

Trabajo Fin de Grado

Desarrollo de un modelo de simulación para la gasificación mejorada basado en el equilibrio químico

Development of a simulation model for the enhanced gasification based on chemical equilibrium

Autor

Francisco Javier García Pardos

Directoras

M^a Isabel Fonts Amador

Noemí Gil Lalaguna

Escuela de ingeniería y arquitectura (EINA)

2023

INDICE

1	Resumen.....	2
2	Introducción y objetivos	3
3	Antecedentes.....	4
3.1	Problemática de los residuos agroganaderos	4
3.2	Gasificación	5
3.3	Modelos de equilibrio termodinámico en gasificación	6
4	Materiales y métodos.....	9
4.1	Materiales	9
4.2	Desarrollo de los modelos estequiométricos de equilibrio	10
4.2.1	Ecuaciones utilizadas en el modelo desarrollado para la gasificación convencional.....	11
4.2.2	Ecuaciones utilizadas en el modelo desarrollado para la gasificación mejorada	13
4.2.3	Parámetros calculados para evaluar el rendimiento y eficiencia de la gasificación	14
5	Análisis de resultados.....	17
5.1	Cálculo de la entalpía de formación aparente del residuo	17
5.2	Cálculo de la constante de equilibrio de la reacción WGS.....	17
5.3	Cálculo de la constante de equilibrio de la reacción de carbonatación	18
5.4	Estudio paramétrico en la gasificación convencional.....	18
5.4.1	Efecto de la composición del residuo	19
5.4.2	Efecto de la temperatura de gasificación y la S/C	22
5.5	Estudio paramétrico en la gasificación mejorada	25
5.5.1	Efecto de la temperatura y de las ratios S/C y CaO/biomasa.....	25
6	Conclusiones.....	32
7	Bibliografía:.....	33
8	Anexos:	36

1 Resumen

En este Trabajo Fin de Grado se van a desarrollar dos modelos de equilibrio termodinámico estequiométricos que permitan simular a) la gasificación con aire, vapor y residuos del sector agroganadero y b) la gasificación mejorada con vapor y captura *in-situ* de CO₂ mediante *Ca-looping*. Este proceso está recabando mucho interés científico en la actualidad, ya que permite obtener un gas con un contenido en H₂ mayor del 80%, lo que convierte a este proceso en una alternativa para la producción de H₂ verde.

Ambos procesos de gasificación son costosos de estudiar experimentalmente y por ello, una estrategia para acotar los intervalos de estudio de las distintas variables, así como para conocer su efecto en la calidad del gas de gasificación es simularlos mediante modelos de equilibrio termodinámicos. Existen en la bibliografía numerosos trabajos que desarrollan modelos de equilibrio estequiométricos para la gasificación de biomasa con mezclas de aire y vapor (gasificación convencional), pero existen muchos menos que permitan simular el proceso de gasificación con vapor y captura de CO₂ (o gasificación mejorada), y no se pueden encontrar modelos en los que se utilicen biomasas como las estudiadas en este TFG.

En el modelo planteado para la gasificación convencional se calculan ocho incógnitas, que se corresponden con los flujos molares de las distintas especies a la entrada y a la salida. Para calcular dichas incógnitas se utiliza un sistema con 8 ecuaciones (constante de equilibrio de la reacción *water-gas shift*, balances de materia atómicos al C, H y O, balance másico al N₂, balance másico a las cenizas, composición del aire y balance de energía para que el proceso sea adiabático). En el modelo de gasificación mejorada, comparándolo con la convencional, se debe eliminar la entrada de aire al gasificador e introducirse CaO, que reaccionará con el CO₂ para dar CaCO₃. En este modelo habrá 2 incógnitas más que en la gasificación convencional, que corresponden a las cantidades de CaO y CaCO₃ a la salida del proceso, y dos ecuaciones más, correspondientes a la constante de equilibrio de la reacción de carbonatación y al balance atómico al Ca.

En el estudio paramétrico de la gasificación convencional se ha encontrado que conforme aumentaba la temperatura aumentaba la relación de equivalencia, la producción de gas, pero disminuía el poder calorífico inferior del gas, la eficiencia del gas frío y la relación H₂/CO. En el caso de la relación Steam to Carbon, al aumentar la relación aumentaba la RE, la producción del gas y la relación H₂/CO, pero disminuía el poder calorífico inferior del gas y la eficiencia del gas frío.

En el estudio paramétrico de la gasificación mejorada se ha encontrado que conforme disminuía la temperatura, mejoraba el porcentaje de carbonatación ya que es una reacción exotérmica, también aumentaba el PCI del gas, la relación H₂/CO y el rendimiento a H₂ y al contrario al aumentar la temperatura aumentaba ligeramente la producción de gas. En el caso de la relación Steam to Carbon trabajando a relaciones más alta se obtiene mejores valores de porcentaje de carbonatación, producción de gas y rendimiento de H₂ pero empeora el PCI del gas, por último la relación CaO/Biomasa al aumentarla afecta de manera positiva sobre el calor aportado y de manera negativa sobre el rendimiento a H₂ y el % de carbonatación.

