



Proyecto Fin de Carrera

Desarrollo de modelos matemáticos para gasificación de biomasa

Autor

Daniel Borniquel Moreno

Director

Esa Vakkilainen

Ponente

Alberto Gonzalo Callejo

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería y Medio Ambiente
2014



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

Agradecimientos

En primer lugar querría agradecer a Alberto Gonzalo la gran labor que ha realizado. Sin su ayuda probablemente no habría sido capaz siquiera de empezar este proyecto.

A todos mis amigos y compañeros de la carrera, en especial al grupo Erasmus de Lappeenranta, por haber sabido apoyarme en los malos momentos que hubo durante la realización de este trabajo, y en especial por haberme aportado un punto de vista distinto sobre como disfrutar de la vida.

Por último y más importante, a mi familia, por haber estado siempre presente, y sobre todo por su educación y valores , es a ellos a quienes debo todo lo que hoy soy.

Gracias a todos

“Desarrollo de modelos matemáticos para gasificación de biomasa”

Resumen

Este proyecto se ha desarrollado en Lappeenranta University of Technology (Finlandia), y más concretamente en el departamento de Energy-Technology. Se enmarca dentro de una línea de investigación sobre tratamiento de biomasa.

Durante las últimas décadas se ha producido un auge importante en la investigación sobre la biomasa, y las tecnologías para su tratamiento. De entre todas ellas está emergiendo con especial progresión la gasificación dadas las numerosas ventajas que presenta. Paralelamente a su crecimiento, se han desarrollado modelos matemáticos que permitan la optimización de dicho proceso. Estos modelos se clasifican en dos grupos: cinéticos y termodinámicos.

El presente proyecto se ha centrado en el estudio de éstos últimos. Se ha pretendido acercar los modelos de descripción al proceso real. Para ello se han desarrollado diversos modelos en los que se han ido incorporando progresivamente diversos elementos experimentales, hasta llegar a un modelo experimental basado únicamente en resultados reales de gasificación.

El primer modelo (estequiométrico) corresponde con un modelo matemático fundamentado en balances de materia y ecuaciones de equilibrio. El modelo pseudo-experimental aúna aspectos teóricos (ecuación de equilibrio) y ecuación extraída de procesos experimentales. Por último, se han desarrollado dos modelos experimentales de gasificación con vapor de agua para reactor de lecho fijo y fluidizado.

Por otra parte, y para añadir una visión distinta, se han simulado con el software comercial Hysys ® dos plantas de gasificación, una de ellas con vapor de agua y la segunda con aire, tomando como referencia plantas de gasificación reales.

En primer lugar se han comparado los modelos estequiométrico, pseudo-experimental y la simulación de Hysys entre sí y con resultados de procesos reales, tomados de referencias bibliográficas. Se ha comprobado cómo éstos modelos (principalmente el estequiométrico y Hysys) se ajustan muy bien en condiciones de equilibrio, no siendo así cuando en el proceso real las composiciones se alejan del equilibrio. Esto limita en gran medida el estudio del proceso de gasificación. Así mismo, se ha visto que los resultados obtenidos coinciden por lo general con modelos termodinámicos desarrollados por otros autores.

Es ahí donde nace la necesidad de desarrollar un nuevo modelo, que refleje de un modo más fiel el proceso real de gasificación: se han desarrollado dos modelos experimentales de gasificación con vapor, uno para reactor de lecho fluidizado y otro para lecho fijo. Para ello se ha llevado a cabo una recopilación bibliográfica exhaustiva de datos experimentales y mediante el software Design-Expert se han generado los modelos.

Los resultados obtenidos con el modelo experimental para reactor en lecho fluidizado reflejan una muy buena aproximación a los datos reales. Con el modelo de lecho fijo también se obtienen buenos resultados, pero son muy similares a los de los modelos teóricos, por lo que no hay una diferencia importante con el resto.

INDICE

Memoria

1. INTRODUCCIÓN	1
 1.1 ÁMBITO DE DESARROLLO DEL PROYECTO	1
 1.2 OBJETIVO Y ALCANCE DEL PROYECTO	1
1.3.1 Contexto global	3
1.3.2 Tecnologías de gasificación de biomasa	4
1.3.3 Proceso de gasificación.....	5
1.3.4 Modelos	7
2. DESARROLLO DE LOS MODELOS	8
 2.1 MODELO ESTEQUIOMÉTRICO	8
 2.2 MODELO PSEUDO-EXPERIMENTAL	10
 2.3 MODELO EXPERIMENTAL	11
 2.4 IMPLEMENTACIÓN DE LOS PROGRAMAS	12
 2.5 SIMULACIÓN EN ASPEN HYSYS.....	13
2.5.1 Diseño de una planta de producción de bio-metano.....	14
2.5.2 Diseño de una planta de generación de energía (CHP)	16
3. RESULTADOS.....	17
 3.1 COMPARATIVA DE LOS MODELOS.....	17
3.1.1 Gasificación con vapor de agua.....	17
3.1.2 Gasificación con aire	21
3.2.1 Gasificación con vapor de agua en reactor de lecho fluidizado.....	26
3.2.2 Gasificación con vapor de agua en reactor de lecho fijo.....	32
4. CONCLUSIONES	35
5. BIBLIOGRAFÍA	36

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ÁMBITO DE DESARROLLO DEL PROYECTO

En la presente memoria se detalla el trabajo realizado y se analizan los resultados obtenidos que conforman el Proyecto Fin de Carrera que lleva por título: “Desarrollo de modelos matemáticos para gasificación de biomasa”. Este proyecto se ha desarrollado principalmente en Lappeenranta University of Technology (Finlandia), dentro del departamento de Energy-Technology. La temática del mismo se centra en la gasificación de biomasa, que es un tema en continua expansión en ese país dado el enorme excedente de material maderero, y la necesidad de darle un uso adecuado.

1.2 OBJETIVO Y ALCANCE DEL PROYECTO

Este proyecto tiene como objetivo el análisis y estudio de modelos teóricos para gasificación de biomasa, con vapor de agua y aire como agentes gasificantes, y el desarrollo de un modelo experimental para gasificación con vapor de agua.

Se pretende estudiar la influencia que tiene sobre los resultados finales, en concreto sobre la composición del gas de síntesis, la introducción progresiva de elementos experimentales. Para ello se van a elaborar, en primer lugar, tres modelos teóricos: un modelo llamado estequiométrico, basado en su totalidad en ecuaciones de equilibrio; un modelo “pseudo-experimental”, en el que además de una ecuación de equilibrio, cuenta con una ecuación para la relación CO/CO₂ dependiente con la temperatura. El tercer modelo teórico corresponde con la simulación de dos plantas de gasificación (una con vapor de agua y otra con aire) con el software Aspen Hysys®, muy utilizado en la industria química. Esta simulación también se basa en la suposición del equilibrio termodinámico. El cálculo de la composición del gas de síntesis se lleva a cabo mediante la minimización de la energía libre de Gibbs.

Estos modelos se van a comparar entre sí y con resultados experimentales, obtenidos de diversos procesos de gasificación a escala de laboratorio, utilizando aire (1) y vapor de agua (2) como agentes gasificantes. Asimismo se va a estudiar si los resultados son similares a los obtenidos por modelos desarrollados por otros autores [(2), (3), (4), (5), (6), (7), (8)].

La segunda parte corresponde con el desarrollo de dos modelos experimentales para gasificación con vapor de agua, uno de ellos para reactor de lecho fluidizado, y el otro para lecho fijo. Estos modelos están basados íntegramente en resultados de procesos reales de gasificación. Se ha realizado un profundo estudio bibliográfico de procesos experimentales de gasificación. A partir de dicha información, se ha hecho uso del software Design-Expert® para el desarrollo de las ecuaciones que conforman los modelos.

Por último, se llevará a cabo una nueva comparativa global de los modelos teóricos y experimental entre sí y con resultados experimentales no utilizados para la generación de

este último modelo [(9) (10) (11)], analizando cuál es el que mejor es capaz de simular el proceso real, y las razones de las divergencias que pueda haber entre ellos.

1.3 ANTECEDENTES

1.3.1 *Contexto global*

A comienzos del siglo XIX, el carbón se convirtió en la principal fuente de energía gracias al impulso que supuso la revolución industrial. A mediados de siglo, el petróleo comienza a reemplazar al carbón, especialmente cuando se logró obtener gasolina. En el siglo XX, éste se convierte en la fuente de energía dominante, y tanto su producción como su precio crece paulatinamente, hasta que en 1973, debido a la conocida como “crisis del petróleo”, el precio se dispara y los gobiernos de los principales países desarrollados comienzan a pensar en nuevas formas de energía.

Durante las últimas décadas, el desarrollo de nuevas fuentes de energía, tales como solar, geotérmica, eólica, etc. está reduciendo la dependencia con el petróleo, y los problemas que su utilización conlleva.

En este contexto, la biomasa se está imponiendo como una de las alternativas más prometedoras. Presenta numerosas ventajas, tales como: una reducción del impacto climático, una gran versatilidad en el uso de materias primas, una menor dependencia geopolítica de la energía o el fomento del desarrollo rural, entre otras. Sin embargo, la principal característica diferenciadora de la biomasa respecto del resto de energías renovables es que sirve tanto para producción de energía eléctrica y/o térmica, como para obtención de productos químicos, tales como el bio-metano (bio-SNG), etanol, metanol, dimetil éter (DME), entre otros.

La biomasa se define como materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o inducido, utilizable como fuente de energía. (12)

Los distintos tratamientos a los que puede ser sometida la biomasa se clasifican en: biológicos, termoquímicos y químicos. Los primeros transforman la materia lignocelulósica a través de etapas de pre-tratamiento, hidrólisis y fermentación. Históricamente el producto mayoritario ha sido etanol, aunque actualmente se están desarrollando procesos alternativos que permiten la obtención de otros alcoholes (metanol y butanol), ácido acético, u otros productos químicos.

Los tratamientos termoquímicos comprenden los procesos de gasificación, pirolisis y combustión, aunque son los dos primeros los que están acaparando durante los últimos años un mayor interés, debido a que presenta un mayor rendimiento energético y permiten que el gas de síntesis producido pueda ser utilizado para la producción de diversos productos, entre los que se encuentran bio-metano, diversos alcoholes o DME (dimetil éter).

Los procesos químicos, por su parte, transforman la materia (generalmente ácidos grasos) mediante una serie de reacciones químicas para la obtención de biodiésel y otros productos. Históricamente este proceso se ha llevado a cabo sin el uso de microorganismos, aunque en los últimos tiempos se están llevando a cabo numerosas investigaciones sobre el uso de enzimas o microorganismos para catalizar la reacción de producción de dicho producto.

En los últimos tiempos está creciendo considerablemente el número de plantas que, por medio de alguno de los procesos comentados, transforman la biomasa en productos químicos. Las plantas que usan tratamientos biológicos son más numerosas que las que trabajan con procesos termoquímicos o químicos. Sin embargo, las plantas de tratamientos químicos tienen una mayor capacidad de producción. (13)

El presente proyecto se centra en los tratamientos termoquímicos, y más concretamente en el de gasificación. La gasificación es un proceso termoquímico que consiste en la conversión de materia carbonosa, como biomasa o carbón, en un componente gaseoso a través de una oxidación parcial a elevada temperatura. El gas de salida está compuesto por monóxido de carbono, hidrógeno, metano, trazas de hidrocarburos ligeros, como etano o etileno, y productos indeseables como alquitran, polvo, vapores alcalinos, agua, dióxido de carbono, sulfuros y compuestos nitrogenados. (14). Esta composición de salida es función tanto del sólido carbonoso, como del agente gasificante (aire, oxígeno, vapor de agua...) y las condiciones del proceso.

1.3.2 Tecnologías de gasificación de biomasa

El proceso de gasificación tiene lugar en reactores, también llamados en este caso gasificadores. Hay distintos tipos, que se pueden clasificar según diferentes criterios:

- Dependiendo del agente gasificante, se pueden encontrar gasificadores con aire, con oxígeno, o con vapor de agua, entre otros. En ocasiones pueden usarse también combinaciones de los mismos. El gas de salida de los gasificadores en los que se utiliza aire tiene un menor poder calorífico (5000-6000 kJ/kg o 3-6 MJ/m³) comparado con aquellos que utilizan oxígeno (15000 kJ/kg o 8-10 MJ/m³), aunque son más baratos que éstos últimos. El empleo de vapor de agua como agente gasificante resulta más adecuado cuando el objetivo es la producción de gas de síntesis.
- En función del aporte de calor, se puede trabajar con gasificadores directos (el calor lo proporciona el propio proceso) o indirectos (se requiere una fuente externa de calor).
- La presión en el interior del reactor diferencia entre reactores atmosféricos o a presión.
- Otro criterio es el contacto gas-sólido. Es precisamente este criterio el más común a la hora de clasificar los reactores. Este criterio permite diferenciar gasificadores de lecho fijo, de lecho fluidizado y de lecho arrastrado, principalmente. En todos estos casos, lo más común es que los reactores consten de un lecho de partículas sólidas de fuel, con o sin sólido inerte, como arena u olivina. (14), (15). En el Anexo V se detallan las características de todos ellos.

