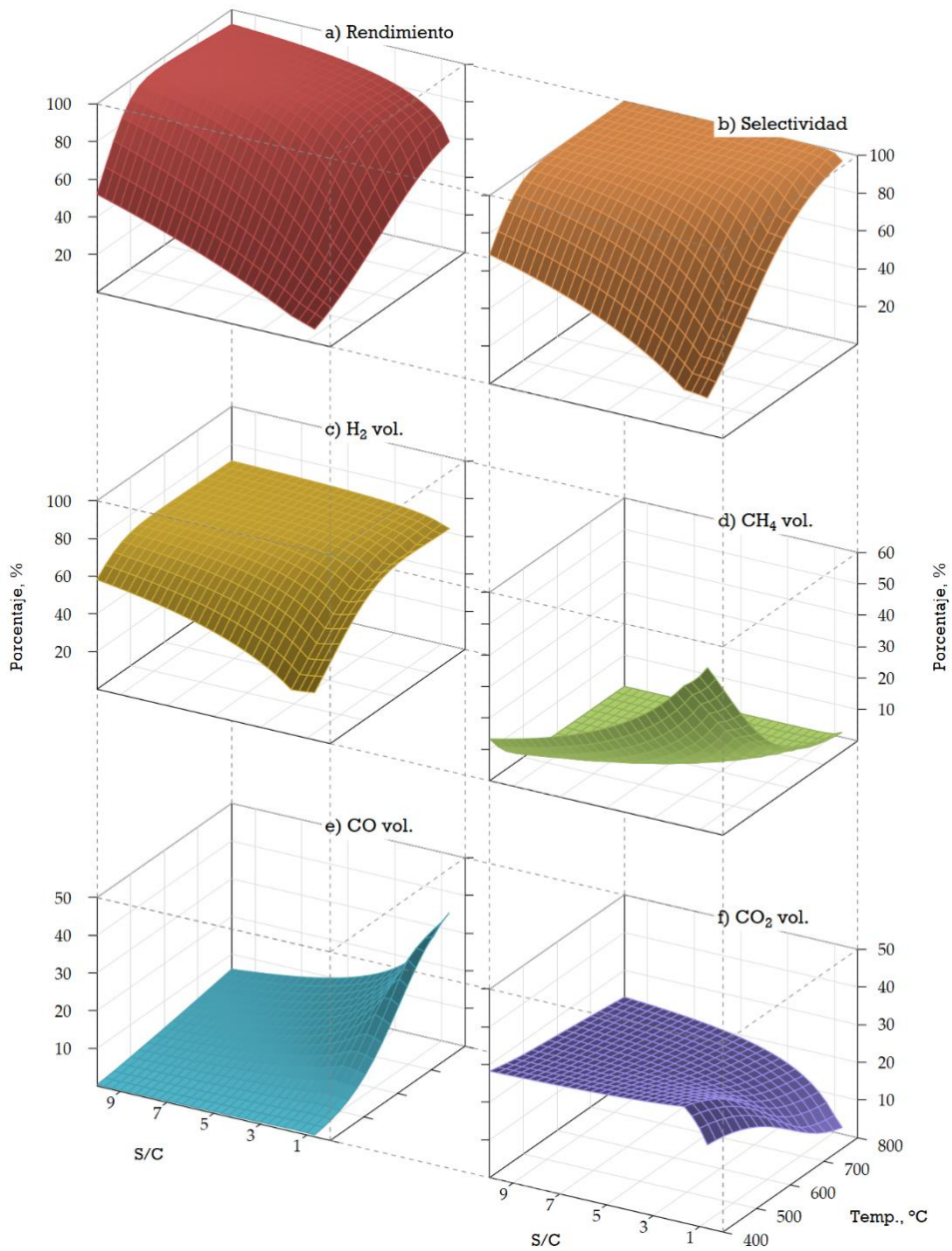


Figura III.5 Variación del equilibrio termodinámico en función de la temperatura y la relación vapor/carbono (S/C) del reformado de acetona con vapor sin captura integrada (SR).

Una situación similar puede encontrarse en el caso de los productos de reacción. El hidrógeno, tal como se muestra en la FIGURA III.5.C, presenta una ventana de condiciones óptimas de producción que coincide con la del rendimiento y la selectividad —como cabría esperar—. En las condiciones más favorables, sin embargo, no es posible superar el umbral del 73% de H_2 . La causa fundamental de esto se ha en la reacción WGS (III.2), de carácter exotérmico, que se ve inhibida a temperaturas altas impidiendo un mayor incremento de la concentración de hidrógeno. La pureza de H_2 decrece al disminuir la temperatura, y lo mismo sucede si desciende el contenido de vapor a la entrada del reactor.

El efecto contrario se puede observar en el caso del CH_4 (FIGURA III.5.D): la concentración de este compuesto es mayor cuando se trabaja a temperaturas bajas, debido a que las reacciones exotérmicas de metanación (III.5)-(III.7) son más favorables en estas condiciones. El aumento del contenido de metano conlleva una disminución en la selectividad y el rendimiento, como se observó previamente. A temperaturas superiores a 550 °C se favorecen las reacciones opuestas, entre ellas el reformado (III.4 inversa), dando lugar a una desaparición casi completa de CH_4 en los productos de reacción. Para temperaturas lo suficientemente elevadas (700 °C), el contenido de vapor en los reactivos carece de influencia en la concentración de metano.

Las concentraciones de CO y CO_2 también se ven condicionadas por la reacción WGS. En este caso, una temperatura baja favorece el consumo de CO y la producción de CO_2 , el primero como reactivo y el segundo como producto de la reacción. Según se incrementa la temperatura, disminuye la concentración de CO_2 mientras se incrementa la de CO , debido a que las condiciones son menos favorables para la reacción WGS. La variación es mucho mayor cuando existe un menor exceso de vapor, ya que cuando hay una gran cantidad del mismo en el sistema, se favorece el desplazamiento del equilibrio hacia los productos por el principio de Le Chatelier.

Estos resultados confirman que las condiciones más favorables para la producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor son temperaturas por encima de 700 °C y una elevada proporción de vapor frente a combustible, con valores por encima de 7-8. Sin embargo, cuando se añade un sorbente de CO₂, los resultados se modifican sustancialmente.

En la FIGURA III.6 se representan las predicciones del equilibrio termodinámico en el caso de un proceso SESR, utilizando CaO como sorbente de CO₂. A diferencia de SR, en este caso el mayor rendimiento se produce a la menor temperatura de operación, en el entorno de 400-600 °C, alcanzando cotas cercanas al 99% y disminuyendo levemente hasta alcanzar valores idénticos a SR sólo cuando se superan los 700 °C. La selectividad es aparentemente invariable con la temperatura, manteniéndose siempre por encima de 99.9%. En ambos casos, el efecto de la proporción de vapor se pone de manifiesto para valores S/C inferiores a 3, momento en que ambos parámetros, rendimiento y selectividad, caen abruptamente.

La captura de CO₂ se ve favorecida fundamentalmente a bajas temperaturas, tal como se puede apreciar en la FIGURA III.6.F. Al aumentar la temperatura la reacción de carbonatación (I.9) desplaza su equilibrio hacia los reactivos y deja de producirse cuando se alcanzan aproximadamente los 750 °C; en ese momento, el contenido de CO₂ se iguala con el obtenido en SR para las mismas condiciones.

La retirada del CO₂ favorece la reacción WGS, lo que reduce directamente las concentraciones de CO y CH₄ a valores cercanos a cero, para la ventana de operación en la que actúa la captura. El contenido de vapor apenas influye; aunque, una vez más, una disminución excesiva —por debajo de 3— causa un incremento significativo de ambos.

Pero el cambio más relevante tiene que ver con el contenido de hidrógeno, tal como se muestra en la FIGURA III.6.C. El desplazamiento del equilibrio de la reacción WGS conduce a una mayor producción de H₂

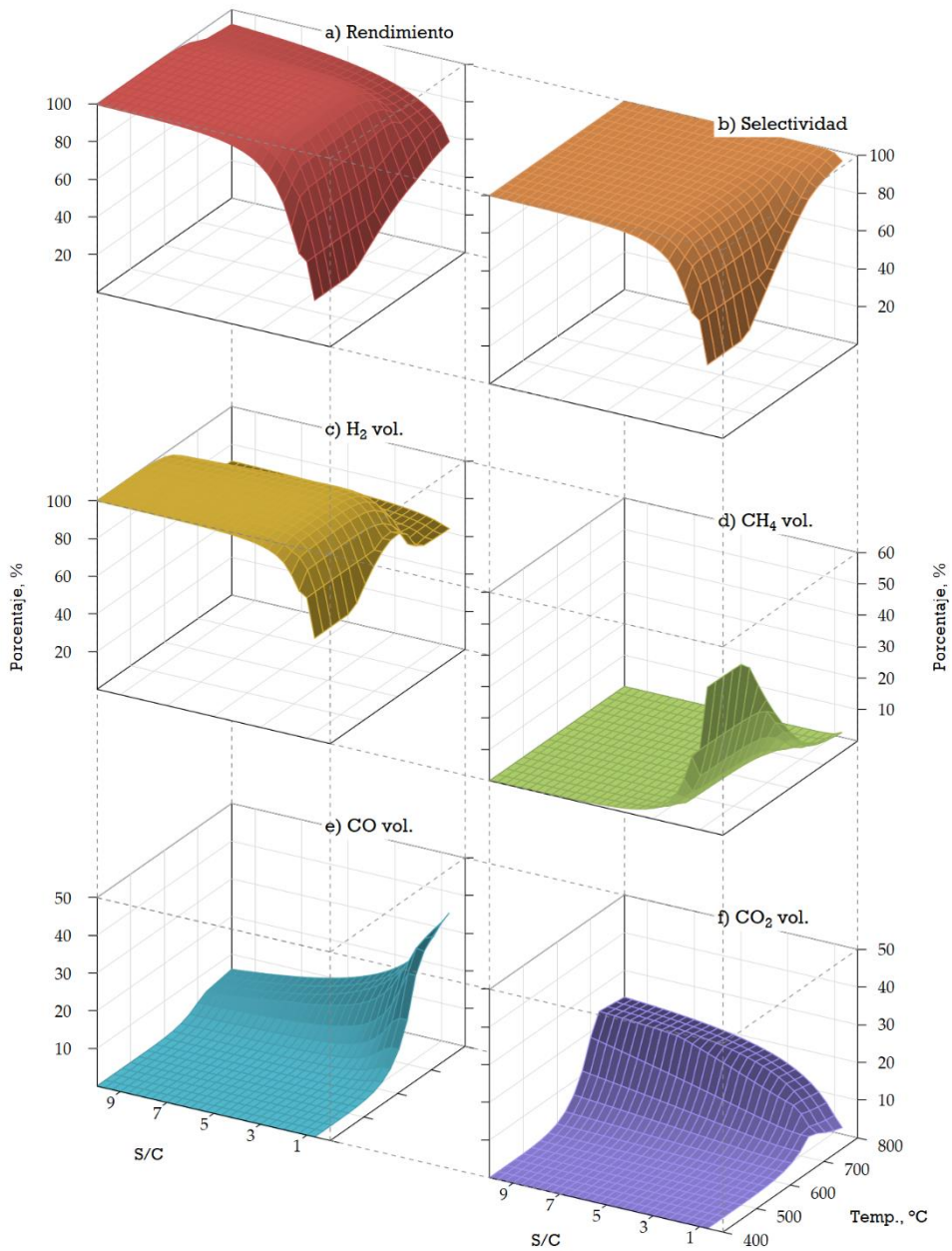


Figura III.6 Variación del equilibrio termodinámico en función de la temperatura y la relación vapor/carbono (S/C) del reformado de acetona con vapor y captura integrada de CO₂ (SESR).

—dado que es un producto de dicha reacción—, pero también provoca el desplazamiento de la reacción de reformado (III.1) al consumir el CO que se produce en la misma. El resultado global es un incremento muy significativo de la concentración de H_2 , rozando el 99% en las mejores condiciones de operación.

Al aumentar la temperatura, el contenido de hidrógeno disminuye levemente hasta que se alcanzan 750 °C, momento en el que la captura de CO_2 deja de ser favorable y el proceso se asimila al SR. Al igual que los casos anteriores, la modificación de la proporción de vapor sólo es relevante cuando se desciende por debajo de 3, momento en el que no existe un exceso suficiente de vapor para sostener la reacción y todos los parámetros descienden abruptamente.

El hecho de que la relación S/C no presente aparentemente una influencia significativa a nivel termodinámico representa una importante ventaja. Si con SR se requería una elevada cantidad de vapor y una temperatura por encima de 700 °C para alcanzar el máximo rendimiento, en el caso de SESR es posible trabajar a temperaturas por debajo de 600 °C y disminuir la cantidad de vapor hasta valores de S/C entre 3 y 5 sin un coste significativo para el producto final. Esto permite utilizar menos vapor y reducir el consumo energético del reactor.

Estos resultados confirman que, desde un punto de vista termodinámico, el proceso integrado de reformado con vapor y captura de CO_2 es capaz de producir hidrógeno de alta pureza, con bajas concentraciones de CO, CO_2 y metano, operando a una temperatura entre 500 y 600 °C, y con una relación vapor/carbono no inferior a 3. Obviamente, a pesar de que los resultados termodinámicos indican que el proceso es realmente favorable, el equilibrio químico representa el límite máximo teórico que puede alcanzarse [183]. En la práctica, intervienen también otros factores como parámetros cinéticos, difusión y transmisión de calor, desactivación del catalizador, o desgaste del sorbente; todos ellos limitan de una u otra forma el desarrollo de las reacciones. Es necesario,

por tanto, realizar experimentos que verifiquen estos resultados, para así buscar las condiciones reales de trabajo que optimicen el uso del sorbente y el catalizador.

III.3.2 Efecto de la temperatura

La **FIGURA III.7** muestra los resultados obtenidos tras el reformado de acetona con vapor en el intervalo de temperatura entre 475 y 725 °C, con y sin captura integrada de CO₂. Estos datos se comparan con los resultados predichos por el equilibrio termodinámico en el **APARTADO III.3.1** (P. 114). En estos experimentos se empleó un flujo de alimentación de 5 g·h⁻¹, que proporciona una WHSV de 0.4423 h⁻¹; y una relación S/C_{exp} igual a 5, equivalente a 3 veces la proporción estequiométrica de vapor (S/C_{esteq}).

Como se puede observar, en ninguno de los experimentos el resultado del rendimiento durante la etapa SESR (**FIGURA III.7.A**) alcanza la predicción termodinámica. El rendimiento presenta un máximo a 575 °C, temperatura que más se aproxima al resultado termodinámico. A temperaturas superiores el rendimiento disminuye progresivamente, aunque este comportamiento se presume lógico, dado que el equilibrio también predice una disminución del rendimiento a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, el rendimiento cae drásticamente a temperaturas inferiores, alcanzando un valor de 74.62% a una temperatura tan baja como 475 °C, a pesar de que el equilibrio predice para estas temperaturas un valor cercano al 100%.

El caso de la selectividad es aún más llamativo en este aspecto. Si bien todos los experimentos alcanzan una selectividad realmente cercana al 100%, como predecían los cálculos termodinámicos, la temperatura más baja del rango estudiado hace descender la selectividad hasta el 89.37%. Esto resulta en una caída drástica de la selectividad, muy lejana a los valores predichos por el equilibrio. Una posible explicación a este hecho

es que la disminución de la temperatura va acompañada de una disminución en la cinética de la reacción de reformado, la cual se ve inhibida a bajas temperaturas debido a su carácter endotérmico [50].

La máxima concentración de H_2 se obtiene a 525 °C, coincidiendo con la mínima concentración de CO. A esta temperatura se consigue un hidrógeno con un 99.75% de pureza y sólo un 0.02% de CO. La elevada pureza de hidrógeno se mantiene a 575 °C (99.40%) para después descender según se incrementa la temperatura, siguiendo el equilibrio. Este descenso viene acompañado de un progresivo incremento de las concentraciones

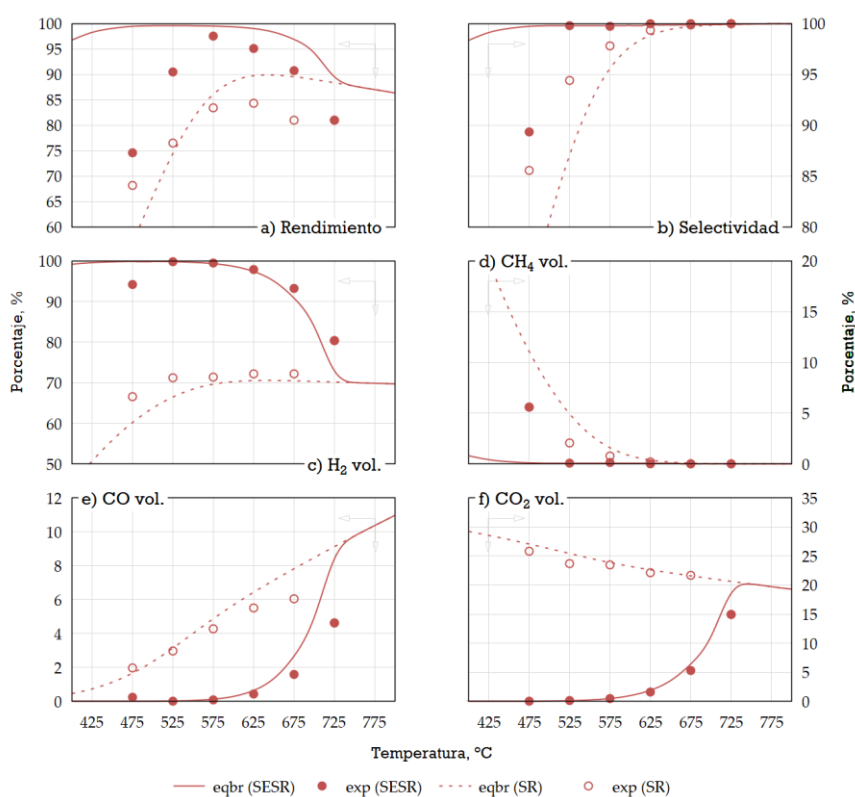


Figura III.7 Influencia de la temperatura en el rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de los productos (c, d, e, f) para el reformado de acetona con vapor integrado con captura de CO_2 (SESR) y sin captura (SR). Las líneas representan el equilibrio termodinámico, mientras los puntos representan resultados experimentales. Flujo de alimentación líquida (mezcla acetona-agua): 5 g·h⁻¹; relación S/C_{exp}: 5; WHSV: 0.4423 h⁻¹.

de CO y CO₂, causado fundamentalmente por la inhibición de las reacciones de WGS y carbonatación según crece la temperatura. El metano, por su parte, disminuye su concentración cuanto mayor es la temperatura del reactor, ya que se favorece cinéticamente la reacción de reformado mientras las reacciones de metanación dejan de ser termodinámicamente favorables [105]; por encima de 625 °C el contenido de CH₄ es despreciable o desaparece completamente de los gases producidos en el reactor.

A 475 °C, se observa un importante descenso del contenido de hidrógeno, acompañado de un enorme incremento de CH₄. El CO, cuyo contenido a 525 °C supone el mínimo de la serie, también incrementa levemente su concentración. Estos resultados confirman que a esta temperatura la reacción de reformado, a causa de su carácter endotérmico, no se desarrolla de manera satisfactoria, causando un descenso en el contenido de los productos (H₂) y el incremento de los intermedios (CO, CH₄), que tampoco reaccionan completamente. El CO₂ presenta su menor concentración de toda la serie, confirmando que la carbonatación se ve favorecida a bajas temperaturas.

Una vez completada la etapa *pre-breakthrough* (SESR) y saturado el sorbente, los experimentos pasan a la etapa de reformado convencional sin captura de CO₂ (SR). Los resultados de esta etapa se muestran en la **FIGURA III.7** con círculos huecos, mientras el equilibrio termodinámico se representa como una línea discontinua. Estos resultados, así como los obtenidos durante la etapa SESR, se enumeran en la **TABLA III.1**. Tanto el rendimiento como la selectividad obtenidos en esta etapa resultan inferiores a los registrados durante SESR para todas las temperaturas. El máximo rendimiento (84.40%) se alcanza a 625 °C, una temperatura superior al máximo obtenido durante la etapa SESR.

Así mismo, se obtiene aproximadamente un 30% menos de H₂, y aumenta significativamente la concentración de CO y CO₂. El metano también sufre un pequeño incremento con respecto a los valores detectados

Tabla III.1 Resultados de los experimentos de reformado de acetona a diferentes temperaturas de operación

Temp. (°C)	475	525	575	625	675	725
<i>S/C_{exp}</i>	5.00					
<i>WHSV (h⁻¹)</i>	0.4423					
<i>Proceso SESR</i>						
<i>Rend. (%)</i>	74.62	90.52	97.51	95.09	90.80	81.03
<i>Sel. (%)</i>	89.37	99.81	99.72	99.99	100.00	100.00
<i>H₂ (% vol.)</i>	94.12	99.75	99.39	97.91	93.15	80.37
<i>CH₄ (% vol.)</i>	5.60	0.10	0.14	0.01	0.00	0.00
<i>CO (% vol.)</i>	0.23	0.02	0.07	0.44	1.57	4.64
<i>CO₂ (% vol.)</i>	0.05	0.13	0.41	1.64	5.28	14.99
<i>Proceso SR</i>						
<i>Rend. (%)</i>	68.17	76.50	83.46	84.40	81.02	81.03
<i>Sel. (%)</i>	85.59	94.43	97.79	99.34	99.89	100.00
<i>H₂ (% vol.)</i>	66.60	71.22	71.43	72.15	72.18	80.37
<i>CH₄ (% vol.)</i>	5.61	2.10	0.81	0.24	0.04	0.00
<i>CO (% vol.)</i>	1.97	2.96	4.28	5.51	6.06	4.64
<i>CO₂ (% vol.)</i>	25.82	23.71	23.49	22.10	21.71	14.99

en la anterior etapa, pero su concentración sigue siendo baja, gracias a que la reacción de reformado continúa produciéndose. De hecho, cuando la temperatura desciende a 475 °C, la producción de metano en ambas etapas se iguala a 5.61%, confirmando que el reformado se ve inhibido a esta temperatura y que esta situación es independiente de la captura de CO₂.

Durante la etapa SR, el incremento de temperatura permite obtener una mayor concentración de H₂ con respecto a temperaturas más bajas, aunque por encima de 575 °C la concentración de H₂ se mantiene estable

e independiente de la temperatura. Al mismo tiempo, una mayor temperatura de reacción aumenta el contenido de CO y disminuye el de CO₂ en los productos. Esto sucede gracias a que la reacción de reformado se ve favorecida por las altas temperaturas, mientras la reacción WGS se inhibe en las mismas condiciones, produciéndose menos CO₂ y consumiendo menos CO a medida que se incrementa la temperatura del reactor.

Se puede observar en la FIGURA III.7 que la tendencia de todos los valores evaluados sigue la predicción del equilibrio termodinámico. Sin embargo, los valores individuales de concentración de H₂ obtenidos son levemente superiores a este equilibrio, mientras que los de CO aparecen levemente por debajo del mismo. Este fenómeno se aprecia especialmente a altas temperaturas, y puede estar causado por la presencia de sorbente sin saturar. Al superar el *breakthrough*, la reacción de carbonatación del sorbente pasa a estar controlada por la difusión. Esto no significa que deje de producirse, sino que lo hace más lentamente, ya que el CO₂ necesita difundir a través de la capa de CaCO₃ para reaccionar con el CaO. Esto implica que, a pesar de considerarse saturado, el sorbente sigue presentando una leve captura residual, retirando una pequeña cantidad de CO₂ del medio de reacción. Esta captura residual desplaza ligeramente el equilibrio de las reacciones de reformado y WGS, dando lugar a las diferencias observadas para el H₂ y el CO con respecto al equilibrio termodinámico.

De los resultados representados en la TABLA III.1 para el proceso SESR se puede concluir que 525 °C es la temperatura óptima para maximizar la pureza de hidrógeno (99.75%); sin embargo, el máximo rendimiento de la reacción se obtiene a 575 °C (97.51%). La elección final de la temperatura de operación dependerá de un balance entre estos dos factores, tomando siempre en consideración otros parámetros como la concentración de impurezas o el consumo de vapor. Dado que la concentración de hidrógeno a 575 °C también ha resultado suficientemente elevada

(99.39%) y estas condiciones presentan un mejor rendimiento, se ha establecido esta temperatura para los siguientes experimentos, donde se evalúa la influencia de la proporción de vapor y la velocidad espacial en el proceso.

III.3.3 Efecto de la proporción de vapor

Para investigar el efecto de la variación de la relación S/C, se llevaron a cabo varios experimentos a 575 °C. Cada experimento utilizó una proporción de vapor distinta, que se calculó en función de la relación estequiométrica de vapor. Así, se realizaron en total tres experimentos diferentes, correspondientes a los valores S/C de 3.33 ($2 \times S/C_{\text{esteq}}$), 5 ($3 \times S/C_{\text{esteq}}$) y 6.67 ($4 \times S/C_{\text{esteq}}$). El flujo másico de alimentación se mantuvo en todos los casos en 5 g·h⁻¹. Esto dio lugar a una modificación de la velocidad espacial en cada uno de los experimentos, con valores entre 0.3471 y 0.6096 h⁻¹, puesto que se modifica la proporción entre vapor y combustible alimentada al reactor.

En la **FIGURA III.8** se representan los valores experimentales obtenidos para el reformado de acetona con vapor y captura de CO₂ (SESR), con puntos sólidos. También se muestran los resultados de la misma reacción sin captura de CO₂ (SR), en forma de puntos huecos. Las líneas representan el equilibrio termodinámico.

Tal como se puede observar en la **FIGURA III.8.A**, el proceso SESR incrementa el rendimiento de la producción de hidrógeno con respecto al reformado convencional. En ambos casos el aumento del contenido de vapor en la alimentación hace aumentar el rendimiento, siguiendo la predicción de los cálculos termodinámicos, aunque el margen de mejora es mucho más pronunciado en el caso de la etapa SR. De hecho, tal como muestran las curvas de equilibrio en la **FIGURA III.8.A**, a medida que aumenta la relación S/C, la diferencia de rendimiento entre ambos procesos se reduce.

Algo similar sucede con la selectividad, como puede apreciarse en la **FIGURA III.8.B**: tanto para SESR como para SR, los valores de selectividad aumentan a medida que se incrementa la proporción S/C. El efecto es más acusado durante la etapa SR. En este último caso se observa, además, que los resultados obtenidos tras el *breakthrough* se encuentran por encima de la línea de equilibrio. Esto es indicativo de que existe cierta captura residual de CO₂ que, una vez saturado el sorbente, continúa favoreciendo el reformado, aunque de forma mucho menos intensa.

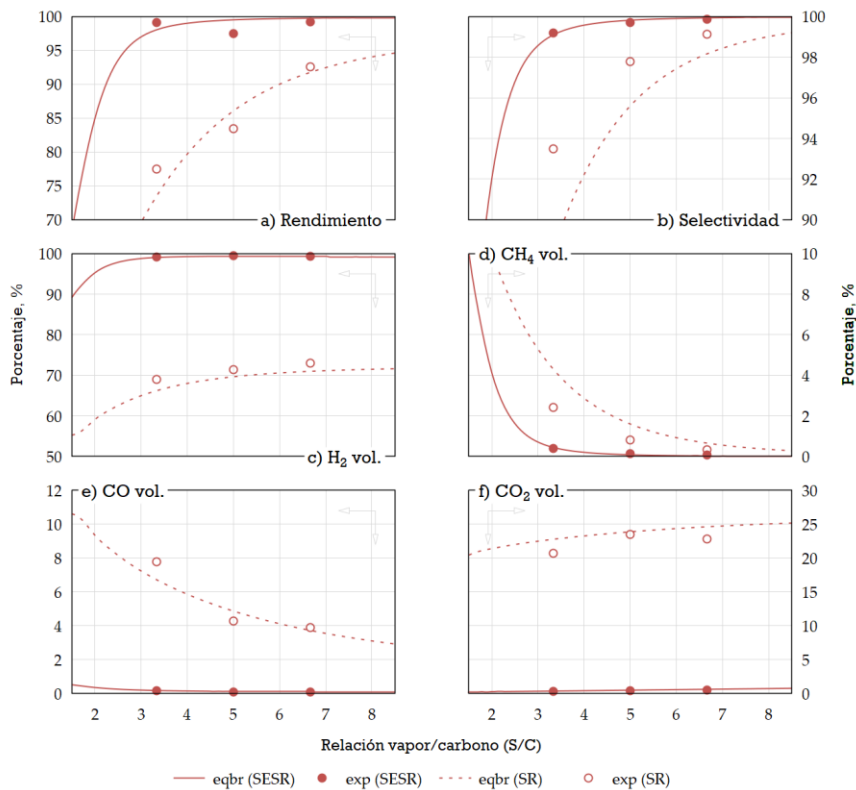


Figura III.8 Influencia de la relación vapor/carbono (S/C) en el rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de los productos (c, d, e, f) para el reformado de acetona con vapor integrado con captura de CO₂ (SESR) y sin captura (SR). Temperatura: 575 °C; flujo de alimentación líquida (mezcla acetona-agua): 5 g·h⁻¹.

El aumento del rendimiento y la selectividad se consiguen a costa de una disminución de las concentraciones de CH_4 y CO . La conversión de ambos compuestos se ve favorecida por el exceso de vapor, que desplaza las reacciones de reformado de metano (III.4 inversa) y WGS (III.2) hacia la producción de CO_2 y H_2 . Este efecto es independiente de la captura de CO_2 , aunque es mucho más marcado en ausencia de sorbente. La disminución de la concentración de metano redunda directamente en una mejora de la selectividad, ya que gracias al reformado del mismo se produce más H_2 ; mientras el descenso de CO implica un aumento necesario del rendimiento, gracias a la generación de H_2 por parte de la reacción WGS.

El incremento de la relación S/C , sin embargo, hace crecer el contenido de CO_2 en los gases de salida, con y sin captura de CO_2 , como puede apreciarse en la TABLA III.2. En el caso del reformado convencional, la razón reside en el desplazamiento del equilibrio WGS hacia los productos causado por el exceso de vapor. Sin embargo, para el proceso SESR este aumento puede estar causado por una mayor interacción entre el vapor y el sorbente. En todo caso, los resultados experimentales confirman las predicciones termodinámicas obtenidas con anterioridad.

El incremento de CO_2 va acompañado, cuando el sorbente aún no se ha saturado, de un crecimiento leve en la concentración de H_2 según se aumenta el exceso de vapor. El aumento es muy poco significativo —de un 99.12% de H_2 para un S/C_{exp} de 3.33, pasa a un 99.32% para un S/C_{exp} de 6.67, lo que supone sólo un 0.2%—, pero sigue el equilibrio termodinámico. No obstante, para la etapa SR este crecimiento de la concentración de H_2 con el contenido de vapor en la alimentación es mucho mayor, impulsado por el desplazamiento de la reacción de reformado hacia los productos gracias al aumento de la cantidad de reactivo.

En la TABLA III.2 se muestran los valores obtenidos para los experimentos durante las etapas de *pre-breakthrough* y *post-breakthrough*. A la vista de estos resultados se puede concluir que una mayor proporción de va-

Tabla III.2 Resultados de los experimentos de reformado de acetona con diferentes proporciones de vapor/carbono

$S/C_{exp} (n \times S/C_{esteq})$	3.33 (2)	5.00 (3)	6.67 (4)
Temp. (°C)	575		
Flujo alim. ($g \cdot h^{-1}$)	5		
WHSV (h^{-1})	0.6096	0.4423	0.3471
Proceso SESR			
Rend. (%)	99.09	97.51	99.22
Sel. (%)	99.20	99.72	99.86
H ₂ (% vol.)	99.12	99.39	99.32
CH ₄ (% vol.)	0.40	0.14	0.07
CO (% vol.)	0.15	0.07	0.09
CO ₂ (% vol.)	0.33	0.41	0.53
Proceso SR			
Rend. (%)	77.49	83.46	92.64
Sel. (%)	93.48	97.79	99.12
H ₂ (% vol.)	69.08	71.43	72.99
CH ₄ (% vol.)	2.41	0.81	0.32
CO (% vol.)	7.78	4.28	3.91
CO ₂ (% vol.)	20.74	23.49	22.78

por de agua favorece significativamente el rendimiento y la selectividad de ambos procesos —SESR y SR— gracias al mayor consumo de CO y CH₄. Por el contrario, el aumento de la relación S/C provoca un efecto negativo en los contenidos de H₂ y CO₂, ya que no modifica significativamente la concentración del primero y aumenta la del segundo. No obstante, en el caso de SESR las diferencias observadas en las concentraciones de los productos debidas a la variación de S/C pueden considerarse despreciables.

También ha de tenerse en cuenta que un aumento indiscriminado de la proporción S/C implica la necesidad de equipos más grandes para gestionar un flujo mayor de alimentación, además de un incremento del consumo energético para la generación del vapor necesario. Para el caso de la acetona, se ha considerado que una relación S/C igual a 5 —tres veces la relación S/C_{steq} — representa un valor equilibrado entre la producción de H_2 , un rendimiento elevado, bajas concentraciones de subproductos y un consumo moderado de vapor. Por ello, se ha escogido este valor para el resto de experimentos.

III.3.4 Efecto de la velocidad espacial

Los experimentos para estudiar el efecto de la velocidad espacial se realizaron empleando una temperatura de 575 °C y una relación S/C_{exp} igual a 5, el triple que la proporción estequiométrica. Se emplearon velocidades de flujo de alimentación entre 5 y 20 g·h⁻¹, que proporcionaron unos valores de velocidad espacial másica (WHSV) entre 0.4423 y 1.7691 h⁻¹.

En la **FIGURA III.9** puede apreciarse la variación del rendimiento, la selectividad y la concentración de los diferentes productos con el incremento del flujo de alimentación, tanto para la etapa de *pre-breakthrough* (SESR) como para el *post-breakthrough* (SR). Los resultados de los experimentos que estudian la influencia de la velocidad espacial se muestran en la **TABLA III.3**.