2 Introducción y objetivos

En las últimas décadas, la mayoría de los sectores han utilizado principalmente combustibles fósiles como fuente de energía, lo que ha causado un impacto extremadamente perjudicial y difícilmente reversible en el medio ambiente. Sin embargo, en los últimos años, muchos países han implementado normativas más restrictivas de emisiones de gases contaminantes, y en vista del agotamiento de los recursos actuales, se están explorando nuevas alternativas de energía sostenible para reemplazar los combustibles convencionales.

Este Trabajo Fin de Grado se enmarca en este contexto de búsqueda de nuevas alternativas de energía, y en él se va a desarrollar un modelo termodinámico estequiométrico que permita simular un proceso de gasificación de residuos del sector agroganadero, cuya gestión supone actualmente un problema, como son, los subproductos animales no destinados a consumo humano (SANDACH) y los purines.

Dado el carácter orgánico y biodegradable de los purines, éstos pueden ser valorizados energéticamente mediante una digestión anaerobia (o codigestión en el caso de mezclas) para producir biogás. En el proceso de digestión queda un residuo sólido, el digestato, que todavía puede ser valorizado energéticamente mediante un proceso termoquímico como la gasificación o la combustión. En el caso de los SANDACH, la digestión anaerobia no es un proceso adecuado para su tratamiento, pero sí que podría serlo la gasificación debido a que la alta temperatura utilizada en el proceso inertiza el riesgo biológico de dichos residuos.

La gasificación convencional con aire presenta algunas ventajas sobre la combustión, como son: la minimización de la generación de algunos contaminantes, como los NOx, ya que el nitrógeno del combustible se transforma mayoritariamente en NH₃ y N₂ durante la gasificación, pudiendo el primero ser eliminado previamente a la combustión del gas, la conversión del combustible sólido en un gas de síntesis, que podría ser utilizado como combustible en procesos más eficientes en términos de energía o como materia prima para la industria química dado su contenido en H₂ (12-20% vol) y CO (20-27% vol).

Además de la gasificación convencional con aire, en los últimos años se están desarrollando nuevas formas de llevar a cabo el proceso de gasificación para tratar de mejorar la calidad del gas de síntesis. Entre las distintas variantes del proceso de gasificación, actualmente la gasificación mejorada con vapor de agua y captura integrada de CO₂ mediante *Ca-looping* (reacción del CO₂ con CaO para dar CaCO₃) está recabando mucho interés, ya que permite obtener un gas con un contenido en H₂ mayor del 80% (v/v), lo que convierte a este proceso en una alternativa para la producción de H₂ verde. Además, la gasificación mejorada con vapor ofrece una reducción de las emisiones de CO₂, lo que reduce las emisiones de gases de efecto invernadero, ayudando a mitigar el cambio climático, y ofreciendo también la posibilidad de utilizar ese CO₂ capturado en la producción de combustibles sintéticos o productos químicos, debido a que, tras la regeneración del óxido de calcio carbonatado se puede obtener una corriente pura de CO₂, que podría utilizarse para procesos de síntesis como el Fischer Tropsch.

El objetivo principal de este trabajo es simular de forma teórica, mediante un modelo de equilibrio termodinámico, tanto el proceso autotérmico de gasificación convencional con aire o con mezclas de aire y vapor (denominado a lo largo del texto como gasificación convencional), como el proceso de gasificación mejorada mediante *Ca-looping* (denominado a lo largo del texto como gasificación mejorada) para acotar las condiciones de operación más adecuadas que permitan obtener un buen gas de síntesis en el tratamiento de mezclas de residuos de codigestato de purín y SANDACH.

Para la consecución de este objetivo, se va a desarrollar una hoja de cálculo en Excel en la que, a partir de la caracterización de los residuos (análisis elemental, análisis inmediato y poder calorífico), y aportando como datos de entrada la temperatura del proceso, la cantidad de humedad en el medio (relación S/C:steam-to-carbon) y, en el caso de la gasificación mejorada, la ratio CaO/biomasa, se planteen los balances de materia y de energía del proceso, cumpliendo también el equilibrio de las dos reacciones químicas más importantes de los procesos: la reacción *water-gas shift* para la gasificación convencional y, en el caso de la gasificación mejorada, además la carbonatación del óxido de calcio.

3 Antecedentes

3.1 Problemática de los residuos agroganaderos

La demanda de alimentos de origen animal aumentará en los próximos años debido a los hábitos alimenticios actuales de la población y a la creciente población mundial, la cual se espera que se incremente desde los 8 billones actuales hasta los 9.71 billones en 2050. Por consiguiente, ese incremento conllevará un aumento en la cantidad de residuos producidos, especialmente de excrementos y de SANDACH, que se generan tanto en las granjas como en las instalaciones de sacrificio y despiece [2]. Como se puede observar en los datos de la Tabla 1, el número de cabezas de ganado ya ha sufrido un importante aumento en las últimas décadas en España, siendo especialmente llamativo el aumento en la ganadería porcina. [3] [4] [5] [6]. De hecho, actualmente España es el mayor productor del sector porcino en Europa y, en consecuencia, es donde más purines de cerdo se generan, con una producción media (2016-2019) de alrededor de 35 millones de toneladas al año [7].