1.3.3 Proceso de gasificación

Aunque la parte sustancial del proceso de gasificación tiene lugar en el gasificador, esta tecnología va acompañada de otras etapas que deben ser tenidas en cuenta. Las dos primeras (pre-tratamiento y gasificación) son comunes sea cual sea el objetivo con el que se plantea el proceso, mientras que las fases sucesivas dependen de la aplicación final.

- Pretratamiento y desecado de la biomasa

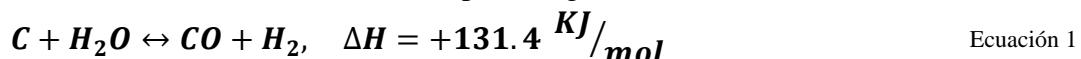
Los procesos que utilizan biomasa como materia prima son especialmente sensibles a cambios en la calidad del material. Por ello es necesario un tratamiento de homogeneización de tamaño, humedad y densidad. Especialmente importante es la operación de desecado dada su influencia posterior en la eficiencia. La mayor parte de plantas industriales utilizan secadores rotatorios directos, aunque el uso de técnicas con vapor de agua se está imponiendo debido a su fácil integración y a la ausencia de emisiones de gases.

- Gasificación

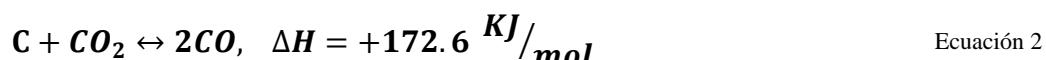
Una vez la biomasa ha sido estandarizada, es alimentada al reactor o gasificador. Aunque hay variaciones en función del tipo de reactor, el proceso general es similar en todos ellos.

Las principales reacciones que tienen lugar en el gasificador son las siguientes:

- Gasificación con vapor de agua



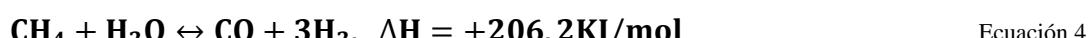
- Reacción Boudouard



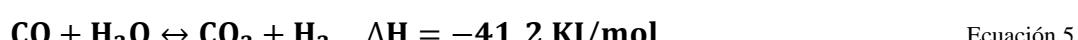
- Reacción de metanación



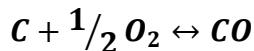
- Reacción de reformado con vapor de agua



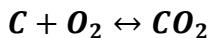
- Reacción water-gas shift



- Conversión de carbono



Ecuación 6



Ecuación 7

En general, este proceso se divide en tres fases, las cuales son: devolatilización o pirolisis, reacción con compuestos volátiles y reacción del sólido carbonoso.

En una primera etapa, debido al efecto de la alta temperatura, los compuestos volátiles son liberados del sólido por descomposición termoquímica. Estos compuestos volátiles están formados por una parte no condensable y otra parte que sí que es posible condensar y que no han reaccionado previamente. Esta segunda fracción se conoce como alquitran (tar), y puede ser utilizada como combustible tras un tratamiento previo.

Los compuestos volátiles reaccionan rápidamente dado que es una reacción de tipo gas-gas. El sólido carbonoso, sin embargo, limita la velocidad del proceso global, debido a que se trata de una reacción sólido-gas. La composición del gas de síntesis depende fundamentalmente de agente gasificante (aire, oxígeno o vapor de agua).

En este punto, las etapas sucesivas del proceso varían en función del uso que se le vaya a dar al gas obtenido. En el caso de producción de electricidad y calor, el gas es introducido a un reactor de combustión donde los productos combustibles (hidrógeno y monóxido de carbono principalmente) se queman o se introducen en un motor. El gas de combustión se emplea para la producción de vapor a alta temperatura, que se introduce en turbinas de vapor para la generación de electricidad.

Si la aplicación final es la producción de metano, el proceso comprende una serie de etapas posteriores para la transformación de la mezcla de productos del gas de síntesis en metano.

- Acondicionamiento del gas

Esta etapa comprende la eliminación de partículas y diferentes impurezas del gas de síntesis para evitar el deterioro de equipos y el envenenamiento del catalizador de la reacción de metanación. Durante este proceso se eliminan partículas sólidas, alquitranes, metales alcalinos y alcalinotérreos, ácidos (CO_2 y H_2S) y sulfuros.

- Metanación

En este punto, la mezcla gaseosa, formada por hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono y metano, se introduce al reactor donde tiene lugar el proceso de producción de metano. Los catalizadores más extendidos para estas reacciones son los de aluminio-níquel, aunque también se pueden utilizar de cromo y cobre. El reactor se presuriza en un rango entre 5 y 60 bar, y la temperatura debe estar por debajo de los 400°C. Las reacciones que tienen lugar son las mismas que en el gasificador (reacción water-gas shift y reacciones de reformado) solo que en este caso el objetivo es la producción de metano, en lugar de la de monóxido de carbono e hidrógeno, como ocurría en la gasificación.

- Purificación del metano

La mezcla resultante del reactor debe adecuarse a los estándares de la red de gas natural, que tiene un requerimiento de metano de aproximadamente el 98% de concentración. Para

ello se debe llevar a cabo la eliminación de agua, mediante condensación, y de CO₂, para lo que hay diversas alternativas, tales como absorción, adsorción o separación mediante membranas. (14)

La tecnología de gasificación incluye un abanico mucho más amplio de opciones. Sólo se han comentado dos de ellas, ya que son en las que se centra el presente proyecto.

En el anexo V se puede encontrar una descripción más detallada del proceso.

1.3.4 Modelos

Con el desarrollo del proceso de gasificación, se han ido elaborando modelos matemáticos que permitan un mejor entendimiento y una modificación del mismo de acuerdo a las necesidades. Estos modelos se dividen en dos grandes grupos:

- Modelos experimentales: se basan en la realización de experimentos donde todas las variables se mantienen constantes exceptuando las variables llamadas controladas, y cuyos efectos sobre las variables observables son analizados. Este método es muy fiable, dado que se basa en la propia experiencia, aunque no es útil para sistemas complejos.
- Modelo teórico (o matemático): se fundamenta en ecuaciones (de conservación de masa, momento y energía) y correlaciones extraídas de procesos experimentales. Aunque no es tan preciso como el método experimental, presenta algunas ventajas, como menores costes económicos, mayor rango de estudio, o un mejor entendimiento del proceso, que lo hacen más adecuado, especialmente para las primeras fases de desarrollo de un proceso. Estos modelos se suelen agrupar en función del número de variables involucradas: los modelos 0-D establecen una relación entre las variables de entrada y salida del volumen de control sin considerar el proceso que tiene lugar en su interior. Por tanto, no se describen los perfiles de velocidad, temperatura o concentración. Generalmente consideran que se alcanza el equilibrio termodinámico. Por el contrario, los modelos dimensionales consideran variaciones de las propiedades en una, dos o en las tres coordenadas espaciales. Se basan en ecuaciones de fenómenos de transporte y cinética química. Son los idóneos cuando el propósito es el diseño del equipo, ya que son más precisos, aunque también más complejos.

Este proyecto no pretende estudiar con detalle el proceso que tiene lugar en el gasificador, sino que la función principal es el estudio de la composición de salida, y cómo varía ante cambios en las condiciones de entrada.

Teniendo esto presente, la mejor opción son los modelos 0-D. Como ya se ha comentado, estos modelos consideran que se alcanza el equilibrio termodinámico, lo que es una hipótesis considerable teniendo en cuenta que las reacciones principales son rápidas e irreversibles.

2. DESARROLLO DE LOS MODELOS

2.1 MODELO ESTEQUIOMÉTRICO

Los modelos termodinámicos se pueden clasificar en estequiométricos y no-estequiométricos. Los primeros requieren una descripción detallada del mecanismo de reacción que incorpore todas reacciones químicas y especies presentes. En las formulaciones no-estequiométricas, por el contrario, no se especifica ninguna reacción química ni mecanismo de reacción en el modelo matemático. La única variable de entrada es la composición elemental, y minimizando la energía libre de Gibbs se obtiene la composición de la corriente de salida. Este último método es especialmente indicado para procesos en los que no se conoce en profundidad el mecanismo de reacción.

Los dos modelos matemáticos desarrollados se clasifican dentro de los estequiométricos (aunque sólo uno de ellos adquiere dicho nombre), ya que en ambos se detallan las reacciones químicas que conforman el mecanismo de reacción. Por el contrario, para la simulación en Aspen Hysys® se ha utilizado un reactor de Gibbs, como ya se comentará más adelante, por lo que este modelo se incluiría dentro del grupo de los no-estequiométricos.

En primer lugar se debe fijar una base de cálculo. Dado que la composición de la biomasa está en base mísica, los cálculos van a estar referidos a 100 kg/h de biomasa húmeda, es decir, teniendo en cuenta el porcentaje de humedad.

La primera fase del desarrollo matemático corresponde con los balances de materia. En procesos en los que hay reacciones químicas, como es el presente caso, se utilizan balances atómicos. Sólo se van a considerar balances al oxígeno, carbono e hidrógeno ya que el contenido en nitrógeno en la biomasa se considera despreciable.

Las variables de entrada están referidas a la biomasa y al (los) agente(s) gasificante(s), mientras que las de salida corresponden con el gas de síntesis.

Balances atómicos

- Balance al carbono

$$\begin{aligned} \%carbono_{biomasa} \cdot 100 \left[\frac{kg\ biomasa}{h} \right] \cdot \frac{1}{12} \cdot \left[\frac{kmol}{kg} \right] \\ = X_{CO_2} \cdot m_{totales} [kmol/h] + \end{aligned} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$X_{CO} \cdot m_{totales} \left[\frac{kmol}{h} \right] + X_{CH_4} \cdot m_{totales} [kmol/h] + char [kmol/h]$$

- Balance al oxígeno

$$\begin{aligned}
 & \%_{oxígeno_{biomasa}} \cdot 100 \left[\frac{kg\ biomasa}{h} \right] \cdot \frac{1}{16} \cdot \left[\frac{kmol}{kg} \right] + \\
 & \%_{agua_{biomasa}} \cdot 100 \left[\frac{kg\ biomasa}{h} \right] \cdot \frac{1}{18} \cdot \left[\frac{kmol}{kg} \right] \\
 & \quad + vapor\ de\ agua [kmol/h] + 2 \cdot aire [kmol/h] + 2 \\
 & \quad \cdot oxígeno [kmol/h] \\
 = & 2 \cdot X_{CO_2} \cdot m_{totales} [kmol/h] + X_{CO} \cdot m_{totales} [kmol/h] \\
 & + X_{H_2O} m_{totales} [kmol/h]
 \end{aligned} \tag{Ecuación 9}$$

- Balance al hidrógeno

$$\begin{aligned}
 & \%_{hidrógeno_{biomasa}} \cdot 100 \left[\frac{kg\ biomasa}{h} \right] \cdot \frac{1}{16} \cdot \left[\frac{kmol}{kg} \right] + \\
 & 2 \cdot \%_{agua_{biomasa}} \cdot 100 \left[\frac{kg\ biomasa}{h} \right] \cdot \frac{1}{18} \cdot \left[\frac{kmol}{kg} \right] + \\
 & 2 \cdot vapor\ de\ agua \left[\frac{kmol}{h} \right] \\
 = & 2 \cdot X_{H_2} \cdot m_{totales} [kmol/h] + 4 \cdot X_{CH_4} \cdot m_{totales} [kmol/h] \\
 & + 2 \cdot X_{H_2O} m_{totales} [kmol/h]
 \end{aligned} \tag{Ecuación 10}$$

En las ecuaciones anteriores, X representa la fracción molar de los distintos compuestos.

Una vez descritos los balances de materia, el siguiente paso corresponde con la definición de fracción molar:

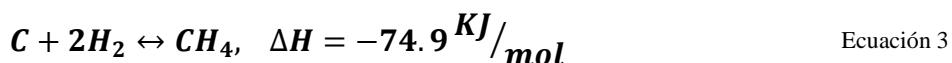
$$X_{CO} + X_{CO_2} + X_{H_2} + X_{CH_4} + X_{H_2O} + X_{N_2} = 1 \tag{Ecuación 11}$$

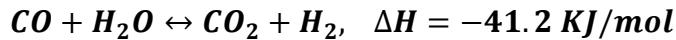
El número total de incógnitas es de ocho: seis fracciones molares, la cantidad de carbón no reaccionado (char) y la cantidad de moles totales ($m_{totales}$). El número actual de ecuaciones es de cuatro, por lo que se requieren otras tantas.

La fracción molar de nitrógeno (X_{N_2}) se puede obtener dividiendo la cantidad total de moles de nitrógeno a la entrada (que corresponde con los que entran con el aire) entre el número de moles totales.

La fracción de carbono no reaccionado se ha tomado de los propios resultados experimentales con los que se comparan los modelos. En aquellos en los que no se aporta dicho valor, se fija en un 5%.