Las concentraciones de los gases producidos apenas se ven afectadas por el incremento de la velocidad espacial, especialmente en lo que respecta a la etapa SESR. La variación es mínima para el H_2 ($\pm 0.27\%$), el CH_4 ($\pm 0.22\%$), y puede considerarse despreciable para CO y CO₂. Es evidente que la velocidad espacial no influye en la calidad de los gases producidos mientras existe captura de CO₂. Esto se debe a que la cinética de la reacción de carbonatación es más lenta que la de producción de

CO₂, por lo que la primera limita la velocidad de reacción, aunque haya disponible una mayor cantidad de CO₂ [90]. El incremento del flujo también aumenta la velocidad superficial, reduciendo el contacto entre el CO₂ y el sorbente [184], así como entre el combustible y el catalizador.

Sin embargo, no sucede lo mismo para la etapa SR. Como puede observarse en la FIGURA III.9.C-F, existe una leve disminución de la concentración de hidrógeno, que va acompañada de un incremento en el contenido de CH₄ y CO₂. Una vez que la carbonatación ha perdido su efecto sobre el proceso, un menor tiempo de residencia conduce a un

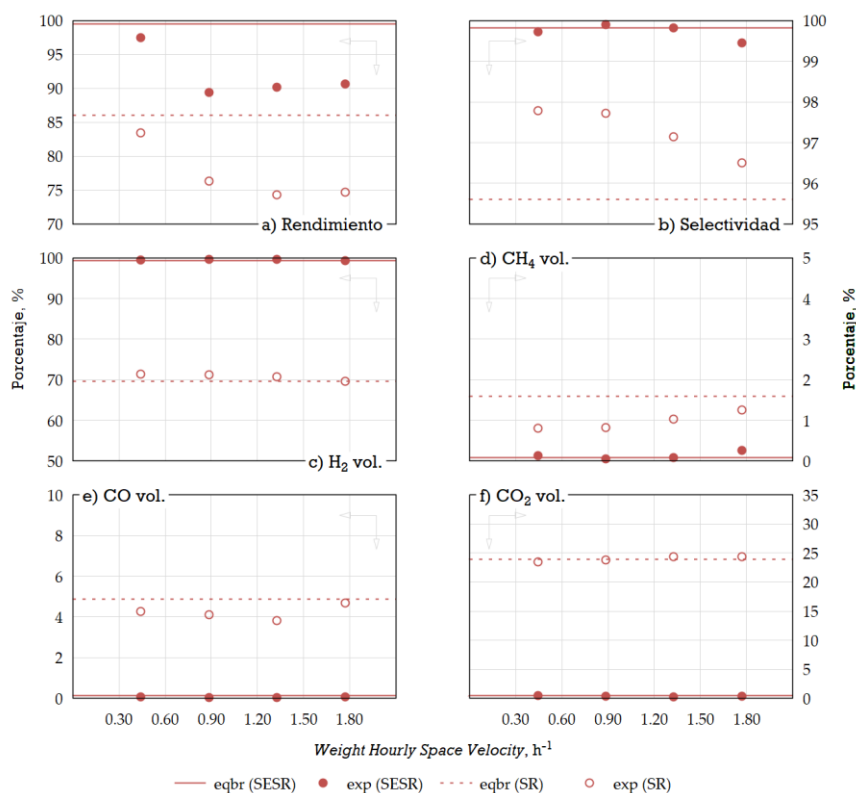


Figura III.9 Influencia de la velocidad espacial (expresada como WHSV) en el rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de los productos (c, d, e, f) para el reformado de acetona con vapor integrado con captura de CO₂ (SESR) y sin captura (SR). Temperatura: 575 °C; relación S/C_{exp}: 5.

menor contacto del combustible con el catalizador. Esto reduce la eficacia del mismo, produciendo menos H_2 en el transcurso de la reacción.

El incremento de la concentración de CH_4 , que es un reactivo para el reformado, también apunta a esta conclusión. El CO_2 aumenta debido a que una mayor velocidad espacial reduce el tiempo disponible para que las moléculas de CO_2 difundan a través de las partículas de sorbente,

Tabla III.3 Resultados de los experimentos de reformado de acetona con diferentes velocidades espaciales (flujo de alimentación de vapor y combustible)

<i>WHSV (h^{-1})</i>	0.4423	0.8845	1.3268	1.7691
<i>Temp. ($^{\circ}C$)</i>	575			
<i>S/C_{exp}</i>	5.00			
<i>Flujo alim. ($g \cdot h^{-1}$)</i>	5	10	15	20
<i>Proceso SESR</i>				
<i>Rend. (%)</i>	97.51	89.42	90.20	90.62
<i>Sel. (%)</i>	99.72	99.91	99.82	99.46
<i>H₂ (% vol.)</i>	99.39	99.58	99.58	99.31
<i>CH₄ (% vol.)</i>	0.14	0.05	0.09	0.27
<i>CO (% vol.)</i>	0.07	0.05	0.04	0.07
<i>CO₂ (% vol.)</i>	0.41	0.32	0.29	0.35
<i>Proceso SR</i>				
<i>Rend. (%)</i>	83.46	76.34	74.28	74.65
<i>Sel. (%)</i>	97.79	97.73	97.14	96.51
<i>H₂ (% vol.)</i>	71.43	71.24	70.73	69.69
<i>CH₄ (% vol.)</i>	0.81	0.83	1.04	1.26
<i>CO (% vol.)</i>	4.28	4.10	3.82	4.68
<i>CO₂ (% vol.)</i>	23.49	23.83	24.41	24.38

disminuyendo así la cinética de la reacción de carbonatación y dificultando la captura residual que tiene lugar durante el *post-breakthrough*.

Los parámetros que más sufren el efecto de la variación de la velocidad espacial son el rendimiento y la selectividad. El primero disminuye enormemente, pasando de un rendimiento cercano al equilibrio a valores un 10% inferiores, muy lejos de la predicción termodinámica. Este fenómeno tiene lugar independientemente de si la captura de CO₂ se encuentra activa, por lo que puede concluirse que está relacionado con una menor conversión del combustible alimentado y una mayor formación de depósitos carbonosos [105]. El hecho de que las concentraciones a la salida no sufran modificaciones significativas indica que según se aumenta el flujo de alimentación, la reacción de reformado de la acetona se convierte en el paso limitante de la reacción y no toda la acetona puede ser convertida en H₂. El descenso de la selectividad y un leve incremento de la concentración de metano confirman que el reformado no se produce de forma completa cuando la velocidad espacial es elevada.



Capítulo IV.

Efecto de la composición del bio-oil

En este capítulo se pretende determinar el efecto de la composición del combustible alimentado sobre el rendimiento y la pureza del H_2 obtenido durante el proceso SESR. Para ello, se han escogido tres compuestos modelo empleados habitualmente para representar parte de la composición del bio-oil, incluyendo componentes solubles y no solubles en agua como son: ácido acético, acetona y fenol.

Inicialmente se analizó la influencia del contenido de dos especies (acetona y ácido acético) en la alimentación a lo largo de todo el rango de concentraciones, incluyendo los compuestos puros. Posteriormente, se prepararon mezclas de los tres compuestos modelo, con una concentración próxima a la que puede hallarse en un bio-oil procedente de pirólisis de biomasa, para estimar el efecto que pudiera tener la variación de la concentración en los resultados obtenidos durante el reformado con vapor.

IV.1 Sistemática experimental

Para los experimentos de este capítulo se empleó el dispositivo experimental de lecho fluidizado (MA2) descrito en el [APARTADO II.2.1 \(P. 65\)](#). La sistemática experimental general se encuentra descrita en el [APARTADO II.2.2 \(P. 75\)](#); las consideraciones referentes a la fluidización del lecho y el desarrollo de los experimentos pueden consultarse en el [APARTADO III.2 \(P. 65\)](#).

Se han escogido tres compuestos modelo habitualmente presentes en la composición del bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa, como son el ácido acético (AcH), la acetona (AcCO) y el fenol (Ph). El ácido acético es un buen representante de los ácidos orgánicos, mientras que la acetona se utiliza para simular los compuestos con grupos carbonilo —como aldehídos y cetonas—. Por su parte, el fenol representa apro-

piadamente el conjunto de los compuestos aromáticos oxigenados, mayoritariamente procedentes de la descomposición de la lignina contenida en el precursor del bio-oil [26]. La bibliografía es abundante en estudios de reformado convencional con vapor de ácido acético [14,28,29,35,127,145,147–152], acetona [28,29,113,149] o fenol [29,127,145,149,151]. Xie et al. [178] realizaron un estudio termodinámico del proceso de reformado con vapor, con y sin integración de la captura de CO₂, empleando cuatro compuestos modelo (etanol, ácido acético, acetona y fenol), pero sin considerar las mezclas de los mismos.

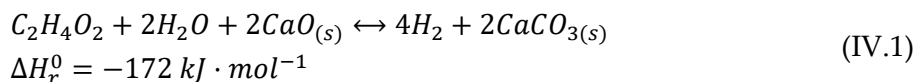
Existen estudios que abordan el reformado convencional de algunas mezclas de compuestos modelo. Así, Wu et al. [29] realizaron una comparación del desempeño de dos mezclas diferentes: una fracción ligera, formada por compuestos habituales en la fase acuosa de los bio-oil; y otra fracción pesada, compuesta por especies presentes en la fase orgánica —fundamentalmente compuestos aromáticos—. Estos autores, sin embargo, no estudiaron la variación de la composición ni el resultado de mezclar ambas fases. Una preparación de hasta 8 compuestos diferentes ha sido empleada por Ren et al. [185] para estudiar el reformado de bio-oil utilizando un catalizador de Ni soportado sobre dolomía, con buenos resultados de rendimiento para temperaturas elevadas (>700 °C) y alta proporción de vapor (S/C > 12). Sin embargo, tan solo unos pocos estudios de reformado convencional con vapor que involucran mezclas de compuestos modelo incluyen también algunos experimentos en los que se añade un sorbente para la captura de CO₂ [102,127].

Por lo tanto, existen antecedentes en la bibliografía sobre el uso de compuestos modelo de bio-oil, aunque los trabajos empleando el proceso SESR son escasos y en ningún caso se ha investigado la influencia de la composición del bio-oil en el producto final.

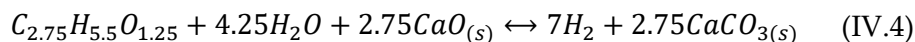
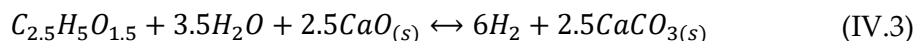
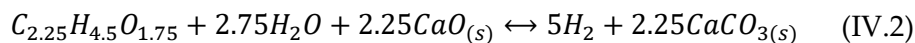
IV.1.1 Mezclas binarias

Para poder evaluar el efecto de la composición del bio-oil en el proceso SESR, así como la influencia de la temperatura de operación en el mismo, se llevaron a cabo experimentos empleando únicamente dos compuestos modelo (AcH y AcCO), modificando la proporción de ambos para cubrir todo el rango de concentraciones. En todos los experimentos se ha utilizado un lecho formado por Pd/Ni-Co soportado sobre hidrotalcita como catalizador y dolomía Ártica como sorbente para la captura de CO₂.

Las reacciones globales de reformado con vapor y captura de CO₂ se muestran a continuación para el ácido acético (IV.1). La reacción equivalente de la acetona (III.9) ya se mostró en el [CAPÍTULO III](#). La conversión completa de estos compuestos produce 4 moles de H₂ en el caso del ácido acético, y 8 moles en el caso de la acetona.



Cuando se mezclan ambas especies, el resultado se sitúa entre estas dos reacciones. De este modo, además de los compuestos puros, se estudiaron mezclas con diferentes relaciones molares de ácido acético y acetona: 3:1 (IV.2), 1:1 (IV.3) y 1:3 (IV.4) moles de AcH por mol de AcCO. La conversión completa de estas mezclas produce 5, 6 y 7 moles de H₂, respectivamente.



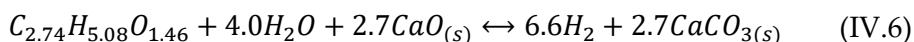
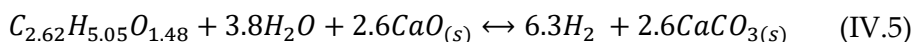
Tomando como referencia los resultados obtenidos en el [CAPÍTULO III](#), se estudió la variación de la temperatura de operación en el intervalo entre 475 y 675 °C. La proporción de vapor escogida para todos los experimentos se corresponde con una S/C_{exp} 3 veces superior a la S/C_{esteq} ; mientras que la velocidad de flujo de alimentación fue de 5 g·h⁻¹ en todos los casos, variando la velocidad espacial en función del contenido de la alimentación. En la [TABLA IV.1](#) se muestran las condiciones experimentales (S/C y velocidad espacial) empleadas en cada experimento, así como el nombre asignado a cada una de las mezclas.

<i>Tabla IV.1 Condiciones de operación de las mezclas de AcH y AcCO</i>			
Proporción (% mol AcH)	S/C_{esteq}	S/C_{exp}	WHSV (h ⁻¹)
0% (AcCO)	1.67	5.00	0.4423
25% (1AcH:3AcCO)	1.55	4.64	0.5080
50% (1AcH:1AcCO)	1.40	4.20	0.5949
75% (3AcH:1AcCO)	1.22	3.67	0.7152
100% (AcH)	1.00	3.00	0.8929

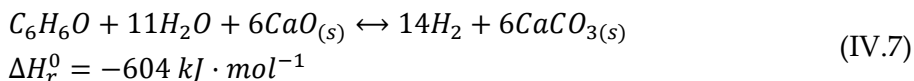
IV.1.2 Mezclas ternarias

Para realizar una mayor aproximación al comportamiento real del bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa, se llevaron a cabo una serie de experimentos empleando mezclas ternarias de ácido acético, acetona y fenol. Se escogió como base la mezcla 1AcH:1AcCO estudiada en el apartado anterior, puesto que es la más cercana a la proporción habitual de este tipo de compuestos encontrada en el bio-oil procedente de biomasa lignocelulósica [26,50]. Esta preparación contiene un 50.8% en masa de ácido acético y un 49.2% de acetona. La mezcla se alimenta al reactor con una relación S/C_{exp} igual a 4.20, que se corresponde con un valor 3 veces superior al estequiométrico. Partiendo de esta solución se prepararon dos mezclas adicionales mediante la adición de fenol. Estas

mezclas se utilizaron como sendos *bio-oils sintéticos* con un 5% y un 10% en masa de fenol, respectivamente. Ambas preparaciones se diluyeron en agua hasta conseguir una relación S/C_{exp} 3 veces superior a la estequiométrica. Como puede observarse en las ecuaciones (IV.5) y (IV.6), el reformado con vapor y captura integrada de CO_2 de los bio-oils sintéticos produce 6.3 y 6.6 moles de H_2 , respectivamente.



Adicionalmente, también se realizaron experimentos empleando una alimentación con 100% de fenol, con el objetivo de evaluar el comportamiento de este compuesto de manera aislada y compararlo con el de los bio-oils sintéticos. La conversión completa del fenol produce 14 moles de H_2 y consume 6 moles de CaO (IV.7); esto conduce a que el fenol presente una relación S/C_{esteq} igual a 1.83.



Siguiendo la línea de anteriores experimentos, se buscó emplear una relación S/C_{exp} 3 veces superior a S/C_{esteq} , que en el caso del fenol equivale a un valor de 5.5. Sin embargo, como puede apreciarse en la **FIGURA IV.1**, la solubilidad del fenol en agua está limitada a 8.66% en masa a 25 °C [186]. Esto es equivalente a una proporción S/C_{exp} igual a 9.12, o lo que es lo mismo, un valor S/C_{exp} 5.01 veces superior al valor estequiométrico S/C_{esteq} . Sin embargo, para conseguir el valor S/C_{exp} deseado es necesaria una concentración de fenol mucho mayor (13.7%) que el límite de solubilidad, causando la precipitación del fenol en el depósito de almacenamiento y la alimentación de una proporción diferente al reactor.

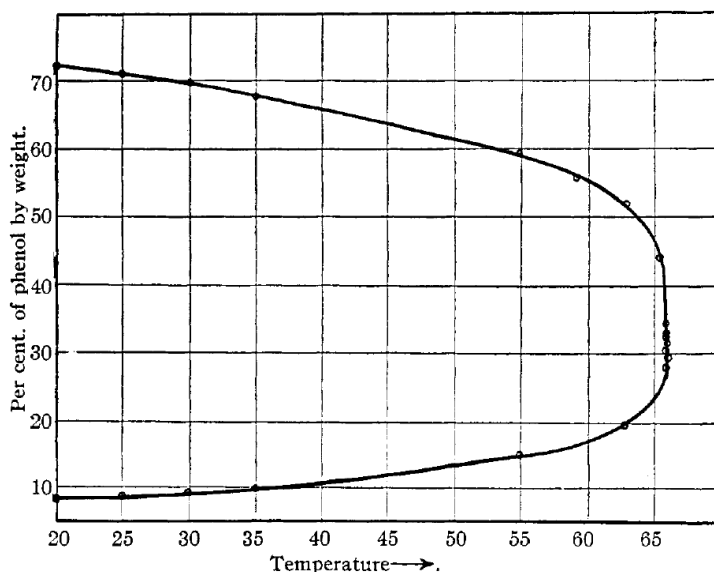


Figura IV.1 Solubilidad de fenol y agua [186].

Una posible solución a este problema pasa por calefactar todo el dispositivo de alimentación (depósito, bomba HPLC y tuberías) a una temperatura de 57 °C o superior. A partir de esta temperatura, la solubilidad del fenol en agua es de 14.87% o superior. Sin embargo, esta opción no está disponible en el equipo utilizado, por lo que resulta imposible realizar los experimentos empleando un S/C_{exp} de 5.5. Como solución, se optó por asegurar la correcta disolución del combustible durante las pruebas escogiendo una relación S/C_{exp} que fuera 6 veces superior a S/C_{esteq} , asegurando así una concentración de fenol por encima del límite de solubilidad incluso a temperaturas inferiores a la de laboratorio. Esto implica utilizar una mezcla de fenol y agua con un 7.34% en masa de fenol, valor inferior al límite de solubilidad. La relación S/C_{exp} obtenida en estas condiciones es igual a 11.

Tanto los experimentos con fenol puro como los realizados con bio-oil sintético se llevaron a cabo en el intervalo de temperaturas entre 525 y 675 °C. En los experimentos que emplean bio-oil sintético como combustible se utilizó un flujo de alimentación de 5 g·h⁻¹ de mezcla de

bio-oil y agua. En el caso del fenol puro se seleccionó un flujo de alimentación de $10 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ con el objetivo de incrementar la velocidad espacial. Con flujos inferiores el valor de WHSV y la cantidad de fenol introducida son demasiado bajos, por lo que se tardaba más tiempo en alcanzar el *breakthrough*, alargando el experimento de forma innecesaria. En la TABLA IV.2 se muestran las condiciones experimentales (S/C y velocidad espacial) utilizadas para cada composición de la alimentación.

Tabla IV.2 Condiciones de operación de los experimentos con bio-oil sintético

Proporción fenol (% masa)	AcH (% masa)	AcCO (% masa)	S/C _{esteq}	S/C _{exp}	WHSV (h^{-1})
0% (1AcH:1AcCO)	50.8	49.2	1.40	4.20	0.5949
5% Ph	48.3	46.7	1.44	4.31	0.5735
10% Ph	45.7	44.3	1.47	4.40	0.5522
100% Ph	0	0	1.83	11.00	0.3667

IV.2 Resultados obtenidos

IV.2.1 Equilibrio termodinámico

IV.2.1.1 Compuestos puros

El equilibrio termodinámico calculado utilizando como combustible AcCO, AcH y Ph puros se puede observar en la **FIGURA IV.2**. Las líneas sólidas representan la predicción del equilibrio para el proceso SESR, mientras que las líneas de puntos muestran el equilibrio de las reacciones durante el proceso SR. Con objeto de poder comparar los resultados entre sí, se han obtenido los equilibrios para una proporción de vapor 6 veces superior a la estequiométrica, ya que esta cantidad asegura la correcta disolución del fenol en la fase acuosa alimentada al reactor.

En la **FIGURA IV.2** puede observarse que apenas existen diferencias entre los compuestos modelo, en términos de rendimiento o selectividad: las diferentes especies presentan valores idénticos entre sí en el caso de estos dos parámetros, cuando se trabaja por debajo de 625 °C. De forma similar, no se observan variaciones relevantes en las concentraciones de H₂ ni del resto de productos de reacción al emplear diferentes combustibles. No obstante, por encima de 675 °C la reacción de carbonatación pierde relevancia progresivamente, y las diferencias entre compuestos comienzan a ser más significativas. Concretamente, se observa un menor rendimiento en el caso del AcH. El fenol produce una menor cantidad de H₂, aunque en el caso del ácido acético decae más rápidamente al incrementarse la temperatura por encima de 700 °C. De la misma manera, aunque el fenol produce una cantidad de CO₂ levemente superior a la de las otras especies, cuando se superan los 700 °C el contenido de CO₂ en los productos derivados del ácido acético se incrementa rápidamente, hasta superar a los del fenol y la acetona (**FIGURA IV.2.F**).

Las diferencias observadas a alta temperatura durante la operación con captura de CO_2 pueden trasladarse al intervalo completo de temperaturas cuando el sorbente no se encuentra presente. En este contexto, podemos diferenciar dos comportamientos entre las especies estudiadas. Por un lado, la acetona y el fenol producen resultados similares, con pequeñas diferencias en el rendimiento —superior para el fenol, especialmente por debajo de $575\text{ }^\circ\text{C}$ — y en la concentración de H_2 alcanzada, que es aproximadamente un 2.7% superior en el caso de la acetona. Por otro lado, a lo largo de todo el intervalo de temperaturas estudiado, el ácido acético devuelve un rendimiento claramente inferior a los otros dos compuestos —la diferencia mínima es de 2.61% con respecto a la

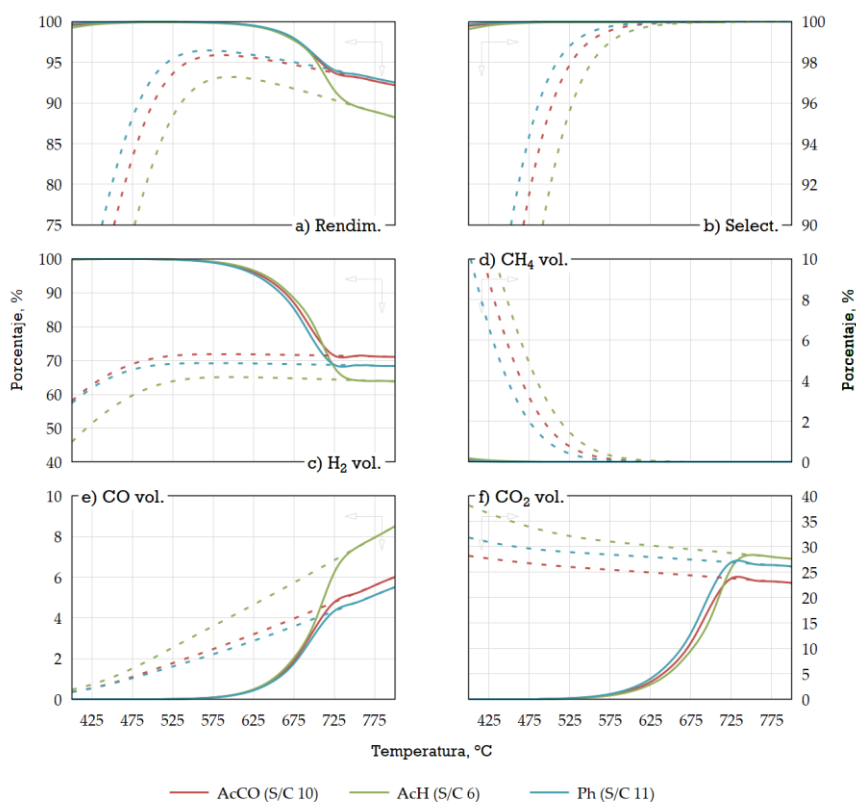


Figura IV.2 Variación del equilibrio con la temperatura para el proceso SESR (líneas sólidas) y SR (líneas discontinuas) del ácido acético (AcH), la acetona (AcCO) y el fenol (Ph), empleando para todos los combustibles una S/C_{exp} igual a 6 veces el valor S/C_{esleg} .

acetona— y un contenido de H_2 en torno a un 4% inferior al de los otros compuestos. Adicionalmente, también se observa un mayor incremento del contenido de CO al aumentar la temperatura que el producido en las demás especies. La causa de estas diferencias se puede encontrar en la estequiometría de las reacciones de reformado (IV.8)-(IV.10).



Se puede observar que la proporción de CO producida en el reformado de ácido acético con vapor (IV.8) es del 50%, mientras que en el caso de la acetona (IV.9) y el fenol (IV.10) es menor, 42%. Esto explica el menor contenido de H_2 en el caso del ácido acético, y el mayor incremento del contenido de CO, ya que la reacción WGS se ve inhibida a temperaturas altas, ganando más importancia la reacción de reformado. Del mismo modo, también justifica que al trabajar con AcH la concentración de H_2 sea superior y la de CO_2 inferior a la de las otras especies, por encima de 675 °C en presencia de sorbente. El ácido acético se ve más beneficiado que otros compuestos por la captura de CO_2 , ya que debido a la estequiometría de su reacción el sorbente retira proporcionalmente más moles de gas empleando la misma cantidad de CaO y desplazando el equilibrio de manera más eficaz. No obstante, las diferencias solo son apreciables cuando la reacción de carbonatación se ve inhibida, como sucede al incrementarse la temperatura.

IV.2.1.2 Mezclas de AcCO y AcH

La FIGURA IV.3 muestra los resultados obtenidos para el equilibrio termodinámico del reformado con vapor de ácido acético (AcH), acetona (AcCO) y varias mezclas de estas especies. Se ha calculado el equilibrio tanto en el caso del reformado integrado con la captura de CO₂ (proceso SESR, en líneas continuas) como del reformado convencional (SR, en líneas discontinuas). En todos los casos, se considera una proporción de vapor 3 veces superior a la proporción estequiométrica. Los valores correspondientes al S/C de cada mezcla se muestran en la TABLA IV.1.

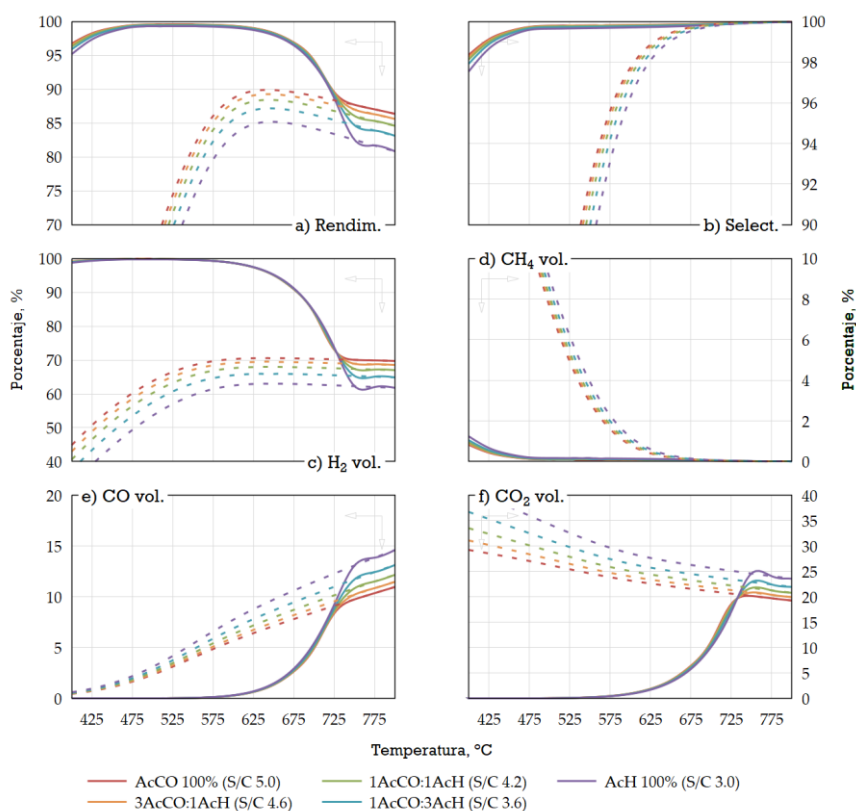


Figura IV.3 Variación del equilibrio con la temperatura para el proceso SESR (líneas sólidas) y SR (líneas discontinuas) de diferentes mezclas de ácido acético (AcH) y acetona (AcCO), empleando para todos los combustibles una S/C_{exp} igual a 3 veces el valor S/C_{esteq} .

Cuando se trabaja en condiciones de captura de CO_2 , las diferencias en el equilibrio debidas a la modificación de la composición del combustible son despreciables. En el intervalo de temperaturas entre 400 y 600 °C el rendimiento varía únicamente un 0.34%, mientras la selectividad lo hace un 0.17%, siendo ambos más elevados en el caso de la acetona pura. Cuando se sustituye AcCO por AcH , la concentración de H_2 desciende un 0.09%, a la vez que aumenta el contenido de CH_4 ; mientras que CO y CO_2 no se ven afectados por la composición del combustible utilizado.

Sin embargo, cuando no existe captura de CO_2 las predicciones para cada mezcla en el equilibrio difieren significativamente. En la **FIGURA IV.3.A-B** se observa claramente cómo el incremento del contenido de AcCO en el combustible utilizado provoca un aumento del rendimiento y la selectividad, así como una mayor concentración de H_2 en los productos, llegando a conseguir hasta un 11% más de H_2 cuando se alimenta únicamente AcCO . Este incremento está acompañado de una disminución del contenido de CH_4 , CO y CO_2 . En el caso del CO , las diferencias entre compuestos se acentúan cuanto mayor es la temperatura, pasando de 0.25% (425 °C) a 2.37% (625 °C), tal como aparece reflejado en la **FIGURA IV.3.E**.

El comportamiento de las mezclas es, por lo tanto, análogo al observado para las especies individuales. La evolución de los productos de reacción es proporcional al cambio en el contenido de los compuestos en el combustible. Las diferencias entre las distintas mezclas a nivel termodinámico presentan cierta relevancia cuando no existe captura integrada de CO_2 , pero carecen de la misma en presencia de un sorbente y trabajando en las condiciones adecuadas de temperatura.

En la **FIGURA IV.4** se puede apreciar cómo, en las condiciones óptimas de operación, la variación del rendimiento al sustituir la acetona por ácido acético supone únicamente un 0.3%, y el incremento de concentración de CH_4 alcanza el 0.07% en estas mismas circunstancias, siendo

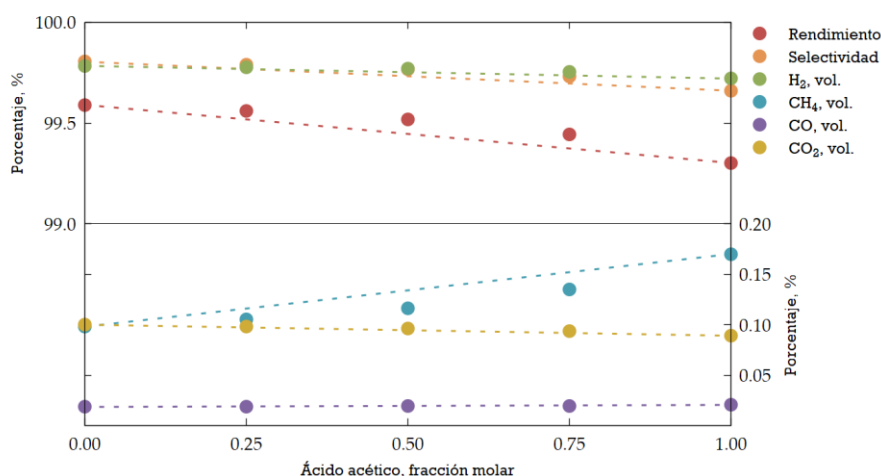


Figura IV.4 Evolución del rendimiento, la selectividad y la composición en función de la concentración de ácido acético en la alimentación para mezclas con acetona, para el proceso SESR a 525 °C. Los puntos muestran los resultados obtenidos para el equilibrio termodinámico de las diferentes mezclas, mientras que las líneas discontinuas representan una relación aditiva lineal entre los dos compuestos.

estas variaciones las mayores producidas a esta temperatura. La modificación del resto de valores resulta poco significativa. Cabe destacar que el equilibrio predice pequeñas desviaciones cuando ambos combustibles se mezclan; sin embargo, la evolución de los parámetros puede considerarse lineal. La máxima diferencia con respecto de la linealidad se produce en la mezcla al 50%, pero la desviación es tan insignificante que no puede ser considerada como un efecto sinérgico de la mezcla de ambos componentes.

Del mismo modo, cuando el sistema opera sin captura de CO₂ y a una temperatura superior, como en el caso presentado en la FIGURA IV.5, las diferencias inducidas por el cambio de concentración del combustible no son significativas. En estas circunstancias, también se observa una pequeña desviación del comportamiento de las mezclas respecto del esperado para una mezcla lineal, análoga a la observada en la FIGURA IV.4.

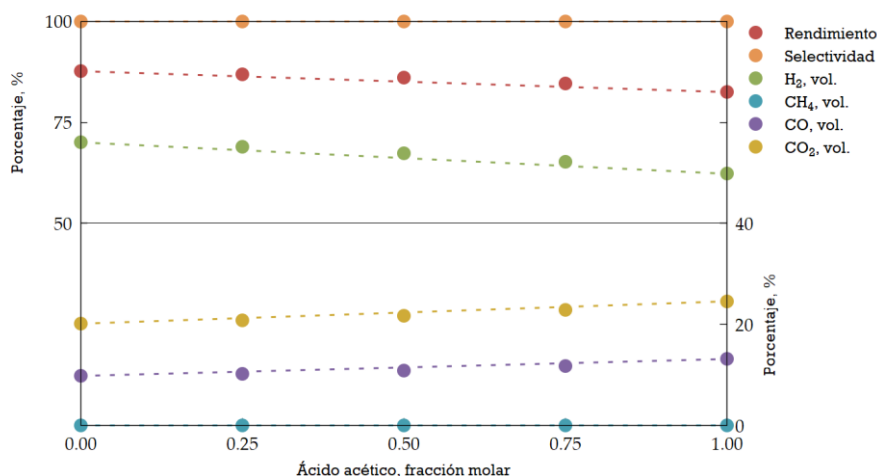


Figura IV.5 Evolución del rendimiento, la selectividad y la composición en función de la concentración de ácido acético en la alimentación para mezclas con acetona, para el proceso SR a 750 °C. Los puntos muestran los resultados obtenidos para el equilibrio termodinámico de las diferentes mezclas, mientras que las líneas discontinuas representan una relación aditiva lineal entre los dos compuestos.