Tabla1. Número de cabezas de animales de distintos tipos de ganado en diferentes años en España.

Nacional		
Tipo de ganadería	Número de animales (año)	Número de animales (año)
Bovino	5.063.000 (1991)	6.455.125 (2022)
Porcino	17.246.892 (1991)	34.073.380 (2022)
Aves de puesta	50.519.000 (1986)	47.692.000 (2019)
Aves de carne (subtipo broiler)	59.975.123 (1990)	73.219.430 (2015)

Hasta el momento, el principal destino de los purines generados ha sido su aplicación en suelos agrícolas como fuente de materia orgánica y de nutrientes. Sin embargo, debido a la problemática medioambiental asociada a esta práctica, la Directiva 91/676/CEE de nitratos [8] limita su aplicación al suelo y fomenta otras técnicas que reduzcan el contenido de nitrógeno en el purín. Por ello, existe otra alternativa como es la codigestión junto con residuos agrícolas para obtener biogás y aprovechar parte de su potencial energético de los residuos orgánicos. Además de biogás, se obtiene un residuo sólido con un alto contenido en humedad, denominado digestato, que presenta la misma problemática ambiental que los purines de los que proviene, siendo la gasificación una buena opción para su tratamiento.

En lo que respecta a los SANDACH, más de 1,2 millones de toneladas de SANDACH salen anualmente de los mataderos y de las granjas en España. Tras una serie de crisis alimentarias surgidas por la propagación de enfermedades, el año 2009 se implementó el Reglamento (CE) N.º 1069/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo [9], que establece las normas y requisitos para

la gestión de subproductos animales y productos derivados no destinados al consumo humano (SANDACH). Los SANDACH se clasifican en función de su riesgo biológico en 3 categorías [1]. El material de la Categoría 1 incluye partes de animales con enfermedades transmisibles, productos con sustancias prohibidas o contaminantes, y mezclas de éstos con residuos de las Categorías 2 o 3. La Categoría 2 abarca estiércol, aguas residuales de mataderos, productos con residuos de medicamentos, animales no consumibles, y mezclas con Categoría 3. La Categoría 3 engloba partes aptas para consumo humano no usadas comercialmente, subproductos alimentarios, restos de pescado, materiales pesqueros, huevos dañados y residuos de cocina sin riesgo de enfermedades transmisibles. Los residuos pertenecientes a las categorías de mayor riesgo, Categorías 1 y 2, son principalmente depositados en vertedero o co-incinerados en cementerios. La incineración de estos residuos consigue la destrucción de patógenos y priones, pero presenta el inconveniente de la generación de NOx, debido al elevado contenido en nitrógeno (alrededor del 10% en peso) de estos residuos.

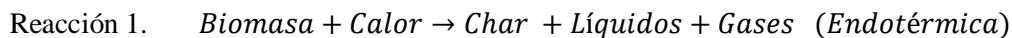
Como ambos residuos se obtienen en explotaciones ganaderas que suelen estar próximas, una alternativa de tratamiento es la co-gasificación de ambos y por ello se va a evaluar teóricamente dicho proceso, analizando, entre otros parámetros, el efecto del porcentaje de mezcla entre ambos residuos.

3.2 Gasificación

La gasificación se lleva a cabo convencionalmente utilizando como agente gasificante aire u oxígeno o mezclas de aire/oxígeno y vapor de agua. Éste es un proceso termoquímico que involucra la transformación de materiales carbonosos, como biomasa para obtener un gas que se puede utilizar como combustible o como gas de síntesis. Este proceso se lleva a cabo en un ambiente controlado y con una cantidad limitada de oxígeno, por debajo de la cantidad estequiométrica requerida para la combustión, resultando en la producción de una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), junto con otros componentes como dióxido de carbono (CO₂) y vapor de agua (H₂O). La composición del gas proveniente de la gasificación convencional varía dentro de los siguientes intervalos: CO alrededor del 15-30% v/v, H₂ alrededor del 15-25% v/v, CO₂ alrededor del 10-15% v/v, nitrógeno (N₂) alrededor del 40-55% v/v, metano (CH₄) alrededor del 1-5% v/v y trazas de otros gases y productos secundarios de la gasificación. Si su composición es la adecuada, este gas se puede utilizar en la síntesis de diversos productos, desde combustibles hasta productos químicos muy demandados en la industria química, como el metanol. Los porcentajes de cada gas varían según el material que se introduzca en el proceso y según las condiciones de operación, siendo tres de los factores más influyentes la temperatura del proceso, el agente gasificante utilizado y la composición de la materia prima alimentada [10][11].