Para las dos últimas ecuaciones que completan el sistema, se utilizan las constantes de equilibrio. Las reacciones más representativas del proceso son la ecuaciones 3 y 5: (16)





Ecuación 5

La constante de equilibrio se puede relacionar con el cambio en la energía libre de Gibbs mediante la siguiente ecuación:

$$K_i = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}, i = 1, 2$$

Ecuación 12

Asimismo, se puede añadir la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta G_m^0(T)}{T} = F_0(T) + \frac{\Delta H_m^0(T^*)}{T} - \left[\frac{\Delta H_m^0(T^*) - \Delta H_m^0(0 \text{ K})}{T} \right]$$

Ecuación 13

A partir de las ecuaciones anteriores y las tablas 11 y 12 (Anexo II) se pueden calcular las constantes de equilibrio de las dos reacciones para una temperatura determinada.

2.2 MODELO PSEUDO-EXPERIMENTAL

Este modelo, como ya se ha comentado, se basa en balances de materia, pero a diferencia del anterior, que tiene un carácter teórico, éste pretende una mejor reproducción de la realidad mediante la introducción de una correlación extraída de resultados experimentales. Este modelo toma precisamente su nombre debido al hecho de unir elementos tanto teóricos como experimentales.

En este caso, las seis primeras ecuaciones (balances atómicos, suma de fracciones molares, la fracción molar del nitrógeno y la ecuación de char) siguen siendo las mismas que para el modelo anterior. Sin embargo, en lugar de las ecuaciones de equilibrio de las dos reacciones, se ha mantenido únicamente la Ecuación 3 y la reacción water-gas shift se ha sustituido por la siguiente ecuación:

$$\frac{[CO]}{[CO_2]} = 2400e^{-\left(\frac{6234}{T}\right)}$$

Ecuación 14

Donde T (°C) es la temperatura superficial del material.

Se trata de una correlación que relaciona la concentración de monóxido y dióxido de carbono. Durante los procesos de gasificación y combustión, el carbono se puede transformarse en CO y CO₂. Además, el monóxido se puede oxidar a dióxido. Esto implica una estrecha relación entre ambos, y una gran cantidad de soluciones que pueden satisfacer el sistema del modelo estequiométrico. Es por ello que una ecuación que relacione ambos compuestos podría acotar los resultados a unos más cercanos a los reales. El ratio CO/CO₂ ha sido objeto de un extenso número de investigaciones y está todavía abierto a debate. Hay un amplio número de autores que han desarrollado correlaciones para dicha relación. Para el presente proyecto, se ha tomado del libro “Biomasa Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory”, escrito por Basu Prabir, quien tomó la ecuación de los estudios de J.R. Arthur (1951). (17).

De las dos reacciones que representan de un modo adecuado el proceso, se ha considerado en el modelo la de metanación, ya que es con la que se ha obtenido un mejor ajuste a los datos reales.

2.3 MODELO EXPERIMENTAL

Una vez desarrollado un modelo puramente teórico, y uno que aúna elementos teóricos y experimentales, el siguiente paso es un modelo basado únicamente en resultados experimentales, tomados de referencias bibliográficas.

Se han desarrollado dos modelos experimentales, uno para gasificación con vapor en lecho fijo y otro también con vapor en lecho fluidizado. Como variables objeto se han tomado las concentraciones de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano (en base seca), y como variables de estudio se han seleccionado la cantidad de carbono, hidrógeno y oxígeno introducidos al reactor (procedentes del material y la humedad, tomando como referencia 100 kg de base húmeda), la temperatura del proceso y el ratio H₂O/biomasa (kg/kg).

Una vez realizado un riguroso estudio biliográfico y recopilada la información, se ha utilizado el software Design-Expert® para el desarrollo de los modelos. Este programa analiza las interacciones entre las variables de estudio, y cómo afectan a las variables objeto, y, a partir de ello, propone diversos modelos (lineal, cuadrático...). El número de modelos que es capaz de desarrollar depende del número de observaciones linealmente independientes. Cuanto mayor sea el número de observaciones, mayor número de modelos podrá desarrollar.

Entre los distintos modelos posibles, se selecciona el de mayor regresión de ajuste. Una vez seleccionado el modelo, el programa permite eliminar algunas variables que no son significativas (valor p>0.1) y cuya supresión supone una mejora en la regresión del modelo, dando lugar a los llamados “modelos modificados”.

Para la elaboración de estos modelos no se han utilizado los datos experimentales con los que posteriormente se van a validar.

2.4 IMPLEMENTACIÓN DE LOS PROGRAMAS

Una vez desarrollados los modelos, el siguiente paso corresponde con la implementación de programas para la obtención de resultados. En este apartado se van a comentar los casos de los modelos estequiométrico, pseudo-experimental y experimental. La simulación en Hysys se describirá más en detalle en la sección 2.5.

Se han elaborado dos programas, uno para los modelos teóricos y otro para el experimental.

2.4.1 Programa para los modelos estequiométrico y pseudo-experimental.

Se ha empleado el software EES® (Engineering Equation Solver). Este programa, con una interfaz sencilla, permite la resolución sistemas de ecuaciones no lineales con un gran número de incógnitas.

Dada la no linealidad de los dos sistemas de ecuaciones estudiados (los correspondientes a los dos modelos desarrollados), es preciso acotar el rango de las variables de salida: las fracciones molares deben estar entre cero y uno, y el número total de moles positivo

El programa está dividido en tres partes:

La primera de ellas (“required data”) corresponde con la información que debe ser suministrada por el usuario. En ella se incluyen la composición de la biomasa, la temperatura de gasificación, el agente gasificante escogido, el ratio de agente gasificante y la fracción de carbono no reaccionado.

La segunda parte está referida a los cálculos. Está a su vez dividida en varias partes: agentes gasificantes (“gasification agents”), cantidad de nitrógeno (“amount of nitrogen”), cantidad de carbono no reaccionado (“amount of char”) y poder calorífico inferior (“low heating value”).

- Agente gasificantes: dependiendo de cuál sea el elegido, el programa calcula la cantidad necesaria en función del ratio introducido. El método de cálculo varía de un agente a otro, ya que las fórmulas son diferentes. Para el caso de gasificación con vapor de agua, la fórmula es la siguiente:

$$\text{Ratio } \frac{H_2O}{\text{Biomasa}} = \frac{\text{Cantidad de agua introducida } [Kg \cdot s^{-1}]}{\text{Cantidad de fuel (base seca) } [Kg \cdot s^{-1}]} \quad \text{Ecuación 15}$$

La cantidad de agua introducida corresponde con la cantidad total de agua a la entrada, que es igual a la correspondiente a la humedad del material junto con el vapor suministrado.

Por otra parte, para el caso de gasificación con aire y oxígeno, se define la siguiente fórmula:

$$ER = \frac{\text{Aire real introducido (oxygen) } (kg \cdot s^{-1})}{\text{Aire estequiométrico (oxygen)} (kg \cdot s^{-1})} \quad \text{Ecuación 16}$$

En primer lugar se calcula la cantidad estequiométrica de oxígeno necesaria, y posteriormente se obtiene la cantidad real introducida multiplicando el dato anterior por el valor de ER. En caso de que el agente sea aire, se debe tener en cuenta el nitrógeno.

- Cantidad total de nitrógeno: corresponde con el contenido en la biomasa junto con el que se introduce con el aire.
- Cantidad de carbono no reaccionado: este apartado ya se ha comentado previamente.
- Poder calorífico inferior esta sección contiene los valores del poder calorífico inferior del monóxido de carbono, del hidrógeno y del metano, que son los únicos compuestos que pueden quemarse.

La última parte de los modelos incluye los resultados finales. Está dividida en tres apartados: sistema de ecuaciones (“System of equations”) que depende del modelo elegido; poder calorífico inferior del gas producto (“Low heating value of the product gas”), expresado en diferentes unidades y relación H₂/CO (“H₂/CO relation”), que es el factor más importante en un proceso de producción de bio-metano. (18)

En el anexo I se pueden consultar el programa con los dos modelos desarrollados.

2.4.2 Programa para el modelo experimental

En este caso el propio programa con el que se han desarrollado las ecuaciones que componen el modelo (Design-Expert®) tiene una función para la predicción de resultados a partir del modelo desarrollado. Además restringe los valores de las variables de entrada al rango permitido por el modelo, impidiendo de este modo incurrir en un posible error por extrapolación.

El cálculo de los resultados es inmediato, simplemente introduciendo los valores de las variables de entrada (cantidad de carbono, hidrógeno y oxígeno, temperatura y ratio H₂O/biomasa), el programa calcula simultáneamente la composición del gas.

2.5 SIMULACIÓN EN ASPEN HYSYS

Para tratar de tener una perspectiva más real del proceso global, se ha realizado la simulación de una planta de producción de bio-metano y otra de producción de energía, con el objetivo de simular el proceso real con condiciones de operación con las que se trabaja industrialmente, y comprobar el grado de similitud con los resultados reales y los de los modelos implementados en EES.

2.5.1 Diseño de una planta de producción de bio-metano

Para la simulación de dicha planta, se ha utilizado la topología del proceso correspondiente a la planta del centro holandés de la energía (ECN) (19). Esta consiste en un gasificador MILENA (Anexo V), el sistema OLGA de limpieza del gas, y la tecnología de metanación TREMP™ (14). Tras el conjunto de reactores, se dispone un condensador, donde se elimina la mayor parte del agua, y un sistema de eliminación de CO₂ mediante absorción con aminas.

Como se ha comentado, el tipo de reactor seleccionado para la simulación corresponde con uno de tipo Gibbs. Este tipo de reactor calcula la composición de la corriente de salida minimizando la energía libre de Gibbs de la corriente de entrada. Esta composición corresponde con la de equilibrio. El de Gibbs es más adecuado para procesos complejos, con un gran número de reacciones presentes, como es el que nos atañe.

La tecnología de metanación TREMP™ utiliza tres reactores en serie con enfriadores intermedios para un mayor acercamiento al equilibrio. En la simulación únicamente se ha instalado un reactor ya que el equilibrio se consigue sólo con uno, y no se ha apreciado ninguna diferencia con la incorporación de dos reactores más.

El reactor trabaja presurizado (2.8 MPa), y una temperatura de aproximadamente 350°C (siempre menor de 400°C). (14)

El agua se consigue separarla de la corriente mediante un enfriamiento a 30°C, y un separador líquido-gas.

Para la eliminación de CO₂, se ha utilizado un sistema muy extendido industrialmente, que es el de absorción con etanolaminas. En este caso se ha escogido monoetanolamina (MEA) ya que es una de las más utilizadas. Ésta se introduce en una corriente acuosa con una concentración del 30% (para evitar problemas de corrosión). La amina rica en dióxido se desorbe mediante un “stripper”, que opera a 2 bar y 104 °C (20), y que recicla la amina limpia al sistema.

Del mismo modo que con los modelos teóricos, si en la referencia bibliográfica con la que se quiere comparar los resultados se da el valor de carbono no reaccionado, se toma este valor. En caso contrario, se fija en un 5% del introducido. No se ha instalado un sistema de limpieza ya que el programa no permite predecir la producción de alquitran.

Se han instalado una serie de operaciones lógicas para el ajuste del caudal de varias corrientes: la operación “Set-1” regula la cantidad de agua en función del ratio H₂O/biomasa seleccionado. Por último, “Adjust-2” calcula el caudal de monoetanolamina que hay que introducir al absorbéedor para conseguir la separación deseada (recuperación del 99% de la cantidad de CO₂)

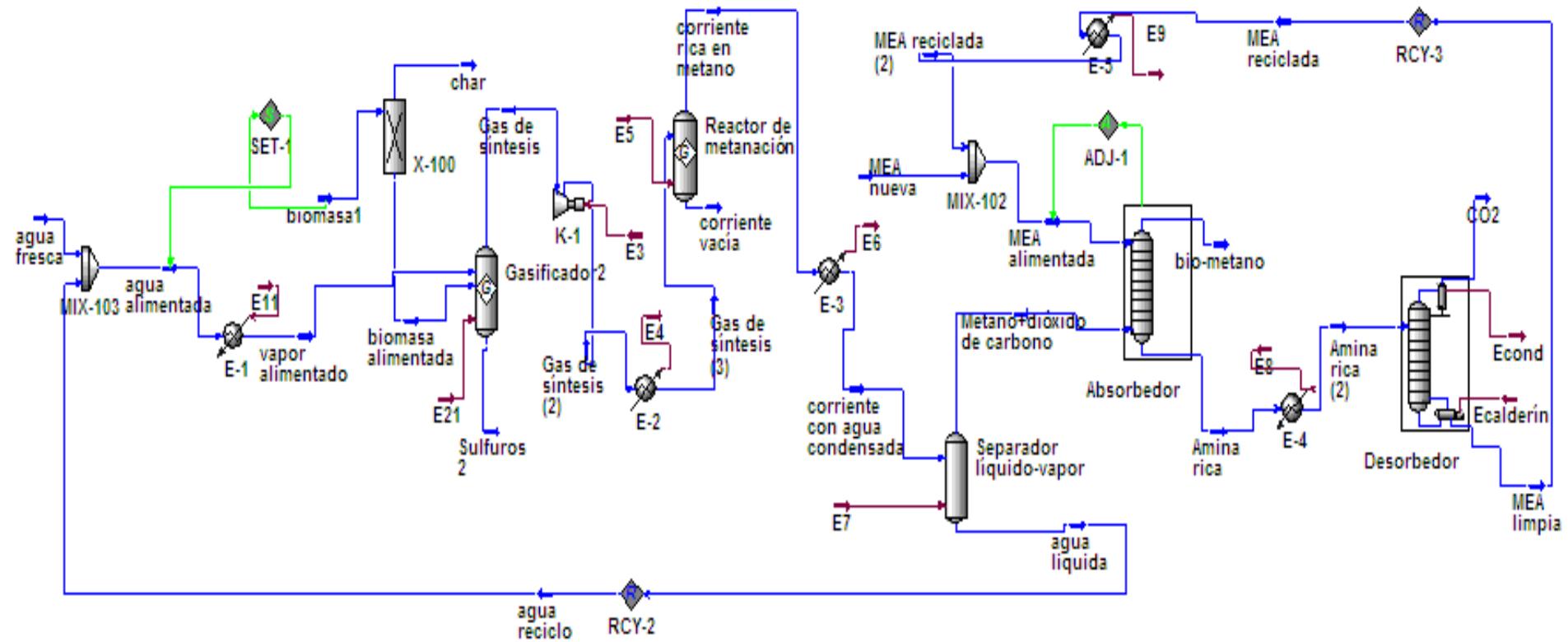


Figura 1. Diagrama de flujo de la planta de gasificación de biomasa para producción de bio-metano