Una vez más, las variaciones del valor calculado con respecto al comportamiento lineal son tan pequeñas que no pueden considerarse una muestra de sinergia por parte de las mezclas AcH-AcCO.

Es posible concluir que, a nivel termodinámico, las mezclas de ácido acético y acetona no presentan un comportamiento sinérgico, produciendo unos resultados equivalentes a una mezcla aditiva de los compuestos puros.

IV.2.1.3 Mezclas ternarias

Para analizar la influencia del contenido de compuestos aromáticos en el bio-oil, se ha estudiado el comportamiento de la mezcla equimolar de ácido acético y acetona (1AcH:1AcCO) con adiciones crecientes de fenol. La FIGURA IV.6 representa los resultados del equilibrio termodinámico de dos mezclas con una concentración de fenol próxima a la encontrada

en el bio-oil. Estos resultados se comparan con los obtenidos para la mezcla sin fenol y el fenol puro. En todos los casos se ha considerado una relación S/C_{exp} igual a 3 veces la S/C_{esteq} , a pesar de que en el caso del fenol puro no es posible obtener resultados experimentales con el equipo empleado en la elaboración de esta Memoria.

Como ya sucedía anteriormente con las mezclas binarias (AcH:AcCO), las diferencias en el equilibrio motivadas por la variación de la composición no son significativas durante la operación en presencia del sorbente para la captura de CO_2 entre 400 y 600 °C. Las variaciones de

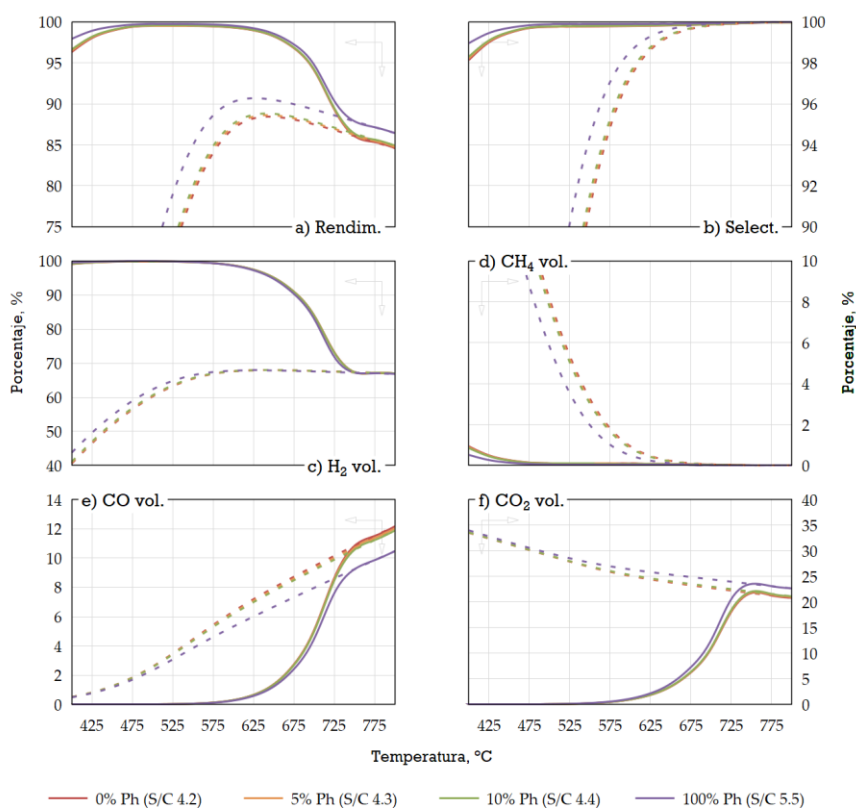


Figura IV.6 Variación del equilibrio con la temperatura para el proceso SESR (líneas sólidas) y SR (líneas discontinuas) de una mezcla equimolar de ácido acético (AcH) y acetona (AcCO), a medida que se incrementa el contenido de fenol (Ph). Todos los resultados se han calculado empleando una S/C_{exp} igual a 3 veces el valor S/C_{esteq} .

rendimiento no superan el 0.5% y la selectividad varía únicamente un 0.2%. La modificación de las concentraciones de los productos es incluso inferior a estos valores.

Estas diferencias se amplían cuando la temperatura se eleva por encima de 600 °C. Debido a la inhibición de la reacción de carbonatación y la desaparición del desplazamiento del equilibrio por parte del sorbente, tanto a elevadas temperaturas como cuando el sorbente se encuentra saturado se pueden observar diferencias importantes a medida que se modifica la concentración. Así, el rendimiento y la selectividad resultan teóricamente superiores cuanto mayor es el contenido de fenol en la mezcla, con una diferencia máxima de 7.78% y 6.31%, respectivamente. Del mismo modo, la [FIGURA IV.6.C](#) muestra una mayor concentración de H₂ cuando el contenido de fenol se incrementa, aunque la diferencia es significativa únicamente por debajo de 500 °C, igualándose los valores por encima de esta temperatura. Lo contrario sucede con el CO ([FIGURA IV.6.E](#)), que presenta contenidos similares a bajas temperaturas; aunque el contenido total de CO se incrementa según aumenta la temperatura para todas las concentraciones, haciéndolo más rápidamente en aquéllas con menor contenido de fenol.

Tendencias similares se han observado para CH₄ y CO₂, siempre en el caso de reformado convencional sin captura de CO₂. La explicación a este fenómeno está en la línea de lo observado en el [APARTADO IV.2.1.1 \(P. 142\)](#): las diferencias en la estequiometría de la reacción. El fenol (IV.10) produce una gran cantidad de moles de H₂ por cada mol de combustible consumido. A temperaturas bajas, donde el reformado no se ve favorecido termodinámicamente, la reacción del fenol es capaz de producir una mayor concentración de H₂ que los demás compuestos estudiados. Por el contrario, al aumentar la temperatura desaparece la limitación termodinámica sobre el reformado, lo que consigue que todos los reactivos alcancen resultados análogos; no obstante, la reacción WGS se ve inhibida, lo que también favorece al fenol, dado que este

compuesto es el que genera una menor proporción de moles de CO por cada mol de H_2 generado.

La evolución de las variables de operación sigue un comportamiento lineal entre el 0% de fenol (1AcH:1AcCO) y el 100% (fenol puro). La **FIGURA IV.7** muestra la evolución de los diferentes valores obtenidos para el equilibrio termodinámico en función de la concentración de fenol en la mezcla estudiada a 525 °C en presencia de sorbente para la captura de CO_2 .

A la vista de los resultados, se puede concluir que la mayor desviación respecto del comportamiento lineal se produce a bajas concentraciones de fenol, entre 0 y 20%. En este intervalo, tanto el rendimiento como la selectividad aumentan ligeramente con respecto a un comportamiento aditivo lineal teórico. No obstante, como sucedía con las mezclas binarias, ha de tenerse en cuenta que estas desviaciones no superan el 0.2% en el mejor de los casos, por lo que tampoco pueden considerarse

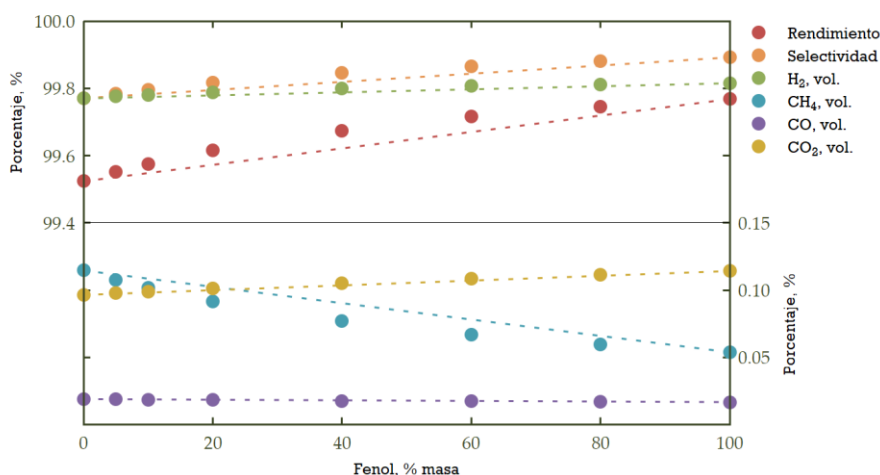


Figura IV.7 Evolución del rendimiento, la selectividad y la composición en función del contenido de fenol en la alimentación para mezclas equimolares de acetona y ácido acético, para el proceso SESR a 525 °C. Los puntos muestran los resultados obtenidos para el equilibrio termodinámico de las diferentes mezclas, mientras que las líneas discontinuas representan una relación aditiva lineal entre los dos extremos.

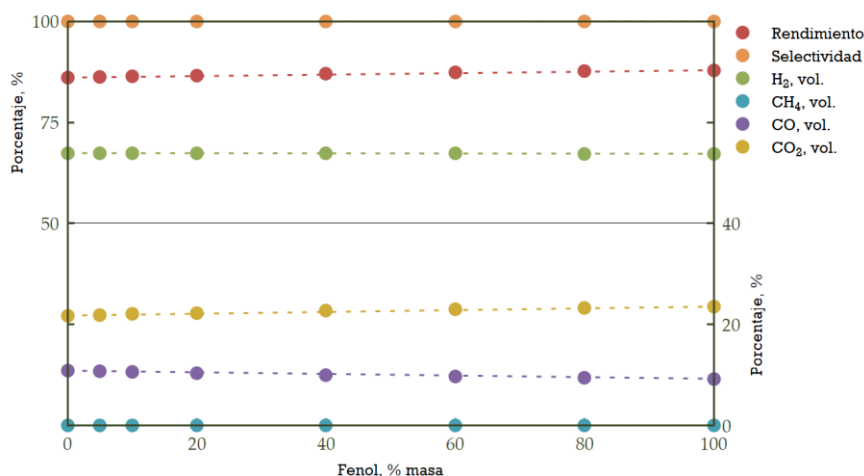


Figura IV.8 Evolución del rendimiento, la selectividad y la composición en función del contenido de fenol en la alimentación para mezclas equimolares de acetona y ácido acético, para el proceso SR a 750 °C. Los puntos muestran los resultados obtenidos para el equilibrio termodinámico de las diferentes mezclas, mientras que las líneas discontinuas representan una relación aditiva lineal entre los dos extremos.

un signo de sinergia entre los componentes de la mezcla. Durante el reformado convencional tampoco se aprecian desviaciones relevantes con respecto a la linealidad de la mezcla, como se puede observar en la FIGURA IV.8.

IV.2.2 Resultados experimentales del fenol

Antes de evaluar el comportamiento de las diferentes mezclas de compuestos modelo (ácido acético, acetona y fenol), fue necesario analizar el comportamiento de los diferentes compuestos por separado. Los resultados experimentales del reformado de acetona se han discutido anteriormente en el CAPÍTULO III (P. 120). A su vez, Gil et al. [105] realizaron un profundo estudio sobre el comportamiento del ácido acético en el proceso SESR empleando un lecho fluidizado.

Para completar el conocimiento de los tres compuestos modelo seleccionados, se llevaron a cabo varios experimentos utilizando fenol puro como alimentación. Tal como se explica en el [APARTADO IV.1.2 \(p. 138\)](#), los experimentos se llevaron a cabo empleando una proporción de vapor (S/C_{exp}) igual a 6 veces el valor estequiométrico (S/C_{esteq}) para evitar la precipitación del fenol en el depósito de la bomba y garantizar la correcta alimentación del combustible al reactor. Estas circunstancias conducen a un valor experimental de S/C_{exp} igual a 11. Los resultados de estos experimentos se encuentran representados en la [FIGURA IV.9](#).

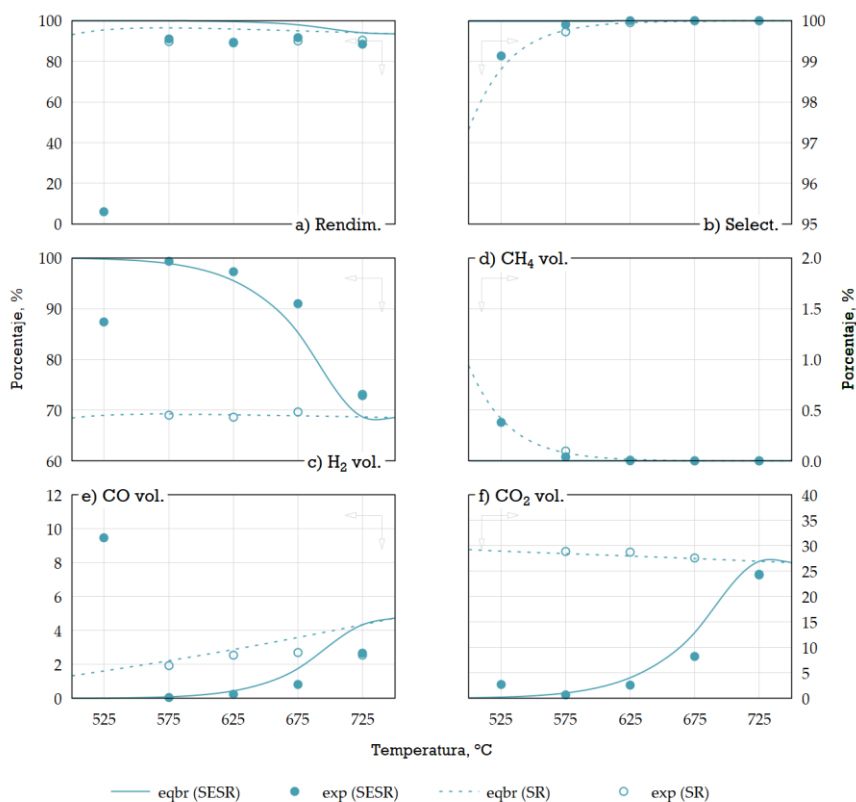


Figura IV.9 Efecto de la temperatura en el equilibrio (curvas) y resultados experimentales (puntos) del reformado de fenol (Ph) con y sin captura de CO₂. Flujo de alimentación (mezcla fenol-agua): 10 g·h⁻¹; S/C_{exp} : 11 (6 veces S/C_{esteq}); WHSV: 0.1834 h⁻¹. Las líneas sólidas representan el proceso SESR, mientras las líneas discontinuas representan el proceso SR.

El comportamiento del fenol durante la operación de reformado con vapor en presencia de sorbente para el CO_2 no difiere excesivamente del observado para otros compuestos modelo como el ácido acético [29,105] o la acetona. En la FIGURA IV.9.A puede apreciarse que el máximo valor de rendimiento es de 91.56%, obtenido cuando se trabaja a 675 °C. No obstante, se alcanzan rendimientos similares al trabajar a temperaturas por debajo de este valor, incluso a 575 °C (90.97%). Un comportamiento similar se produce en el caso de la selectividad, que alcanza el máximo valor (100%) a temperaturas por encima de 625 °C, aunque es también muy elevada a temperaturas por debajo de ésta. Por encima de 575 °C, la concentración de H_2 en los productos es elevada (99.31%), aunque su valor desciende con el incremento de temperatura, siguiendo la pauta del equilibrio termodinámico. Las concentraciones de CO (0.05%) y CO_2 (0.60%) también son mínimas a 575 °C, incrementándose progresivamente con la temperatura; justo al revés que la concentración de CH_4 , el cual deja de detectarse a partir de 625 °C.

Sin embargo, cuando la temperatura de operación es de 525 °C o inferior, el rendimiento del reformado de fenol sufre una caída drástica, alcanzando valores en torno al 6%. Esta caída se aprecia también en el contenido de H_2 (87.37%). El CO aumenta significativamente, alcanzando una concentración de 9.49%, mientras el CO_2 asciende hasta un valor de 2.76%. Este comportamiento contrasta con el de los demás compuestos modelo estudiados, que sí reaccionan con facilidad a estas temperaturas.

La necesidad de alcanzar una temperatura superior para conseguir el reformado con vapor del fenol indica que la reacción de este compuesto es más difícil de llevar a cabo que con otras especies. Este fenómeno también ha sido observado para otros compuestos aromáticos como el m-xileno [53]. Trane-Restrup y Jonsen [41] observaron, durante el reformado con vapor de varios tipos de compuestos modelo, que el guayacol presentaba una mayor formación de subproductos no deseados (fenol,

bencenodiolos, eteno, etano, etc.) incluso a temperaturas elevadas, lo que conducía a una menor formación de los productos deseados (fundamentalmente H_2). Por su parte, mientras comparaban el comportamiento de dos fracciones-modelo de bio-oil, Wu et al. [29] encontraron que el reformado eficiente de la fracción pesada (compuesta de fenol, furfural, catecol y m-cresol) requería una temperatura superior a la necesaria para la fracción ligera (formada por metanol, etanol, ácido acético y acetona). La deposición de carbono sobre el catalizador también era mayor en el caso de dicha fracción pesada.

En general, los catalizadores de Ni requieren de mayores temperaturas para el reformado de compuestos aromáticos, cuya estabilidad frente al reformado es mayor según se incrementa el número de anillos [29,187]. La molécula de fenol contiene un anillo aromático, por lo que resulta una estructura más compleja y estable que las de los otros compuestos estudiados (ácido acético y acetona) [145]. Esta estabilidad se ve reflejada en la entalpía de la reacción (IV.7), mucho más exotérmica que la del ácido acético (IV.1) o la acetona (III.9). Todas estas circunstancias provocan que sea necesaria una mayor temperatura de operación para alcanzar el reformado completo de la molécula, lo que explica los bajos valores de rendimiento y el alto contenido de CO observados a 525 °C.

Una vez alcanzada la saturación del lecho, los resultados obtenidos para el reformado sin captura de CO_2 también siguen las predicciones del equilibrio termodinámico, como se aprecia en la **FIGURA IV.9**. A 525 °C, el bajo rendimiento y la reducida producción de H_2 impidieron alcanzar el *breakthrough*, confirmando una vez más la dificultad para reformar el fenol a esta temperatura. Para el resto de temperaturas, los rendimientos obtenidos se encuentran en el mismo rango de valores que los producidos durante el proceso SESR; la selectividad se mantiene elevada y la concentración de H_2 desciende al 69%, manteniéndose estable con la temperatura. El contenido de CH_4 es prácticamente inexistente (<0.1%),

mientras que CO y CO₂ aumentan progresivamente, con concentraciones en todos los casos superiores a las obtenidas en SESR. Estos resultados se asemejan a los obtenidos por Polychronopoulou et al. [153,154] y Wang et al. [145].

IV.2.3 Resultados experimentales para las mezclas binarias AcH-AcCO

Proceso SESR

Los resultados experimentales obtenidos para el rendimiento, la selectividad y la concentración de H₂ durante el reformado con vapor y captura de CO₂ para las mezclas binarias AcH-AcCO se muestran en la **FIGURA IV.10**. Se puede apreciar que el rendimiento de H₂ para las mezclas binarias aumenta con la temperatura y alcanza un valor máximo a 625 °C, momento en que empieza a disminuir. Para la acetona, el máximo se alcanza a 575 °C y toma un valor de 95.09%; mientras que, para el ácido acético, el máximo rendimiento se alcanza a 634 °C con un valor de 94.71% [105]. Por el contrario, en el caso de las mezclas se obtienen rendimientos ligeramente inferiores a los compuestos puros: 91.36% en el caso de 3AcH:1AcCO; 88.85% para 1AcH:1AcCO; y 88.68% para 1AcH:3AcCO. En general, se observa un leve descenso del rendimiento a medida que la proporción de AcCO aumenta. Esto parece indicar que existe cierta interacción entre los componentes de la mezcla, que inhibe la conversión de la misma.

La selectividad de las mezclas, por otro lado, es muy elevada en todos los casos. Cuando se trabaja entre 575 y 675 °C, se obtiene una selectividad por encima del 99.7%, de forma análoga a lo que sucedía con los compuestos puros.

Analizando la concentración de H₂, se observa que ésta alcanza su valor máximo para las mezclas a la temperatura de 525 °C, como sucedía con

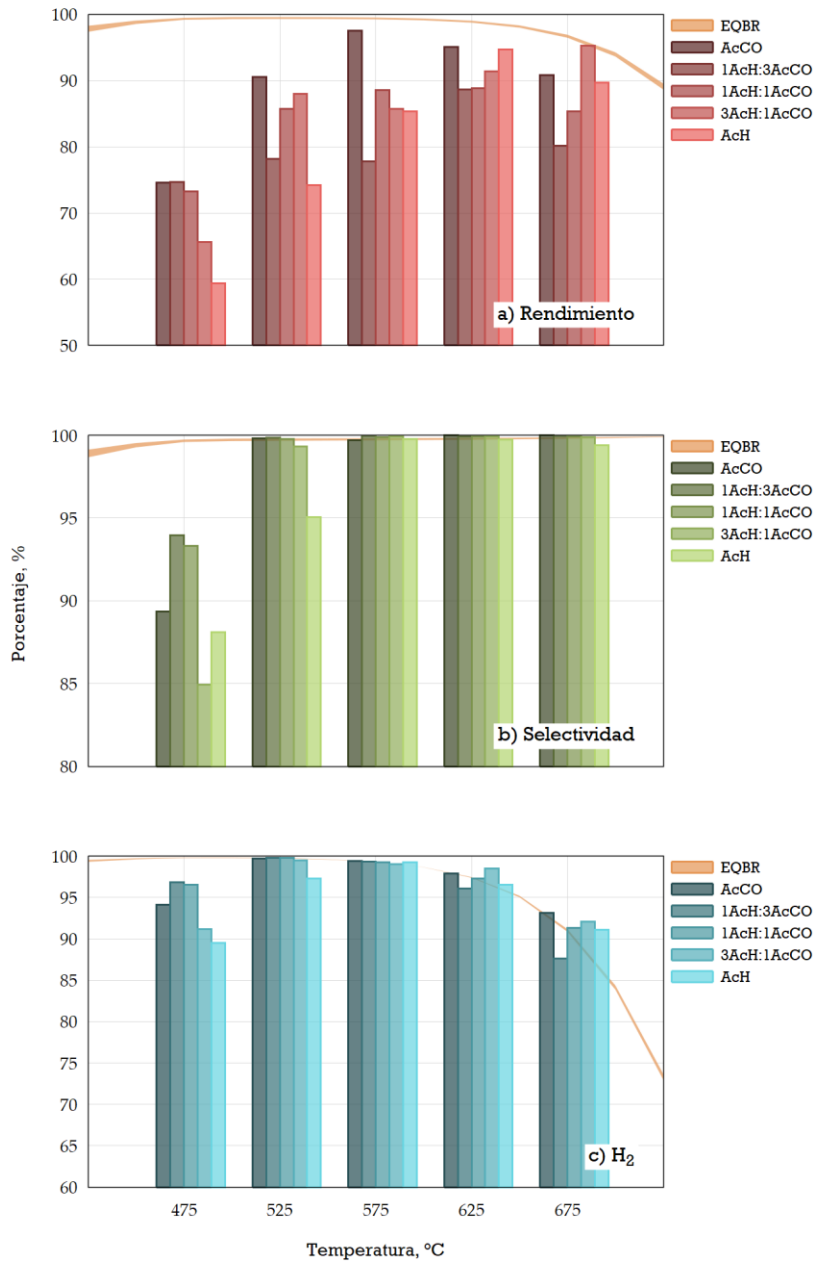


Figura IV.10 Comparación del rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de H₂ (c) obtenidos durante el proceso SESR utilizando como combustible diferentes mezclas de ácido acético (AcH) y acetona (AcCO), empleando una S/C_{exp} igual a 3 veces el valor S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas.

los compuestos puros. Si en aquéllos el máximo contenido de H_2 era de 99.26% (AcH) y 99.75% (AcCO), en las mezclas la concentración alcanzada es de 99.58% (3AcH:1AcCO), 99.77% (1AcH:1AcCO) y 99.79% (1AcH:3AcCO). En la TABLA IV.3 puede observarse como existe un leve incremento de la concentración de H_2 a medida que aumenta la proporción de AcCO en el combustible cuando la reacción tiene lugar por debajo de 575 °C, mientras que la tendencia se invierte cuando se supera dicha temperatura. Sin embargo, la variación entre mezclas únicamente supone un 0.46%, por lo que la concentración en la alimentación no tiene un impacto significativo a la hora de obtener un hidrógeno de alta pureza.

En la FIGURA IV.10.C también se puede apreciar que ciertos experimentos, especialmente a 675 °C, producen valores de concentración por encima de la predicción del equilibrio. El mismo comportamiento se observa en el caso del fenol puro (FIGURA IV.9.C) y de otros compuestos. La causa de esta desviación reside fundamentalmente en el error experimental y no implica necesariamente que el sistema sobrepase las concentraciones predichas por el equilibrio; más bien, la obtención a diferentes temperaturas de resultados ligeramente por encima del equilibrio, pero siguiendo las mismas tendencias que éste, es indicador de que efectivamente se está alcanzado dicho equilibrio, ya que todos los puntos mantienen el mismo grado de desviación.

En la FIGURA IV.11 se representan las concentraciones de CH_4 , CO y CO_2 obtenidas para cada una de las mezclas, comparadas con las obtenidas para los compuestos puros. Estos resultados también se muestran en la TABLA IV.3 para las mezclas de ácido acético y acetona, y la TABLA IV.4 para los compuestos puros. En el caso de CH_4 , el contenido de este compuesto en el gas producido es muy elevado a 475 °C comparado con el resto de temperaturas, tanto para las mezclas como para los compuestos puros. Esta concentración tan elevada, que alcanza el 8.08% en el peor

Tabla IV.3 Resultados de los experimentos con mezclas AcH-AcCO

Temp. (°C)	1AcH:3AcCO						1AcH:1AcCO						3AcH:1AcCO					
	475	525	575	625	675		475	525	575	625	675		475	525	575	625	675	
S/C _{exp}	4.64						4.20						3.67					
WHSV (h ⁻¹)	0.5080						0.5949						0.7152					
Proceso SESR																		
Rend. (%)	74.65	78.19	77.79	88.68	80.19		73.29	85.73	88.58	88.85	85.40		65.59	87.97	85.73	91.36	95.24	
Sel. (%)	93.97	99.87	99.95	99.91	99.95		93.32	99.77	99.90	99.92	99.94		84.93	99.31	99.91	99.91	99.90	
H ₂ (% vol.)	96.86	99.79	99.34	96.11	87.63		96.53	99.77	99.24	97.27	91.35		91.16	99.51	99.07	98.49	92.07	
CH ₄ (% vol.)	3.11	0.07	0.02	0.04	0.02		3.45	0.11	0.05	0.04	0.03		8.08	0.35	0.05	0.04	0.05	
CO (% vol.)	0.01	0.00	0.07	0.87	3.05		0.00	0.02	0.12	0.58	2.22		0.19	0.02	0.12	0.32	2.08	
CO ₂ (% vol.)	0.03	0.14	0.56	2.97	9.30		0.02	0.10	0.59	2.11	6.41		0.56	0.12	0.77	1.14	5.80	
Proceso SR																		
Rend. (%)	65.55	70.97	74.39	82.10	78.60		62.77	74.91	78.05	81.07	81.15		61.52	77.44	81.02	81.95	81.98	
Sel. (%)	87.05	95.90	98.99	99.65	99.94		85.19	93.97	98.12	99.49	99.84		86.31	91.65	98.10	99.17	99.88	
H ₂ (% vol.)	65.74	68.76	69.66	69.61	70.12		63.16	66.36	67.70	67.75	67.59		62.29	63.96	66.05	65.92	65.67	
CH ₄ (% vol.)	4.89	1.47	0.35	0.12	0.02		5.48	2.12	0.65	0.17	0.06		4.94	2.92	0.64	0.28	0.04	
CO (% vol.)	1.97	2.67	3.56	6.63	7.34		2.27	3.66	4.89	6.33	7.77		1.95	3.40	4.63	6.72	8.27	
CO ₂ (% vol.)	27.39	27.09	26.43	23.64	22.53		29.09	27.86	26.77	25.75	24.59		30.82	29.72	28.68	27.08	26.03	

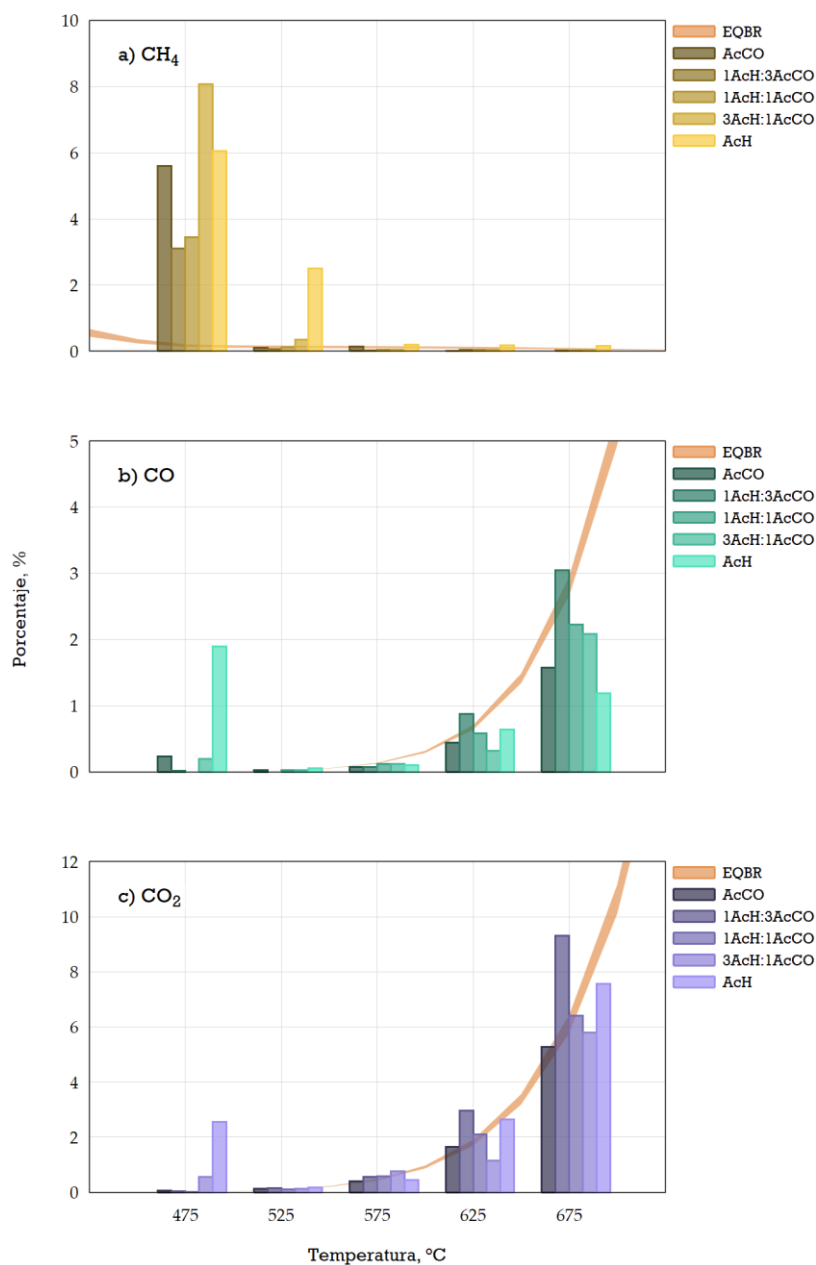


Figura IV.11 Comparación de las concentraciones de CH₄ (a), CO (b) y CO₂ (c) obtenidas durante el proceso SESR utilizando como combustible diferentes mezclas de ácido acético (AcH) y acetona (AcCO), empleando una S/C_{exp} igual a 3 veces el valor S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas.

de los casos, tiene su explicación en una menor efectividad del reformado a estas temperaturas, unida al desarrollo de reacciones de metanación (III.4)-(III.7), dado que éstas se encuentran favorecidas a bajas temperaturas [53]. Por encima de 575 °C la concentración es inferior a 0.2% en todos los casos. Esto demuestra que el catalizador de Pd/Ni-Co soportado sobre hidrotalcita es capaz de catalizar el reformado de metano e inhibir las reacciones de metanación cuando se emplean mezclas de acetona y ácido acético como combustible.

Se produce una mayor formación de CH₄ a medida que se incrementa la concentración de AcH en la mezcla. Este efecto resulta más notable cuanto menor es la temperatura. Esta tendencia coincide con la observada por Hu y Lu [53] para el reformado de ácido acético y acetona sin captura de CO₂, aunque Trane-Restrup et al. [31] detectaron la tendencia opuesta. Ambos autores utilizaron en sus estudios un catalizador de Ni, aunque emplearon diferentes soportes. Las diferencias observadas entre distintos autores y las observadas en este trabajo podrían ser debidas a la naturaleza del catalizador empleado en cada caso.

Las concentraciones de CO y CO₂ obtenidas del reformado de mezclas aumentan según se incrementa la temperatura, tal y como sucedía con las especies puras. Esto confirma que el catalizador Pd/Ni-Co es capaz de catalizar adecuadamente la reacción WGS, dando lugar al consumo de CO y posterior captura de CO₂ mediante la reacción de carbonatación. Ambas reacciones se ven más inhibidas según se incrementa la temperatura, lo que explica el crecimiento de la concentración con la temperatura. Un mayor contenido de AcCO no supone diferencias observables de concentración de CO y CO₂ por debajo de 575 °C, pero produce un ligero incremento de la concentración de estos compuestos cuando la temperatura es superior a este umbral, como reflejan los resultados de la **TABLA IV.3**.