Las reacciones más importantes que se dan en un proceso de gasificación son las siguientes:

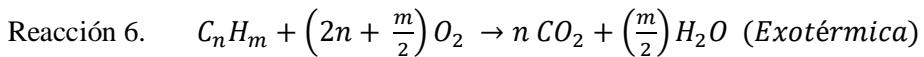
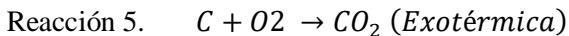
- Descomposición de la biomasa:



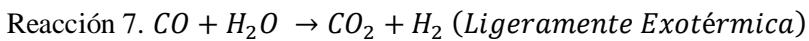
- Gasificación del *char* (sólido carbonoso):



- Oxidación del *char* e hidrocarburos:



- Reacción de intercambio (o en inglés *Water-Gas Shift*):



De las reacciones anteriormente mencionadas, las más representativa en la gasificación convencional es la *Water-Gas Shift* (WGS) (ver Reacción 7), porque experimentalmente la composición del gas de gasificación se suele acercar a la que determina el equilibrio termodinámico de dicha reacción.

Con el fin de modificar la composición final del gas de síntesis, la gasificación se puede llevar a cabo con otros agentes gasificantes como vapor de agua puro, CO_2 o mezclas de ellos. Al llevar a cabo la gasificación con CO_2 como agente gasificante se aumenta la concentración de CO en el gas gracias a la reacción de Boudouard, mientras que si se gasifica con H_2O se incrementa la concentración de H_2 debido al desplazamiento de la reacción WGS, pudiéndose llegar hasta el 45% v/v. Para aumentar en mayor grado la concentración de H_2 , se puede aplicar un proceso de gasificación mejorada, en el que se utiliza como agente gasificante H_2O puro y se alimenta al lecho, además de la biomasa, óxido de calcio (CaO) para capturar el CO_2 generado durante la gasificación, de forma que el CaO se convierte en carbonato de calcio ($CaCO_3$), tal y como se refleja en la siguiente Reacción 8, lo que a su vez provoca el desplazamiento de la reacción WGS hacia la producción de H_2 debido a que la concentración de CO_2 disminuye, pudiéndose alcanzar concentraciones de H_2 en el gas superiores al 80% v/v.



3.3 Modelos de equilibrio termodinámico en gasificación

Debido al alto número de condiciones de operación que afectan al proceso de gasificación, realizar un estudio experimental de gasificación de biomasa requiere mucho tiempo y es costoso, por lo que predecir el proceso de gasificación mediante modelos matemáticos es un enfoque práctico no sólo para predecir las composiciones del gas, sino que también ayuda a comprender el efecto de los diferentes parámetros operativos en el rendimiento del proceso de gasificación.

Existen dos tipos de modelos de equilibrio termodinámicos: los modelos de equilibrio estequiométricos y los no estequiométricos. Para calcular la composición de equilibrio, en los primeros se hace uso de la constante de equilibrio de una o varias de las reacciones químicas involucradas en el proceso, mientras que en los segundos los cálculos se basan en la minimización de la energía libre de Gibbs con el transcurso de la reacción, por lo que no es necesario especificar ninguna reacción en concreto, sino tan solo las especies que se pueden encontrar en el equilibrio. En este TFG se van a desarrollar modelos de equilibrio estequiométricos.

Como se puede consultar en los libros de Termodinámica Química [12], para una reacción que no está en equilibrio se tiene que $\Delta_rG = \Delta_rG^0 + RT\ln Q$, siendo Q el cociente de reacción. Cuando la reacción alcanza el equilibrio $\Delta_rG = 0$ y $Q = K$, por lo que en el equilibrio se cumple

la ecuación 1. Para una reacción que ocurre a temperatura constante, es posible calcular la constante de equilibrio a la temperatura de reacción utilizando la ecuación 2, que se obtiene operando matemáticamente con la ecuación 1.

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K \quad (\text{Ec. 1})$$

$$K = e^{(-\Delta_r G^0(T)/RT)} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

$\Delta_r G^0(T)$: Energía libre de Gibbs estándar a la temperatura de reacción T, $\frac{J}{mol}$.

R: Constante de los gases ideales, $8.314 \frac{J}{K \cdot mol}$.

T: Temperatura de la reacción, K.

K: Constante de equilibrio termodinámico a la temperatura de reacción T

La energía libre de Gibbs a la temperatura deseada que se utilizará en la ecuación 2 puede calcularse en función de la entalpía y entropía a la temperatura de reacción, según la ecuación 3.

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T) \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

$\Delta_r H^0(T)$: Entalpía estándar de la reacción a la temperatura de reacción T, $\frac{J}{mol}$.

T: Temperatura de la reacción, K.

$\Delta_r S^0(T)$: Entropía estándar de la reacción a la temperatura de reacción T, $\frac{J}{K \cdot mol}$.

Para el cálculo de $\Delta_r H^0(T)$ y $\Delta_r S^0(T)$ se pueden utilizar las ecuaciones 4 y 5:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT \quad (\text{Ec. 4})$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde:

$\Delta_r H^0(298)$: Entalpía estándar de la reacción a la temperatura de 298 K, que se puede determinar a partir de valores de entalpía tabulados para las distintas especies.

$\Delta_r S^0(298)$: Entropía estándar de la reacción a la temperatura de 298 K, que se puede determinar a partir de valores de entalpía tabulados para las distintas especies.

ΔC_p : Variación de la capacidad calorífica de las especies involucradas tras la reacción.