2.5.2 Diseño de una planta de generación de energía (CHP)

Para el presente diseño, se ha utilizado la topología de la planta de la empresa Lahti Energia Oy, situada en Lahti (Finlandia). Ésta, tiene una capacidad de producción combinada de 50 MW de electricidad y 90 MW de calor (Anexo V). Los equipos básicos de la misma son: un gasificador de lecho fluido circulante; un intercambiador de calor, donde la corriente de salida se enfriá hasta aproximadamente 400°C; y una serie de sistemas de membranas cerámicas, donde se retienen las cenizas, metales pesados y cloruros. Tras éstos, la corriente gaseosa se introduce en una caldera donde el gas a alta temperatura se utiliza para producción de vapor, que mediante turbinas permite la producción de electricidad.

Para la simulación en Hysys se ha utilizado de nuevo el reactor de Gibbs, tanto para el gasificador como para la caldera. El sistema de membranas ha sido el único equipo que no se ha podido simular debido a que no estaba incluido dentro de equipos disponibles en el simulador. Además los compuestos a separar no están presentes, ya que únicamente se trata de trazas.

Para esta simulación se han añadido tres operaciones lógicas: “Adjust-3” regula la cantidad de aire que entra al sistema en función del ratio ER fijado. Mediante “Adjust-4”, se puede modificar el porcentaje de oxígeno en la corriente de aire alimentada al reactor, en caso de que se quiera trabajar con aire enriquecido. Por último, la unidad “Adjust-5” calcula la cantidad de aire en el reactor de combustión en función del exceso de aire que se haya fijado.

En el anexo IV se pueden ver los valores de composición, caudal y energía de cada corriente de las instalaciones

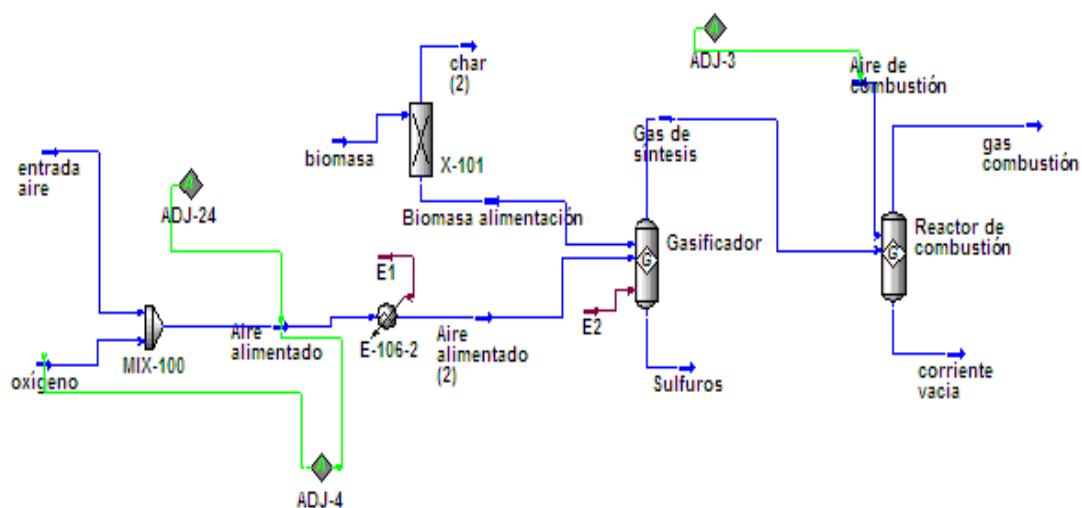


Figura 2. Diagrama de flujo de la planta de gasificación de biomasa para generación de energía

3. RESULTADOS

3.1 COMPARATIVA DE LOS MODELOS

En esta primera sección se han comparado los resultados obtenidos con los modelos teóricos y las simulaciones en Hysys con resultados experimentales tomados de investigaciones llevados a cabo por diversos autores. (2) (1).

3.1.1 *Gasificación con vapor de agua*

Los resultados de los modelos se van a comparar con resultados experimentales obtenidos de referencias bibliográficas. Para la gasificación con vapor de agua, los datos se han tomado de las investigaciones llevadas a cabo por C. Loha, y cols. (2). Éstas consistieron en la realización de experimentos en un gasificador de lecho fluidizado de distintos tipos de biomasa, utilizando como agente gasificante vapor de agua. En dichas investigaciones analizaron la influencia en la composición de la temperatura y el ratio $H_2O/biomasa$ (kg/kg).

De entre todos los materiales analizados, para el presente proyecto se han tomado los datos para cáscara de arroz. El análisis inmediato y elemental de dicho material se encuentra en la Tabla 3.

Tabla 1. Análisis inmediato y elemental para la cáscara de arroz (2)

Material	Análisis inmediato (%)			Análisis elemental (%)				
	Materia volátil	Humedad	Cenizas	C	H	O	N	S
Cáscara de arroz	80.9	12.73	6.37	48.9	5.97	43.9	0.82	0.15

El sistema experimental cuenta con un lecho fluidizado de 1200 mm de longitud y 50 mm de diámetro interno. Se utiliza arena como sólido inerte, con un diámetro de partícula que va desde 0.3 mm a 0.5 mm.

- Temperatura

Para la siguiente simulación, el ratio H₂O/biomasa (kg/kg) tanto de los modelos como de los datos bibliográficos es de 1.32.

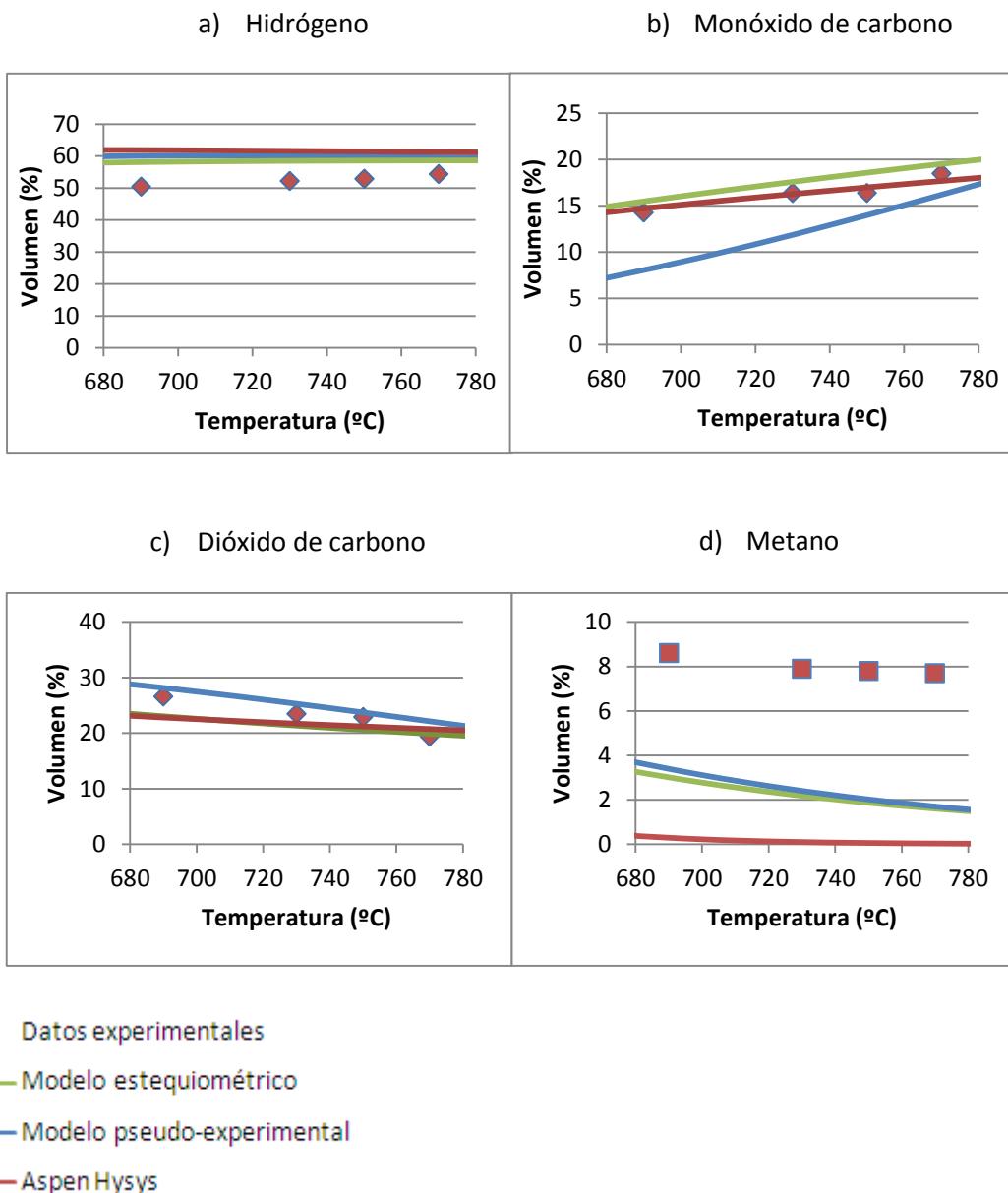


Figura 3. Porcentaje volumétrico vs. Temperatura del gas de síntesis para los modelos teóricos y los datos experimentales para gasificación con vapor de agua.

De la Figura 3 se observa que, con la excepción del metano, los resultados obtenidos con los modelos se ajustan bastante bien a los experimentales. El que peor resultados aporta es

el modelo pseudo-experimental, debido a los bajos valores que se obtienen para el monóxido de carbono.

La explicación de por qué todos los modelos se ajustan con cierta precisión al proceso real exceptuando el pseudo-experimental tiene su causa en la propia definición de los modelos: el modelo estequiométrico y el de Aspen Hysys están basados en el equilibrio, por tanto el que los resultados de los dos modelos sean cercanos a los experimentales quiere decir que en los experimentos se ha alcanzado el equilibrio.

El modelo pseudo-experimental, por otro lado, no está basado en el equilibrio (aunque sí que utiliza una ecuación de la constante de equilibrio). Éste se fundamenta en una correlación experimental sobre la relación CO/CO₂ cuyo valor puede coincidir en algunos casos con el valor de equilibrio y en otros casos no, como es el presente proceso.

Cabe señalar la notable desviación que presentan los valores teóricos del metano con respecto a los experimentales. Resultados muy similares a los obtenidos con los modelos utilizados en este proyecto han sido observados por otros autores: los propios C. Loha y cols. (2), con su modelo termodinámico obtuvieron una concentración de metano bastante más baja a la experimental, y muy similar a los valores obtenidos con los modelos estequiométrico y pseudo-experimental. X. Li y cols. (3) desarrollaron un modelo de equilibrio para gasificación aire y vieron que la concentración teórica de metano era de hasta tres órdenes de magnitud menor a la real, siendo en este caso sus valores teóricos del orden de los obtenidos con Hysys. Este hecho lo atribuyen a que los modelos de equilibrio suponen que todas las reacciones transcurren al mismo tiempo, lo cual no es cierto. Durante la pirolisis, la etapa más rápida del proceso, se liberan y descomponen hidrocarburos, dando lugar a metano. La gasificación de carbón es la etapa limitante, por lo que las reacciones en las que interviene carbono son más lentas. Es por ello que la cantidad de metano que se genera durante el proceso real es mucho mayor que la que el equilibrio estima.