Tabla IV.4 Resultados de los experimentos con compuestos puros

	<i>AcCO</i>					<i>AcH</i> [105]				
Temp. (°C)	475	525	575	625	675	475	516	575	634	675
<i>S/C_{exp}</i>	5.00					3.00				
<i>WHSV (h⁻¹)</i>	0.4423					0.8929				
<i>Proceso SESR</i>										
<i>Rend. (%)</i>	74.62	90.52	97.51	95.09	90.80	59.36	74.17	85.35	94.71	89.70
<i>Sel. (%)</i>	89.37	99.81	99.72	99.99	100.00	88.10	95.05	99.76	99.75	99.40
<i>H₂ (% vol.)</i>	94.12	99.75	99.39	97.91	93.15	89.50	97.28	99.26	96.55	91.09
<i>CH₄ (% vol.)</i>	5.60	0.10	0.14	0.01	0.00	6.05	2.49	0.20	0.17	0.15
<i>CO (% vol.)</i>	0.23	0.02	0.07	0.44	1.57	1.89	0.05	0.10	0.64	1.19
<i>CO₂ (% vol.)</i>	0.05	0.13	0.41	1.64	5.28	2.56	0.18	0.44	2.65	7.57
<i>Proceso SR</i>										
<i>Rend. (%)</i>	68.17	76.50	83.46	84.40	81.02	60.91	60.99	67.33	80.63	77.34
<i>Sel. (%)</i>	85.59	94.43	97.79	99.34	99.89	82.52	87.30	92.73	98.41	98.58
<i>H₂ (% vol.)</i>	66.60	71.22	71.43	72.15	72.18	57.56	59.44	61.38	63.87	62.88
<i>CH₄ (% vol.)</i>	5.61	2.10	0.81	0.24	0.04	6.10	4.32	2.41	0.52	0.45
<i>CO (% vol.)</i>	1.97	2.96	4.28	5.51	6.06	1.81	1.71	3.71	3.92	6.38
<i>CO₂ (% vol.)</i>	25.82	23.71	23.49	22.10	21.71	34.53	34.53	32.50	31.70	30.29

Proceso SR

Cuando el sorbente alcanza la saturación y la captura de CO₂ deja de ser efectiva, el comportamiento de las mezclas de compuestos modelo también es similar al que tenían las especies individuales, como puede deducirse de los resultados expuestos en la TABLA IV.3 y la TABLA IV.4. Tanto el rendimiento (FIGURA IV.12.A) como la selectividad (FIGURA IV.12.B) o el contenido de H₂ (FIGURA IV.12.C) disminuyen con respecto a los obtenidos durante la etapa con captura integrada de CO₂, tal como

cabría esperar. El máximo rendimiento continúa obteniéndose a 625 °C, alcanzando el 84.40% para AcCO, 80.63% para AcH, y valores intermedios para las mezclas. Por encima de 625 °C el rendimiento se mantiene en valores estables, mientras que por debajo de esta temperatura sufre una caída progresiva para todas las mezclas. En el caso de la selectividad, se obtiene un mejor resultado cuanto mayor es la temperatura de operación, alcanzando valores superiores a 98.5% si el reactor se encuentra por encima de 625 °C.

Por otra parte, se observa claramente como el incremento de la concentración de AcH en el combustible utilizado influye en la composición de los gases de salida. Independientemente de la temperatura del experimento, la concentración de H₂ disminuye según se incrementa el contenido de AcH presente en la alimentación, tal y como sucedía durante el proceso SESR. Un incremento en un 25% del contenido de AcH en el combustible implica un descenso de aproximadamente el 3% en el contenido de H₂ de los productos. Esta tendencia se corresponde con la observada en el equilibrio termodinámico (FIGURA IV.3.C) y coincide con lo observado por otros autores para los compuestos puros [31,53,165].

De forma similar, pero en sentido contrario, es el efecto sobre la concentración de CO₂, que se incrementa a medida que aumenta la cantidad de AcH en el combustible utilizado, tal como se aprecia en la FIGURA IV.13.C. Este comportamiento contrasta con el obtenido en presencia del sorbente, donde las diferencias causadas por la composición de la alimentación sobre el contenido de H₂ (FIGURA IV.10.C) y CO₂ (FIGURA IV.11.C) no resultaban relevantes, sobre todo a temperaturas por debajo de 575 °C. Los resultados confirman las diferencias previstas en el equilibrio termodinámico de los distintos compuestos modelo, debidas a la estequiometría de las reacciones de reformado, y que son más apreciables cuando no está presente la captura de CO₂, tal como se postuló en el APARTADO IV.2.1.1 (p. 142).

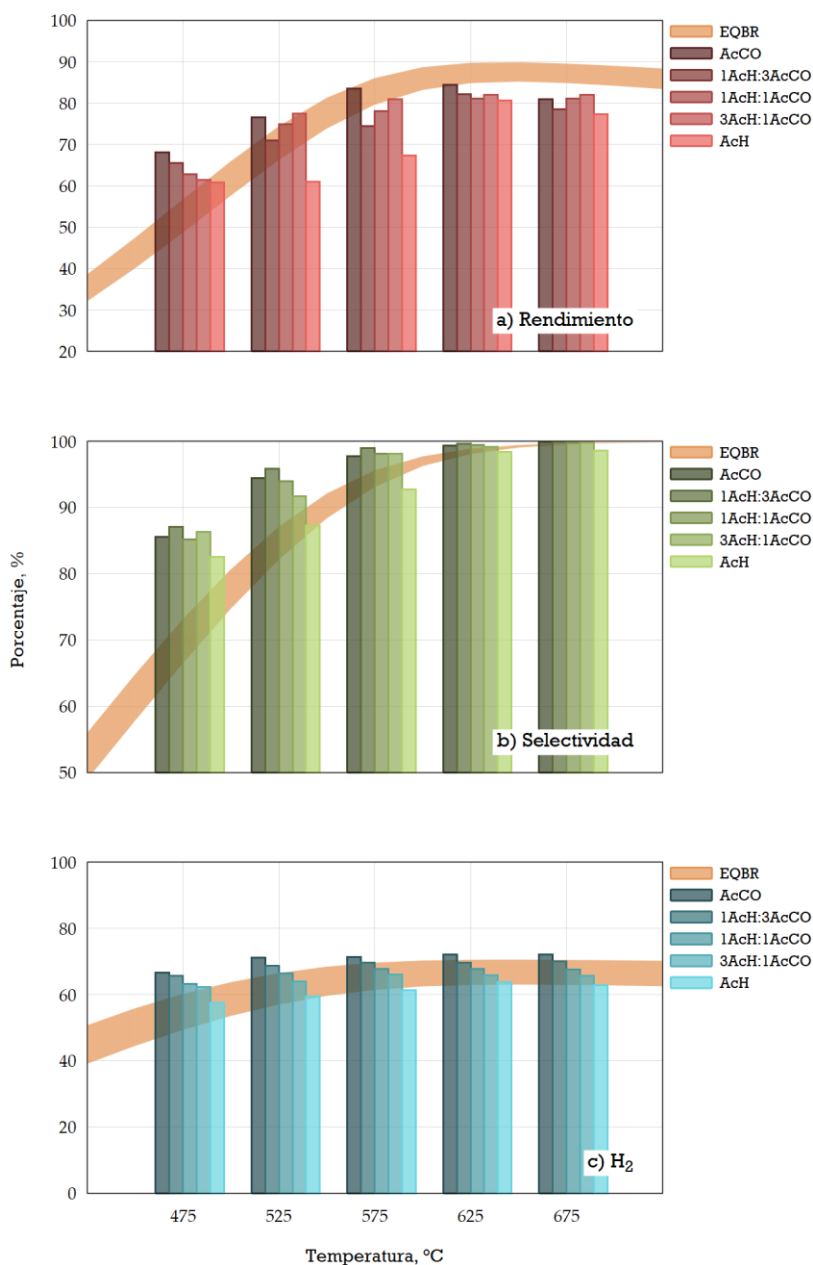


Figura IV.12 Comparación del rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de H₂ (c) obtenidos durante el proceso SR utilizando como combustible diferentes mezclas de ácido acético (AcH) y acetona (AcCO), empleando una S/C_{exp} igual a 3 veces el valor S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas.

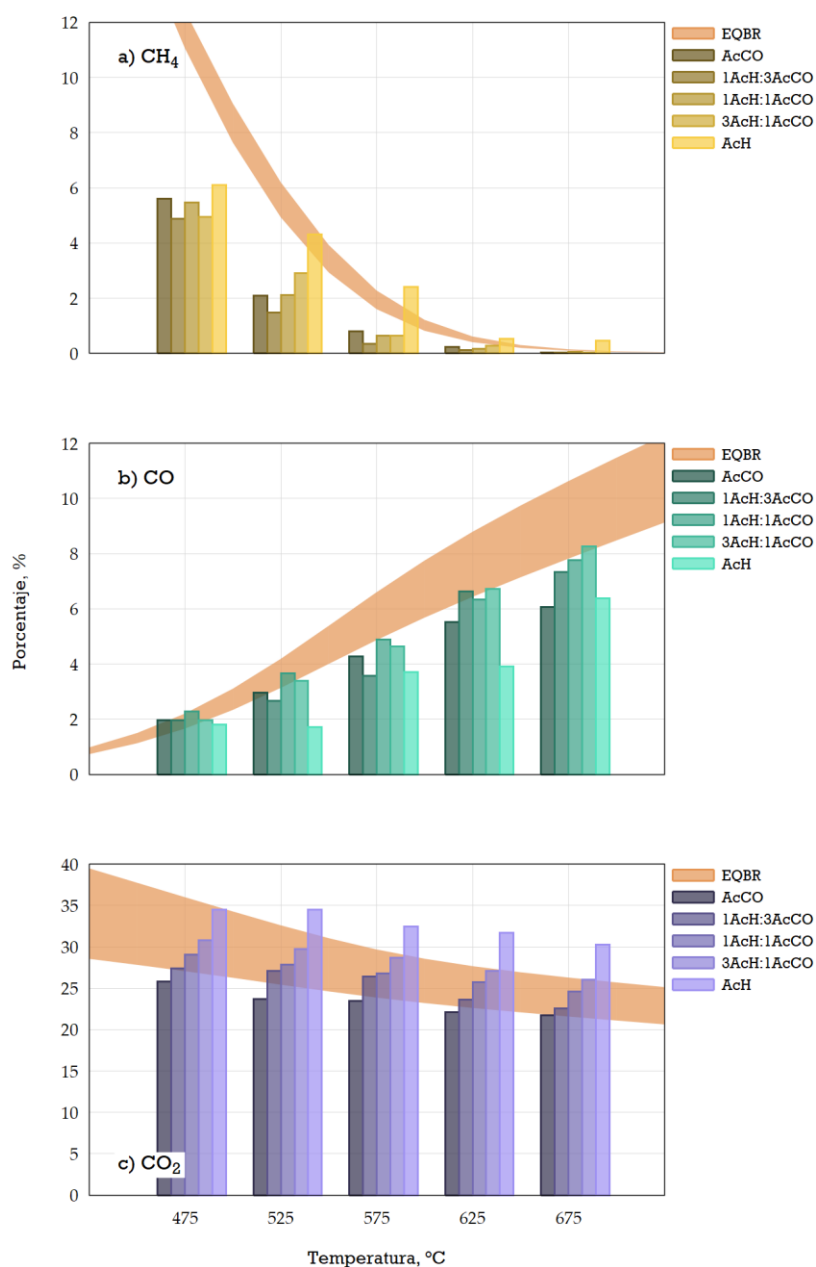


Figura IV.13 Comparación de las concentraciones de CH₄(a), CO (b) y CO₂ (c) obtenidos durante el proceso SR utilizando como combustible diferentes mezclas de ácido acético (AcH) y acetona (AcCO), empleando una S/C_{exp} igual a 3 veces el valor S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas.

La concentración de CH_4 obtenida es superior a la producida en las mismas condiciones con captura integrada de CO_2 , y disminuye al aumentar la temperatura. Del mismo modo que ocurría durante el proceso SESR, la concentración de CH_4 tiende a aumentar con el contenido de AcH en la mezcla. Por encima de $625\text{ }^\circ\text{C}$, el contenido de metano no supera en ningún caso el 0.2% de los productos de reacción. Esto confirma, una vez más, la efectividad del catalizador Pd/Ni-Co para inhibir las reacciones de metanación y catalizar el reformado de metano, independientemente de la presencia de un sorbente de CO_2 .

Al contrario de lo que sucedía durante la operación SESR, durante el reformado con vapor (SR) el contenido de CO tiende a disminuir cuando aumenta la cantidad de AcCO, como puede observarse en la **FIGURA IV.13.B**. Este comportamiento se corresponde con la predicción del equilibrio termodinámico que puede observarse en la **FIGURA IV.3**. La menor concentración de CO obtenida con respecto a la previsión del equilibrio se explica, como en otras ocasiones, gracias a la captura residual de CO_2 por parte del sorbente después del *breakthrough*, lo que permite obtener concentraciones de CO y CO_2 menores de lo esperado. A pesar de ello, en el caso de los compuestos puros sucede lo contrario, y es el AcH el que proporciona una menor concentración de CO [53].

IV.2.4 Mezclas ternarias AcH-AcCO-Ph (bio-oil sintético)

Proceso SESR

En la **FIGURA IV.14** aparecen representados los valores obtenidos de rendimiento, selectividad y concentración de H_2 durante el reformado con vapor y captura simultánea de CO_2 . Los resultados se representan en función de la temperatura del experimento y del contenido de fenol de la mezcla estudiada. Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando una proporción de vapor (S/C_{exp}) 3 veces superior a la estequiométrica (S/C_{esteq}), excepto los realizados con fenol puro, en los que se

empleó una cantidad de vapor 6 veces superior a la estequiométrica (S/C_{exp} igual a 11).

Las mezclas que contienen fenol muestran un rendimiento superior al obtenido para la mezcla que contiene únicamente ácido acético y acetona (**FIGURA IV.14.A**). Por encima de 575 °C, los bio-oils sintéticos proporcionan de media un mayor rendimiento (92-93%) que la mezcla 1AcH:1AcCO (88%) e incluso que el fenol puro (90%). El rendimiento máximo se obtiene a 675 °C (97.15% para un 5% de fenol, 93.12% para el 10% de fenol). Estos rendimientos son superiores a los obtenidos por Xiu et al. [102] para una mezcla con un 25% de fenol, a pesar de que estos autores emplean una relación S/C igual a 9, un valor mucho más elevado que el empleado en los experimentos de la presente Memoria. Aparentemente, no existe una relación directa entre el contenido de fenol y la variación de rendimiento durante el proceso SESR.

La selectividad es muy elevada durante la operación en presencia de dolomía, como puede observarse en la **FIGURA IV.14.B**. La selectividad solo desciende del 99.9% cuando se trabaja a temperaturas por debajo de 525 °C. Por el contrario, tal y como se aprecia en la **FIGURA IV.14.C**, la concentración de H_2 presenta un máximo a 575 °C. A esta temperatura, tanto las mezclas de compuestos modelo como el fenol alcanzan una pureza de H_2 superior al 99.3%. A medida que se incrementa la temperatura por encima de 575 °C la concentración de H_2 disminuye para todas las mezclas estudiadas. Este comportamiento aparece predicho en el equilibrio, a causa de una mayor inhibición de la reacción WGS cuanto mayor es la temperatura, disminuyendo así la eficacia del proceso SESR. Como se puede apreciar en los datos reflejados en la **TABLA IV.5**, la introducción de fenol en la mezcla aumenta la concentración de H_2 con respecto a la obtenida por la mezcla 1AcH:1AcCO a la misma temperatura. Sin embargo, un posterior incremento del contenido de fenol tiene el efecto opuesto, reduciendo la cantidad de H_2 generada. La

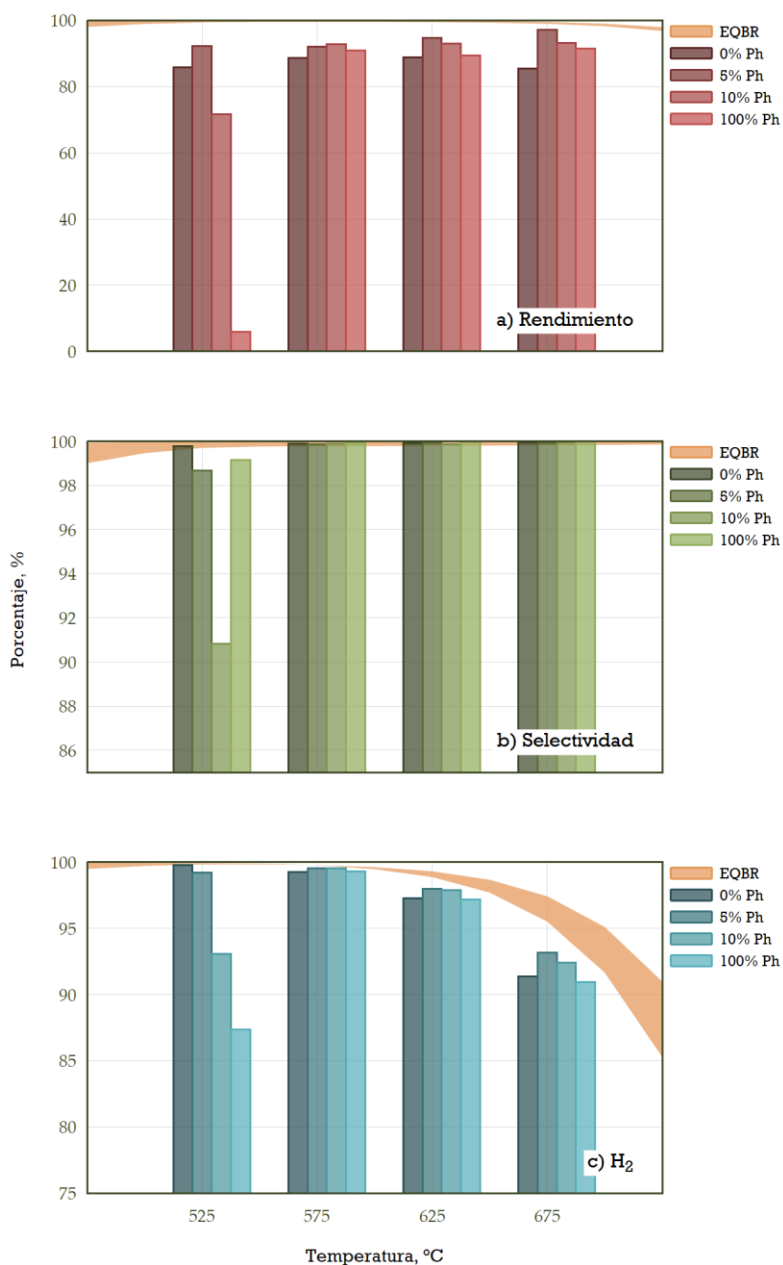


Figura IV.14 Evolución del rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de H₂ (c) con la temperatura durante la reacción SESR de bio-oils sintéticos con diferente concentración de fenol. Todos los resultados experimentales se han obtenido empleando una relación S/C_{exp} 3 veces superior a la S/C_{esteq} , excepto el 100% Ph, que emplea un valor 6 veces S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas.

excepción a esta tendencia se produce a 575 °C, donde la adición de fenol produce invariablemente un descenso en la producción de H₂ con respecto de la mezcla de acetona y ácido acético.

El reformado de bio-oil sintético ha sido estudiado anteriormente por Xiu et al. [102] para una mezcla de fenol, ácido acético, acetona y etanol en proporciones iguales a 700 °C, empleando una relación S/C_{exp} con un valor de 9. A pesar de las diferencias en las condiciones de operación, los resultados aquí obtenidos para el rendimiento y la concentración de H₂ se muestran superiores a los alcanzados por Xiu et al. Se ha obtenido un mayor rendimiento y una mayor concentración de H₂ utilizando una relación S/C menor. Esto demuestra que el catalizador Pd/Ni-Co presenta un comportamiento excelente para el reformado con vapor, permitiendo alcanzar valores S/C más bajos y emplear temperaturas moderadas incluso con mezclas complejas de compuestos modelo.

La presencia de fenol durante el reformado produce dos efectos contrapuestos. Por un lado, el fenol es una molécula más estable y difícil de reformar que el ácido acético o la acetona, debido a su naturaleza aromática [41,145,187]. Esto provoca que, en general, el incremento de la concentración de fenol cause una disminución del rendimiento y del contenido de H₂ en los productos, a pesar de que el equilibrio termodinámico apunta a la tendencia contraria (FIGURA IV.7). Esta caída es mucho más acusada cuando se trabaja a 525 °C ya que, como se vio anteriormente (APARTADO IV.2.2, P. 152), el reformado de fenol a esta temperatura no se produce de manera satisfactoria. En estas condiciones, la concentración de H₂ desciende desde 99.77% (1AcH:1AcCO) hasta 99.19% con un 5% de fenol, y nuevamente a 93.05% cuando se alcanza el 10% de fenol en la mezcla, tal como se puede observar en la TABLA IV.5. Algunos autores apuntan a que el menor rendimiento del fenol podría ser debido a la formación de depósitos carbonosos en el lecho catalítico, derivados de la descomposición de este compuesto [145,188].

Tabla IV.5 Resultados de los experimentos con mezclas IAcH:IAcCO con Ph																
Temp. (°C)	0% fenol				5% fenol				10% fenol				100% fenol			
	525	575	625	675	525	575	625	675	525	575	625	675	525	575	625	675
S/C _{exp}	4.2 (3 × S/C _{esteq})				4.3 (3 × S/C _{esteq})				4.4 (3 × S/C _{esteq})				11 (6 × S/C _{esteq})			
WHSV (h ⁻¹)	0.5949				0.5735				0.5522				0.3667			
Proceso SESR																
Rend. (%)	85.73	88.58	88.85	85.40	92.16	92.14	94.63	97.15	71.67	92.81	93.06	93.12	5.95	90.97	89.36	91.56
Sel. (%)	99.77	99.90	99.92	99.94	98.66	99.86	99.91	99.91	90.83	99.90	99.87	99.95	99.14	99.91	100.0	100.0
H ₂ (% vol.)	99.77	99.24	97.27	91.35	99.19	99.53	97.97	93.17	93.05	99.52	97.88	92.41	87.37	99.31	97.20	90.95
CH ₄ (% vol.)	0.11	0.05	0.04	0.03	0.67	0.07	0.04	0.04	4.69	0.05	0.07	0.02	0.38	0.04	0.00	0.00
CO (% vol.)	0.02	0.12	0.58	2.22	0.02	0.07	0.40	1.72	2.06	0.07	0.42	1.86	9.49	0.05	0.22	0.82
CO ₂ (% vol.)	0.10	0.59	2.11	6.41	0.12	0.33	1.59	5.07	0.19	0.36	1.63	5.71	2.76	0.60	2.58	8.23
Proceso SR																
Rend. (%)	74.91	78.05	81.07	81.15	72.68	85.03	89.64	88.52	70.53	89.42	84.51	86.59	—	89.65	88.95	89.97
Sel. (%)	93.97	98.12	99.49	99.84	92.31	97.43	99.28	99.77	92.43	97.89	99.41	99.88	—	99.72	99.96	100.0
H ₂ (% vol.)	66.36	67.70	67.75	67.59	65.95	67.52	67.96	67.95	65.58	67.90	68.16	68.03	—	69.07	68.70	69.73
CH ₄ (% vol.)	2.12	0.65	0.17	0.06	2.75	0.89	0.25	0.08	2.68	0.73	0.20	0.04	—	0.10	0.01	0.00
CO (% vol.)	3.66	4.89	6.33	7.77	3.12	4.67	6.24	7.51	4.79	5.01	5.83	7.58	—	1.95	2.55	2.70
CO ₂ (% vol.)	27.86	26.77	25.75	24.59	28.18	26.93	25.55	24.47	26.95	26.36	25.80	24.35	—	28.88	28.74	27.57

Por otro lado, la molécula de fenol presenta un mayor potencial para producir H_2 que el ácido acético y la acetona. La reacción (IV.7) indica que es posible producir 14 moles de H_2 por cada mol de fenol, una cantidad claramente superior a los casos del ácido acético (4 moles de H_2) o la acetona (8 moles de H_2). Esto podría explicar por qué el rendimiento y la concentración de H_2 de la mezcla con 5% de fenol son superiores a los de la mezcla que únicamente contiene ácido acético y acetona. La introducción de una pequeña cantidad de fenol aumenta la producción de hidrógeno y el rendimiento, siempre a temperaturas por encima de 525 °C. El posterior incremento del contenido de fenol en la mezcla provoca la reducción estos mismos parámetros, dado que es más estable frente al reformado y produce depósitos carbonosos con más facilidad que otros compuestos [29].

El cambio en la composición del bio-oil también afecta, aunque en menor medida, al resto de productos de la reacción. Es el caso del CO, tal y como puede apreciarse en la FIGURA IV.15.B. El CO se genera de forma masiva cuando se trabaja a baja temperatura (525 °C) y alta concentración de fenol. Con un 10% de fenol, se obtiene un contenido de CO de 2.06% a la menor temperatura estudiada, que pasa a ser 9.49% cuando se alimenta fenol puro; mientras que la cantidad de CO producida por la mezcla con 5% de fenol se asemeja a la obtenida con 1AcH:1AcCO (TABLA IV.5). Esto sucede a pesar de que esta temperatura resulta favorable para la reacción WGS, la cual consume CO. Un posible motivo sería la formación de depósitos carbonosos debido a la descomposición del fenol, derivada de la falta de reactividad de este compuesto para el reformado a esta temperatura, como se apuntó anteriormente. La formación de estos depósitos impediría una adecuada acción del catalizador, al limitar el acceso de los reactivos a los centros activos. A pesar de ello, un incremento de temperatura de 50 °C en el reactor permite que este fenómeno no tenga lugar y el CO prácticamente desaparezca (<0.07%); aunque a medida que continúa aumentando la temperatura su concentración crece de nuevo, debido a la inhibición de la reacción WGS

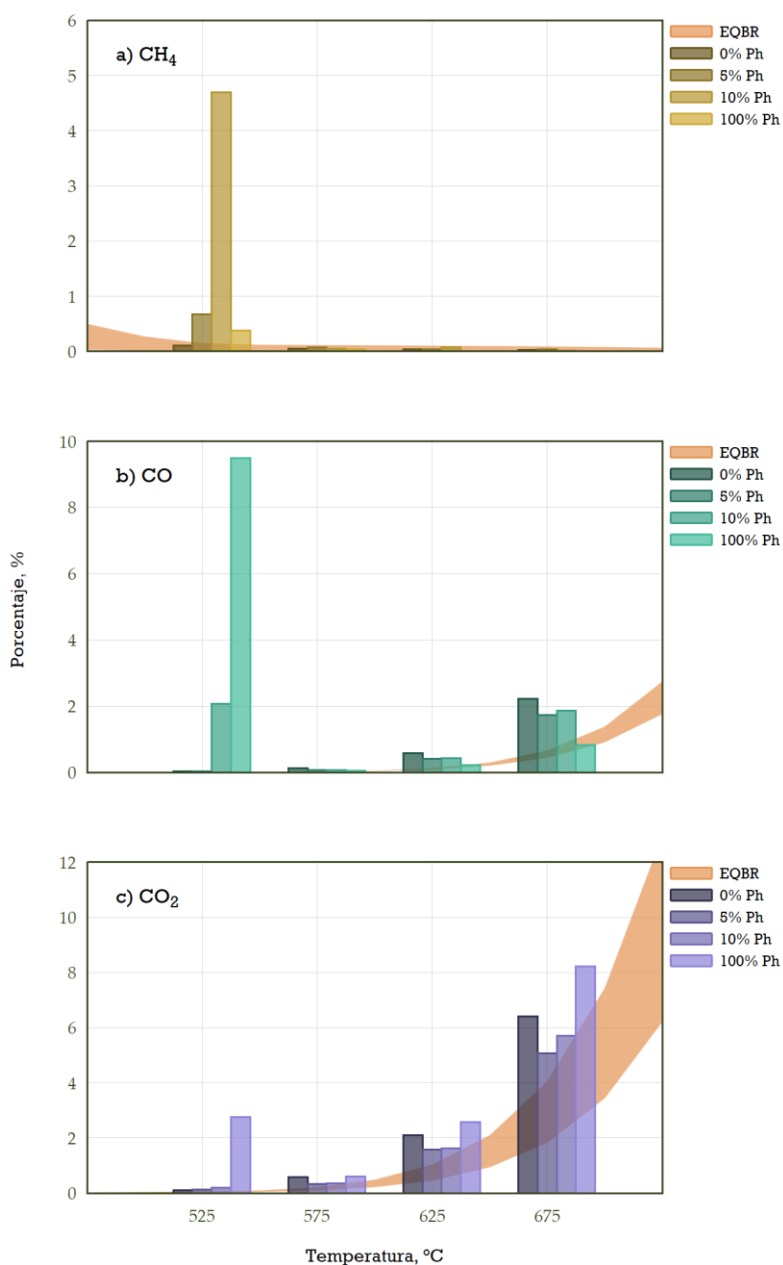


Figura IV.15 Evolución de las concentraciones de CH₄ (a), CO (b) y CO₂ (c) con la temperatura durante la reacción SESR de bio-oils sintéticos con diferente concentración de fenol. Todos los resultados experimentales se han obtenido empleando una relación S/C_{exp} 3 veces superior a la S/C_{esteq} , excepto el 100% Ph, que emplea un valor 6 veces S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas.

inherente a temperaturas elevadas. En contraste con el comportamiento a 525 °C, un mayor contenido de fenol reduce progresivamente el CO en los productos cuando se trabaja a mayor temperatura.

De forma similar, el CO₂ aumenta su concentración a medida que se incrementa el contenido de fenol presente en la alimentación. El bio-oil sintético proporciona una menor concentración de CO₂ que la mezcla de acetona y ácido acético o el fenol puro, incluso a temperaturas por encima de 675 °C. Por su parte, el CH₄ a la salida del reactor disminuye con el incremento de temperatura, gracias a la mayor extensión de la reacción de reformado. Ha de tenerse en cuenta, tal y como puede verse en la **TABLA IV.5**, que las variaciones entre temperaturas y mezclas son muy pequeñas en el caso del metano: por encima de 575 °C, la concentración de CH₄ no supera en ningún caso el 0.07%.

Proceso SR

Cuando se agota la capacidad de captura del sorbente, la reacción de carbonatación deja de tener relevancia dentro del proceso. En este instante, el rendimiento de la producción de H₂ (**FIGURA IV.16.A**) disminuye de forma significativa. En general, no puede asegurarse que exista una temperatura óptima para la cual el rendimiento es máximo en todas las mezclas. Las diferencias entre los rendimientos obtenidos en el intervalo de 575 a 675 °C no resultan relevantes. Sí puede afirmarse que el contenido de fenol causa un incremento del rendimiento cuando se trabaja en este intervalo de temperaturas. Por ejemplo, a 575 °C el rendimiento crece de 78.05% a 85.03% al introducir un 5% de fenol, y vuelve a aumentar hasta 89.42% cuando el fenol se incrementa hasta el 10%. No obstante, a 525 °C sucede el efecto contrario: cuanto mayor es el contenido de fenol en la alimentación, menor resulta el rendimiento (de 74.91% sin fenol pasa a 70.53% cuando hay presente un 10% de fenol). Este resultado confirma que el fenol inhibe hasta cierto punto la reacción global de reformado cuando ésta se produce a temperaturas bajas.

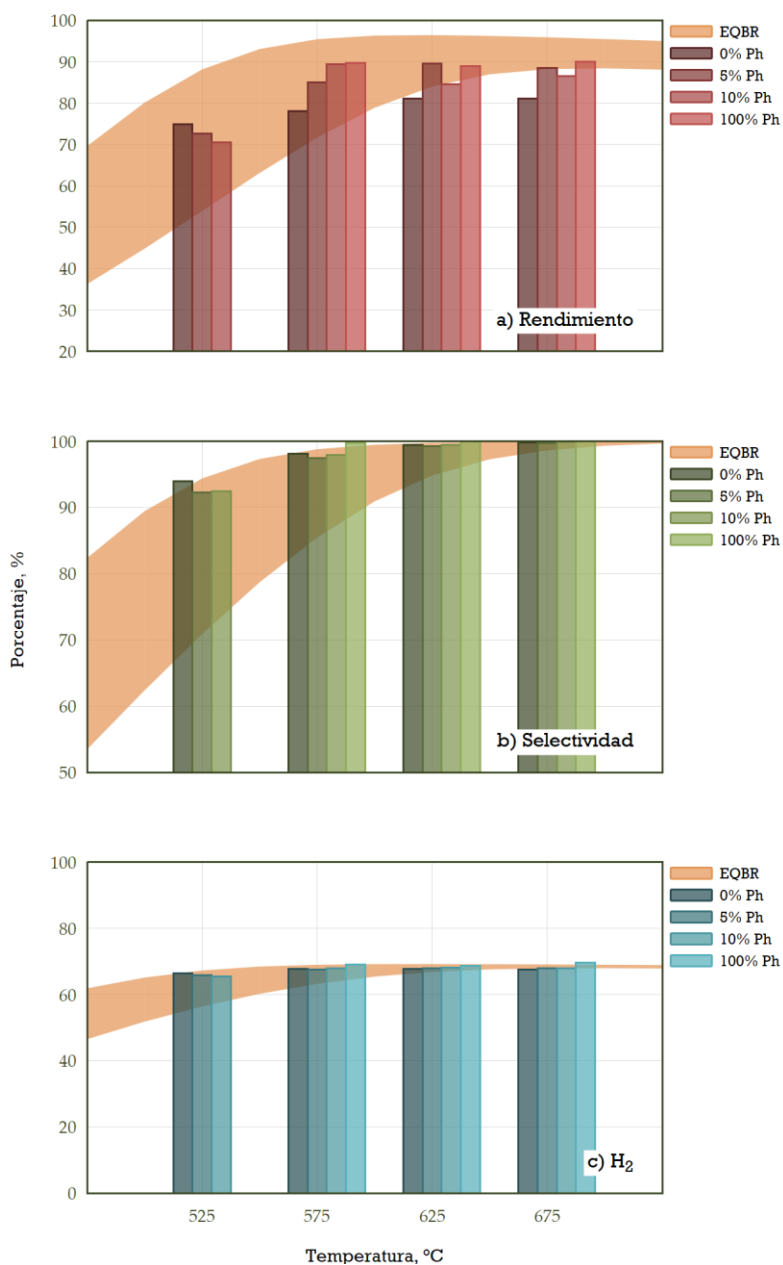


Figura IV.16 Evolución del rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de H₂ (c) con la temperatura durante la reacción SR de bio-oils sintéticos con diferente concentración de fenol. Todos los resultados experimentales se han obtenido empleando una relación S/C_{exp} 3 veces superior a la S/C_{esteq} , excepto el 100% Ph, que emplea un valor 6 veces S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas.