Por otra parte, la constante K que aparece en la ecuación 2 se define en función de las actividades de las especies involucradas (véase la ecuación 6).

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde:

ν_i : son los coeficientes estequiométricos.

a_i : son las actividades de cada especie *i* en el equilibrio termodinámico.

Para una reacción en fase gaseosa, $a_i = f_i/f_i^0$, siendo $f_i^0=1$ bar (estado estándar) y $f_i = \phi_i \cdot p_i$, siendo p_i la presión parcial de la especie i, por lo que K puede escribirse de la siguiente manera (véase la ecuación 7).

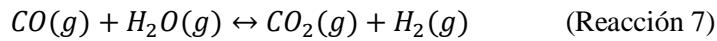
$$K = \prod_i \phi_i^{v_i} \cdot \prod_i p_i^{v_i} \quad (\text{Ec. 7})$$

Para baja presión $\phi_i \approx 1$ and $K \approx \prod_i p_i^{v_i}$, que se renombra como K_p , y para la reacción $aA+bB \rightarrow cC+dD$ puede escribirse en función de las fracciones molares como se muestra en la ecuación 8.

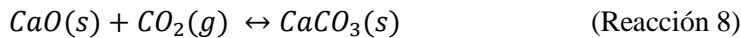
$$K_p = \prod_i p_i^{v_i} = \frac{y_c \cdot y_d}{y_a \cdot y_b} \cdot P^{(c+d-a-b)} \quad (\text{Ec. 8})$$

Esta ecuación es aplicable cuando A, B, C y D son especies en estado gaseoso. Si alguna de estas especies es sólida, su actividad se considera como 1 y, por lo tanto, no se incluye en la ecuación de la constante de equilibrio.

Así, para el caso específico de las reacciones de equilibrio que definen la composición de equilibrio de los productos de la gasificación, es decir, la reacción WGS (Reacción 7) para la gasificación convencional, y WGS (Reacción 7) y reacción de carbonatación (Reacción 8) para la gasificación mejorada, estas constantes toman la siguiente expresión:



$$K_p(R7) = \frac{Y_{CO_2} \cdot Y_{H_2}}{Y_{CO} \cdot Y_{H_2O}} \quad (\text{Ec. 9})$$



$$K_p(R8) = \frac{1}{P_{P,CO_2}} \quad (\text{Ec. 10})$$

Además de los valores de las constantes termodinámicas y de sus expresiones (Ecs. 9 y 10), estos modelos se basan en la aplicación de las leyes de conservación de masa, y en ocasiones también en los balances de energía, para calcular la composición de equilibrio. Existen en la bibliografía numerosos trabajos que desarrollan modelos de equilibrio estequiométricos para la gasificación convencional de biomasa [13], aunque no se pueden encontrar modelos en los que se utilicen biomasas como las estudiadas en este TFG. Estos modelos son herramientas que permiten simular el proceso de gasificación y determinar la composición del gas de síntesis obtenido en función de la temperatura de gasificación y de las variables de entrada al proceso, como la composición de la biomasa, la relación estequiométrica utilizada para el aire y la relación molar vapor/carbono (más conocida por el término anglosajón, *steam to carbon* (S/C)). Los artículos disponibles son notablemente menores en el caso de la gasificación mejorada con vapor y adsorción *in-situ* de CO₂ [14]. Además, en el caso de la gasificación mejorada, la ratio CaO/biomasa también se puede incluir en el modelo y estudiar su efecto sobre la composición del gas de gasificación. Así, en este TFG se van a desarrollar los modelos de simulación para ambos procesos, lo que permitirá llevar a cabo una comparación entre los resultados de ambos aplicados a los residuos específicos que se estudian en este TFG.

4 Materiales y métodos

4.1 Materiales

Como materia prima se utilizaron dos residuos animales ricos en proteínas, los purines codigeridos con restos agrícolas (CDM) y los SANDACH. El purín co-digerido (suministrado por HTN Biogas Company, en España) se obtuvo a partir de la codigestión anaeróbica de estiércol bovino y residuos agrícolas, y posteriormente se separó en una centrifugadora decantadora; este digestato se secó en horno a 105 °C cuando se recibió en el laboratorio. Los SANDACH (estabilizados en un reactor autoclave con vapor a 120 °C) fueron suministrados por la empresa española Residuos Aragón S.A.

En los modelos de equilibrio que se van a desarrollar se utilizarán los balances de masa atómicos (y por especies en el caso de las cenizas), por lo que es necesario conocer el análisis elemental e inmediato de los residuos. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en el análisis elemental, realizado en un analizador LECO CHN628, y en el análisis inmediato de los dos materiales.

Tabla 2. Análisis elemental e inmediato en base húmeda (media ± desviación estándar).

	SANDACH (% en peso)	CODIGESTATO DE PURÍN (% en peso)	
C	45,4	± 0,6	29,5
H	6,48	± 0,07	4,1
N	9,83	± 0,04	2,05
S	0,77	± 0,02	0,96
O	21,02	± 0,6	25,99
Cl	n.d.		n.d.
Cenizas	16,5	± 0,2	37,4
Volátiles	74,40	± 0,4	49,7
Humedad	4,9	± 0,7	11,3
Carbono fijo^b	4,2	± 0,9	1,6

n.d.: no determinado, se toma como 0.