En investigaciones de otros autores acerca de la influencia de la temperatura sobre las concentraciones se observa que las tendencias son muy similares a las obtenidas en este trabajo (4) (6) (5). Asimismo, dichos trabajos también coinciden en la causa de dichas tendencias: un aumento en la temperatura conduce a un aumento en las concentraciones de hidrógeno y monóxido de carbono, así como a una disminución de las de dióxido de carbono y metano. Esto se debe a un desplazamiento del equilibrio hacia los productos en las reacciones endotérmicas y hacia los reactivos en las exotérmicas. Aunque los compuestos que forman el gas de síntesis intervienen indistintamente como reactivos y productos en las reacciones, a altas temperaturas, las reacciones que dominan el proceso son la reacción Boudouard y la reacción de reformado con vapor de agua, y en ellas el metano y el dióxido de carbono aparecen como reactivos, mientras que el hidrógeno y el monóxido lo hacen como productos.

- **Ratio vapor de agua/biomasa (kg/kg)**

En este caso, la simulación se ha llevado a cabo manteniendo fija la temperatura a 750°C.

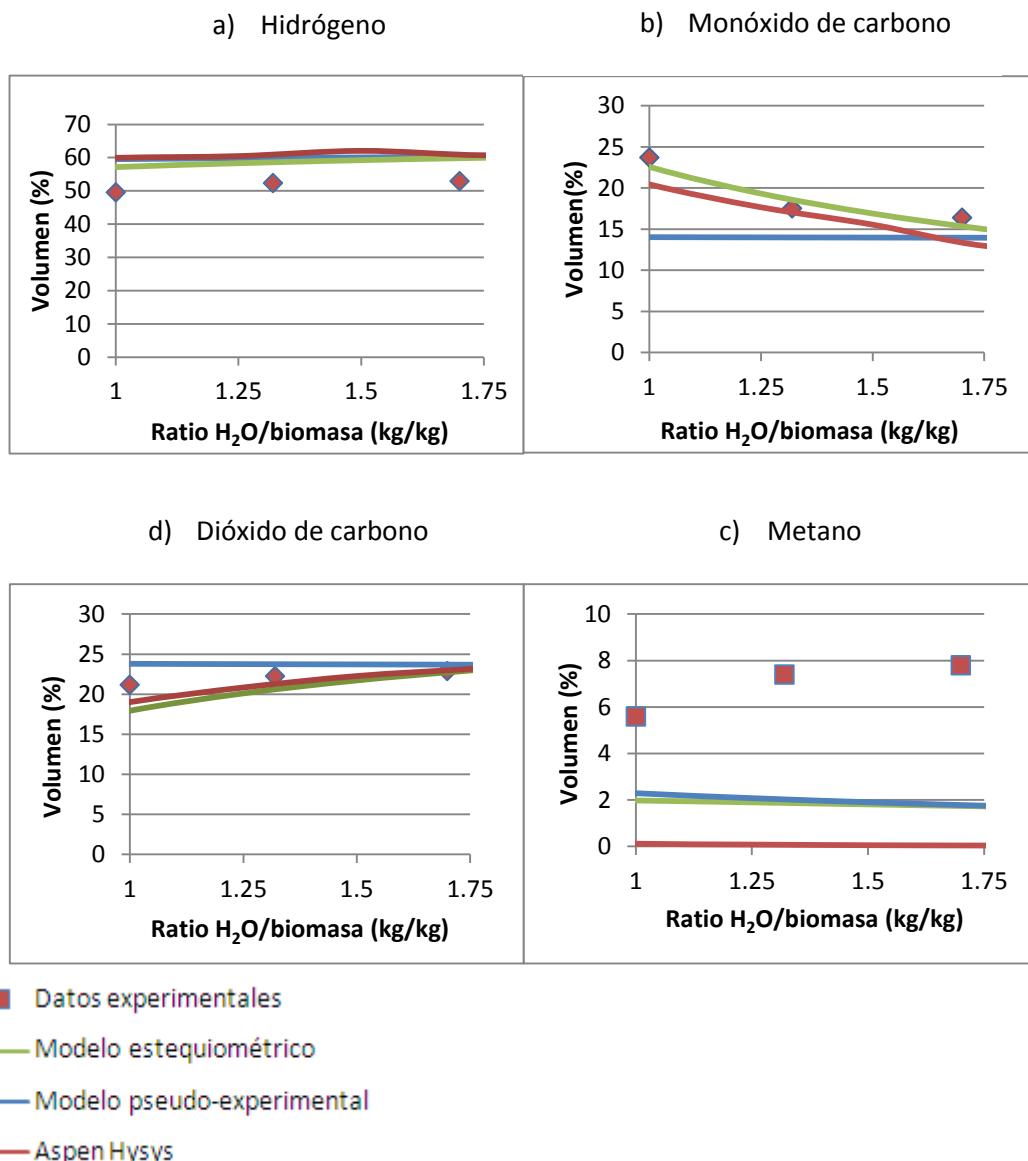


Figura 4. Porcentaje volumétrico vs. Temperatura del gas de síntesis para los modelos teóricos y los datos experimentales para gasificación con vapor de agua

A la vista de la figura 4, de nuevo se obtienen excelentes resultados con el modelo estequiométrico y con la simulación en Aspen Hysys para todos los compuestos excepto para el metano.

Se puede observar que las concentraciones de monóxido y dióxido de carbono para el modelo pseudo-experimental se mantienen constantes. Esto es debido a que ecuación de la relación CO/CO₂ únicamente es dependiente de la temperatura, por lo que no varía ante cambios de otras variables.

A diferencia de lo que ocurría con la influencia de la temperatura en el proceso, donde las tendencias de todos los compuestos eran muy similares a las observadas en diversas

fuentes, en este caso es así para todos los compuestos excepto para el metano, ya que mientras la tendencia de los puntos experimentales es ascendente, la de los modelos es descendente. Como ya se ha comentado, la gasificación es un proceso complejo en el que entran en juego numerosos factores. Por ello no hay una única explicación sobre la dependencia de los compuestos con las variables. No obstante, en la mayoría de referencias consultadas las tendencias eran similares a las teóricas (4) (6). En dichas fuentes, H.Hofbauert y cols., y M. Olazar y cols. coinciden en que, al aumentar el parámetro $H_2O/biomasa$ se produce un desplazamiento del equilibrio de la reacción de reformado con vapor de agua y en la water-gas shift, conduciendo a un aumento en las concentraciones de dióxido de carbono e hidrógeno a la par que un descenso en las de monóxido y metano.

3.1.2 Gasificación con aire

Para el análisis de los modelos para gasificación con aire se han tomado los resultados de los experimentos realizados por M.A.A. Mohammed y cols., donde analizaba el efecto de las variables de operación sobre un proceso de gasificación con aire de restos de palmera provenientes de un proceso de obtención de aceite de palma (palm empty fruit bunches), utilizando para ello un gasificador de lecho fluidizado. (1)

Tabla 2. Análisis inmediato y elemental para restos de palmera (1)

Material	Análisis inmediato (%)			Análisis elemental (%)				
	Materia volátil	Humedad	Cenizas	C	H	O	N	S
Restos de palmera	94.13	5.80	0.08	44.44	6.17	49.38	-	-

El proceso experimental tiene lugar en un reactor tubular de 600 mm de longitud y 40 mm de diámetro interno.

- Temperatura

Para el estudio de la influencia de la temperatura, el ratio ER se ha fijado en 0.3 del mismo modo que en los estudios experimentales.

A la vista de la Figura 5, el ajuste de los modelos con los puntos experimentales es algo peor que en el caso de gasificación con vapor de agua. De nuevo es el metano con el que se consiguen peores resultados, siendo la causa la que ya se ha comentado para gasificación con vapor de agua.

Las tendencias de los puntos teóricos son similares a las experimentales para el monóxido y dióxido de carbono, aunque no así para el hidrógeno y metano, donde las trayectorias de los modelos y las reales son opuestas. No obstante, como ya ocurría en el caso de gasificación con vapor de agua, a temperaturas altas (en torno 900°C), las concentraciones teóricas se acercan mucho a las teóricas (en lo referente al hidrógeno), lo que puede significar que en procesos reales únicamente a altas temperaturas se llega a alcanzar el equilibrio.

Consultando diversos trabajos acerca de este proceso se puede ver que todos ellos obtienen unos resultados parecidos a los presentes (salvando la tendencia del hidrógeno): tanto el hidrógeno como el monóxido crecen con la temperatura, mientras que el dióxido de carbono y el metano disminuyen. Según los autores de dichos trabajos, la justificación de dichas tendencias es la misma que para gasificación con vapor de agua y es un desplazamiento del equilibrio de reacción. (5) (8).

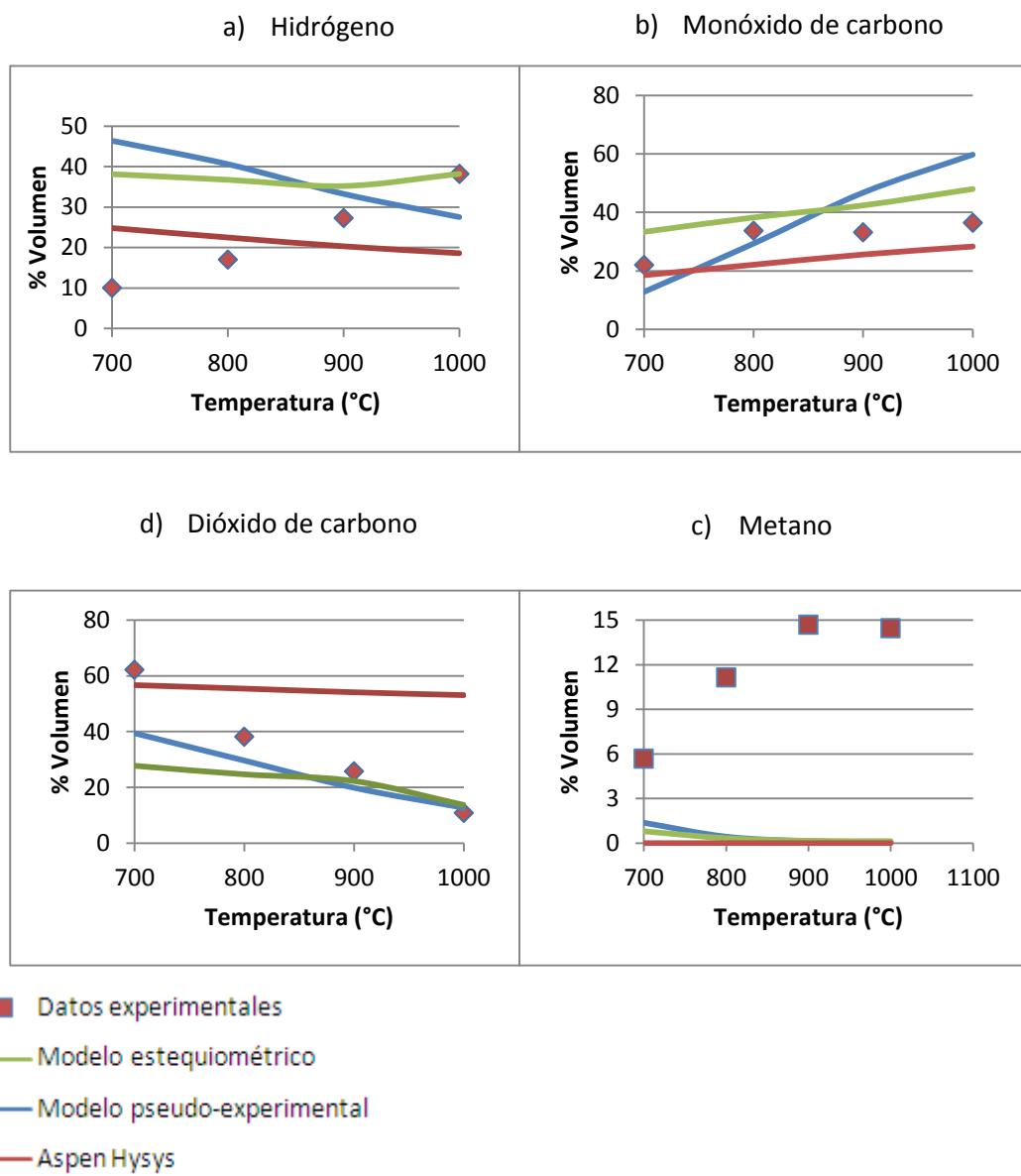


Figura 5. Porcentaje volumétrico vs. Temperatura del gas de síntesis para los modelos teóricos y los datos experimentales para gasificación con aire

- Ratio ER

Las siguientes simulaciones se han llevado a cabo a una temperatura constante de 850°C.