Como cabría esperar, la selectividad (FIGURA IV.16.B) también disminuye ligeramente después del *breakthrough*, aunque se mantiene en valores cercanos a 99.5%, sobre todo por encima de 625 °C. Queda patente que la máxima selectividad se obtiene a 675 °C, tal como predice el equilibrio. La presencia de fenol favorece la obtención de selectividades más elevadas, y su efecto es más relevante cuando la reacción se produce a una temperatura más baja, como 575 °C, ya que a esta temperatura la selectividad obtenida es, por lo general, menor que a temperaturas superiores.

Como se observa en la TABLA IV.5, la formación de H₂ durante el reformado con vapor (SR) desciende abruptamente y no alcanza el 70%. La máxima concentración se obtiene a partir del fenol puro a 675 °C y S/C_{exp} igual a 11, independientemente de la temperatura. El incremento de temperatura produce un aumento moderado de la concentración de H₂ obtenida, independientemente de la mezcla alimentada al reactor. Por encima de 625 °C, la producción de H₂ se mantiene prácticamente constante. Estos resultados son similares a los obtenidos por Xiu et al. para una mezcla con un 25% de fenol [102].

Los valores obtenidos se mantienen en todo momento próximos al equilibrio termodinámico. Una vez más, la presencia de fenol incrementa el contenido de H₂ en los productos de reacción por encima de 575 °C, pero lo penaliza al trabajar por debajo de 525 °C. Sin embargo, en este caso las diferencias entre los distintos bio-oils sintéticos resultan inferiores al 1%, por lo que no son especialmente significativas de cara a la producción de H₂.

Respecto a las concentraciones de los demás compuestos obtenidos durante el reformado convencional, en la FIGURA IV.17 se representan los resultados obtenidos para CH₄ (a), CO (b) y CO₂ (c). En general, estos resultados concuerdan con el equilibrio termodinámico y con los resultados obtenidos durante el proceso SESR. La variación inducida por la

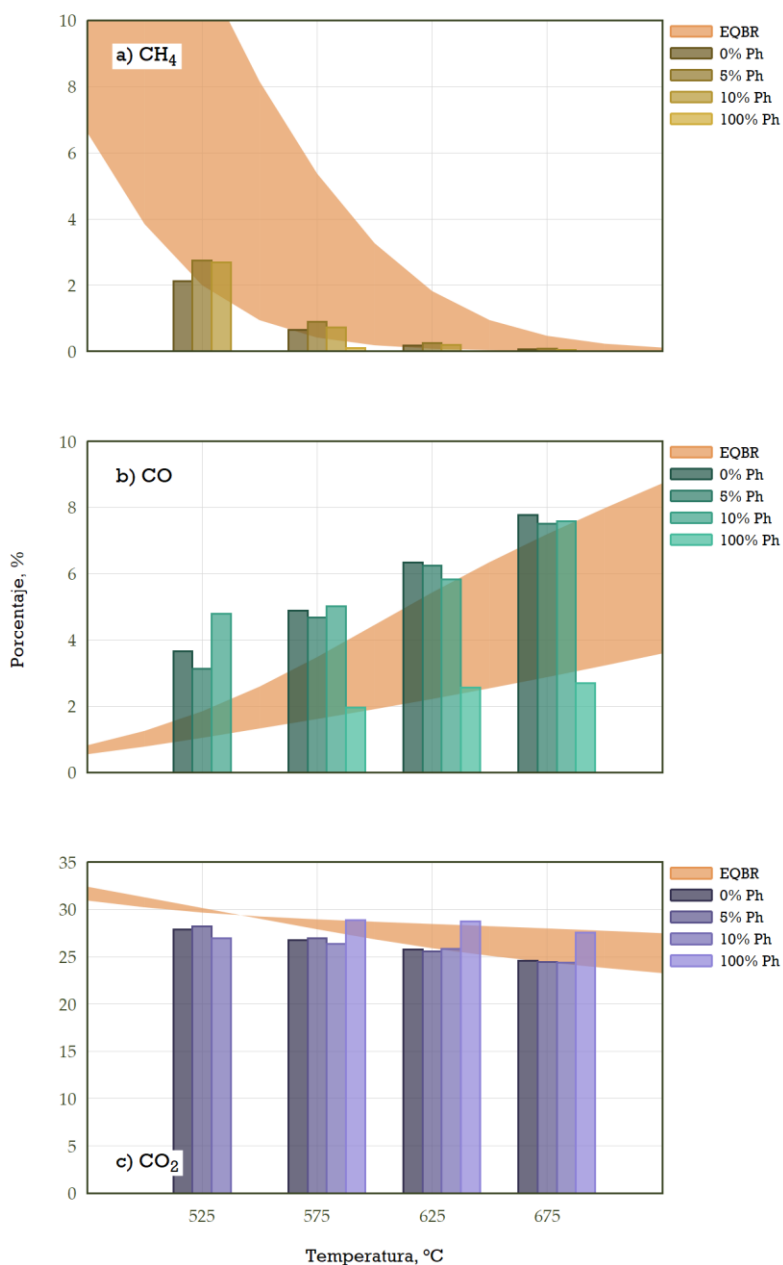


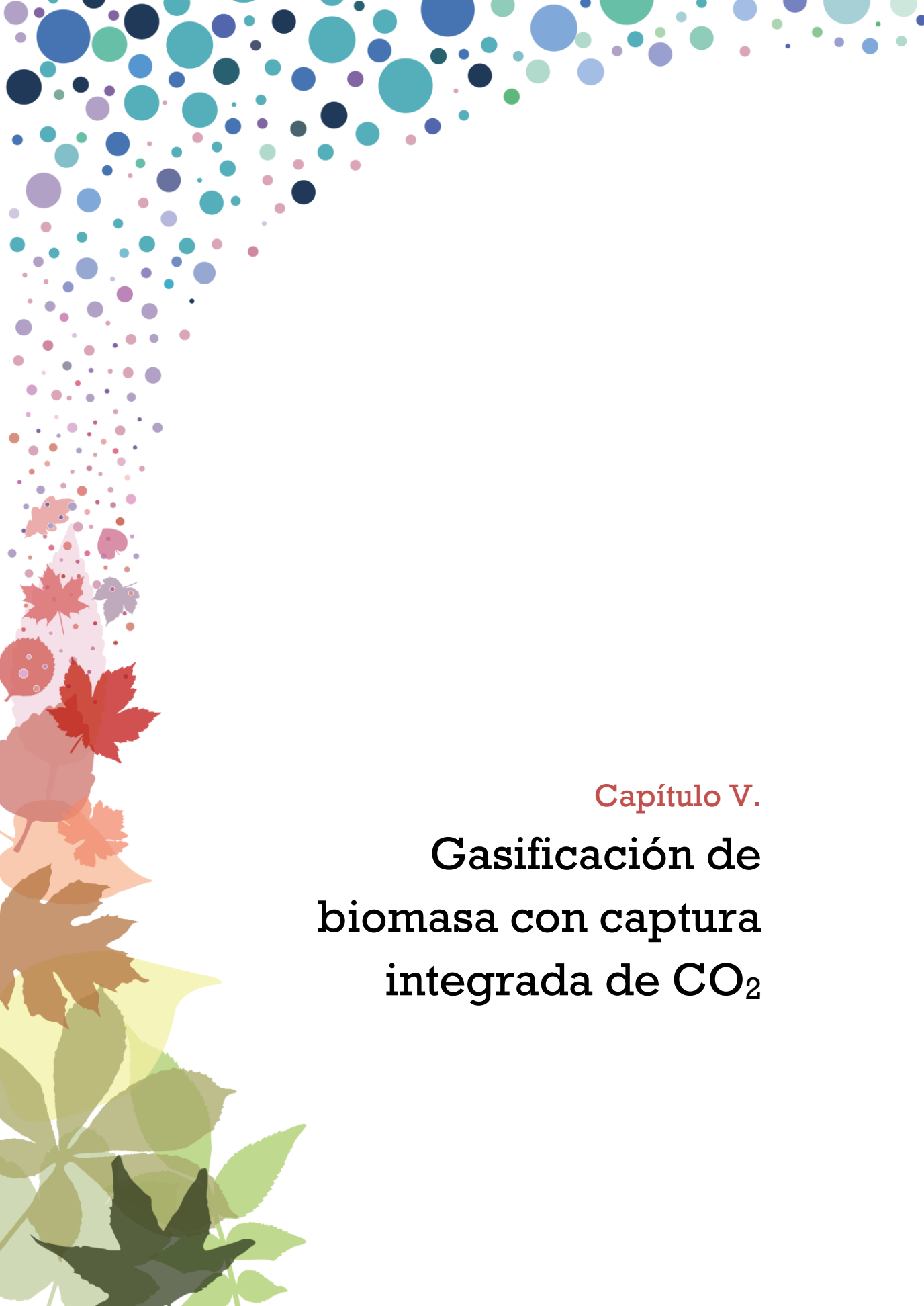
Figura IV.17 Evolución de las concentraciones de CH₄ (a), CO (b) y CO₂ (c) con la temperatura durante la reacción SR de bio-oils sintéticos con diferente concentración de fenol. Todos los resultados experimentales se han obtenido empleando una relación S/C_{exp} 3 veces superior a la S/C_{esteq} , excepto el 100% Ph, que emplea un valor 6 veces S/C_{esteq} . El área naranja representa el conjunto de equilibrios de todas las mezclas representadas.

modificación de la composición del combustible, en todo caso, no va más allá del 1%.

El CH_4 disminuye al incrementarse la temperatura, gracias a que el reformado se ve favorecido por las altas temperaturas. Al igual que sucedía durante el proceso SESR, la introducción de fenol aumenta ligeramente la generación de metano, pero aumentar el contenido de fenol en la mezcla produce el efecto contrario.

Por otro lado, el CO incrementa su concentración en el gas de salida cuando aumenta la temperatura, debido a la inhibición de la reacción WGS. Por esta misma razón, también disminuye la cantidad de CO_2 presente en los productos. Las enormes diferencias observadas en la **FIGURA IV.17.B** para el CO entre el fenol puro y el resto de mezclas son causadas por la diferente proporción S/C_{exp} utilizada para estos experimentos. La mayor cantidad de vapor utilizada en el reformado del fenol puro favorece el desplazamiento de la reacción WGS hacia el lado de los productos. Esto también se aprecia en una mayor concentración de CO_2 para este compuesto en todas las temperaturas.

A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que, en general, la composición de la alimentación tiene una influencia importante en aspectos como el rendimiento o la concentración de los productos obtenidos. Sin embargo, el efecto de la composición en el desempeño del proceso de reformado no puede compararse con el que tienen otros factores como la temperatura o el exceso de vapor en la alimentación, cuya variación afecta de forma más dramática al resultado final. El conocimiento de la composición química del combustible resulta una información importante a la hora de realizar un ajuste del resto de condiciones de operación, en vistas de obtener una concentración óptima o un determinado rendimiento en el proceso.



Capítulo V.

Gasificación de biomasa con captura integrada de CO₂

El objetivo de este capítulo consiste en evaluar la obtención de H₂ de alta pureza empleando un reactor de lecho fijo alimentado directamente con biomasa sólida. Se han escogido para ello dos biomásas de carácter lignocelulósico: serrín de pino torrefactado y huesos de aceituna. Con estas biomásas se han llevado a cabo experimentos de gasificación con vapor a diferentes temperaturas, alimentando la biomasa de forma semi-continua. Asimismo, se ha utilizado una herramienta de modelado de procesos (Aspen Plus®) para obtener la predicción del equilibrio termodinámico del proceso de gasificación catalítica de biomasa con vapor y con captura integrada de CO₂ (*Sorption Enhanced Catalytic Steam Gasification of Biomass*, SECSG).

V.1 Gasificación catalítica con vapor

La gasificación es un proceso termoquímico por el que un combustible sólido (carbón, coque, biomasa, residuos, etc.) se transforma en un combustible gaseoso mediante una oxidación parcial a alta temperatura empleando un agente gasificante como puede ser aire, oxígeno o vapor de agua [182,189]. Este proceso ha sido ampliamente utilizado en la producción de gas de síntesis (mezcla de H₂ y CO), que posteriormente se emplea para la producción de electricidad —en centrales eléctricas de ciclo combinado (IGCC), por ejemplo— o la síntesis de otros compuestos químicos —amoníaco, urea, metanol—. El gas de síntesis también es fundamental en el proceso *Fisher-Tropsch* para la obtención de combustibles líquidos.

La gasificación de biomasa comienza con la pérdida de humedad por parte del sólido a medida que éste se calienta. A continuación, se producen 3 etapas fundamentales, las cuales se representan en la **FIGURA V.1**. Este mecanismo simplificado representa la suma de múltiples reacciones. La primera etapa consiste en la pirólisis del sólido (I), que entre

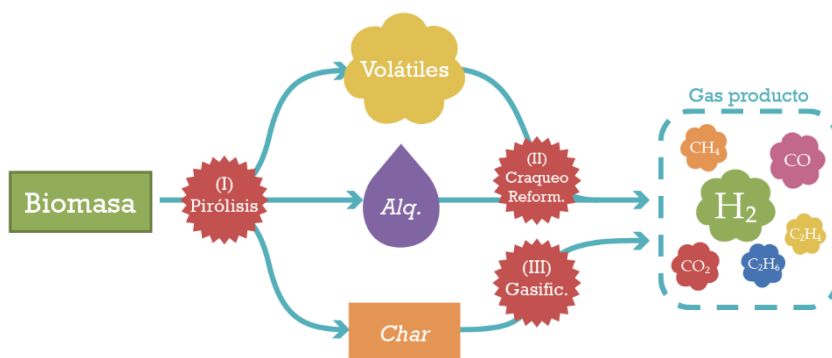


Figura V.1 Mecanismo general de reacción y distribución de los productos de la gasificación de biomasa: volátiles, alquitranes y char. Adaptado de Florin y Harris [91].

300 y 500 °C se descompone en gases permanentes, materia volátil condensable, líquidos (alquitranes o *tar*), así como una materia sólida denominada *char*. Cuando la temperatura se incrementa por encima de 600 °C, los productos de pirólisis interactúan con el agente gasificante mediante reacciones de craqueo y reformado (II) en el caso de la materia volátil y los alquitranes, mientras que el *char* se ve sometido a gasificación (III) a temperaturas por encima de 800 °C.

El producto final de la gasificación es una mezcla de *char* y alquitranes sin reaccionar, junto con proporciones variables de H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ y C₂H₆ [91], así como N₂, O₂ o H₂O, dependiendo del agente gasificante y la composición de la biomasa utilizados.

En el contexto de la gasificación de biomasa para la producción de H₂ y CO, los alquitranes presentes en el producto final suponen uno de los problemas principales para la viabilidad del proceso [190]. Los alquitranes constituyen un producto indeseado ya que acumulan una gran cantidad de energía, rebajando el contenido energético del gas producido [79]. También pueden generar problemas debido a la condensación en tuberías y equipamientos aguas abajo del reactor. Por estas razones, la

supresión de la formación de alquitranes es uno de los aspectos más importantes a mejorar en la gasificación. Los tratamientos conducentes a la eliminación de alquitranes pueden clasificarse fundamentalmente en dos tipos: tratamientos primarios que se aplican en el interior del propio gasificador, y tratamientos secundarios que actúan aguas abajo del mismo [79,190].

El reformado con vapor (SR) se considera uno de los mejores métodos para la eliminación de alquitranes [190]. Se han investigado múltiples catalizadores que favorecen la reducción del contenido de alquitranes en el producto final, como dolomía, zeolita, olivino, así como metales como cobalto, hierro y níquel [79,190,191]. En general, los catalizadores favorecen la gasificación del *char* y reducen la formación de alquitranes, pero se desactivan con facilidad. La dolomía y el olivino han demostrado ser eficaces para la eliminación de alquitranes, incrementando el rendimiento de la fracción gaseosa y la cantidad de H₂ en los productos. Sin embargo, estos materiales no resultan efectivos para el reformado de metano y otros compuestos más ligeros, y resultan más activos cuando se ubican aguas abajo del gasificador (tratamiento secundario) [192]. Los catalizadores basados en Ni son mucho más efectivos, muestran una alta actividad para la conversión de alquitranes y también incrementan notablemente el rendimiento en gas. Estos catalizadores permiten un ajuste fino de la composición del gas obtenido, y también son más efectivos cuando se ubican aguas abajo del gasificador, al poder utilizar condiciones de operación diferentes a las de éste [192]. Cuando se emplean directamente en el lecho de gasificación suelen sufrir una rápida desactivación debido a deposición de coque o envenenamiento por sulfuros, cloro o metales alcalinos presentes en la propia biomasa [190,193].

Cuando el objetivo es la producción de hidrógeno, es habitual emplear las reacciones SR y WGS, seguidas de una etapa de captura de CO₂, para mejorar el gas de síntesis obtenido durante la gasificación. De esta

forma, se consigue convertir el resto de compuestos (alquenos, alcanos, etc.) y reducir la potencial formación de depósitos carbonosos [79]. El resultado final es un conjunto de múltiples reactores, cada uno cumpliendo una función específica (gasificación, reformado, reducción de alquitranes, WGS, etc.). El proceso es similar al descrito en el [APARTADO I.1.4 \(P. 12\)](#).

Una alternativa a este modo de operación en múltiples etapas consiste en integrar todos los procesos en una sola etapa: la gasificación catalítica de biomasa con vapor y con captura integrada de CO₂ (*Sorption Enhanced Catalytic Steam Gasification*, SECSG). El concepto se fundamenta en los mismos principios que el proceso SESR. La mayor diferencia estriba en la naturaleza sólida del combustible. El número de posibles reacciones paralelas no deseadas también es mucho mayor que en SESR, dada la mayor complejidad de la composición de la biomasa sólida.

V.2 Sistemática experimental

En los experimentos de este capítulo se empleó el dispositivo experimental de lecho fijo (MA1) descrito en el [APARTADO II.3.1 \(P. 79\)](#) de la presente memoria. La sistemática experimental general se encuentra descrita en el [APARTADO II.2.2 \(P. 73\)](#).

En la [FIGURA V.2](#) se representan, de forma esquemática, los diferentes fenómenos que experimenta la biomasa según se alimenta al dispositivo experimental. A medida que el sólido desciende por el reactor, se incrementa la temperatura de las partículas. La primera etapa, hasta unos 200 °C, consiste en la pérdida de humedad adsorbida por la biomasa.

Según aumenta la temperatura, tiene lugar el proceso de desvolatilización o pirólisis. En esta etapa, el sólido se descompone en gases permanentes y materia volátil con diferentes pesos moleculares, mientras que

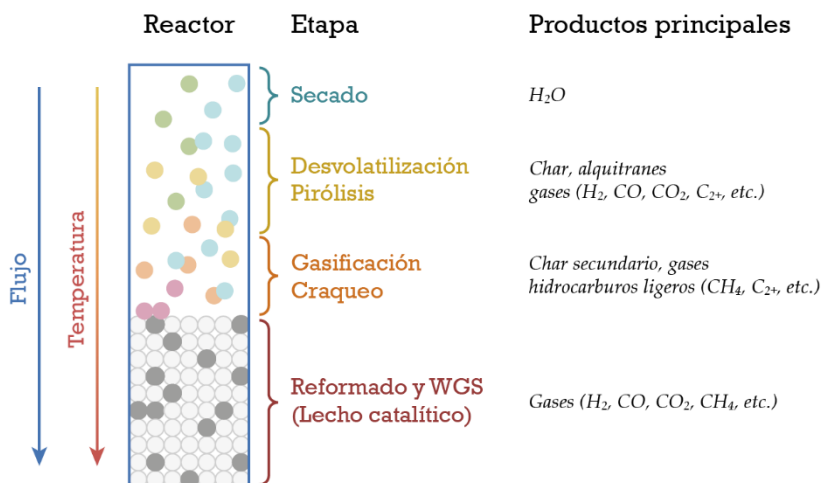


Figura V.2 Fenómenos que experimenta la biomasa durante un experimento de gasificación.

las partículas sólidas restantes se transforman en *char* [191]. Algunos volátiles son líquidos a temperatura ambiente, y conforman los alquitranes. La distribución de estos productos depende de la proporción de los diferentes macroconstituyentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) en el combustible utilizado. La pirólisis de celulosa produce mayoritariamente gases como CO, CO₂ e H₂, pero también levoglucosano, aldehídos, cetonas, ácidos orgánicos y *char*. Por su parte, la hemicelulosa produce más gases que la celulosa, y no genera levoglucosano. La pirólisis de lignina, al tener este compuesto un mayor contenido de carbono y una estructura más compleja que los otros dos componentes, tiende a generar fundamentalmente *char*, aunque también produce líquidos aromáticos y diversos compuestos oxigenados, así como CO, metano y etano [182].

Los productos generados durante la etapa de pirólisis pueden reaccionar entre sí (craqueo, WGS) o con el vapor de agua (gasificación, reformado). El craqueo de los alquitranes (pirólisis secundaria) se favorece con el aumento de la temperatura y la presencia de superficies catalíticas [182], dando lugar a la formación de hidrocarburos ligeros.

La gasificación con vapor de agua tiene lugar a través de reacciones heterogéneas y constituye la etapa más lenta, limitando el proceso global y determinando el grado de conversión del combustible sólido [182]. Las principales reacciones de gasificación implican la reacción del C presente en el *char* con el agente gasificante, tal como indican las reacciones (V.1) y (V.2). También resulta habitual la gasificación con CO₂ o reacción de Boudouard (III.8 inversa) y la hidrogasificación o reacción de hidrogenación del carbono (III.7).

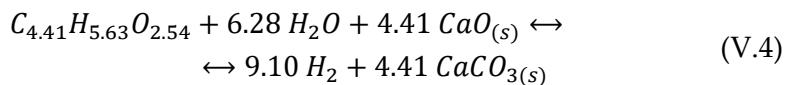
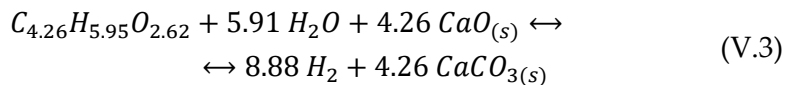


Los productos de las reacciones anteriores, así como los obtenidos en la etapa de pirólisis y durante el craqueo de los alquitranes, son susceptibles posteriormente de experimentar reacciones de reformado —ya sea metano (III.4) u otros compuestos oxigenados (III.1) presentes en forma de alquitranes o hidrocarburos ligeros—, reformado seco (III.5) o la reacción WGS (III.2).

La mayor parte de la conversión de la biomasa tiene lugar en la fase gaseosa. La presencia de catalizadores favorece la conversión de los hidrocarburos ligeros y los alquitranes, así como las reacciones de reformado y WGS [79]. Así mismo, la adición de dolomía como sorbente de CO₂ no sólo permite desplazar el equilibrio hacia la formación de productos, sino que también actúa como catalizador de la reacción WGS y permite reducir la formación de *char* [67,79]. La presencia de MgO en el sorbente puede actuar como catalizador del craqueo de los compuestos volátiles procedentes de la pirólisis, para producir mayores cantidades de CH₄ e hidrocarburos ligeros [136,194].

Para llevar a cabo los experimentos de gasificación catalítica con vapor y captura integrada de CO₂ (SECSG) se han escogido dos biomásas sólidas: hueso de aceituna (HA) y serrín de pino torrefactado (PT). El análisis inmediato y elemental de ambas biomásas se muestra en la [TABLA II.1 \(p. 57\)](#).

Cada una de las biomásas se representa como un compuesto hipotético de fórmula $C_nH_mO_k$, en el que los valores de n , m y k se sustituyen por las respectivas fracciones molares de cada elemento obtenidas mediante análisis elemental. Con estos datos es posible calcular las reacciones globales de gasificación para HA (V.3) y PT (V.4). Al ser calculados respecto al porcentaje en masa de cada elemento, los compuestos hipotéticos obtenidos tienen una masa molecular de 100 g·mol⁻¹; o lo que es lo mismo, representan el número de moles de cada elemento que hay en 100 g de la correspondiente biomasa.



Partiendo de esta base, los experimentos se han realizado utilizando los mismos criterios que en capítulos anteriores. El lecho del reactor se preparó con una mezcla de catalizador Pd/Ni-Co y dolomía calcinada en una proporción de 5 g de sorbente por gramo de catalizador, cargando un total de 12 g de lecho en el dispositivo experimental. Las temperaturas de reacción se han mantenido en el intervalo entre 525 y 725 °C. La relación S/C_{exp} se ha escogido para que sea 3 veces la relación estequiométrica (S/C_{esteq}) calculada en (V.3) y (V.4). Esto equivale a un valor de 4.16 para HA y 4.27 para PT. Se ha empleado un flujo total de alimentación (vapor de agua y combustible sólido) de 5 g·h⁻¹, lo que supone una WHSV de 0.5963 y 0.5690 h⁻¹ para HA y PT, respectivamente.

Para la alimentación del flujo de sólidos especificado se ha empleado el dispositivo descrito en el [APARTADO II.3.1.1 \(P. 80\)](#). Algunas consideraciones sobre el modo de operación de este elemento se ofrecen en el [APARTADO II.3.2 \(P. 84\)](#). El volumen de biomasa alimentado depende del volumen interno de la válvula de tres vías que actúa como dispensador.

La masa de sólidos introducida al reactor en cada descarga de la válvula está determinada por diversas variables. Por un lado, cada biomasa presenta distinta densidad, así como diferente tendencia a aglomerar y formar bóvedas en el interior de la tolva. La presión en el depósito también resulta un factor fundamental: a mayor presión, la biomasa se compacta más en el interior de la válvula, lo que redundaría en un mayor flujo mássico de alimentación. Por lo tanto, para trabajar a flujos bajos de alimentación será necesaria una presión baja en el depósito. Sin embargo, si la

caída de presión en el interior del reactor es mayor que la presión en el depósito, puede producirse un retorno de gases desde el reactor hacia la tubería de descarga de sólidos, lo que favorece la formación de atascos y la consecuente obturación de la misma. Para asegurar una operación estable de la válvula de alimentación y reducir la posibilidad de atascos, todos los experimentos se realizaron manteniendo una sobrepresión de 0.5 bar en la tolva, de forma que ésta siempre sea mayor que la caída de presión producida en el circuito principal del equipo.

Se probó la estabilidad de la alimentación de biomasa en dos tamaños de partícula diferentes para cada una de las biomásas: entre 106-212 μm , y entre 212-425 μm . El hueso de aceituna mostró una alimentación estable en ambos tamaños de partícula, por lo que se escogió el tamaño menor para alimentar al reactor. Los dos tamaños se probaron en varios experimentos en reactor, devolviendo resultados similares. En el caso del pino torrefactado, sin embargo, el tamaño 106-212 μm produjo una alimentación inestable, de flujo variable, con valores diferentes de masa para cada descarga sucesiva de la válvula. Por ello se escogió el tamaño superior (212-425 μm), que presentó un flujo mucho más estable.

El calibrado de la válvula se realiza midiendo la masa liberada en descargas sucesivas del dispositivo de alimentación. En la TABLA V.1 se enumeran los resultados de dicho calibrado. Una vez fijado el flujo necesario de sólidos a partir del flujo total de alimentación y la proporción S/C establecida para cada experimento, es posible calcular el número de descargas por minuto de la válvula necesario para alcanzar este flujo.

Tabla V.1 Calibrado, flujo másico e intervalos de alimentación para cada biomasa empleada

Biomasa	Descarga válvula	Flujo (S/C_{exp})	Descargas/ min	T7
HA (106-212 μm)	28.4 mg	0.020 g·min ⁻¹ (4.16)	0.67	682 ds
PT (212-425 μm)	8.8 mg	0.020 g·min ⁻¹ (4.27)	2.16	63 ds

Una vez calculado este valor, es posible obtener el parámetro T7 siguiendo las directrices establecidas en el [APARTADO II.3.2 \(p. 84\)](#).

El cálculo del equilibrio termodinámico se ha realizado empleando el programa Aspen Plus®, siguiendo las consideraciones descritas en el [APARTADO II.4 \(p. 87\)](#). En la [FIGURA V.3](#) se presenta el diagrama del proceso empleado para la obtención de los resultados de equilibrio. Los datos de análisis inmediato y elemental reflejados en la [TABLA II.1 \(p. 57\)](#) se introdujeron como valores de los parámetros *PROXANAL* y *ULTANAL*, para calcular las propiedades de la corriente *BIOMASS*. De esta corriente toman datos dos bloques *Calculator*: el bloque *BRK-CALC* utiliza la información de composición para establecer los rendimientos que se alcanzan para cada compuesto en el reactor *BRK* (de tipo *RYield*),

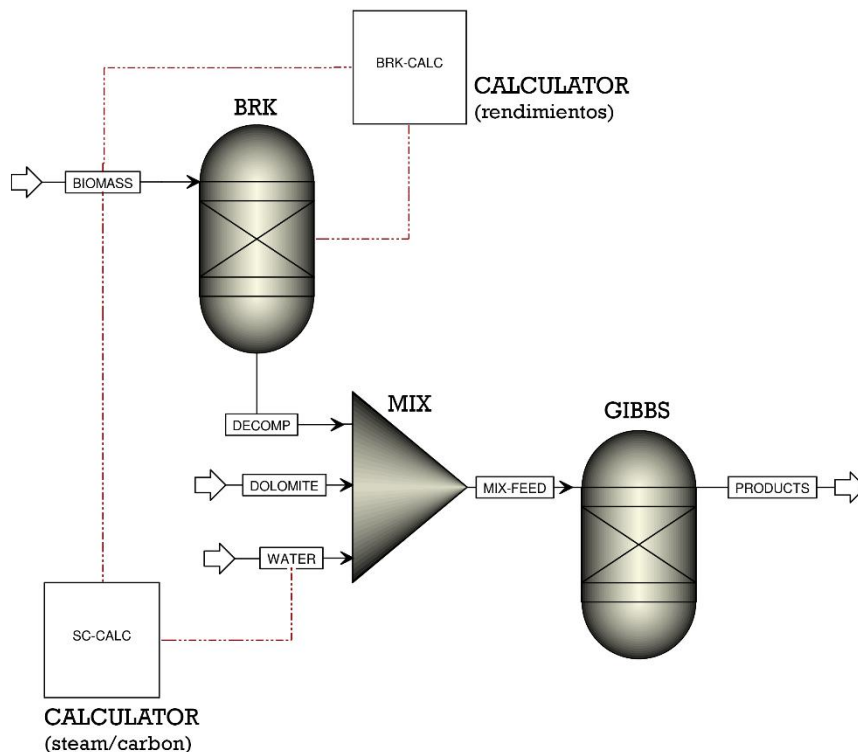


Figura V.3 Diagrama de proceso empleado para los cálculos de equilibrio en Aspen Plus®.

mientras el bloque *SC-CALC* calcula la cantidad de vapor necesaria en la corriente *WATER* para obtener la relación S/C para la que se desea calcular el equilibrio.

El reactor *BRK* se encarga de descomponer la biomasa (compuesto no-convencional) en compuestos convencionales como H₂, N₂, H₂O, etc. Estos compuestos se mezclan en el bloque *MIX* junto con el agua (corriente *WATER*, calculada previamente) y la corriente *DOLOMITE*, si se está calculando el equilibrio para el proceso con captura de CO₂. La corriente *DOLOMITE* contiene una cantidad estequiométrica de CaO, según la reacción *SECSG* correspondiente.

La corriente resultante (*MIX-FEED*) se introduce en el reactor *GIBBS* (de tipo *RGibbs*), que calcula el equilibrio termodinámico de la mezcla de componentes en las condiciones de temperatura y presión establecidas previamente. Realizando la simulación en el rango de temperaturas entre 400 y 800 °C pueden obtenerse las concentraciones en equilibrio a partir de los datos de la corriente *PRODUCTS*.

V.3 Resultados obtenidos

V.3.1 Equilibrio termodinámico

Los resultados obtenidos para el equilibrio termodinámico de las dos biomásas estudiadas para el proceso SECSG se presentan en la **FIGURA V.4**. Las líneas continuas representan el equilibrio durante la gasificación con captura de CO₂, mientras las curvas discontinuas muestran el equilibrio de la gasificación convencional sin captura. Los resultados se han obtenido para una proporción de vapor 3 veces superior a la estequiométrica calculada en las reacciones (V.3) y (V.4), obteniendo una relación S/C_{exp} de 4.16 en el caso de HA y 4.27 para PT.

Durante el proceso SECSG, no se aprecian diferencias relevantes entre ambas biomásas a efectos del equilibrio termodinámico. La semejanza de los resultados es debida principalmente a la similar composición elemental de ambas muestras, la cual determina en última instancia el equilibrio.

El rendimiento para la producción de H₂ se mantiene en valores superiores a 93% cuando la reacción se produce a temperaturas menores de 625 °C, alcanzando un máximo de 94.76% (PT) y 95.48% (HA) a 500 °C. El equilibrio predice un rendimiento levemente superior (en torno a un 0.8%) en el caso del hueso de aceituna. Comparativamente, las biomásas sólidas presentan un rendimiento inferior al estimado para los compuestos modelo de bio-oil, como se puede apreciar en la **FIGURA IV.3 (P. 145)**. Las biomásas, al ser un combustible sin procesar, presentan una menor proporción de hidrógeno y mayor contenido de oxígeno que los bio-oils derivados de la pirólisis de las mismas, por lo que producen menos cantidad de H₂ durante el reformado, tal como se deduce de la reacción (II.1).