^a El porcentaje de oxígeno (%O) se ha calculado como:

$$\%O = \%C - \%H - \%N - \%S - \%Cl - Cenizas$$

^b El porcentaje de Carbono fijo (%Carbono fijo) se ha calculado como:

$$\%Carbono\ fijo = 100 - \%Volatiles - \%Humedad - \%Cenizas$$

Por último, en el laboratorio también se ha determinado experimentalmente el poder calorífico superior (PCS) de los materiales (ver Tabla 3), dato necesario para hallar la entalpía de formación aparente de los residuos y así poder llevar a cabo el balance de energía del proceso de gasificación.

Tabla 3. Poder calorífico de los materiales en base húmeda.

PCS SANDACH	20,0	MJ/kg de material húmedo
PCS Codigestato de Purín	13,9	MJ/kg de material húmedo

Tal y como se explica en el Anexo 1, si el agua del proceso de combustión se obtiene en fase gas, el poder calorífico se denomina poder calorífico inferior (PCI).

Conocidos los datos de caracterización de cada uno de los residuos que compondrá la mezcla a gasificar, la composición y el poder calorífico de dicha mezcla pueden determinarse como una media ponderada teniendo en cuenta la fracción másica que supone cada residuo en la mezcla.

4.2 Desarrollo de los modelos estequiométricos de equilibrio

A continuación, se esquematizan los modelos que se van a desarrollar en este TFG, tanto el de la gasificación convencional (Figura 1) como el de la gasificación mejorada (Figura 2), donde las variables de entrada (datos conocidos que deben aportarse al modelo) aparecen recuadradas en color azul, los resultados de salida obtenidos directamente de los cálculos se muestran en color rojo y los parámetros que se calculan posteriormente a partir de dichos resultados en color negro. Además, aparecen en negrita las variables cuyo efecto se ha analizado en el estudio paramétrico junto con su intervalo de estudio. Como se puede ver en las Figuras 1 y 2, en ambos procesos, se va a utilizar una base de cálculo de 1 kg/h del residuo en base húmeda y la temperatura de todos los flujos de entrada es 25 °C.

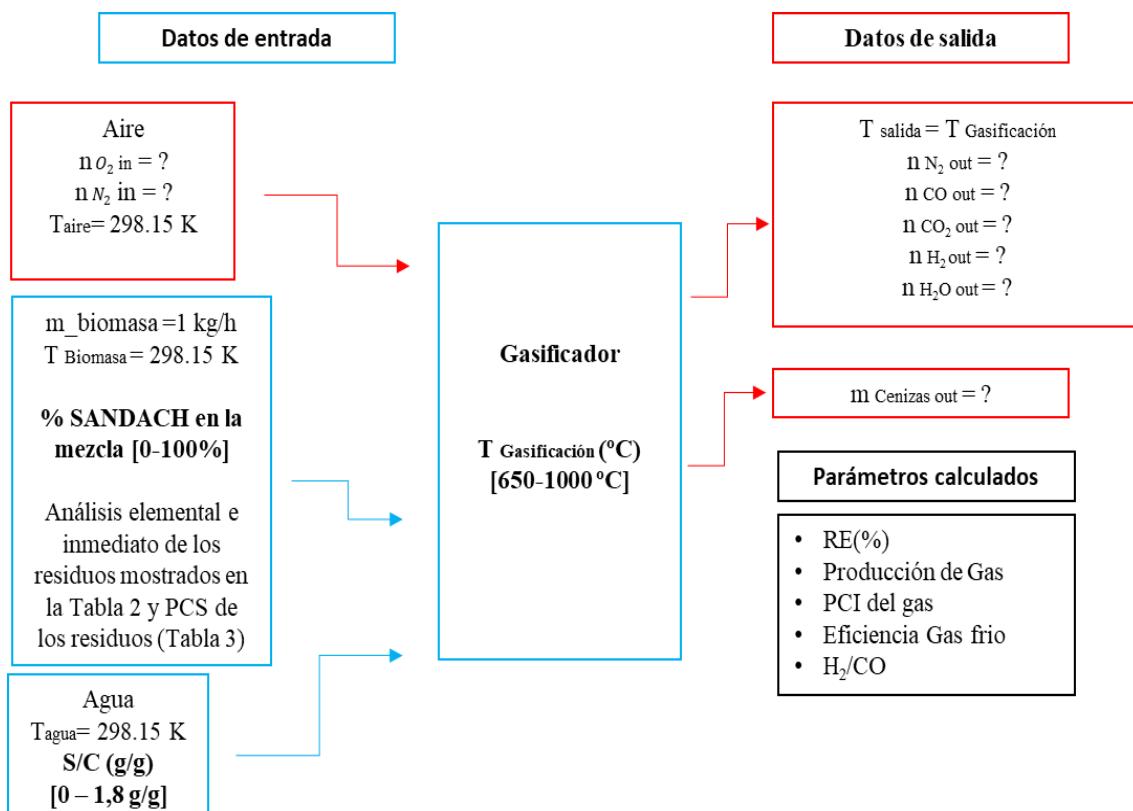


Figura 1: Esquema de los datos de entrada para el modelo de gasificación convencional (incluyendo intervalos de estudio de las variables cuyo efecto se analiza en el estudio paramétrico), datos de salida y parámetros calculados a partir de ellos.