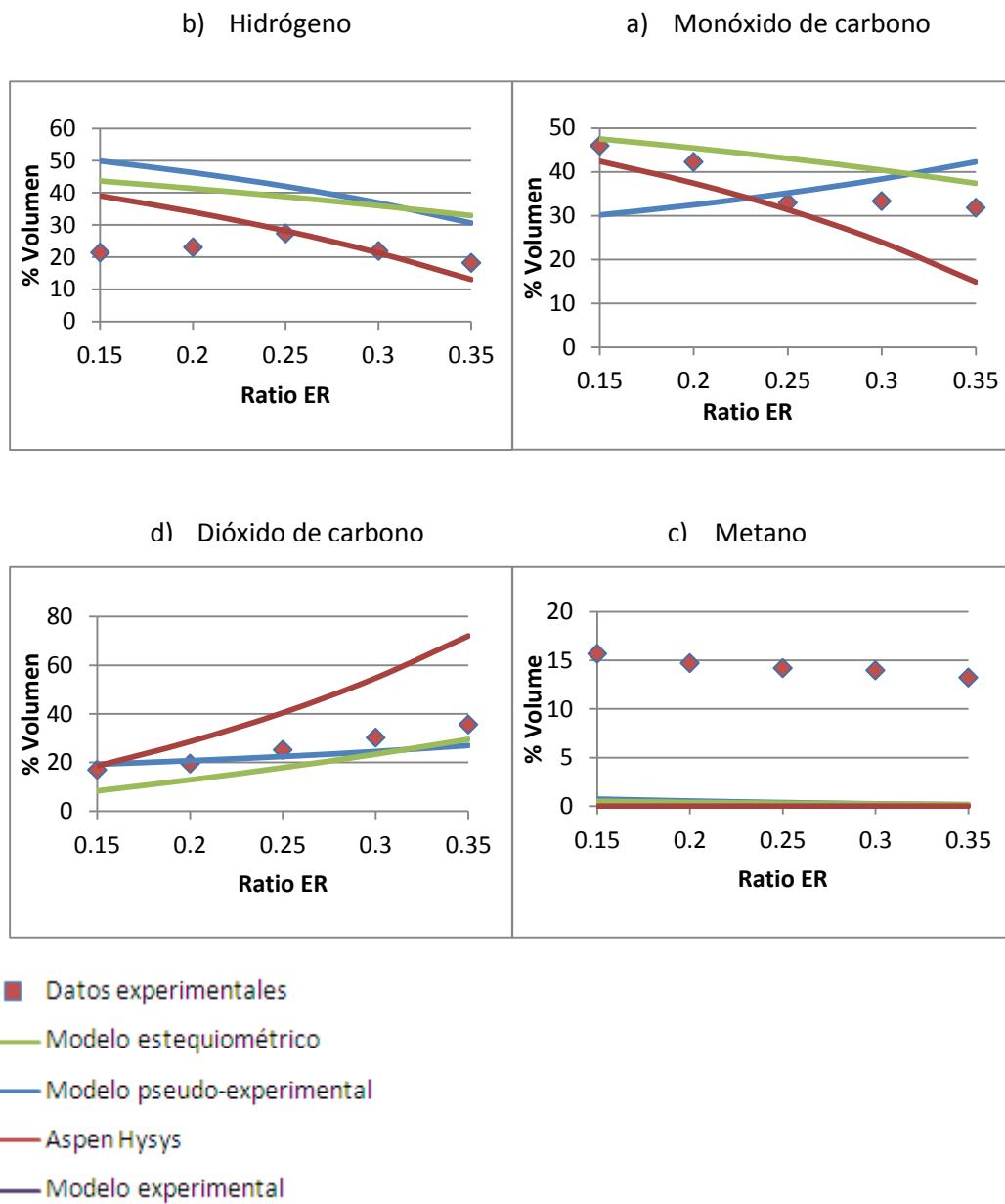


Figura 6. Porcentaje volumétrico vs. Ratio ER del gas de síntesis para los modelos teóricos y los datos experimentales para gasificación con aire

Del mismo modo que sucedía con la Figura 3, en la Figura 4 también se aprecia que los modelos teóricos no son capaces de ajustarse de forma adecuada a los puntos experimentales para gasificación con aire como sí hacían con vapor de agua, aunque las tendencias sí que son aproximadamente las mismas, con la excepción del modelo pseudo-experimental, con el que se obtiene una trayectoria opuesta a la real para el monóxido de carbono, debido a la ya comentada limitación de la relación CO/CO₂ con la temperatura.

En todo caso, tal y como se ha comentado, las tendencias teóricas y experimentales son parecidas (quizás con la salvedad del modelo de Aspen Hysys) y coinciden, por lo general con las fuentes consultadas bibliográficamente: si éstas se comparan con otros modelos, el grado de similitud es muy alto, como en los casos de los modelos termodinámicos desarrollados por R. Karamarkovic y cols. (8) y Q.Miao y cols. (21). Si, por el contrario, se comparan con trayectorias de puntos experimentales, se aprecia una ligera desviación, ya que es frecuente que en procesos reales, las concentraciones de hidrógeno y monóxido aumenten ligeramente para valores bajos de ER. (5) (7).

3.1.3 Análisis de los modelos teóricos

Una vez comparados los resultados de los modelos con resultados experimentales de un proceso de gasificación con vapor de agua, y otro con aire, se va a proceder al análisis de cada uno de ellos.

Tanto el modelo estequiométrico como el de Aspen Hysys están basados en el mismo principio, como es el equilibrio termodinámico. De ahí que los resultados de ambos sean muy parecidos. Tal y como cabría esperar, el ajuste a resultados reales resulta muy aceptable cuando la composición está cercana al equilibrio. En un proceso como es el de gasificación, es frecuente que se produzca, ya que las reacciones que lo forman son rápidas e irreversibles. Sin embargo, esto no siempre sucede. A bajas temperaturas, la producción de alquitrán es alta, con lo que, aunque se establezca el equilibrio, la composición del gas de síntesis no es la misma que la que supone el equilibrio teórico. De ahí que estos modelos se acerquen mejor al proceso real a temperaturas relativamente altas, en torno a los 900°C.

El modelo pseudo-experimental se ha elaborado a partir de la ecuación de la constante de equilibrio de la reacción de metanación, así como de una ecuación que relaciona las concentraciones de monóxido y dióxido de carbono con la temperatura. Esta ecuación se desarrolló en su momento a partir de procesos reales, por lo que está basada datos experimentales. La relación de concentraciones de ambos compuestos puede coincidir o no con la de equilibrio. Precisamente el objetivo con el desarrollo de este modelo era diferenciarse del resto de modelos termodinámicos que utilizaban la suposición del equilibrio químico. Sin embargo, a la vista de los resultados, resulta insuficiente definir una relación compleja como es la de CO/CO₂ únicamente a partir de una de sus variables independientes.

Además, incluso en condiciones de equilibrio, la concentración de metano real rara vez coincide con la teórica en ambos modelos. Queda patente pues la limitación de estos modelos en la descripción del proceso real de gasificación. Esto es precisamente lo que se pretende solventar con el modelo experimental, con el que se produce un distanciamiento respecto al concepto puramente teórico de los otros modelos, y con el que se quiere comprobar si con resultados de procesos reales se puede predecir con cierta fiabilidad procesos de gasificación distintos.

3.2 RESULTADOS CON EL MODELO EXPERIMENTAL

Como ya se ha comentado previamente, el modelo experimental se ha desarrollado específicamente para la gasificación con vapor de agua, elaborándose un modelo para gasificación con un reactor de lecho fluidizado y otro con un reactor de lecho fijo.

Se van a comparar comparado los resultados del modelo experimental y de los otros tres modelos teóricos (estequiométrico, Hysys y pseudo-experimental) con diversas referencias bibliográficas no utilizadas como base de datos para la elaboración de los modelos.

3.2.1 *Gasificación con vapor de agua en reactor de lecho fluidizado*

Tanto el modelo de reactor de lecho fluidizado como el de lecho fijo son modelos 2FI. Éstos son una modificación de los lineales en los que se consideran las interacciones entre las distintas variables.

Tabla 3. Datos del modelo experimental de gasificación con vapor de agua para reactor de lecho fluidizado

Modelo de gasificación con vapor de agua en lecho fijo					
Número de puntos experimentales	52				
Referencias consultadas	(22) (23) (2) (24) (25)				
Modelo	2 FI modificado				
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
Regresiones	R ²	0.92	0.96	0.94	0.87
	R ² -ajustada	0.89	0.93	0.92	0.82

- Referencia 1

La primera referencia consultada corresponde con las investigaciones de S. Rapagna, N. Janda, A. Kiennemann y P. Foscolo de gasificación de cáscaras de almendra en un reactor de lecho fluidizado burbujeante con partículas de olivina como catalizador. (9)

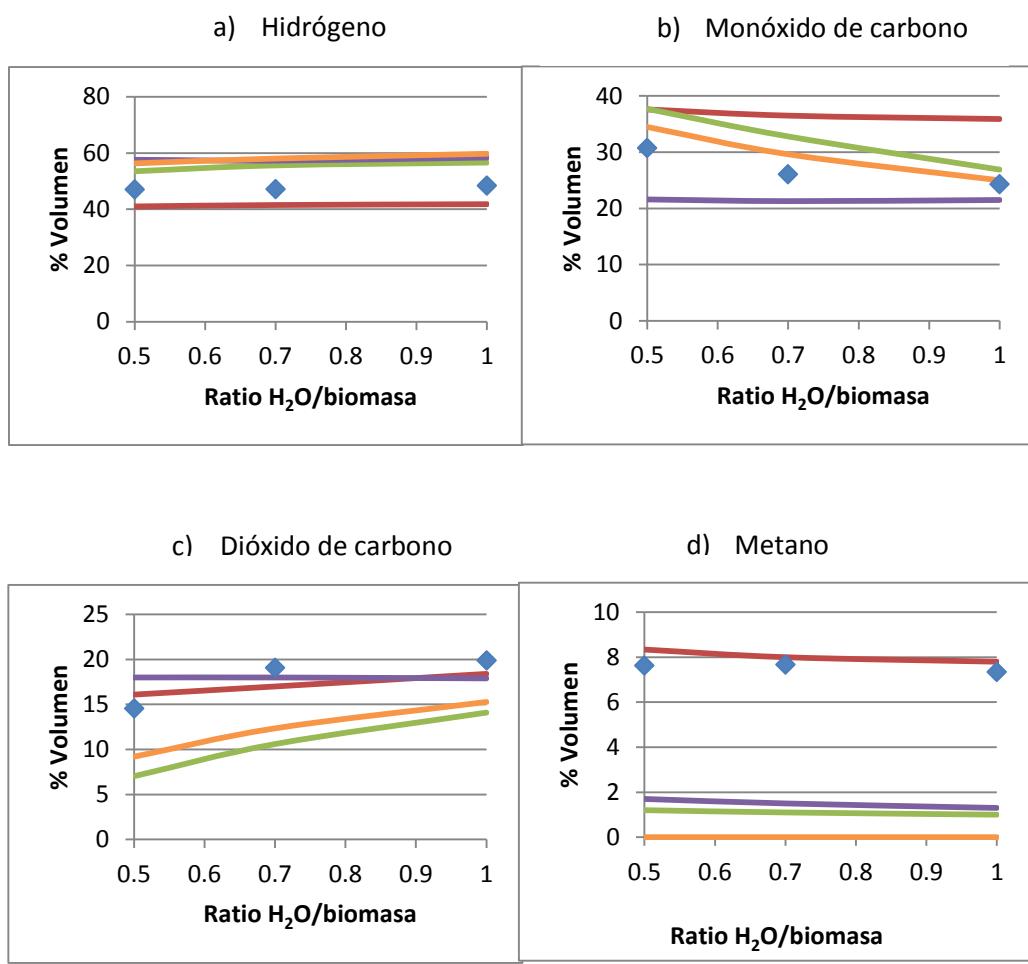
En la tabla 4 se pueden observar la composición, así como las condiciones de operación tanto del proceso real como de los modelos.

Tabla 4. Composición de la biomasa y condiciones de operación de los puntos experimentales consultados para gasificación con vapor de agua en reactor de lecho fluidizado (referencia 1) (9)

Composición biomasa				Condiciones de operación	
% C	% H	% O	% Humedad	Ratio H ₂ O/biomasa	Temperatura (°C)
46.65	5.55	38.74	7.9	0.5-1	820

En la Figura 7 se ha representado la distribución del gas de síntesis frente al ratio H₂O/biomasa (kg/kg). Se observa que, exceptuando el monóxido de carbono, el modelo experimental es capaz de ajustarse a los datos experimentales bastante mejor que los modelos teóricos.

Es especialmente notorio el caso del metano, donde mientras el error del modelo experimental con los puntos reales es insignificante, el resto de modelos suponen una concentración cercana a cero.



- ◆ Resultados experimentales
- Modelo experimental
- Modelo estequiométrico
- Modelo pseudo-experimental
- Hysys

Figura 7. Porcentaje volumétrico del gas de síntesis para los puntos experimentales y modelos teóricos y experimental para gasificación con vapor de agua en reactor de lecho fluidizado (referencia 1) (9)

- Referencia 2

Con esta segunda referencia bibliográfica, además de comparar los modelos con puntos experimentales, se va a analizar la influencia del uso de catalizador en el ajuste de dichos modelos. Para ello, se han tomado datos de las investigaciones llevadas a cabo por M. Detournay y cols. sobre gasificación con vapor de agua de madera de roble sobre un reactor de lecho fluidizado. Éstos realizaron experimentos sin catalizador y con catalizador, utilizando dos distintos, uno de Ni/alúmina y otro de alúmina. Además desarrollaron un modelo de equilibrio con el que compararon los resultados experimentales obtenidos. (10)

Se van a representar los puntos experimentales correspondientes a los casos de sin catalizador y catalizador de níquel y alúmina junto con las líneas que corresponden a los modelos.