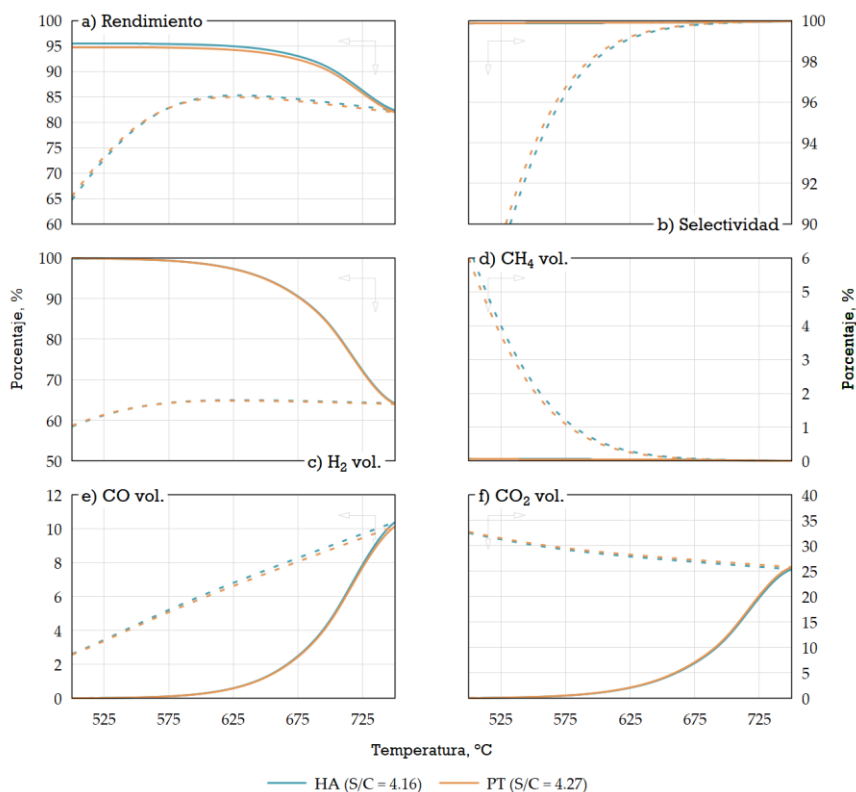


Figura V.4 Variación del equilibrio con la temperatura para el proceso SECSG (líneas sólidas) y SG (líneas discontinuas) empleando hueso de aceituna (HA) y pino torrefactado (PT). Se considera una proporción S/C_{exp} igual a 3 veces S/C_{esteq} .

Por otra parte, la selectividad estimada por el equilibrio supera el 98% en todo el intervalo de temperaturas para ambas biomásas. Esta selectividad, análogamente a lo que sucedía con los compuestos modelo de bio-oil, aumenta con la temperatura hasta alcanzar prácticamente el 100% a 800 °C. A esta temperatura, se favorecen las reacciones de gasificación, así como el reformado de todos los compuestos, por lo que disminuye la formación de subproductos no deseados con contenido de hidrógeno (CH₄, hidrocarburos ligeros o alquitranes), incrementando la selectividad.

Al igual que con el rendimiento y la selectividad, las concentraciones de los productos de gasificación no presentan variaciones significativas entre las dos biomásas. Es teóricamente posible alcanzar un 99.88% de pureza de H₂ a 500 °C, tanto con los huesos de aceituna (HA) como con el serrín de pino torrefactado (PT). La pureza del H₂ obtenido disminuye con la temperatura al mismo tiempo que se incrementa la concentración de CO y CO₂ en los productos, tal y como sucedía con los compuestos modelo estudiados anteriormente. El incremento de la temperatura inhibe la reacción de carbonatación, lo que hace aumentar la concentración de CO₂ y limita la reacción WGS, que también se encuentra inhibida al aumentar la temperatura; estos factores producen el descenso de la concentración de H₂.

Del mismo modo, en el caso de la gasificación de biomasa sin captura de CO₂ tampoco se aprecian grandes diferencias entre ambas biomásas en cuanto al rendimiento, selectividad o composición de los productos de reacción a una misma temperatura. El rendimiento es mucho menor que en presencia de un sorbente para la captura de CO₂, alcanzando valores máximos en torno al 85% a 625 °C. La desaparición de la captura de CO₂ reduce el efecto de la reacción WGS, por lo que se incrementa la concentración de CO y disminuye el contenido de H₂ a la salida del reactor. Este efecto resulta más acusado cuanto mayor es la temperatura.

V.3.2 Resultados de gasificación con captura de CO₂

En la **FIGURA V.5** se representan los resultados obtenidos para la gasificación de serrín de pino torrefactado (PT) y hueso de aceituna (HA) en presencia de un catalizador Pd/Ni-Co soportado sobre material tipo hidrotalcita y dolomía como sorbente para la captura de CO₂.

El rendimiento obtenido para el proceso SECSG no supera el 65% en ningún caso, como puede apreciarse en la **FIGURA V.5.A**. Los resultados son similares para ambas biomásas, aunque el hueso de aceituna (HA)

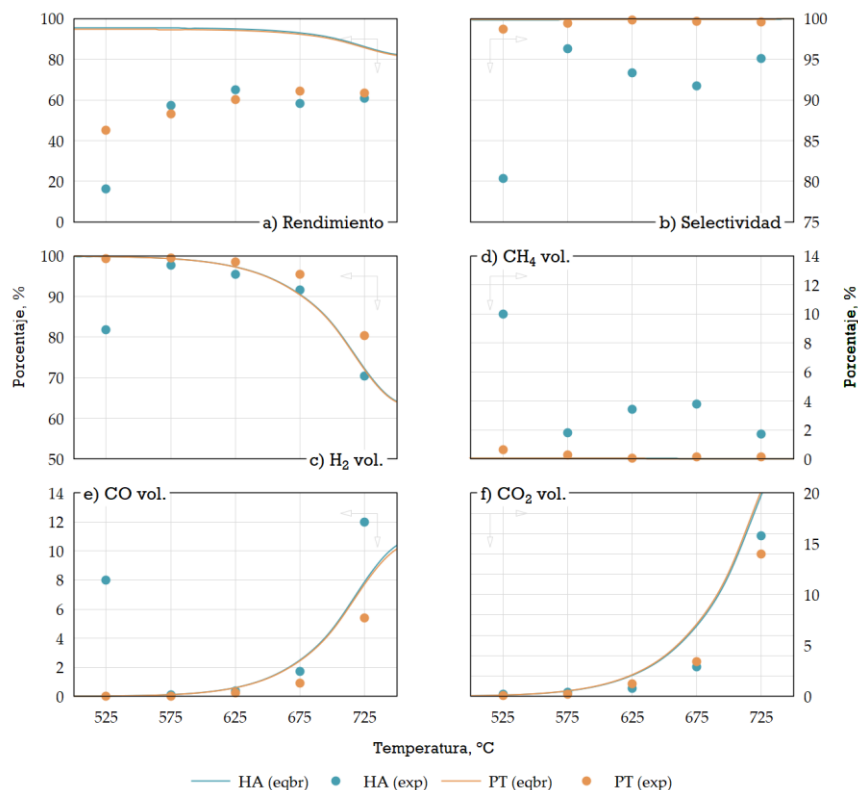


Figura V.5 Influencia de la temperatura en el rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de los productos (c, d, e, f) para la gasificación con vapor de serrín de pino torrefactado (PT) y hueso de aceituna (HA) integrada con captura de CO₂ (SECSG). Las líneas representan el equilibrio termodinámico, mientras los puntos representan resultados experimentales. PT: 0.020 g·min⁻¹; S/C_{exp}: 4.27; WHSV: 0.5690 h⁻¹. HA: 0.020 g·min⁻¹; S/C_{exp}: 4.16; WHSV: 0.5963 h⁻¹.

presenta un rendimiento ligeramente superior al pino torrefactado (PT). La temperatura a la que se obtiene el máximo rendimiento también difiere entre biomásas: HA alcanza un máximo de 65.04% a 625 °C, mientras PT presenta su máximo rendimiento a 675 °C (64.38%). El motivo de esta diferencia puede estar en el mayor contenido de materia volátil en el hueso de aceituna, según el análisis inmediato (TABLA II.1, p. 57), el cual se relaciona con un mayor rendimiento debido a craqueo de dichos volátiles y las posteriores reacciones de reformado [195]. En todos

los casos, los valores obtenidos se encuentran notablemente alejados de las predicciones del equilibrio, a diferencia de lo que sucedía con los compuestos modelo de bio-oil. Esto implica que la conversión de la biomasa sólida en H₂ no se produce de forma completa, ya que una cantidad significativa del hidrógeno se encuentra formando parte de hidrocarburos ligeros, alquitranes y *char*, reduciendo el rendimiento final. Es habitual que el rendimiento real de H₂ sea significativamente inferior al máximo teórico, debido a los complejos caminos de reacción que tienen lugar durante la gasificación y a las limitaciones del equilibrio termodinámico [79].

A diferencia del rendimiento, el comportamiento frente a la selectividad difiere ampliamente entre biomásas. Mientras que el pino torrefactado se aproxima generalmente al equilibrio —con valores superiores al 98% en todo el rango de temperaturas estudiado—, el hueso de aceituna no supera el máximo de 96.13% (575 °C) y su selectividad disminuye según se incrementa la temperatura. Esta diferencia de selectividades está causada por la disparidad de las concentraciones de H₂ y CH₄ obtenidas para cada biomasa. El contenido de H₂ disminuye según se incrementa la temperatura para ambas biomásas, al disminuir la conversión de CaO en CaCO₃, aunque al mismo tiempo el incremento de la temperatura aumenta la velocidad de las reacciones, por lo que el rendimiento final de H₂ no se ve afectado por esta disminución [195]. Así, en el caso de PT la máxima concentración de H₂ tiene lugar a 625 °C (98.44%), unida a un contenido de CH₄ de 0.08%; mientras que para HA se alcanza una pureza máxima de 97.74% de H₂ con un contenido de CH₄ igual a 1.80% a 575 °C. El pino torrefactado, PT, produce generalmente una mayor concentración de H₂ y una menor concentración de CH₄, lo que redunda en una mayor selectividad que el hueso de aceituna, HA.

Sin embargo, la generación de CH₄ no es igual para las dos biomásas estudiadas. HA presenta un comportamiento anómalo en el caso del metano, incrementándose su concentración con la temperatura; justo lo

contrario que sucede con PT. La reacción de reformado (III.1), de naturaleza endotérmica, se ve favorecida cuanto mayor es la temperatura del reactor. Por esta razón, la tendencia ascendente observada en la **FIGURA V.5.D** para la gasificación de hueso de aceituna contradice el equilibrio termodinámico, ya que el metano debería ser más fácilmente reformado al incrementarse la temperatura del reactor.

Las razones de este comportamiento pueden hallarse, por un lado, en una mayor producción de CH₄ y otros hidrocarburos ligados a la formación de bio-oil durante la etapa de pirólisis de la biomasa. El hueso de aceituna es una materia lignocelulósica con un contenido elevado de lignina (30-50%), y bajo en celulosa (12-30%) [196–199]. Por su parte, el serrín de pino y otras maderas presentan contenidos mayores de celulosa (40-50%) [198,200]. Durante la etapa de pirólisis, la descomposición de la lignina se asocia fundamentalmente a la formación de *char* y la volatilización de hidrocarburos alifáticos y aromáticos que forman gran parte del bio-oil, así como la liberación de CH₄ [196]. Tal como se ha mencionado previamente, el hueso de aceituna también presenta un mayor contenido de materia volátil (**TABLA II.1, p. 57**), lo que apunta a una mayor formación de volátiles durante la pirólisis, susceptibles de sufrir reacciones de craqueo y reformado para la formación de alquitranes y gases. La dolomía también ha demostrado cierta actividad catalítica para la reducción de los alquitranes generados durante la pirólisis [136,194], contribuyendo a incrementar la formación de CH₄ durante la descomposición de estos alquitranes.

Otra de las razones para el elevado contenido de CH₄ puede residir en la mayor formación de alquitranes e hidrocarburos. En anteriores capítulos de la presente Memoria, así como en la bibliografía, ha quedado demostrada la efectividad del catalizador empleado para el reformado con vapor [89] y la gasificación de biomasa [79]. Sin embargo, los resultados indican que la conversión de metano en H₂ mediante reformado con vapor no es completa cuando se emplea hueso de aceituna. Este

comportamiento, unido a la disminución de la pureza de H₂ y la selectividad, apunta a una menor actividad del catalizador para el reformado de la materia volátil y los alquitranes producidos durante la fase de pirólisis del hueso de aceituna. Esta reducción de la actividad podría estar causada por un incremento de depósitos carbonosos sobre las partículas de catalizador. A pesar de que la dolomía favorece la descomposición de los alquitranes formados durante la pirólisis, por debajo de los 800 °C su actividad catalítica está limitada, observándose la aparición de estos compuestos en el producto final [201,202]. Parte de estos alquitranes podrían formar depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador Pd/Ni-Co durante su descomposición, impidiendo el acceso de otras moléculas a los centros activos del mismo y reduciendo su actividad para las reacciones de reformado y WGS.

La FIGURA V.6.A muestra el aspecto de un lecho catalítico después ser sometido a regeneración, tras un experimento de gasificación empleando pino torrefactado. Este aspecto es muy similar al que presenta el lecho cuando se carga por primera vez al reactor, y que puede apreciarse también en la FIGURA II.9. Un examen visual no revela partículas carbonosas ni otros restos orgánicos, confirmando que la regeneración es capaz de eliminar los depósitos carbonosos y el *char* formado durante la gasificación. Por otro lado, la FIGURA V.6.B se corresponde al aspecto de un lecho catalítico tras un experimento de gasificación con hueso de aceituna, previamente a la regeneración del mismo. Como se puede apreciar, la acumulación de depósitos carbonosos genera un ennegrecimiento de todas las partículas, haciendo indistinguibles las partículas de catalizador de las de sorbente a simple vista. Sí se pueden observar algunas partículas blancas, que se corresponderían con partículas de sorbente sobre las que la deposición de carbono ha sido inferior. Por último, en la FIGURA V.6.C se expone el aspecto del *char* depositado durante el mismo experimento en la parte superior del lecho, como se puede apreciar también en la FIGURA II.12. Este sólido conserva en parte la estructura de la biomasa original (hueso de aceituna, en este caso) y

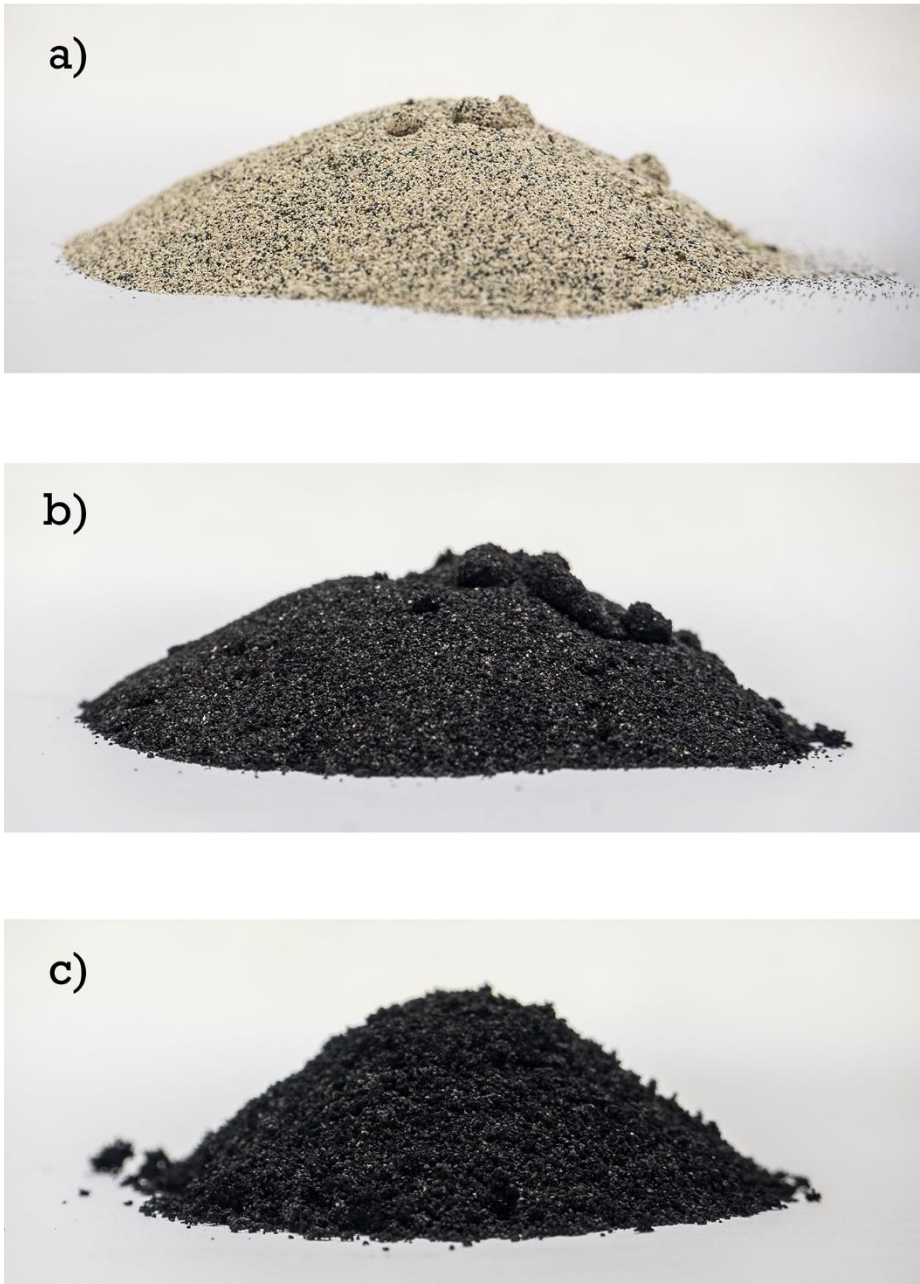


Figura V.6 Aspecto del lecho del reactor recuperado después de diferentes experimentos: (a) Regenerado a 800 °C tras un experimento a 575 °C con PT; (b) Después de un experimento a 625 °C con HA, sin regenerar; (c) Char acumulado sobre el lecho anterior.

representa la fracción de biomasa que no ha sido gasificada, es decir, que no ha reaccionado para formar H₂ y CO₂ en última instancia. Puede apreciarse que tanto la formación de depósitos carbonosos como la generación de *char* son abundantes en el caso del hueso de aceituna.

En la FIGURA V.7 puede apreciarse la evolución de los diferentes productos con el tiempo, durante la gasificación de hueso de aceituna a 625 °C en presencia de dolomía y catalizador Pd/Ni-Co. Cabe destacar que, durante la etapa previa al *breakthrough*, la concentración de H₂ disminuye progresivamente al mismo tiempo que aumenta el contenido de CH₄ en los productos. Este comportamiento es indicador de una disminución de la actividad del catalizador, pero no puede asociarse con el envenenamiento del catalizador debido a los sulfuros presentes en la biomasa, puesto que éste produciría una caída mucho mayor de la actividad [88]. Es probable que el descenso de la actividad con el tiempo sea debido a la progresiva deposición de carbono sobre el catalizador, bloqueando el acceso de los reactivos a los centros activos, como se ha mencionado anteriormente.

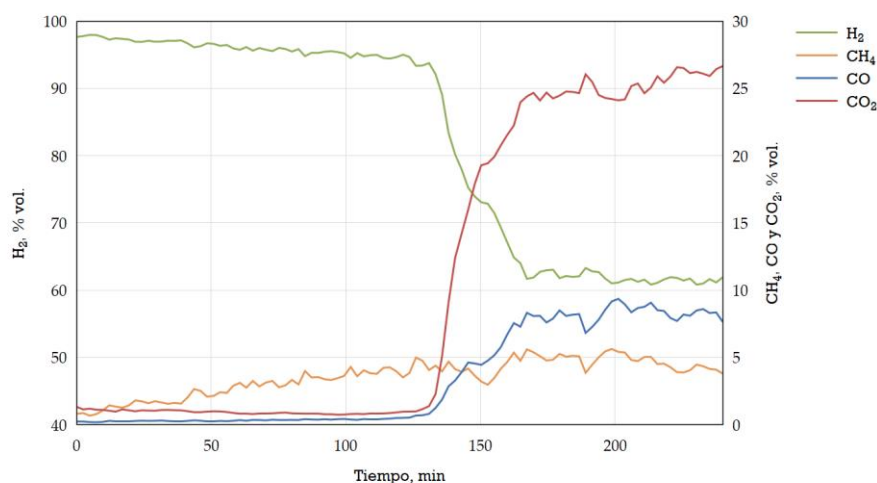


Figura V.7 Evolución de la concentración de los productos (H₂, CH₄, CO y CO₂) durante un experimento de gasificación de hueso de aceituna a 625 °C (S/C_{exp} : 4.16; flujo de biomasa: 0.020 g·min⁻¹; flujo de vapor: 0.063 g·min⁻¹, WHSV: 0.5963 h⁻¹).

Respecto del contenido de CO, los resultados demuestran que es posible obtener concentraciones por debajo de 0.1%, ya que ambas biomásas presentan un valor mínimo a 575 °C (PT: 0.00%; HA: 0.08%). La concentración de CO aumenta rápidamente con la temperatura, debido a que la reacción WGS se ve inhibida a altas temperaturas. El hueso de aceituna genera una mayor concentración de CO que el pino torrefactado cuando se trabaja a una misma temperatura, lo cual puede estar relacionado con la menor actividad catalítica detectada para el reformado de CH₄. Sin embargo, ambas biomásas producen cantidades similares de CO₂, ligeramente por debajo del equilibrio termodinámico, y la concentración final de este subproducto aumenta con la temperatura. La captura de CO₂ es eficiente y se comporta de manera idéntica para las dos biomásas, por lo que las diferencias observadas para el CO sólo pueden ser debidas a una menor extensión de la reacción WGS, probablemente causada por una menor accesibilidad del catalizador en el caso de HA, y no por deficiencias en la captura de CO₂.

En la TABLA V.2 se enumeran todos los resultados obtenidos durante la gasificación de las biomásas estudiadas en presencia de sorbente de CO₂. Analizando los resultados por debajo de 575 °C puede observarse que el proceso SECSG no se desarrolla de forma adecuada a estas temperaturas: la gasificación de PT produce una menor concentración de H₂ mientras que se incrementa la formación de CH₄. La selectividad, y especialmente el rendimiento, también se ven afectados de forma negativa. Este efecto se acentúa cuando la temperatura disminuye hasta 525 °C, y se produce de igual manera para HA.

El motivo de esta disminución drástica del rendimiento y la concentración a bajas temperaturas reside en la naturaleza de la gasificación y del reactor. A bajas temperaturas, la descomposición de la biomasa sólida es mucho menor. Las principales reacciones de gasificación (V.1), (V.2) y (III.8) son de naturaleza endotérmica y se encuentran inhibidas a medida que desciende la temperatura. Lo mismo sucede con las reacciones

Tabla V.2 Resultados obtenidos durante la gasificación catalítica con captura integrada de CO₂ (SECSG) y la gasificación convencional (SG) de las biomásas estudiadas

Temp. (°C)	Hueso de aceituna (HA)					Pino torrefactado (PT)				
	525	575	625	675	725	525	575	625	675	725
<i>S/C_{exp}</i>	4.16					4.27				
<i>WHSV (h⁻¹)</i>	0.5963					0.5690				
<i>Proceso SECSG</i>										
<i>Rend. (%)</i>	16.37	57.19	65.06	58.42	60.99	45.08	53.30	60.33	64.38	63.55
<i>Sel. (%)</i>	80.35	96.31	93.31	91.76	95.15	98.73	99.44	99.83	99.64	99.57
<i>H₂ (% vol.)</i>	81.81	97.74	95.41	91.54	70.48	99.27	99.53	98.44	95.51	80.45
<i>CH₄ (% vol.)</i>	9.97	1.80	3.42	3.81	1.72	0.64	0.28	0.08	0.17	0.17
<i>CO (% vol.)</i>	8.00	0.08	0.38	1.73	12.00	0.00	0.00	0.22	0.88	5.38
<i>CO₂ (% vol.)</i>	0.22	0.38	0.79	2.92	15.80	0.09	0.19	1.26	3.43	14.00
<i>Proceso SG</i>										
<i>Rend. (%)</i>	—	44.12	56.68	57.57	76.57	—	48.58	60.43	62.68	64.12
<i>Sel. (%)</i>	—	84.04	88.86	89.58	96.53	—	93.63	97.85	98.17	99.65
<i>H₂ (% vol.)</i>	—	60.66	61.86	61.33	65.40	—	66.26	67.48	66.71	71.10
<i>CH₄ (% vol.)</i>	—	5.44	3.85	3.37	1.10	—	2.24	0.74	0.62	0.12
<i>CO (% vol.)</i>	—	5.76	7.89	12.50	12.31	—	2.77	4.90	7.58	5.07
<i>CO₂ (% vol.)</i>	—	28.14	26.40	22.80	21.19	—	28.73	26.87	25.09	23.70

de reformado con vapor. Durante la etapa de gasificación, esto conduce a una menor conversión del *char* generado en la pirólisis, de forma que éste se acumula en la parte superior del lecho. Al finalizar los experimentos a temperaturas por debajo de 625 °C se ha observado una gran cantidad de sólidos acumulados sobre el lecho catalítico (FIGURA V.6.C), hecho que no se produce o sucede en menor grado cuando la temperatura es superior. En este sentido, hay que tener en cuenta la menor reactividad del *char* a bajas temperaturas y el peor contacto entre catalizador

y *char*, lo que dificulta aún más la gasificación en estas condiciones. Del mismo modo, la menor producción de materia volátil conduce a un rendimiento inferior y una menor concentración de H₂ en los productos finales, acentuada por una menor eficacia del reformado.

En el caso del hueso de aceituna, el notable incremento de la concentración de CO a 525 °C (8%) demuestra además que la reacción WGS se encuentra inhibida, a pesar de encontrarse a una temperatura termodinámicamente favorable y de que la concentración de CO₂ es la menor de toda la serie de temperaturas (0.22%). Este fenómeno no se reproduce en el caso de PT, para el que no se ha detectado formación de CO a esta misma temperatura. Los catalizadores de Ni requieren de una mayor temperatura para reformar compuestos aromáticos estables [187] —derivados fundamentalmente de la pirólisis de la lignina—, tal como se observó en el [CAPÍTULO IV](#) para el caso del fenol ([P. 152](#)). Estas circunstancias explican el bajo rendimiento (16.37%) y la relativamente baja concentración de H₂ (80.35%) obtenidas para la gasificación de hueso de aceituna a esta temperatura, debido a que su mayor contenido de lignina conduce a la formación de un mayor número de hidrocarburos aromáticos. La formación de depósitos carbonosos se ve favorecida cuanto más baja es la temperatura [187], bloqueando los poros del catalizador e impidiendo el correcto desarrollo de las reacciones de reformado y WGS. Estos depósitos se deben fundamentalmente al craqueo y polimerización de hidrocarburos pesados, produciéndose especialmente en la primera capa del lecho [203]. Las diferencias de composición entre ambas biomásas explican que este mismo fenómeno no tenga lugar en el caso del pino torrefactado.

V.3.3 Resultados de gasificación sin captura de CO₂

En la [FIGURA V.8](#) se representan los resultados obtenidos en la gasificación de las biomásas una vez saturado el sorbente para la captura de CO₂. Si estos valores se comparan con los obtenidos durante el proceso

SECSG (FIGURA V.5), no se aprecia una modificación significativa del rendimiento cuando desaparece el efecto de la captura de CO₂, manteniéndose en el mismo rango de valores que durante el proceso SECSG. En la gasificación del hueso de aceituna se aprecia un menor rendimiento que en la etapa con captura cuando la temperatura es inferior a 675 °C, mientras que a esta temperatura y superiores el rendimiento se mantiene e incluso se incrementa respecto al obtenido mientras existía

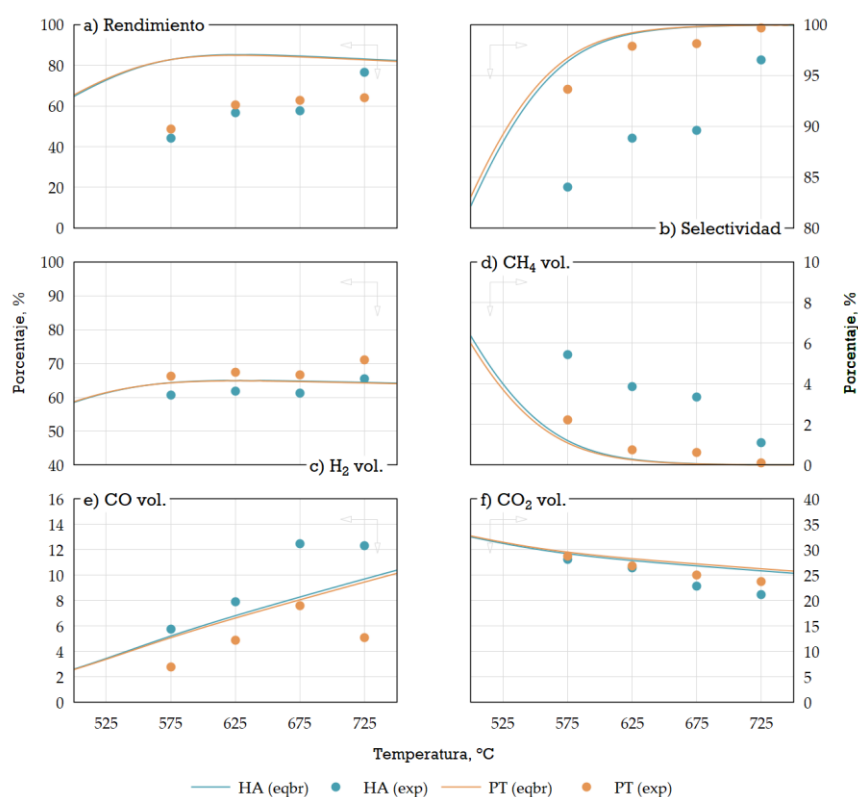


Figura V.8 Influencia de la temperatura en el rendimiento (a), la selectividad (b) y la concentración de los productos (c, d, e, f) para la gasificación convencional de serrín de pino torrefactado (PT) y hueso de aceituna (HA). Las líneas representan el equilibrio termodinámico, mientras los puntos representan resultados experimentales. PT: 0.020 g·min⁻¹; S/C_{exp}: 4.27; WHSV: 0.5690 h⁻¹. HA: 0.020 g·min⁻¹; S/C_{exp}: 4.16; WHSV: 0.5963 h⁻¹.

captura de CO₂. Sin embargo, en el caso del pino torrefactado el rendimiento es igual cuando no se produce captura de CO₂, sin exceder el 2% de diferencia entre ambos procesos. Esto implica que la captura de CO₂ durante el proceso SECSG no supone una mejora real del rendimiento de H₂, limitando su efecto a la eliminación de CO₂ —desplazando el equilibrio de las reacciones de reformado— y a la reducción catalítica de los alquitranes formados durante la etapa de pirólisis de la biomasa.

La selectividad, tal como se aprecia en la **FIGURA V.8.B**, disminuye notablemente para ambas biombras con respecto a la obtenida en presencia de sorbente. PT mantiene una selectividad superior al 96% por encima de 575 °C, un valor relativamente próximo al equilibrio, produciéndose una caída abrupta de la misma por debajo de esta temperatura. HA presenta una selectividad mucho menor, con un máximo de 96.53% a 725 °C, aunque al descender la temperatura por debajo de este valor disminuye progresivamente, y en ningún caso supera el 90%. Este comportamiento del hueso de aceituna es idéntico al observado durante SECSG, y es debido a una mayor producción de CH₄ unida a una menor producción de H₂, como se verá más adelante.

Los valores medios de rendimiento, selectividad y concentración de los productos alcanzados durante la gasificación convencional de las biombras, una vez superado el *breakthrough*, se muestran en la **TABLA V.2**. Es importante señalar que no se incluyen los resultados de la gasificación de las biombras a 525 °C, ya que la baja conversión obtenida durante el proceso SECSG a esta temperatura impidió que se alcanzase el *breakthrough* durante el desarrollo de los experimentos.

En los resultados de la **TABLA V.2** puede apreciarse que la gasificación de pino torrefactado produce en todos los casos una concentración de H₂ en torno a un 5% superior a la obtenida con hueso de aceituna, además de un significativamente menor contenido de CH₄. Las diferencias entre biombras se mantienen aproximadamente constantes a medida que aumenta la temperatura del reactor, a diferencia de lo que sucedía

en el proceso SECSG. Sin embargo, mientras que la concentración de CH₄ obtenida a partir de pino torrefactado toma valores relativamente bajos y cercanos al equilibrio, la producción de CH₄ es claramente superior en el hueso de aceituna y se encuentra muy alejada de la predicción del equilibrio, tal como sucedía en presencia del sorbente.

Cabe destacar que el contenido de metano alcanza valores similares en las dos etapas, con una variación únicamente de 0.5% entre el *pre-breakthrough* y el *post-breakthrough*. Únicamente se observa una diferencia significativa entre ambas etapas a 575 °C, cuando la diferencia resulta del 3.6%. Por encima de 675 °C, la concentración de CH₄ es incluso mayor durante el reformado con captura de CO₂ que en la etapa posterior. Estos paralelismos de comportamiento entre SECSG y la gasificación convencional descartan cualquier efecto del sorbente en este incremento atípico de la concentración de CH₄ para HA, reafirmando la inhibición de las reacciones de reformado y WGS conforme se incrementa la temperatura de reacción, para el caso del hueso de aceituna. Esto se confirma al observar la evolución del contenido de CO en el hueso de aceituna, mostrado en la **FIGURA V.8.E**. La cantidad de CO medida en los productos es mayor que la predicha por el equilibrio, especialmente a 675 °C, cuando se alcanza una concentración de 12.50% —un 5% superior al equilibrio a esta misma temperatura—.