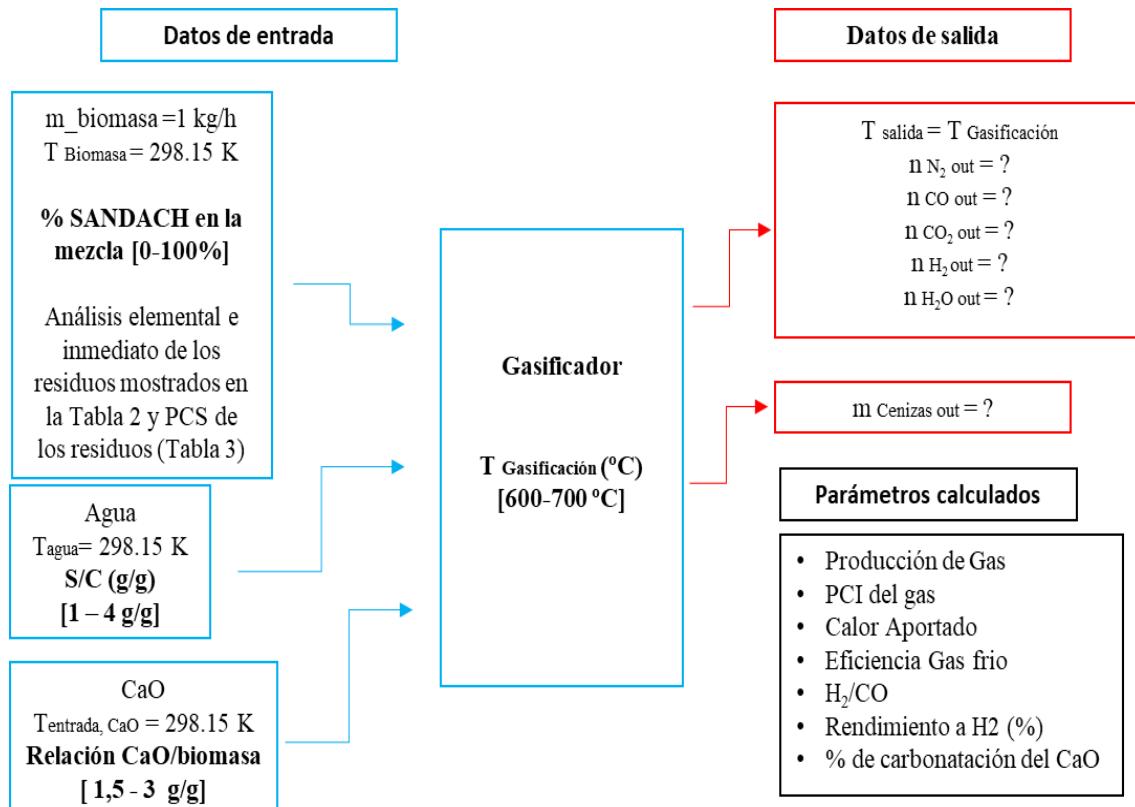


Figura 2: Esquema de los datos de entrada para el modelo da gasificación mejorada (incluyendo intervalos de estudio de las variables cuyo efecto se analiza en el estudio paramétrico), datos de salida y parámetros calculados a partir de ellos.

4.2.1 Ecuaciones utilizadas en el modelo desarrollado para la gasificación convencional

De acuerdo al esquema mostrado en la Figura 1, se puede ver que en el modelo planteado para la gasificación convencional se tienen las siguientes ocho incógnitas n_{O_2in} , n_{N_2in} , n_{N_2out} , n_{COout} , n_{CO_2out} , n_{H_2out} , n_{H_2Oout} , $m_{Cenizas,out}$ que se corresponden con los flujos molares (másico para las cenizas) de las distintas especies a la entrada, *in*, y a la salida, *out*.

Para calcular estas ocho incógnitas, se necesitan ocho ecuaciones, que son las correspondientes a (i) los balances atómicos al O, C, H, (ii) balances másicos a las especies cenizas y N_2 , que se consideran inertes en el proceso, (iii) expresión que relaciona los moles de O_2 y N_2 en la composición del aire, (iv) cálculo de la constante K_p , y (v) balance de energía autotérmico y sin considerar pérdidas de calor, es decir, proceso adiabático.