En la tabla 5 se reflejan las condiciones de operación de los puntos experimentales consultados.

Tabla 5. Composición de la biomasa y condiciones de operación de los puntos experimentales consultados para gasificación con vapor de agua en gasificador de lecho fluidizado (referencia 2) (10)

Composición biomasa				Condiciones de operación		
% C	% H	% O	% Humedad	Ratio H ₂ O/biomasa	Temperatura (°C)	Catalizador
49.8	5.6	44.5	4	1	700-900	No-Ni/alumina

De la Figura 8 se observa que el ajuste del modelo experimental a los puntos donde no se ha utilizado catalizador es excelente para los cuatro compuestos. Sin embargo, si se toman como referencia los resultados con catalizador la predicción no es tan buena.

Con los modelos teóricos sucede lo contrario: presentan un bajo error con los puntos correspondientes a los experimentos con catalizador, siendo este error mucho más pronunciado si se compara con los experimentos en los que no se ha utilizado dicho catalizador.

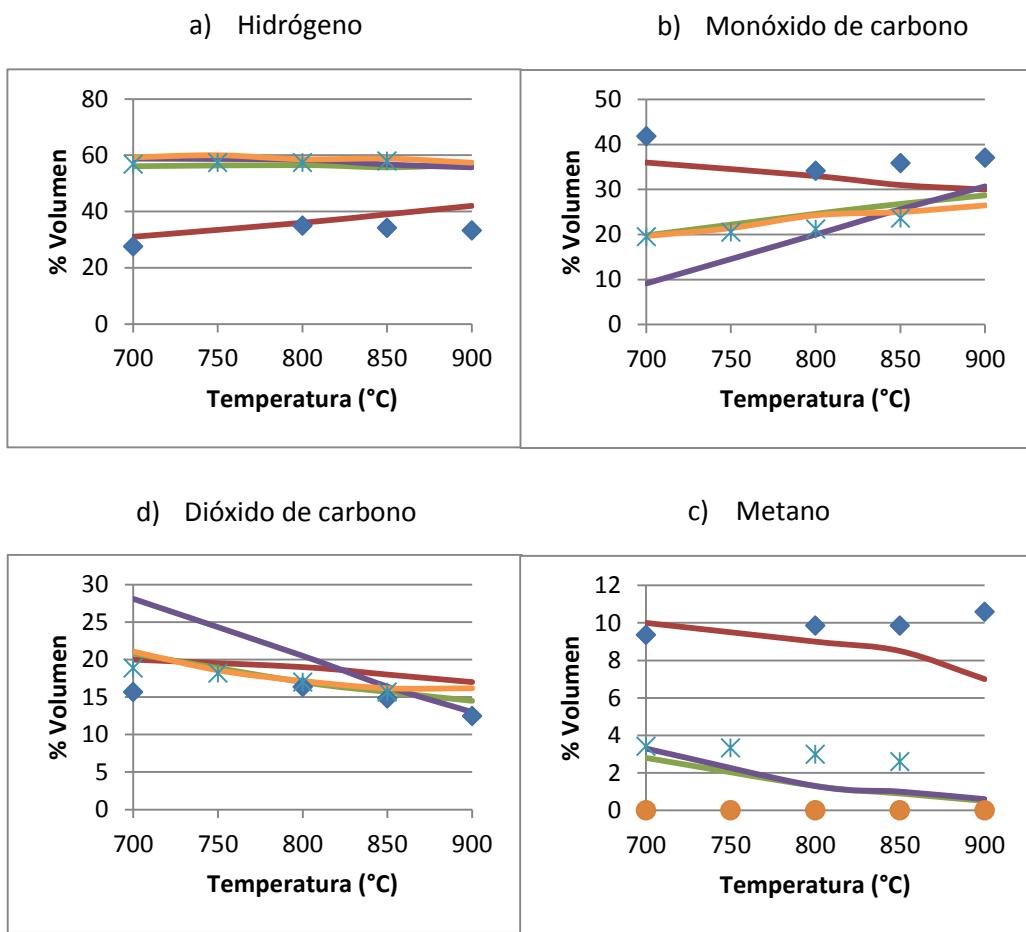
El hecho de que los modelos teóricos hayan conseguido predecir mejor los puntos en los que se utiliza catalizador de Ni/Alúmina de los que no se debe a que en este último caso los resultados se encuentran mucho más cerca del equilibrio.

Possiblemente todos los experimentos utilizados para la generación del modelo experimental se alejen del equilibrio, porque además se forman alquitranes que hacen que las condiciones secuestren una parte del C, H y O en diferentes proporciones de alimentación. Como consecuencia, la composición de la alimentación es diferente de la que realmente interviene en las reacciones de gasificación, y por ello, aunque se alcance el equilibrio, será un equilibrio distinto al que predicen los modelos. Sin embargo, con el uso de catalizador la cantidad de alquitranes desaparece (o se reduce considerablemente) con lo que los equilibrios son los teóricos. Los autores de estas investigaciones no tuvieron en cuenta los alquitranes producidos durante los experimentos. Sin embargo, observaron que a

medida que aumentaba la temperatura, la diferencia entre los valores correspondientes a su modelo termodinámico y los experimentales se reducían (esto también se puede comprobar claramente en la Figura 8), llegando a la conclusión de que el aumento de temperatura reduce la cantidad de alquitranes, lo que acerca los resultados teóricos y experimentales. Esto apoya lo que previamente se había venido suponiendo.

Por otro lado, de los datos experimentales se puede extraer otra conclusión, que viene a corroborar lo que previamente se había comentado: en la mayoría de referencias consultadas, la concentración real de metano llega a alcanzar un 8% aproximadamente, del mismo modo que sucede en este caso para el experimento sin catalizador. Sin embargo, si se utiliza el catalizador de Ni/alúmina, la concentración de metano desciende hasta valores en torno a 3%, los cuales son muy similares a los obtenidos con los modelos teóricos.

Como se ha comentado, estos autores utilizan además de este catalizador de níquel y alúmina otro exclusivamente de alúmina. En este último caso, la concentración de metano se sitúa entre los valores sin catalizador y con el catalizador que incluye el níquel. Este resultado hace pensar que este último catalizador no es tan activo como el anterior.



- ◆ Resultados experimentales
- ✖ Resultados experimentales con catalizador
- Modello experimental
- Modello estequiométrico
- Modello pseudo-experimental
- Hysys

Figura 8. Porcentaje volumétrico del gas de síntesis para los puntos experimentales y modelos teóricos y experimental para gasificación con vapor en reactor de lecho fluidizado (Referencia 2) (10)

3.2.2 Gasificación con vapor de agua en reactor de lecho fijo

Tabla 6. Datos del modelo experimental de gasificación con vapor de agua para lecho fijo

Modelo de gasificación con vapor de agua en lecho fluidizado					
Número de puntos experimentales	47				
Referencias consultadas	(26) (27) (28) (11) (29)				
Modelo	2FI modificado				
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
Regresiones	R ²	0.96	0.99	0.94	0.90
	R ² -ajustada	0.95	0.98	0.92	0.87

- Referencia 3

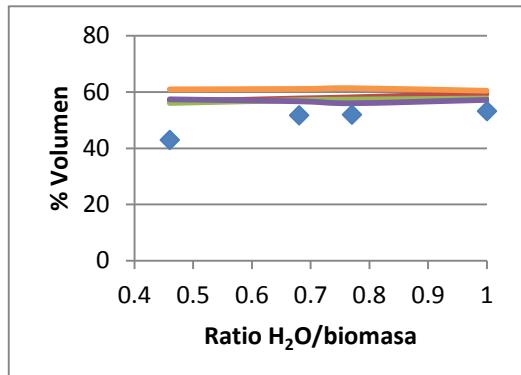
La referencia con la que se van a comparar los modelos corresponde con el trabajo de investigación de Maoyun He y Bo Xiao sobre gasificación catalítica con vapor de agua de residuos urbanos en un reactor de lecho fijo con un catalizador de dolomita calcinada. (30)

Tabla 7. Composición de la biomasa y condiciones de operación de los puntos experimentales consultados para gasificación con vapor de agua en gasificador de lecho fijo (referencia 3) (11)

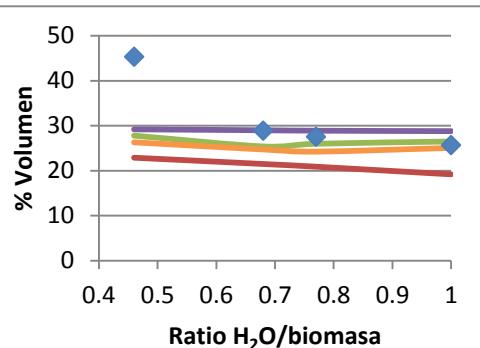
Composición biomasa				Condiciones de operación		
% C	% H	% O	% Humedad	Ratio H ₂ O/biomasa	Temperatura (°C)	Catalizador
51.81	5.76	35.89	8.80	0.47-1	900	Dolomita

En líneas generales se observa que tanto los modelos teóricos como el experimental se ajustan bien a los puntos. En este caso, exceptuando quizás el dióxido de carbono, los valores que predicen los modelos son muy similares entre sí.

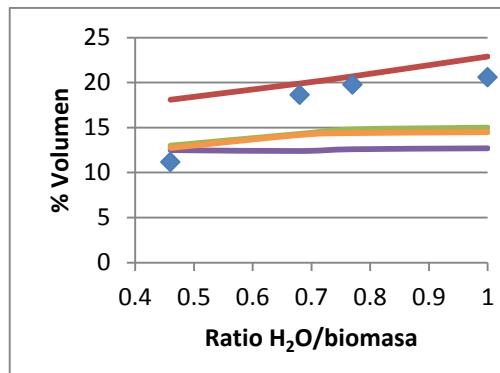
b) Hidrógeno



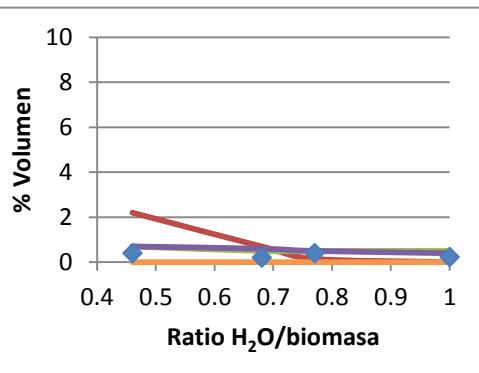
a) Monóxido de carbono



d) Dióxido de carbono



c) Metano



◆ Resultados experimentales

— Modello experimental

— Modello estequiométrico

— Modello pseudo-experimental

— Hysys

Figura 9. % Error de los modelos teóricos y experimental para gasificación con vapor de agua en gasificador de lecho fijo (referencia 6) (11)