Por encima de 675 °C también cabe destacar una concentración de CO₂ baja (22.80%) y más alejada del equilibrio termodinámico, comparada con los experimentos a temperaturas inferiores que se presentan en la **FIGURA V.8.F**. Esto indica que las reacciones que dan lugar a la formación de CO₂ no se producen en toda su extensión a medida que se incrementa la temperatura. En su lugar, es posible que tenga lugar la gasificación con CO₂ (III.8), favorecida por una temperatura elevada, lo que explicaría el descenso del contenido de CO₂ y las altas concentraciones de CO obtenidas por encima de 675 °C.

Los resultados indican que la reacción WGS se encuentra inhibida cuando se emplea hueso de aceituna, y que el efecto es mayor según se incrementa la temperatura. No sucede lo mismo con las reacciones de gasificación y craqueo de alquitranes, ya que la formación de H₂ y CH₄ es bastante elevada. Di Felice et al. [204] afirman que, aunque la dolomía presenta actividad catalítica para WGS, después del *breakthrough* la presencia de catalizador facilita enormemente el desarrollo de la reacción hasta alcanzar valores del equilibrio para CO, CO₂ y H₂. Sin embargo, en los resultados obtenidos para el hueso de aceituna no se aprecia una mejora significativa de la reacción WGS, por lo que cabe suponer que el catalizador no presenta suficiente actividad para la reacción en estas condiciones. Estos resultados pueden explicarse en base a una pérdida de actividad del catalizador, causada posiblemente por reacciones secundarias de craqueo de los alquitranes formados durante la pirólisis y la consiguiente deposición de carbono sobre las partículas de catalizador. Si a ello se suma una mayor extensión de la gasificación con CO₂ (III.8), esto explicaría la baja tasa de reformado de CH₄ y la elevada concentración de CO.

V.4 El efecto de la configuración

Las predicciones del equilibrio obtenidas en el [APARTADO V.3.1 \(p. 192\)](#) apuntan a una mejora significativa del rendimiento y la concentración de los productos gracias al proceso SECSG. Al comparar los resultados experimentales durante SECSG ([FIGURA V.5](#)) y SG ([FIGURA V.8](#)), esta mejora es palpable cuando se observan las concentraciones de los productos: la reacción en presencia de un sorbente de CO_2 produce siempre una mayor pureza de H_2 , unida a una menor concentración de CO y CO_2 que la obtenida durante la gasificación convencional.

Sin embargo, los valores de rendimiento obtenidos con las dos biomásas estudiadas se encuentran a gran distancia de estas predicciones de equilibrio, tanto en la gasificación convencional como en el proceso SECSG. En este aspecto, la presencia del sorbente y el catalizador no inducen una mejora visible en el proceso, ya que en ambas etapas los resultados son prácticamente los mismos. Esto plantea la cuestión de si realmente el proceso SECSG presenta una ventaja significativa frente a otros procesos convencionales de gasificación.

El efecto del sorbente es innegable: mientras está activo, la concentración de CO_2 desciende por debajo del 4%, siempre que se trabaje por debajo de $700\text{ }^\circ\text{C}$, tal como muestra la [TABLA V.2](#). La reacción de carbonatación favorece el desplazamiento del equilibrio del resto de reacciones implicadas hacia los productos. Esto aumenta la formación de H_2 , así como el consumo de CH_4 y CO . Por su parte, el catalizador desempeña la función de acelerar las cinéticas de reacción, tanto para las reacciones de gasificación y reformado como para WGS. Al actuar directamente sobre las reacciones de gasificación y reformado, el catalizador desempeña un rol fundamental en el proceso. Si estas reacciones no tienen lugar, la presencia del sorbente es innecesaria. El catalizador

es el primer responsable de que el rendimiento se aproxime al equilibrio, ya que determina en gran medida la conversión de la alimentación en los productos.

Son múltiples los trabajos que confirman las ventajas de la adición de un catalizador durante la gasificación. Feroso et al. [79] evaluaron diferentes configuraciones de gasificación en lecho fijo en presencia de dolomía, con y sin catalizador adicional. Estos autores comprobaron que, durante la gasificación de biomasa a 650 °C en presencia de un lecho de dolomía, el rendimiento alcanzaba un valor de 54.2% tanto antes como después del *breakthrough*. Sin embargo, al alimentar una mezcla de biomasa y catalizador, este rendimiento aumentaba hasta el 77.6% en las dos etapas. Si además el lecho también contenía catalizador, el rendimiento durante la etapa de *pre-breakthrough* se incrementaba hasta 84.1%, pero no así el de la etapa *post-breakthrough*, que se mantenía en los mismos valores.

Las observaciones de Feroso et al. demuestran que el catalizador permite incrementar el rendimiento de dos maneras diferentes: por un lado, el contacto íntimo entre catalizador y biomasa favorece una mayor conversión e incrementa el rendimiento, independientemente de la presencia o no de un sorbente. Por otro lado, la presencia del catalizador en contacto con el sorbente permite aumentar el rendimiento aún más, gracias a su actividad para reformar los alquitranes formados durante la gasificación [79].

Por su parte, empleando un reactor semi-continuo cargado con dolomía calcinada, Hu et al. [202] obtuvieron un rendimiento de 46.26 g H₂·(kg biomasa)⁻¹ a 800 °C, utilizando hueso de albaricque como combustible. A efectos de comparación, en la TABLA V.3 se muestran los rendimientos de H₂ en unidades de masa, con respecto a la biomasa alimentada al reactor, para los experimentos enumerados en la presente Memoria. Estos valores de rendimiento resultan superiores a los obtenidos por Hu et al. a una temperatura superior. También son

superiores a los $19.75 \text{ g H}_2 \cdot (\text{kg biomasa})^{-1}$ medidos por He et al. [201] a 700°C en la gasificación de residuos sólidos urbanos, empleando dolomita calcinada como catalizador.

La prueba de que el catalizador está efectivamente realizando su función en las reacciones estudiadas se observa en las diferencias de composición de los gases de salida del reactor, con y sin captura de CO_2 (TABLA V.2), y en el elevado rendimiento obtenido (TABLA V.3) en comparación con los resultados encontrados en la bibliografía. Sin embargo, llama la atención la falta de diferencias significativas entre la etapa con captura y la gasificación convencional. Es importante destacar que las mayores diferencias de rendimiento se observan a baja temperatura (por debajo de 575°C), mientras que cuando la temperatura es elevada (por encima de 725°C) el rendimiento puede ser incluso superior durante el *post-breakthrough*. No obstante, estas diferencias no pueden ser atribuidas a una falta de actividad por parte del catalizador, ya que el sorbente por sí solo no permite alcanzar los mismos valores de concentración y rendimientos aquí obtenidos.

Una de las posibles razones por las que el rendimiento resultante es inferior a lo esperado reside en el reactor utilizado, de lecho fijo, donde el contacto entre reactantes y catalizador no es tan efectivo como en otro tipo de reactores, como los de lecho fluidizado. El catalizador no aumenta de forma efectiva la cantidad de biomasa que se convierte en gas, impidiendo así que se incremente el rendimiento de la reacción. Por este motivo, la variación de rendimiento entre el *pre-breakthrough* y el

Tabla V.3 Rendimientos (en g H_2 por kg de biomasa) en función de la biomasa alimentada al reactor

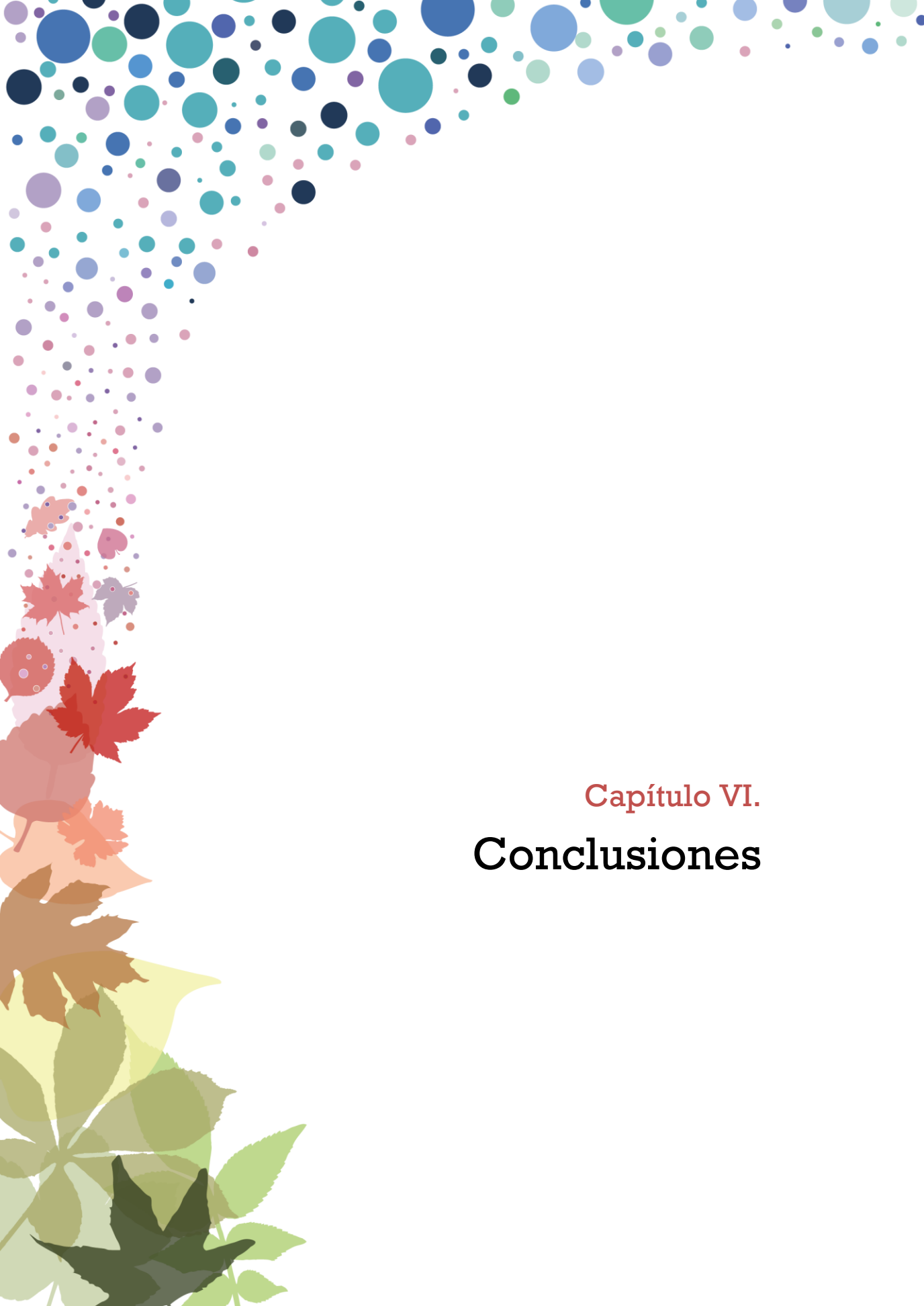
Temp. ($^\circ\text{C}$)	Hueso de aceituna (HA)					Pino torrefactado (PT)				
	525	575	625	675	725	525	575	625	675	725
SECSG	29.35	102.52	116.64	104.74	109.35	83.09	98.24	111.21	118.67	117.15
SG	—	79.10	101.61	103.21	137.28	—	89.54	111.39	115.54	118.20

post-breakthrough es muy pequeña. La acción del catalizador se limita a la conversión completa de los alquitranes formados durante las etapas de pirólisis y gasificación, permitiendo que se alcancen valores de equilibrio en las concentraciones obtenidas para los productos de reacción.

Sin embargo, se ha comprobado que a 575 °C la presencia de catalizador supone una mejora significativa del rendimiento durante el proceso SECSG, entre un 5 y un 15% superior con respecto al obtenido en las mismas condiciones durante la gasificación convencional. En la práctica, esto abre la posibilidad de emplear una temperatura inferior en el reactor para obtener resultados similares a los alcanzados a temperaturas superiores, con el consiguiente ahorro de energía. Incluso a 675 °C, es posible obtener H₂ con una elevada pureza (99.64%), aunque para ello la selección de la biomasa adecuada resulta fundamental.

Es necesario, por lo tanto, continuar realizando mejoras sobre el proceso, en aras de obtener una mayor conversión de la biomasa alimentada y un mayor rendimiento de gas. Uno de los aspectos a mejorar consiste en optimizar el contacto entre la biomasa sólida y el catalizador. Este contacto podría favorecer la conversión de una mayor cantidad de biomasa en gas, que luego sería reformado gracias a la presencia de catalizador. La utilización de reactores de lecho fluidizado se presenta como una solución adecuada para solventar este problema, y permitiría incrementar el rendimiento de H₂ del proceso.

También se ha comprobado que la composición de la biomasa juega un papel crítico en las reacciones de gasificación y reformado. Las propiedades del combustible afectan especialmente al comportamiento del catalizador, lo que redundará en variaciones en el rendimiento y en la concentración de los productos, afectando sobre todo al contenido de CH₄ en el gas resultante. El estudio y selección de las biomásas más apropiadas para su utilización en el proceso SECSG se antoja fundamental para mejorar el rendimiento del proceso y garantizar una operación duradera del catalizador y del sorbente.



Capítulo VI.

Conclusiones

De los resultados obtenidos a lo largo de la presente Memoria acerca del reformado/gasificación de diferentes biomásas para la producción de hidrógeno con captura integrada de CO_2 pueden extraerse las siguientes conclusiones generales:

- El proceso SESR/SESG permite desplazar el equilibrio de los productos hacia una mayor concentración de H_2 y una menor concentración de CH_4 , CO y CO_2 con respecto al proceso SR/SG.
- Es posible emplear biomasa sólida como combustible para la producción de hidrógeno mediante el proceso SECSG, utilizando un catalizador Pd/Ni-Co soportado sobre un material de tipo hidrotalcita y usando dolomía como sorbente para la captura de CO_2 .
- Los productos de reacción obtenidos durante el reformado en las condiciones estudiadas alcanzan las concentraciones predichas por el equilibrio termodinámico durante la operación en estado estacionario, tanto cuando se integra la captura de CO_2 como cuando se opera de manera convencional.

Sobre el efecto de las condiciones de operación en el reformado de acetona ([CAPÍTULO III](#)) se extraen las siguientes conclusiones:

- La elección de las condiciones óptimas de operación no es trivial y depende de un balance entre el rendimiento, las exigencias de calidad del gas producido y el consumo de energía del proceso.
- La temperatura es el parámetro de operación que más influencia ejerce sobre el proceso. La variación de temperatura produce máximos de rendimiento y concentración en diferentes condiciones: es posible obtener una concentración máxima de 99.75% de H_2 a 525 °C; sin embargo, el máximo rendimiento (96.88%) se alcanza a 575 °C. El incremento de la temperatura por encima de estas condiciones no supone una mejora del proceso, al perjudicar la pureza del H_2 y aumentar el contenido de subproductos como CO y CO_2 . Dependiendo de los objetivos perseguidos, será

necesario establecer un compromiso entre rendimiento y pureza de hidrógeno, y así determinar la temperatura óptima de operación.

- El incremento del contenido de vapor en la alimentación (S/C) conlleva un aumento del rendimiento y la selectividad, que alcanzan valores de 99.22% y 99.86%, respectivamente, cuando se trabaja a la máxima relación estudiada (6.67). Así mismo, este valor de S/C también reduce los contenidos de CO y CH₄, por debajo de 0.1%. Sin embargo, el contenido de H₂ se mantiene en torno a 99.32% y se incrementa la concentración de CO₂ en un 0.2%. A pesar de las mejoras de rendimiento y concentración de CH₄, este comportamiento no es lo suficientemente marcado para justificar la necesidad de emplear proporciones elevadas de vapor durante el proceso, siendo mejor reducir la cantidad de vapor utilizada hasta la menor relación S/C posible que permita alcanzar las especificaciones deseadas para el producto.
- La velocidad espacial (WHSV) condiciona la cinética de las reacciones sólido-gas durante el proceso SESR. El aumento de la velocidad espacial convierte al reformado en la reacción limitante, penalizando la conversión del combustible y la selectividad. El rendimiento desciende hasta un 10% con respecto al obtenido al menor flujo estudiado, cuando la WHSV cambia de 0.4423 a 1.7691 h⁻¹. Sin embargo, la velocidad espacial ejerce poca influencia sobre la concentración final de los productos, que presentan variaciones menores de 0.3%, cuando se trabaja en presencia de un sorbente. A la vista de estos resultados, se recomienda emplear una velocidad espacial lo más baja posible si se desea priorizar el rendimiento y maximizar la conversión del combustible.

Acerca del efecto de la composición de la biomasa empleada (CAPÍTULO IV), pueden deducirse las siguientes conclusiones:

- Los compuestos aromáticos son más resistentes a las reacciones de reformado sobre un catalizador Pd/Ni-Co que otras familias de compuestos como los ácidos o las cetonas, requiriendo temperaturas de reacción superiores para alcanzar los mismos valores de rendimiento o concentración que estos últimos.
- Las distintas familias de compuestos presentan un grado diferente de influencia sobre el funcionamiento del proceso. La proporción entre ácidos y cetonas no tiene un impacto significativo en el rendimiento o la concentración en los productos finales durante el proceso SESR. Por otro lado, la presencia de cantidades crecientes de compuestos aromáticos penaliza la pureza de H₂ y el rendimiento del proceso, además de requerir mayores temperaturas de reacción. Sin embargo, pequeñas cantidades de compuestos aromáticos (<10%) pueden resultar favorables, ya que permiten alcanzar rendimientos superiores, al presentar un mayor potencial de producción de hidrógeno que otros compuestos no aromáticos como el ácido acético y acetona.
- El efecto de la composición del bio-oil es mucho más relevante cuando se opera sin la presencia de un sorbente para la captura de CO₂. La presencia de sorbente consigue desplazar completamente el equilibrio y maximizar el rendimiento y la pureza de H₂ independientemente de utilizar compuestos individuales o sus mezclas.
- Con una mezcla de compuestos habitualmente presentes en el bio-oil de pirólisis de biomasa, es posible obtener una elevada pureza de H₂ (99.52%) junto con una baja concentración de CO (0.07%) a 575 °C.

Sobre el empleo de biomasa sólida y la integración de las reacciones de gasificación, reformado, WGS y captura de CO₂ (CAPÍTULO V), se han extraído las siguientes conclusiones:

- La gasificación de biomasa en presencia de un catalizador y un sorbente para la captura de CO₂ produce un incremento de la pureza de H₂, requiere menores temperaturas y un menor exceso de vapor que la gasificación convencional. Es posible obtener una concentración de H₂ superior al 95% en las condiciones óptimas.
- Por encima de 625 °C no existe una diferencia relevante de rendimiento entre el proceso SECSG y la gasificación convencional. La configuración del reactor dificulta el contacto directo entre la biomasa y el catalizador, lo que impide una mayor extensión de las reacciones de gasificación. La presencia de catalizador afecta únicamente a la descomposición de los alquitrans formados durante la etapa de pirólisis, incrementando ligeramente la conversión global hasta valores en torno al 65%, pero muy alejados de lo esperado por el equilibrio.
- La composición de la biomasa utilizada condiciona el comportamiento del catalizador y la composición de la mezcla final. Un mayor contenido de lignina en la biomasa deriva en una mayor formación de compuestos aromáticos, lo que conduce a un incremento de los depósitos carbonosos y un mayor contenido de subproductos en el gas obtenido.



Referencias bibliográficas

A continuación, se enumeran las referencias bibliográficas empleadas en la presente memoria, por orden de aparición:

- [1] International Energy Agency. *Key World Energy Statistics 2016*; IEA: Paris, 2016.
- [2] Olivier, J. G. J.; Janssens-Maenhout, G.; Muntean, M.; Peters, J. A. H. W. *Trends in global CO₂ emissions. 2016 report*; The Hague, 2016.
- [3] IPCC. *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change*; Cambridge University Press, 2014.
- [4] Ayalur Chattanathan, S.; Adhikari, S.; Abdoulmoumine, N. «A review on current status of hydrogen production from bio-oil», *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16 (5), 2366-2372, DOI: 10.1016/j.rser.2012.01.051.
- [5] Balat, M.; Kirtay, E. «Major Technical Barriers to a «Hydrogen Economy»», *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2010**, 32 (9), 863-876, DOI: 10.1080/15567030802606293.
- [6] Wang, W. «Hydrogen production via sorption enhanced chemical looping reforming of glycerol using Ni-based oxygen carrier and Ca-based sorbent: Theoretical and experimental study», *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, 30 (9), 1-10, DOI: 10.1007/s11814-013-0196-3.
- [7] Kothari, R.; Buddhi, D.; Sawhney, R. L. «Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods», *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, 12 (2), 553-563, DOI: 10.1016/j.rser.2006.07.012.
- [8] Aabakken, J. *Power Technologies Energy Data Book*, Cuarta Ed.; US Department of Energy, National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, 2006.
- [9] International Energy Agency. *Prospects for hydrogen and fuel cells*; IEA: Paris, 2005.
- [10] da Silva Veras, T.; Mozer, T. S.; da Costa Rubim Messeder dos Santos, D.; da Silva César, A. «Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide», *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42 (4), 2018-2033, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.219.

- [11] Chaubey, R.; Sahu, S.; James, O. O.; Maity, S. «A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources», *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 23, 443-462, DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.019.
- [12] Kalinci, Y.; Hepbasli, A.; Dincer, I. «Biomass-based hydrogen production: A review and analysis», *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34 (21), 8799-8817, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.078.
- [13] Ewan, B. C. R.; Allen, R. W. K. «A figure of merit assessment of the routes to hydrogen», *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, 30 (8), 809-819, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.02.003.
- [14] Fermoso, J.; Gil, M. V.; Rubiera, F.; Chen, D. «Multifunctional Pd/Ni-Co catalyst for hydrogen production by chemical looping coupled with steam reforming of acetic acid», *ChemSusChem* **2014**, 7 (11), 3063-3077, DOI: 10.1002/cssc.201402675.
- [15] García-Lario, A. L.; Grasa, G. S.; Murillo, R. «Performance of a combined CaO-based sorbent and catalyst on H₂ production, via sorption enhanced methane steam reforming», *Chem. Eng. J.* **2015**, 264, 697-705, DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.116.
- [16] Rostrup-Nielsen, J. R.; Sehested, J.; Nørskov, J. K. «Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO₂ Reforming», *Adv. Catal.* **2002**, 47, 65-139, DOI: 10.1016/S0360-0564(02)47006-X.
- [17] Chen, D.; He, L. «Towards an Efficient Hydrogen Production from Biomass: A Review of Processes and Materials», *ChemCatChem* **2011**, 3 (3), 490-511, DOI: 10.1002/cctc.201000345.
- [18] Kirtay, E. «Recent advances in production of hydrogen from biomass», *Energy Convers. Manag.* **2011**, 52 (4), 1778-1789, DOI: 10.1016/j.enconman.2010.11.010.
- [19] van Beurden, P. *On the catalytic aspects of steam-methane reforming*; ECN, 2004.
- [20] Christensen, K. O.; Chen, D.; Lødeng, R.; Holmen, A. «Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming», *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, 314 (1), 9-22, DOI: 10.1016/j.apcata.2006.07.028.
- [21] Effendi, A.; Zhang, Z. G.; Hellgardt, K.; Honda, K.; Yoshida, T. «Steam reforming of a clean model biogas over Ni/Al₂O₃ in fluidized- and fixed-bed reactors», *Catal. Today* **2002**, 77 (3), 181-189, DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00244-4.

- [22] Effendi, A.; Hellgardt, K.; Zhang, Z. G.; Yoshida, T. «Optimising H₂ production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions», *Fuel* **2005**, *84* (7-8), 869-874, DOI: 10.1016/j.fuel.2004.12.011.
- [23] Dou, B.; Song, Y.; Wang, C.; Chen, H.; Xu, Y. «Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: Issues and challenges», *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *30*, 950-960, DOI: 10.1016/j.rser.2013.11.029.
- [24] Bimbela, F.; Oliva, M.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J. «Hydrogen production via catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using nickel-based coprecipitated catalysts», *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (34), 14476-14487, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.038.
- [25] Czernik, S.; French, R.; Feik, C.; Chornet, E. «Hydrogen by Catalytic Steam Reforming of Liquid Byproducts from Biomass Thermoconversion Processes», *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (17), 4209-4215, DOI: 10.1021/ie020107q.
- [26] Wang, D.; Czernik, S.; Montané, D.; Mann, M.; Chornet, E. «Biomass to Hydrogen via Fast Pyrolysis and Catalytic Steam Reforming of the Pyrolysis Oil or Its Fractions», *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36* (5), 1507-1518, DOI: 10.1021/ie960396g.
- [27] Remón, J.; Broust, F.; Volle, G.; García, L.; Arauzo, J. «Hydrogen production from pine and poplar bio-oils by catalytic steam reforming. Influence of the bio-oil composition on the process», *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (16), 5593-5608, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.02.117.
- [28] Kechagiopoulos, P. N.; Voutetakis, S. S.; Lemonidou, A. A.; Vasalos, I. A. «Hydrogen Production via Steam Reforming of the Aqueous Phase of Bio-Oil in a Fixed Bed Reactor», *Energy & Fuels* **2006**, *20* (5), 2155-2163, DOI: 10.1021/ef060083q.
- [29] Wu, C.; Sui, M.; Yan, Y. «A Comparison of Steam Reforming of Two Model Bio-Oil Fractions», *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31* (12), 1748-1753, DOI: 10.1002/ceat.200800157.
- [30] Czernik, S.; Evans, R.; French, R. «Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil», *Catal. Today* **2007**, *129* (3-4), 265-268, DOI: 10.1016/j.cattod.2006.08.071.
- [31] Trane-Restrup, R.; Resasco, D. E.; Jensen, A. D. «Steam reforming of light oxygenates», *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (12), 3292, DOI: 10.1039/c3cy00635b.

- [32] He, L.; Berntsen, H.; Ochoa-Fernández, E.; Walmsley, J. C.; et al. «Co-Ni Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Materials for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming», *Top. Catal.* **2009**, 52 (3), 206-217, DOI: 10.1007/s11244-008-9157-1.
- [33] Galdámez, J. R.; García, L.; Bilbao, R. «Hydrogen Production by Steam Reforming of Bio-Oil Using Coprecipitated Ni-Al Catalysts. Acetic Acid as a Model Compound», *Energy & Fuels* **2005**, 19 (3), 1133-1142, DOI: 10.1021/ef049718g.
- [34] Hu, X.; Lu, G. «Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni-Co metal catalyst», *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, 261 (1), 43-48, DOI: 10.1016/j.molcata.2006.07.066.
- [35] Takanabe, K.; Aika, K.; Seshan, K.; Lefferts, L. «Sustainable hydrogen from bio-oil—Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate», *J. Catal.* **2004**, 227 (1), 101-108, DOI: 10.1016/j.jcat.2004.07.002.
- [36] Vagia, E. C.; Lemonidou, A. A. «Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts», *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 351 (1), 111-121, DOI: 10.1016/j.apcata.2008.09.007.
- [37] Hu, R.; Yan, C.; Zheng, X.; Liu, H.; Zhou, Z. «Carbon deposition on Ni/ZrO₂-CeO₂ catalyst during steam reforming of acetic acid», *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38 (14), 6033-6038, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.141.
- [38] Wang, Q.; Wang, S.; Li, X.; Guo, L. «Hydrogen Production via Acetic Acid Steam Reforming over HZSM-5 and Pd/HZSM-5 Catalysts and Subsequent Mechanism Studies», *BioResources* **2013**, 8 (2), 2897-2909,.
- [39] Braga, A. H.; Sodré, E. R.; Santos, J. B. O.; de Paula Marques, C. M.; Bueno, J. M. C. «Steam reforming of acetone over Ni- and Co-based catalysts: Effect of the composition of reactants and catalysts on reaction pathways», *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, 195, 16-28, DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.04.047.
- [40] Resini, C.; Arrighi, L.; Herrera Delgado, M. C.; Larrubia Vargas, M. Á.; et al. «Production of hydrogen by steam reforming of C3 organics over Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst», *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31 (1), 13-19, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.04.014.

- [41] Trane-Restrup, R.; Jensen, A. D. «Steam reforming of cyclic model compounds of bio-oil over Ni-based catalysts: Product distribution and carbon formation», *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *165*, 117-127, DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.026.
- [42] Garbarino, G.; Sanchez Escribano, V.; Finocchio, E.; Busca, G. «Steam reforming of phenol-ethanol mixture over 5% Ni/Al₂O₃», *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *113-114*, 281-289, DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.11.048.
- [43] Fernández, J. R.; Abanades, J. C.; Murillo, R. «Modeling of sorption enhanced steam methane reforming in an adiabatic fixed bed reactor», *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *84*, 1-11, DOI: 10.1016/j.ces.2012.07.039.
- [44] Demirbas, A. «Competitive liquid biofuels from biomass», *Appl. Energy* **2011**, *88* (1), 17-28, DOI: 10.1016/j.apenergy.2010.07.016.
- [45] Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. «Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review», *Energy & Fuels* **2006**, *20* (3), 848-889, DOI: 10.1021/ef0502397.
- [46] Bridgwater, A. V. «Catalysis in thermal biomass conversion», *Appl. Catal. A Gen.* **1994**, *116* (1-2), 5-47, DOI: 10.1016/0926-860X(94)80278-5.
- [47] Bridgwater, A. V. «A survey of thermochemical biomass processing activities», *Biomass* **1990**, *22* (1-4), 279-292, DOI: 10.1016/0144-4565(90)90023-D.
- [48] Bridgwater, A. V. «Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass», *Chem. Eng. J.* **2003**, *91* (2-3), 87-102, DOI: 10.1016/S1385-8947(02)00142-0.
- [49] Czernik, S.; Bridgwater, A. V. «Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil», *Energy & Fuels* **2004**, *18* (2), 590-598, DOI: 10.1021/ef034067u.
- [50] Trane-Restrup, R.; Dahl, S.; Skjøth-Rasmussen, M. S.; Jensen, A. D. «Catalytic steam reforming of bio-oil», *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (8), 6447-6472, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.023.
- [51] Wang, D.; Czernik, S.; Chornet, E. «Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils», *Fuel Energy Abstr.* **1998**, *39* (3), 188, DOI: 10.1016/S0140-6701(98)80265-8.

- [52] Sipilä, K.; Kuoppala, E.; Fagernäs, L.; Oasmaa, A. «Characterization of Biomass-Based Flash Pyrolysis Oils», *Biomass and Bioenergy* **1998**, 14 (2), 103-113,.
- [53] Hu, X.; Lu, G. «Investigation of the steam reforming of a series of model compounds derived from bio-oil for hydrogen production», *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, 88 (3-4), 376-385, DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.10.021.
- [54] Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. «Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning», *Fuel* **2012**, 95, 263-271, DOI: 10.1016/j.fuel.2011.08.041.
- [55] Piskorz, J.; Scott, D. S. «Composition of Oils Obtained By the Fast Pyrolysis of Different Woods.», *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* **1987**, 32 (2), 215-222, DOI: doi:10.1021/bk-1988-0376.ch016\r10.1021/bk-1988-0376.ch016.
- [56] Harrison, D. P. «Calcium enhanced hydrogen production with CO₂ capture», *Energy Procedia* **2009**, 1 (1), 675-681, DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.089.
- [57] Iliuta, I.; Radfarnia, H. R.; Iliuta, M. C. «Hydrogen Production by Sorption-Enhanced Steam Glycerol Reforming: Sorption Kinetics and Reactor Simulation», *AIChE J.* **2013**, 59 (6), 2105-2118, DOI: 10.1002/aic.13979.
- [58] Barelli, L.; Bidini, G.; Gallorini, F.; Servili, S. «Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review», *Energy* **2008**, 33 (4), 554-570, DOI: 10.1016/j.energy.2007.10.018.
- [59] Ochoa-Fernández, E.; Haugen, G.; Zhao, T.; Rønning, M.; et al. «Process design simulation of H₂ production by sorption enhanced steam methane reforming: evaluation of potential CO₂ acceptors», *Green Chem.* **2007**, 9 (6), 654, DOI: 10.1039/b614270b.
- [60] Lan, P.; Xu, Q.; Zhou, M.; Lan, L.; et al. «Catalytic Steam Reforming of Fast Pyrolysis Bio-Oil in Fixed Bed and Fluidized Bed Reactors», *Chem. Eng. Technol.* **2010**, 33 (12), 2021-2028, DOI: DOI 10.1002/ceat.201000169.
- [61] Balasubramanian, B.; López Ortiz, A.; Kaytakoglu, S.; Harrison, D. P. «Hydrogen from methane in a single-step process», *Chem. Eng. Sci.* **1999**, 54 (15-16), 3543-3552, DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00425-4.
- [62] Williams, R. *Hydrogen production*. Patente US1938202 A, EUA, 1933.

- [63] Gorin, E.; Retallick, W. B. *Method for the production of hydrogen*. Patente US3108857 A, EUA, 1963.
- [64] Kumar, R. V.; Cole, J. A.; Lyon, R. K. «Unmixed reforming: an advanced steam reforming process». En *Fuel Cell Reformer Conference, South Coast Air Quality District, Diamond Bar, CA*; 1999; pp 894-898.
- [65] Lyon, R. K.; Cole, J. A. «Unmixed combustion: an alternative to fire», *Combust. Flame* **2000**, *121* (1-2), 249-261, DOI: 10.1016/S0010-2180(99)00136-4.
- [66] Hufton, J. R.; Mayorga, S.; Sircar, S. «Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production», *AIChE J.* **1999**, *45* (2), 248-256, DOI: 10.1002/aic.690450205.
- [67] Han, C.; Harrison, D. P. «Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen», *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49* (24), 5875-5883, DOI: 10.1016/0009-2509(94)00266-5.
- [68] Han, C.; Hudson, D. P. «Multicycle performance of a single-step process for H₂ production», *Sep. Sci. Technol.* **1997**, *32* (1-4), 681-697, DOI: 10.1080/01496399708003223.
- [69] Carvill, B. T.; Hufton, J. R.; Anand, M.; Sircar, S. «Sorption-enhanced reaction process», *AIChE J.* **1996**, *42* (10), 2765-2772, DOI: 10.1002/aic.690421008.
- [70] Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. «Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts», *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, *43* (1), 13-26, DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00277-1.
- [71] Feroso, J.; He, L.; Chen, D. «Sorption enhanced steam reforming (SESR): a direct route towards efficient hydrogen production from biomass-derived compounds», *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2012**, *87* (10), 1367-1374, DOI: 10.1002/jctb.3857.
- [72] Pinna, F. «Supported metal catalysts preparation», *Catal. Today* **1998**, *41* (1-3), 129-137, DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00043-1.
- [73] Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. «A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts», *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *56* (1-2), 171-186, DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.04.027.