4. CONCLUSIONES

- Tanto el modelo estequiométrico como la simulación en Aspen Hysys se ajustan bien a los datos reales cuando simulan condiciones en las que se alcanza el equilibrio. Esto limita en gran medida el rango de condiciones de operación para el que se espera obtener buenos resultados.
- El modelo pseudo-experimental considerado en este trabajo se aleja de la condición de equilibrio, aunque la dependencia de la relación CO/CO₂ únicamente con la temperatura no permite un ajuste fiable de dicha relación.
- En procesos reales, no suele ser habitual que el metano alcance su concentración de equilibrio aun cuando el resto de componentes del gas de síntesis sí que llegan a valores muy similares. Los resultados teóricos de los modelos y los experimentales se encuentran muy alejados. Es por ello que los modelos termodinámicos, incluso en condiciones de equilibrio (o muy cercanas), no son capaces de reproducir de un modo muy exacto el proceso real de gasificación.
- Esta limitación que supone el equilibrio termodinámico se consigue solventar con el modelo experimental para gasificación en reactor de lecho fluidizado. Los datos del modelo se ajustan muy bien a los puntos experimentales en los que no se ha utilizado catalizador, en los cuales no se ha conseguido alcanzar el equilibrio. De hecho es con este modelo con el que se consiguen los mejores resultados. Este modelo predice muy bien los resultados para gasificación en lecho fluidizado sin catalizador. Al utilizarse catalizador y disminuir la cantidad de alquitranes producidos los modelos teóricos pasan a suponer una mejor opción para la simulación de los productos. Se puede apreciar como en los experimentos utilizados para la elaboración de este modelo, en los que no se utiliza catalizador, el equilibrio parece desplazado por la producción del alquitrán. A pesar de las diferencias en la cantidad de alquitrán producido en cada uno de los estudios realizados, el modelo obtenido a partir de estos resultados permite predecir de forma adecuada el comportamiento de la gasificación en lecho fluidizado y sin catalizador.
- Para los datos experimentales utilizados, con el modelo experimental en lecho fijo se obtienen también resultados muy aceptables. No obstante, los datos simulados son también muy similares a los modelos teóricos, especialmente estequiométrico y Hysys.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. **Mohammed, M.; Salmiaton, A.; Wan, W.; Mohammad, M.; Fakhru'l-Razi, A.** Air gasification of empty fruit bunch for hydrogen-rich gas production in a fluidized-bed reactor. *Energy Conversion and Management*. [en línea]. Serdang (Malaysia) : Elsevier, 2010. Vol. 52, pp. 1555-1561.
2. **Chanchal, L.; Chatterjee, P.; Chattopadhyay, H.** Performance of fluidized bed steam gasification of biomass – Modeling and experiment. *Energy Conversion and Management*. [en linea]. Kolkata (India) : Elsevier, 2010. Vol. 52, pp. 1583-1588.
3. **Li, X.; Grace, J.; Watkinson, A.; Lim, C.; Ergüdenler, A.** Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fuidized bed coal gasifier. *Energy Conversion and Management*. [en línea]. Vancouver (Canada) : Elsevier, 2000. Vol. 80, pp. 195-207.
4. **H.Hofbauert; R.Rauch.** Stoichiometric Water Consumption of Steam Gasification by the FICFB-Gasification Process. *Institute of Chemical Engineering*. [en linea]. Viena (Austria) : s.n.
5. **Zhou, J.; Chen, Q.; Zhao, H.; Cao, X.; Mei, Q.; Luo, Z.** Biomass-oxygen gasification in a high-temperature entrained-flow gasifier. *Biotechnology Advances*. [en linea]. Hangzhou (China) : Elsevier, 2009. Vol. 27, pp. 606-611.
6. **Erkiaga, A.; Lopez, G.; Amutio, M.; Bilbao, J.; Olazar, M.** Influence of operating conditions on the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Journal*. [en linea]. Bilbao : Elsevier, 2013. Vol. 237, pp. 259-267.
7. **Syed, S.; Janajreh, I.; Ghenai, C.** Thermodynamics Equilibrium Analysis within the Entrained Flow Gasifier Environment. *Int. J. of Thermal & Environmental Engineering*. [en linea]. s.l. : IASKS, 2012. Vol. 4, 1, pp. 47-54.
8. **karamarkovic, R. and Karamarkovic, V.** Energy and exergy analysis of biomass gasification at different temperatures. *Energy*. [en linea]. Kraljevo (Serbia) : Elsevier, 2009. Vol. 35, pp. 537-549.
9. **Rapagnà, S., et al., et al.** Steam-gasification of biomass in fluidized bed of olivine particles. *Biomass and Bioenergy*. [en linea]. L'Aquila (Italia) : Pergamon, 2000. Vol. 19, pp. 187-197.
10. **Detournay, M.; Hemati, M.; Andreux, R.** Biomass steam gasification in fluidized bed of inert or catalytic particles: Comparison between experimental results and thermodynamic equilibrium predictions. *Powder Technology*. [en linea]. Toulouse : Elsevier, 2011. Vol. 208, pp. 558-567.
11. **Wang, J.; Xiao, B.** Catalytic steam gasification of pig compost for hydrogen-rich gas production in a fixed bed reactor. *Bioresource Technology*. [en linea]. Qingdao (China) : Elsevier, 2013. Vol. 133, pp. 127-133.
12. Expobioenergía. [Online] [Cited: octubre 19, 2013.] <http://www.expobioenergia.com/es/node/575>.

13. **Bacovsky, D., Ludwiczek, N. and Ognissanto, M.** Status of Advanced Biofuels Demonstration Facilities in 2012. *IEA Bioenergy*. [en linea]. Marzo 18, 2013. T39-P1b.
14. **Aleshina, Alena.** *Production of bio-SNG with using biomass gasification*. Lappeenranta : Lappeenranta University of Technology. ISBN/ISSN.
15. **Santos, Marcelo Souza.** *Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation and Equipment Operations*. s.l. : CRC Press, 2004. p. 439. ISBN: 9780824709716 .
16. **Puig-Arnavat, M., Bruno, J. and Coronas, A.** Modified Thermodynamic Equilibrium Model for Biomass Gasification: A Study of the Influence of Operating Conditions. *Energy & Fuels*. [en linea]. Tarragona : ACS Publications, 2012. Vol. 26, pp. 1385-1394.
17. **Basu, Prabir.** *Biomass Gasification and Pyrolysis - Practical Design and Theory*. Burlington (USA) : Academic Press. p. 364. ISBN:978-0-12-374988-8.
18. **Moon, J.; Lee, J.; Lee, U.; Hwang, J.** Transient behavior of devolatilization and char reaction during steam gasification of biomass. *Bioresource Technology*. [en linea]. Chungnam (South Korea) : Elsevier, 2013. Vol. 133, pp. 429-436.
19. **ECN.** MILENA Technology. [Online] [Cited: Marzo 16, 2013.] <http://www.milenatechnology.com/>.
20. **Erik, L.** Aspen Hysys simulation of CO₂ removal by amine absorption from a gas based power plant. *Telemark University Collage*. Goteborg (Suecia) : SIMS 2007 Conference, 2007.
21. **Miao, Q.; Zhu, J.; Barghi, S.; Wu, C.; Yin, X.** Model validation of a CFB gasification model. *Renesable Energy*. London (Canada) : Elsevier, 2013. Vol. 63, pp. 317-323.
22. **Karmalar, M.; Dataq, A.** Generation of hydrogen rich gas through fluidized gasification of biomass. *Bioresource Technology*. [en linea]. Durgapur (India) : Elsevier, 2011. Vol. 102, pp. 1907-1907.
23. **Franco, C.; Pinto, F.; Gulyurtlu, I; Cabrita, I.** The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel*. [en linea]. Lisboa (Portugal) : Elsevier, 2002. Vol. 82, pp. 835-842.
24. **Sun, Y.; Li, R.; Yang, T.; Kai, X.; He, Y.** Gasification of biomass to hydrogen-rich gas in fluidized beds using porous medium as bed material. *International Journal of Hydrogen Energy*. [en linea]. Shenyang (China) : Elsevier, 2013. Vol. 38, pp. 4208-4213.
25. **Wei, L; Xu, S.; Zhang, L.; Liu, C.** Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. [en linea]. Dalian (China) : Elsevier, 2007. Vol. 32, pp. 24-31.
26. **Luo, S.; Zhou, Y.; Yi, C.** Syngas production by catalytic steam gasification of municipal solid waste in fixed-bed reactor. *Energy*. [en linea]. Qingdao (China) : Elsevier, 2012. Vol. 44, pp. 391-395.
27. **Yan, F.; Luo, S.; Hu, Z.; Xiao, B. Cheng, G.** Hydrogen-rich gas production by steam gasification of char from biomass fast pyrolysis in a fixed-bed reactor: Influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition. *Bioresource Technology*. [en linea]. Wuhan (China) : Elsevier, 2010. Vol. 101, pp. 5663-5637.

28. **Li, J.; Liao, S.; Dan, W.; Kuile, J.; Zhou, X.** Experimental study on catalytic steam gasification of municipal solid waste for bioenergy production in a combined fixed bed reactor. *Biomass and Bioenergy*. [en linea]. Wuhan (China) : Elsevier, 2011. Vol. 46, pp. 174-180.
29. **Umeki, K.; Yamamoto, K.; Namioka, T.** High temperature steam-only gasification of woody biomass. *Applied Energy*. [en linea]. Yokohama (Japón) : Elsevier, 2010. Vol. 87, pp. 791-798.
30. **He, M.; Xiao, B; Liu, S.; Guo, X.; Luo, S.; Xu, Z.; Feng, Z.** Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: Influence of temperature and steam on gasification performance. *International Journal of Hydrogen Energy*. [en linea]. Wuhan (China) : Elsevier, 2008. Vol. 34, pp. 2174-2183.
31. **Meijden, C.M.** *Development of the MILENA gasification technology for the production of bio-SNG*. Eindhoven : ECN, 2010.
32. **ECN.** bio-SNG. [Online] <http://www.biosng.com/>.
33. **Mponzi, Peter.** Production of biofuels by Fischer-Tropsch. *Lappeenranta University of Technology*. [Documento]. Lappeenranta (Finlandia) : s.n., 2012.
34. **S., Marcin; Jong, W. de; Verkooijen, A.** Fluidized Bed Gasification as a Mature And Reliable Technology for the Production of Bio-Syngas and applied in hte production of liquid transportation fuels, a review. *Energies*. [en linea]. Delft (Holanda) : s.n., 2011. Vol. 4, pp. 389-434.
35. **Paisley, M.A. and Overend, R.P.** *Verification of the Performance of Future Energy Resources' SilvaGas® Biomass Gasifier -- Operating Experience in the Vermont Gasifier*.
36. **Engineering, Institute of Chemical.** FICFB. [Online] Vienna University of Technology. <http://www.ficfb.at/>.
37. **Energia, Lahti.** <http://www.lahtigasification.com/>. [Online] [Cited: febrero 21, 2013.]
38. **Energi, Göteborg.** http://www.goteborgenergi.se/English/Projects/GoBiGas__Gothenburg_Biomass_Gasification_Project. [Online]
39. **Nogués, Fernando Sebastián, García-Galindo, Daniel and Rezeau, Adeline.** *Energía de la biomasa (volumen I)*. Zaragoza : Prensas Universitarias de Zaragoza, 2010.
40. **Cozens, Phillip; Manson-Whitton, Chris.** BIO-SNG: Feasibility Study. Establishment of a Regional Project.
41. **NNFCC.** *The potential for bioSNG production in the UK*. 2010.
42. **Oy, Gasum.** GASUM. [Online] <http://www.gasum.com/>.
43. **Metz, Bert; Davidson, Ogunlade; Coninck, Heleen de; Loos, Manuela; Meyer, Leo.** *CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STORAGE*. s.l. : CAMBRIDGE University Press, 2005.
44. **UPM.** Forest biomass in Finland. [Online] <http://www.quebecwoodexport.com/biomasse/documents/Backlund.pdf>.
45. **ECN.** BIODAT. [Online] <http://www.biодат.eu/pages/Home.aspx>.

46. **Syed; Janajreh; Ghenaj.** Thermodynamics Equilibrium Analysis within the Entrained Flow Gasifier Environment. 2012. pp. 47-54.
47. **Atkins.** *Physical Chemistry*. s.l. : Bristol J.W. Arrowsmith Ltd., 1978.
48. **Bódi, Katalin.** *Biomass CHP Plant in Güssing, Austria*. s.l. : BioMob, 2009.
49. *Stoichiometric Water Consumption of Steam Gasification by the FICFB-Gasification Process*. **H.Hofbauert and R.Rauch.** Institute of Chemical Engineering, Fuel and Environmental Technology.
50. **Energia, Lahti.** Lahti Energia. [Online] <http://www.lahtigasification.com/>.
51. **Taba, Leila Emami; Irfan, Muhammad Faisal.** The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16. [en linea]. Kuala Lumpur (Malasia) : Elsevier, 2012. Vol. 16, pp. 5584–5596.
52. **Mun, T., Kim, J. and Kim, J.** *Air gasification of mixed plastic wastes using a two-stage gasifier for the production of producer gas with low tar and a high calorific value*. Seul (Corea del Sur) : Elsevier, 2011. Vol. 102. 7196/7203.
53. **Plis, P. and Wilk, R.K.** *Theoretical and experimental investigation of biomass gasification process in a fixed bed gasifier*. Konarskiego (Polonia) : Elsevier, 36. 3838-3845.
54. **Schuster, G.; Löffe, G.; Weigl, K.; Hofbauer, H.** *Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study*. Viena (Austria) : Elsevier. Vol. 77. 71-79.
55. **Meijen, C.M. van der.** *Development of the MILENA gasification technology for the production of Bio-SNG*.
56. **Inayat, A., et al., et al.** *Kinetic Modeling of Biomass Steam Gasification System for Hydrogen Production with CO₂ Adsorption*. Kula Lumpur (Malasia) : Techpos, 2009. 978-983-42035-9-7.
57. **Huang, Z., et al., et al.** *Synthesis gas production from biomass gasification using steam coupling with natural hematite as oxygen carrier*. Guandzhou (China) : Elsevier, 2012. Vol. 53. 244-251.
58. **Salo, Kari.** IEA Task 33 Meating. [Online] ANDRITZ. http://www.ieatask33.org/app/webroot/files/file/minutes_and_presentations/Pitea_Oct2011/Workshop/K_Salo_Carbona.pdf.
59. **Energy, U.S. Department of.** Replacing the whole barrel to reduce U.S. Dependence on Oil. [Online] http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/replacing_barrel_overview.pdf.
60. **Hu, G.; Xu, S.; Xiao, C.; Liu, S.** Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts. *Fuel Processing Technology*. [en linea]. Dalian (China) : Elsevier, 2005. Vol. 87, pp. 375-382.
61. **Duret, Alexis; Friedli, Claude; Marechal, François.** Process design of Synthetic Natural Gas (SNG) production using wood gasification. *Journal of Cleaner Production*. [en linea]. Lausanne (Suiza) : Elsevier, 2005. Vol. 13, pp. 1434-1446.

62. **A.Chang and H.Chang.** Biomass gasification for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. [en linea]. Taiwan : Elsevier, 2011. Vol. 36, pp. 4252-4260.