- [74] Ochoa-Fernández, E.; Lacalle-Vilà, C.; Christensen, K. O.; Walmsley, J. C.; et al. «Ni catalysts for sorption enhanced steam methane reforming», *Top. Catal.* **2007**, 45 (1-4), 3-8, DOI: 10.1007/s11244-007-0231-x.
- [75] Angeli, S. D.; Monteleone, G.; Giaconia, A.; Lemonidou, A. A. «State-of-the-art catalysts for CH₄ steam reforming at low temperature», *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39 (5), 1979-1997, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.001.
- [76] Noor, T.; Gil, M. V.; Chen, D. «Production of fuel-cell grade hydrogen by sorption enhanced water gas shift reaction using Pd/Ni-Co catalysts», *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 150-151, 585-595, DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.01.002.
- [77] Cunha, A. F.; Wu, Y.-J.; Li, P.; Yu, J.-G.; Rodrigues, A. E. «Sorption-Enhanced Steam Reforming of Ethanol on a Novel K-Ni-Cu-Hydrotalcite Hybrid Material», *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (10), 3842-3853, DOI: 10.1021/ie5000938.
- [78] Conner, W. C.; Falconer, J. L. «Spillover in Heterogeneous Catalysis», *Chem. Rev.* **1995**, 95 (3), 759-788, DOI: 10.1021/cr00035a014.
- [79] Feroso, J.; Rubiera, F.; Chen, D. «Sorption enhanced catalytic steam gasification process: a direct route from lignocellulosic biomass to high purity hydrogen», *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (4), 6358, DOI: 10.1039/c2ee02593k.
- [80] Farrauto, R. J.; Lampert, J. K.; Hobson, M. C.; Waterman, E. M. «Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects», *Appl. Catal. B Environ.* **1995**, 6 (3), 263-270, DOI: 10.1016/0926-3373(95)00015-1.
- [81] Cunha, A. F.; Wu, Y.-J.; Díaz Alvarado, F.; Santos, J. C.; et al. «Steam reforming of ethanol on a Ni/Al₂O₃ catalyst coupled with a hydrotalcite-like sorbent in a multilayer pattern for CO₂ uptake», *Can. J. Chem. Eng.* **2012**, 90 (6), 1514-1526, DOI: 10.1002/cjce.20662.
- [82] Müller, C. R.; Pacciani, R.; Bohn, C. D.; Scott, S. A.; Dennis, J. S. «Investigation of the Enhanced Water Gas Shift Reaction Using Natural and Synthetic Sorbents for the Capture of CO₂», *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48 (23), 10284-10291, DOI: 10.1021/ie900772q.
- [83] Barelli, L.; Bidini, G.; Di Michele, A.; Gallorini, F.; et al. «Synthesis and test of sorbents based on calcium aluminates for SE-SR», *Appl. Energy* **2014**, 127, 81-92, DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.04.034.

- [84] Grasa, G. S.; Abanades, J. C. «CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles», *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 (26), 8846-8851, DOI: 10.1021/ie0606946.
- [85] Sun, P.; Grace, J. R.; Lim, C. J.; Anthony, E. J. «Removal of CO₂ by calcium-based sorbents in the presence of SO₂», *Energy and Fuels* **2007**, 21 (1), 163-170, DOI: 10.1021/ef060329r.
- [86] Sun, P.; Lim, C. J.; Grace, J. R. «Cyclic CO₂ capture by limestone-derived sorbent during prolonged calcination/carbonation cycling», *AIChE J.* **2008**, 54 (6), 1668-1677, DOI: 10.1002/aic.11491.
- [87] Johnsen, K.; Ryu, H. J.; Grace, J. R.; Lim, C. J. «Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO₂-acceptor», *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61 (4), 1195-1202, DOI: 10.1016/j.ces.2005.08.022.
- [88] López Ortiz, A.; Harrison, D. P. «Hydrogen Production Using Sorption-Enhanced Reaction», *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40 (23), 5102-5109, DOI: 10.1021/ie001009c.
- [89] Gil, M. V.; Feroso, J.; Pevida, C.; Chen, D.; Rubiera, F. «Production of fuel-cell grade H₂ by sorption enhanced steam reforming of acetic acid as a model compound of biomass-derived bio-oil», *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, 184, 64-76, DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.11.028.
- [90] Chen, Y.; Zhao, Y.; Zheng, C.; Zhang, J. «Numerical study of hydrogen production via sorption-enhanced steam methane reforming in a fluidized bed reactor at relatively low temperature», *Chem. Eng. Sci.* **2013**, 92, 67-80, DOI: 10.1016/j.ces.2013.01.024.
- [91] Florin, N. H.; Harris, A. T. «Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents», *Chem. Eng. Sci.* **2008**, 63 (2), 287-316, DOI: 10.1016/j.ces.2007.09.011.
- [92] Abanades, J. C.; Anthony, E. J.; Lu, D. Y.; Salvador, C.; Álvarez, D. «Capture of CO₂ from combustion gases in a fluidized bed of CaO», *AIChE J.* **2004**, 50 (7), 1614-1622, DOI: 10.1002/aic.10132.
- [93] Abanades, J. C. «The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃», *Chem. Eng. J.* **2002**, 90 (3), 303-306, DOI: 10.1016/S1385-8947(02)00126-2.
- [94] Abanades, J. C.; Álvarez, D. «Conversion Limits in the Reaction of CO₂ with Lime», *Energy & Fuels* **2003**, 17 (2), 308-315, DOI: 10.1021/ef020152a.

- [95] Harrison, D. P. «Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review», *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 (17), 6486-6501, DOI: 10.1021/ie800298z.
- [96] Hildenbrand, N.; Readman, J.; Dahl, I. M.; Blom, R. «Sorbent enhanced steam reforming (SESR) of methane using dolomite as internal carbon dioxide absorbent: Limitations due to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formation», *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, 303 (1), 131-137, DOI: 10.1016/j.apcata.2006.02.015.
- [97] Rawadieh, S.; Gomes, V. G. «Steam reforming for hydrogen generation with in situ adsorptive separation», *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34 (1), 343-355, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.038.
- [98] Xiu, G.; Li, P.; Rodrigues, A. E. «New generalized strategy for improving sorption-enhanced reaction process», *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58 (15), 3425-3437, DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00200-8.
- [99] Xiu, G.; Li, P.; Rodrigues, A. E. «Subsection-Controlling Strategy for Improving Sorption-Enhanced Reaction Process», *Chem. Eng. Res. Des.* **2004**, 82 (2), 192-202, DOI: 10.1205/026387604772992765.
- [100] Halabi, M. H.; de Croon, M. H. J. M.; van der Schaaf, J.; Cobden, P. D.; Schouten, J. C. «Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane. Part II: Effect of operational parameters», *Chem. Eng. J.* **2011**, 168 (2), 883-888, DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.016.
- [101] Fernández, J. R.; Abanades, J. C.; Grasa, G. S. «Modeling of sorption enhanced steam methane reforming-Part II: Simulation within a novel Ca/Cu chemical loop process for hydrogen production», *Chem. Eng. Sci.* **2012**, 84, 12-20, DOI: 10.1016/j.ces.2012.07.050.
- [102] Xie, H.; Yu, Q.; Wei, M.; Duan, W.; et al. «Hydrogen production from steam reforming of simulated bio-oil over Ce-Ni/Co catalyst with in continuous CO_2 capture», *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, 40 (3), 1420-1428, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.11.137.
- [103] Hanaoka, T.; Yoshida, T.; Fujimoto, S.; Kamei, K.; et al. «Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO_2 sorbent», *Biomass and Bioenergy* **2005**, 28 (1), 63-68, DOI: 10.1016/j.biombioe.2004.03.009.
- [104] Di Carlo, A.; Bocci, E.; Zuccari, F.; Dell'Era, A. «Numerical Investigation of Sorption Enhanced Steam Methane Reforming Process Using Computational Fluid Dynamics Eulerian-Eulerian Code», *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (4), 1561-1576, DOI: 10.1021/ie900748t.

- [105] Gil, M. V.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Chen, D. «H₂ production by sorption enhanced steam reforming of biomass-derived bio-oil in a fluidized bed reactor: An assessment of the effect of operation variables using response surface methodology», *Catal. Today* **2015**, *242*, 19-34, DOI: 10.1016/j.cattod.2014.04.018.
- [106] He, L.; Parra, J. M. S.; Blekkan, E. A.; Chen, D. «Towards efficient hydrogen production from glycerol by sorption enhanced steam reforming», *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3* (8), 1046, DOI: 10.1039/b922355j.
- [107] Ochoa-Fernández, E.; Rusten, H. K.; Jakobsen, H. A.; Rønning, M.; et al. «Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li₂ZrO₃ as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation», *Catal. Today* **2005**, *106* (1-4), 41-46, DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.146.
- [108] Arstad, B.; Blom, R.; Bakken, E.; Dahl, I.; et al. «Sorption-enhanced methane steam reforming in a circulating fluidized bed reactor system», *Energy Procedia* **2009**, *1* (1), 715-720, DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.094.
- [109] Wang, J.; Wang, Y.; Jakobsen, H. A. «The modeling of circulating fluidized bed reactors for SE-SMR process and sorbent regeneration», *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *108*, 57-65, DOI: 10.1016/j.ces.2013.12.012.
- [110] Solsvik, J.; Chao, Z.; Sánchez, R. A.; Jakobsen, H. A. «Numerical investigation of steam methane reforming with CO₂-capture in bubbling fluidized bed reactors», *Fuel Process. Technol.* **2014**, *125*, 290-300, DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.03.039.
- [111] Alves, H. J.; Bley Junior, C.; Niklevicz, R. R.; Frigo, E. P.; et al. «Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells», *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (13), 5215-5225, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.02.057.
- [112] Galvagno, A.; Chiodo, V.; Urbani, F.; Freni, F. «Biogas as hydrogen source for fuel cell applications», *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (10), 3913-3920, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.083.
- [113] Iordanidis, A.; Kechagiopoulos, P. N.; Voutetakis, S. S.; Lemonidou, A. A.; Vasalos, I. A. «Autothermal sorption-enhanced steam reforming of bio-oil/biogas mixture and energy generation by fuel cells: Concept analysis and process simulation», *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31* (8), 1058-1065, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.10.003.

- [114] Barelli, L.; Bidini, G.; Corradetti, A.; Desideri, U. «Production of hydrogen through the carbonation–calcination reaction applied to CH₄/CO₂ mixtures», *Energy* **2007**, 32 (5), 834-843, DOI: 10.1016/j.energy.2006.06.008.
- [115] Phromprasit, J.; Powell, J.; Arpornwichanop, A.; Rodrigues, A. E.; Assabumrungrat, S. «Hydrogen Production from Sorption Enhanced Biogas Steam Reforming Using Nickel-Based Catalysts», *Eng. J.* **2013**, 17 (4), 19-34, DOI: 10.4186/ej.2013.17.4.19.
- [116] Yan, C.-F.; Hu, E.-Y.; Cai, C.-L. «Hydrogen production from bio-oil aqueous fraction with in situ carbon dioxide capture», *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35 (7), 2612-2616, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.04.016.
- [117] Xie, H.; Yu, Q.; Zuo, Z.; Han, Z.; et al. «Hydrogen production via sorption-enhanced catalytic steam reforming of bio-oil», *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41 (4), 1-9, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.156.
- [118] Zin, R. M.; Lea-Langton, A.; Dupont, V.; Twigg, M. V. «High hydrogen yield and purity from palm empty fruit bunch and pine pyrolysis oils», *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37 (14), 10627-10638, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.064.
- [119] Hu, R.; Li, D.; Xue, H.; Zhang, N.; et al. «Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of acetic acid over Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂-CaO catalysts», *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 1-12, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.167.
- [120] Tian, X.; Wang, S.; Zhou, J.; Xiang, Y.; et al. «Simulation and exergetic evaluation of hydrogen production from sorption enhanced and conventional steam reforming of acetic acid», *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41 (46), 21099-21108, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.184.
- [121] Fu, P.; Yi, W. M.; Li, Z. H.; Bai, X. Y. «Hydrogen Production via Sorption Enhanced Steam Reforming of Acetic Acid: A Thermodynamic Study», *Adv. Mater. Res.* **2013**, 724-725, 769-772, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.724-725.769.
- [122] Fu, P.; Yi, W.; Li, Z.; Li, Y.; et al. «Comparative analysis on sorption enhanced steam reforming and conventional steam reforming of hydroxyacetone for hydrogen production: Thermodynamic modeling», *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38 (27), 11893-11901, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.005.

- [123] Wang, W.; Cao, Y. «Hydrogen production via sorption enhanced steam reforming of butanol: Thermodynamic analysis», *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36 (4), 2887-2895, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.11.110.
- [124] Wang, N.; Perret, N.; Foster, A. «Sustainable hydrogen production for fuel cells by steam reforming of ethylene glycol: A consideration of reaction thermodynamics», *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36 (10), 5932-5940, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.140.
- [125] Kinoshita, C. M.; Turn, S. Q. «Production of hydrogen from bio-oil using CaO as a CO₂ sorbent», *Int. J. Hydrogen Energy* **2003**, 28, 1065-1071, DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00203-3.
- [126] He, L.; Chen, D. «Hydrogen production from glucose and sorbitol by sorption-enhanced steam reforming: challenges and promises», *ChemSusChem* **2012**, 5 (3), 587-595, DOI: 10.1002/cssc.201100566.
- [127] Xie, H.; Yu, Q.; Yao, X.; Duan, W.; et al. «Hydrogen production via steam reforming of bio-oil model compounds over supported nickel catalysts», *J. Energy Chem.* **2015**, 24 (3), 299-308, DOI: 10.1016/S2095-4956(15)60315-1.
- [128] Poboss, N.; Swiecki, K.; Charitos, A.; Hawthorne, C.; et al. «Experimental investigation of the absorption enhanced reforming of biomass in a 20 kW_{th} dual fluidized bed system», *Int. J. Thermodyn.* **2012**, 15 (1), 53-59, DOI: 10.5541/ijot.321.
- [129] Pfeifer, C.; Puchner, B.; Hofbauer, H. «Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO₂», *Chem. Eng. Sci.* **2009**, 64 (23), 5073-5083, DOI: 10.1016/j.ces.2009.08.014.
- [130] Soukup, G.; Pfeifer, C.; Kreuzeder, A.; Hofbauer, H. «In Situ CO₂ Capture in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier - Bed Material and Fuel Variation», *Chem. Eng. Technol.* **2009**, 32 (3), 348-354, DOI: 10.1002/ceat.200800559.
- [131] Koppatz, S.; Pfeifer, C.; Rauch, R.; Hofbauer, H.; et al. «H₂ rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO₂ absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input», *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90 (7-8), 914-921, DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.03.016.
- [132] Meinke, C. «Die Zukunftsmusik ist endgültig verhallt». *Stuttgarter-zeitung.de*. Stuttgart, 2 de octubre de 2014.

- [133] Acharya, B.; Dutta, A.; Basu, P. «Chemical-Looping Gasification of Biomass for Hydrogen-Enriched Gas Production with In-Process Carbon Dioxide Capture», *Energy & Fuels* **2009**, 23 (10), 5077-5083, DOI: 10.1021/ef9003889.
- [134] Han, L.; Wang, Q.; Luo, Z.; Rong, N.; Deng, G. «H₂ rich gas production via pressurized fluidized bed gasification of sawdust with in situ CO₂ capture», *Appl. Energy* **2013**, 109, 36-43, DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.03.035.
- [135] Guoxin, H.; Hao, H. «Hydrogen rich fuel gas production by gasification of wet biomass using a CO₂ sorbent», *Biomass and Bioenergy* **2009**, 33 (5), 899-906, DOI: 10.1016/j.biombioe.2009.02.006.
- [136] Li, B.; Yang, H.; Wei, L.; Shao, J.; et al. «Absorption-enhanced steam gasification of biomass for hydrogen production: Effects of calcium-based absorbents and NiO-based catalysts on corn stalk pyrolysis-gasification», *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42 (9), 5840-5848, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.031.
- [137] He, L.; Berntsen, H.; Chen, D. «Approaching sustainable H₂ production: sorption enhanced steam reforming of ethanol.», *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114 (11), 3834-3844, DOI: 10.1021/jp906146y.
- [138] Cunha, A. F.; Wu, Y.-J.; Santos, J. C.; Rodrigues, A. E. «Sorption enhanced steam reforming of ethanol on hydrotalcite-like compounds impregnated with active copper», *Chem. Eng. Res. Des.* **2013**, 91 (3), 581-592, DOI: 10.1016/j.cherd.2012.09.015.
- [139] Dewoolkar, K. D.; Vaidya, P. D. «Tailored hydrotalcite-based hybrid materials for hydrogen production via sorption-enhanced steam reforming of ethanol», *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41 (14), 6094-6106, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.034.
- [140] Dou, B.; Dupont, V.; Rickett, G. L.; Blakeman, N.; et al. «Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol», *Bioresour. Technol.* **2009**, 100 (14), 3540-3547, DOI: 10.1016/j.biortech.2009.02.036.
- [141] Dewoolkar, K. D.; Vaidya, P. D. «Sorption-Enhanced Steam Reforming of Glycerol over Ni-hydrotalcite: Effect of Promotion with Pt», *ChemCatChem* **2016**, 8 (22), 3499-3509, DOI: 10.1002/cctc.201600793.

- [142] Fermoso, J.; He, L.; Chen, D. «Production of high purity hydrogen by sorption enhanced steam reforming of crude glycerol», *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37 (19), 14047-14054, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.084.
- [143] Lima da Silva, A.; Müller, I. L. «Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of oxygenated hydrocarbons (ethanol, glycerol, n-butanol and methanol): Thermodynamic modelling», *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36 (3), 2057-2075, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.11.051.
- [144] Dou, B.; Song, Y.; Wang, C.; Chen, H.; et al. «Hydrogen production by enhanced-sorption chemical looping steam reforming of glycerol in moving-bed reactors», *Appl. Energy* **2014**, 130, 342-349, DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.05.061.
- [145] Wang, S.; Cai, Q.; Zhang, F.; Li, X.; et al. «Hydrogen production via catalytic reforming of the bio-oil model compounds: Acetic acid, phenol and hydroxyacetone», *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39 (32), 1-13, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.142.
- [146] Gil, M. V.; Esteban-Díez, G.; Pevida, C.; Chen, D.; Rubiera, F. «H₂ production by steam reforming with in situ CO₂ capture of biomass-derived bio-oil», *Energy Procedia* **2014**, 63, 6815-6823, DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.715.
- [147] Bimbela, F.; Chen, D.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J. «Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids», *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 119-120, 1-12, DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.02.007.
- [148] Li, Z.; Hu, X.; Zhang, L.; Lu, G. «Renewable hydrogen production by a mild-temperature steam reforming of the model compound acetic acid derived from bio-oil», *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, 355, 123-133, DOI: 10.1016/j.molcata.2011.12.006.
- [149] Rioche, C.; Kulkarni, S.; Meunier, F. C.; Breen, J. P.; Burch, R. «Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts», *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, 61 (1-2), 130-139, DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.04.015.
- [150] Wang, D.; Montané, D.; Chornet, E. «Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde», *Appl. Catal. A Gen.* **1996**, 143 (2), 245-270, DOI: 10.1016/0926-860X(96)00093-2.

- [151] Graça, I.; Ribeiro, F. R.; Cerqueira, H. S.; Lam, Y. L.; de Almeida, M. B. B. «Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil», *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *90* (3-4), 556-563, DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.04.010.
- [152] Lan, P.; Xu, Q.; Lan, L.; Xie, D.; et al. «Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported nickel metal catalysts for hydrogen production», *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2012**, *34* (21), 2004-2015, DOI: 10.1080/15567036.2010.492387.
- [153] Polychronopoulou, K.; Costa, C. N.; Efstathiou, A. M. «The steam reforming of phenol reaction over supported-Rh catalysts», *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *272* (1-2), 37-52, DOI: 10.1016/j.apcata.2004.05.002.
- [154] Polychronopoulou, K.; Fierro, J. L. G.; Efstathiou, A. M. «The phenol steam reforming reaction over MgO-based supported Rh catalysts», *J. Catal.* **2004**, *228* (2), 417-432, DOI: 10.1016/j.jcat.2004.09.016.
- [155] Wu, C.; Liu, R. «Hydrogen Production from Steam Reforming of m-Cresol, a Model Compound Derived from Bio-oil: Green Process Evaluation Based on Liquid Condensate Recycling», *Energy & Fuels* **2010**, *24* (9), 5139-5147, DOI: 10.1021/ef100369g.
- [156] Ortiz-Toral, P. J. *Steam reforming of bio-oil: Effect of bio-oil composition and stability*, Iowa State University, 2008.
- [157] COI. Consejo Oleícola Internacional. *Cifras de Aceites de Oliva y Aceituna de Mesa* <http://www.internationaloliveoil.org> (visitado: 23 de enero de 2017).
- [158] MAGRAMA. *Encuesta sobre superficies y rendimientos de cultivos (ESYRCE)*; 2015.
- [159] Stevens, R. W.; Shamsi, A.; Carpenter, S.; Siriwardane, R. «Sorption-enhanced water gas shift reaction by sodium-promoted calcium oxides», *Fuel* **2010**, *89* (6), 1280-1286, DOI: 10.1016/j.fuel.2009.11.035.
- [160] Dou, B.; Rickett, G. L.; Dupont, V.; Williams, P. T.; et al. «Steam reforming of crude glycerol with in situ CO₂ sorption», *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (7), 2436-2442, DOI: 10.1016/j.biortech.2009.10.092.
- [161] Valverde, J. M.; Sánchez-Jiménez, P. E.; Pérez-Maqueda, L. A. «Ca-looping for postcombustion CO₂ capture: A comparative analysis on the performances of dolomite and limestone», *Appl. Energy* **2015**, *138*, 202-215, DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.10.087.

- [162] Johnsen, K.; Grace, J. R.; Elnashaie, S. S. E. H.; Kolbeinsen, L.; Eriksen, D. «Modeling of sorption-enhanced steam reforming in a dual fluidized bubbling bed reactor», *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (12), 4133-4144, DOI: 10.1021/ie0511736.
- [163] Aspen Technology Inc. *Aspen Physical Property System*, V7.3.2.; Burlington, MA, 2012.
- [164] García-Lario, A. L.; Aznar, M. P.; Grasa, G. S.; Murillo, R. «Evaluation of process variables on the performance of Sorption Enhanced Methane Reforming», *J. Power Sources* **2015**, *285*, 90-99, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.075.
- [165] Vagia, E. C.; Lemonidou, A. A. «Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction», *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32* (10), 212-223, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.08.021.
- [166] Doherty, W.; Reynolds, A.; Kennedy, D. «Aspen plus simulation of biomass gasification in a steam blown dual fluidised bed». En *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*; Méndez-Vilas, A., Ed.; Formatex Research Centre, 2013; pp 212-220.
- [167] Aspen Technology Inc. *Getting Started Modeling Processes with Solids*, V8.4.; Guide: Burlington, MA, 2013.
- [168] Sreejith, C. C.; Muraleedharan, C.; Arun, P. «Performance prediction of steam gasification of wood using an ASPEN PLUS thermodynamic equilibrium model», *Int. J. Sustain. Energy* **2013**, *33* (2), 416-434, DOI: 10.1080/14786451.2012.755977.
- [169] Aspen Technology Inc. *Aspen Plus Unit Operation Models*, V10 ed.; Burlington, MA, 1998.
- [170] Rossi, C.; Alonso, C.; Antunes, O.; Guirardello, R.; Cardozofilho, L. «Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production», *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (1), 323-332, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.09.071.
- [171] Lima da Silva, A.; Malfatti, C. D. F.; Müller, I. L. «Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming using Gibbs energy minimization method: A detailed study of the conditions of carbon deposition», *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (10), 4321-4330, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.03.029.

- [172] Xie, J.; Su, D.; Yin, X.; Wu, C.; Zhu, J. «Thermodynamic analysis of aqueous phase reforming of three model compounds in bio-oil for hydrogen production», *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36 (24), 15561-15572, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.08.103.
- [173] Broda, M.; Manovic, V.; Imtiaz, Q.; Kierzkowska, A. M.; et al. «High-purity hydrogen via the sorption-enhanced steam methane reforming reaction over a synthetic CaO-based sorbent and a Ni catalyst», *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47 (11), 6007-6014, DOI: 10.1021/es305113p.
- [174] Lin, S.-Y.; Harada, M.; Yoshizo, S.; Hatano, H. «Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification», *Fuel* **2002**, 81 (16), 2079-2085, DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00187-4.
- [175] Chen, H. Z.; Liu, J.; Guo, Z. K. «Kinetics Analysis and Process Simulation for Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming», *Adv. Mater. Res.* **2012**, 550-553, 2633-2637, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.550-553.2633.
- [176] Florin, N. H.; Harris, A. T. «Screening CaO-Based Sorbents for CO₂ Capture in Biomass Gasifiers», *Energy & Fuels* **2008**, 22 (4), 2734-2742, DOI: 10.1021/ef700751g.
- [177] Barelli, L.; Bidini, G.; Corradetti, A.; Desideri, U. «Study of the carbonation-calcination reaction applied to the hydrogen production from syngas», *Energy* **2007**, 32 (5), 697-710, DOI: 10.1016/j.energy.2006.04.016.
- [178] Xie, H.; Yu, Q.; Wang, K.; Shi, X.; Li, X. «Thermodynamic analysis of hydrogen production from model compounds of bio-oil through steam reforming», *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2013**, 33 (3), 1008-1016, DOI: 10.1002/ep.11846.
- [179] Slinn, M.; Kendall, K.; Mallon, C.; Andrews, J. «Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen», *Bioresour. Technol.* **2008**, 99 (13), 5851-5858, DOI: 10.1016/j.biortech.2007.10.003.
- [180] Dewoolkar, K. D.; Vaidya, P. D. «Improved Hydrogen Production by Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming over Hydrotalcite- and Calcium-Based Hybrid Materials», *Energy & Fuels* **2015**, 29 (6), 3870-3878, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00584.
- [181] McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriott, P. *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, Cuarta Ed.; McGraw-Hill: Madrid, 1991.
- [182] Feroso, J. *Gasificación a presión de mezclas de carbón y biomasa para la producción de hidrógeno*, Universidad de Oviedo, 2009.

- [183] Florin, N. H.; Harris, A. T. «Hydrogen production from biomass coupled with carbon dioxide capture: The implications of thermodynamic equilibrium», *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32 (17), 4119-4134, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.06.016.
- [184] Lindborg, H.; Jakobsen, H. A. «Sorption Enhanced Steam Methane Reforming Process Performance and Bubbling Fluidized Bed Reactor Design Analysis by Use of a Two-Fluid Model», *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 1332-1342, DOI: 10.1021/ie800522p.
- [185] Ren, Z.; Lan, P.; Ma, H.-R.; Wang, T.; et al. «Hydrogen Production via Catalytic Steam Reforming of Bio-oil Model Compound in a Two-stage Reaction System», *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2014**, 36 (17), 1921-1930, DOI: 10.1080/15567036.2011.582615.
- [186] Hill, A. E.; Malisoff, W. M. «The mutual solubility of liquids. III The mutual solubility of Phenol and Water. IV The mutual solubility of Normal Butyl Alcohol and Water», *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48 (4), 918-927, DOI: 10.1021/ja01415a011.
- [187] Coll, R.; Salvadó, J.; Farriol, X.; Montané, D. «Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: Conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation», *Fuel Process. Technol.* **2001**, 74 (1), 19-31, DOI: 10.1016/S0378-3820(01)00214-4.
- [188] Polychronopoulou, K.; Bakandritsos, A.; Tzitzios, V.; Fierro, J. L. G.; Efstathiou, A. M. «Absorption-enhanced reforming of phenol by steam over supported Fe catalysts», *J. Catal.* **2006**, 241 (1), 132-148, DOI: 10.1016/j.jcat.2006.04.015.
- [189] Heidenreich, S.; Müller, M.; Foscolo, P. U. «Fundamental Concepts in Biomass Gasification». En *Advanced Biomass Gasification*; Elsevier, 2016; pp 4-10.
- [190] Heidenreich, S.; Müller, M.; Foscolo, P. U. «Advanced Process Integration». En *Advanced Biomass Gasification*; Elsevier, 2016; pp 18-54.
- [191] Guan, G.; Kaewpanha, M.; Hao, X.; Abudula, A. «Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges», *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 58, 450-461, DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.316.
- [192] Sutton, D.; Kelleher, B.; Ross, J. R. H. «Review of literature on catalysts for biomass gasification», *Fuel Process. Technol.* **2001**, 73 (3), 155-173, DOI: 10.1016/S0378-3820(01)00208-9.

- [193] Bain, R. L.; Dayton, D. C.; Carpenter, D. L.; Czernik, S. R.; et al. «Evaluation of catalyst deactivation during catalytic steam reforming of biomass-derived syngas», *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (21), 7945-7956, DOI: 10.1021/ie050098w.
- [194] Zhang, B.; Zhang, L.; Yang, Z.; Yan, Y.; et al. «Hydrogen-rich gas production from wet biomass steam gasification with CaO/MgO», *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (29), 8816-8823, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.075.
- [195] Li, B.; Yang, H.; Wei, L.; Shao, J.; et al. «Hydrogen production from agricultural biomass wastes gasification in a fluidized bed with calcium oxide enhancing», *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (8), 4832-4839, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.138.
- [196] Blanco López, M. C.; Blanco, C. G.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. «Composition of gases released during olive stones pyrolysis», *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, *65* (2), 313-322, DOI: 10.1016/S0165-2370(02)00008-6.
- [197] Caballero, J. A.; Conesa, J. A.; Font, R.; Marcilla, A. «Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions», *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *42* (2), 159-175, DOI: 10.1016/S0165-2370(97)00015-6.
- [198] Driss Alami, S. Ben. *Aprovechamiento de hueso de aceituna. Biosorción de iones metálicos*, Universidad de Granada, 2010.
- [199] González, J. F.; Román, S.; Encinar, J. M.; Martínez, G. «Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons», *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *85* (1-2), 134-141, DOI: 10.1016/j.jaap.2008.11.035.
- [200] Muley, P. D.; Henkel, C.; Abdollahi, K. K.; Marculescu, C.; Boldor, D. «A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor», *Energy Convers. Manag.* **2016**, *117*, 273-280, DOI: 10.1016/j.enconman.2016.03.041.
- [201] He, M.; Hu, Z.; Xiao, B.; Li, J.; et al. «Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of catalyst and temperature on yield and product composition», *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (1), 195-203, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.09.070.
- [202] Hu, G.; Xu, S.; Li, S.; Xiao, C.; Liu, S. «Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts», *Fuel Process. Technol.* **2006**, *87* (5), 375-382, DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.07.008.

- [203] Rapagna, S.; Jand, N.; Foscolo, P. U. «Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas», *Int. J. Hydrog. Energy*. *J. Hydrog. Energy* **1998**, 23 (I), 551-557, DOI: 10.1016/S0360-3199(97)00108-0.
- [204] Di Felice, L.; Courson, C.; Jand, N.; Gallucci, K.; et al. «Catalytic biomass gasification: Simultaneous hydrocarbons steam reforming and CO₂ capture in a fluidised bed reactor», *Chem. Eng. J.* **2009**, 154 (1-3), 375-383, DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.054.



Anexo I.

Índice de ecuaciones

Definiciones

<i>Producción de H₂ (genérica) (I.1)</i>	8
<i>Definición de Hidróxido Doble Laminar (I.3)</i>	28
<i>Formulación de hidrotalcita natural (I.4)</i>	29
<i>Velocidad espacial (II.2)</i>	74
<i>Rendimiento de H₂ (II.3)</i>	77
<i>Selectividad de H₂ (II.4)</i>	78
<i>Ecuación de estado Peng-Robinson (II.5)</i>	88
<i>Energía libre de Gibbs (II.11)</i>	92

Catalizador

<i>Oxidación de Ni (I.5)</i>	32
<i>Oxidación de Co (I.6)</i>	32
<i>Reducción de Ni (I.7)</i>	33
<i>Reducción de Co (I.8)</i>	33

Sorbente

<i>Carbonatación-calcinación (I.9)</i>	37
<i>Hidratación de CaO (I.10)</i>	38
<i>Carbonatación del hidróxido de calcio (III.10)</i>	105

Reformado con vapor (SR)

<i>Genérica (I.2)</i>	12
<i>De compuestos oxigenados (genérica) (III.1)</i>	97
<i>Water gas shift (III.2)</i>	97
<i>Metano (III.4 inversa)(III.6 inversa)</i>	98
<i>Ácido acético (IV.8)</i>	144

<i>Acetona (IV.9)</i>	144
<i>Acetona, combinada con WGS (III.3)</i>	97
<i>Fenol (IV.10)</i>	144

Sorption Enhanced Steam Reforming

<i>Genérica (II.1)</i>	74
<i>Acetona (III.9)</i>	99
<i>Ácido acético (IV.1)</i>	137
<i>Fenol (IV.7)</i>	139
<i>Mezclas ácido acético – acetona (IV.2)(IV.3)(IV.4)</i>	137
<i>Mezclas ácido acético – acetona – fenol (IV.5)(IV.6)</i>	139

Gasificación

<i>Gasificación con vapor (V.1)(V.2)</i>	186
<i>Reacción de Boudouard / Gasificación con CO₂ (III.8)</i>	98
<i>Hidrogasificación (III.7)</i>	98
<i>Gasificación de hueso de aceituna (V.3)</i>	188
<i>Gasificación de pino torrefactado (V.4)</i>	188

Otras reacciones

<i>Metanación (III.4)(III.5)(III.6)</i>	98
<i>Descomposición térmica de metano (III.7 inversa)</i>	98
<i>Reformado seco de metano (III.5)</i>	98