A continuación, se van a explicar las ecuaciones que deben incluirse en el modelo de gasificación convencional para obtener los resultados. En primer lugar, el modelo de gasificación convencional incluye la ecuación de la constante de equilibrio de la reacción WGS (Ecuación 9), que se ha denominado como ecuación (Conv-1). A continuación, se tienen 3 ecuaciones más (Conv-2, Conv-3, Conv-4) que se derivan de los 3 balances de materia correspondientes al carbono, oxígeno e hidrógeno.

$$K_p = \frac{Y_{CO_2} * Y_{H_2}}{Y_{CO} * Y_{H_2O}} \quad (\text{Conv-1})$$

Balance al Carbono:

$$n_C(\text{Residuo}) = n_{CO_{out}} + n_{CO_2_{out}} \quad (\text{Conv-2})$$

Balance al Oxígeno:

$$n_{O_{bh}}(\text{Residuo}) + n_{H_2O} + 2 * n_{O_{in}}(\text{Aire}) = n_{H_2O_{out}} + n_{CO_{out}} + 2 * n_{CO_2_{out}} \quad (\text{Conv-3})$$

Balance al Hidrógeno:

$$n_{H_{bh}}(\text{residuo}) + 2 * n_{H_2O} = 2 * n_{H_2O_{out}} + 2 * n_{H_2_{out}} \quad (\text{Conv-4})$$

Como quinta ecuación se utiliza la relación entre la proporción de N₂ y de O₂ en el aire (Conv-5), lo que permite hallar el caudal molar de N₂ a la entrada a partir del de O₂.

$$n_{N_2_{in}} = \frac{n_{O_{in}} * 79}{21} \quad (\text{Conv-5})$$

Como sexta ecuación (Conv-6) se tiene el balance de materia a la especie N₂ en el sistema, la cual se considera inerte.

$$n_{N_2_{in}} = n_{N_2_{out}} \quad (\text{Conv-6})$$

Análogamente, como séptima ecuación (Conv-7) se tiene el balance de materia a las cenizas, que también se consideran una especie inerte.

$$m_{Cenizas_{in}} = m_{Cenizas_{out}} \quad (\text{Conv-7})$$

Y como octava y última ecuación (Conv-8), se establece el balance de energía (aplicado a una entrada de material de 1 kg/h), el cual se plantea como un proceso adiabático, ya que se desea que la reacción se lleve a cabo de forma autotérmica con el aporte de una cantidad suficiente de aire que permita obtener el calor necesario para el proceso global a partir de la oxidación de una parte de la biomasa.

$$\Delta H_{in} = \Delta H_{out} \quad (\text{Conv-8})$$

Desarrollando:

$$\begin{aligned} & (\Delta H_{f,residuo}) + \sum(n_{H_2O} \text{ (agente gasificante)} * (\Delta H_{f,H_2O(l)}^0)) \\ &= \sum(n_i * (\Delta H_{f_i}^0 + \int C_{p_i} * dT_i)) + (m_{cenizas} * C_{p_{Cenizas}} * \Delta T_{Cenizas}) \end{aligned}$$

Donde

$\Delta H_{f,residuo}$: Entalpía de formación aparente del residuo húmedo a 25 °C (temperatura de referencia a la que entra el material) [kJ/kg].

n_{H_2O} (agente gasificante): caudal molar de H₂O aportados como agente gasificante [mol/h].

$\Delta H_{f,H_2O(l)}$: Entalpía de formación del agua líquida a 25°C (temperatura de referencia) [kJ/mol] (se obtiene de tablas).

n_i : caudal molar de los productos gaseosos N₂, CO, H₂O, CO₂ y H₂ [mol/h].

$\Delta H_{f_i}^{\circ}$: Entalpía de formación de los productos gaseosos CO, H₂O(v), CO₂ y H₂ a 25°C (temperatura de referencia) [kJ/mol] (se obtienen de tablas).

C_p_i: Capacidad calorífica molar de los productos CO, H₂O, CO₂ y H₂ [kJ/mol·K].

Para el cálculo de la capacidad calorífica específica de estos gases se ha utilizado la siguiente expresión obtenida del libro *Physical Property Data Bank Appendix D*.

$$Cp(T) = a + b * T + c * T^2 + d * T^3 \quad \text{Unidades: [J/mol·K]}$$

m_{cenizas}: caudal másico de cenizas [kg/h].

C_p_{Cenizas}: Capacidad calorífica específica de las cenizas del residuo [kJ/g·K]. Se considera constante e igual a 1,1 J/g·K.

$$\Delta T_{\text{Cenizas}} = T_{\text{gasificación}} (\text{K}) - T_{\text{referencia}} (298 \text{ K}).$$

Resolviendo el sistema de 8 ecuaciones se obtendrán los resultados para las 8 incógnitas planteadas. Por un lado, se obtendrá la cantidad de aire necesaria para llevar a cabo el proceso de gasificación de forma autotérmica, lo cual suele expresarse con el término de relación de equivalencia o relación estequiométrica (RE) (ver sección 3.2.3). Por otro lado, se podrán calcular diversos parámetros relacionados con la calidad del gas y la eficiencia del proceso (ver sección 3.2.3).

4.2.2 Ecuaciones utilizadas en el modelo desarrollado para la gasificación mejorada

En el modelo de gasificación mejorada, comparándolo con la convencional, se debe eliminar la entrada de aire al gasificador e introducirse CaO, que reaccionará con el CO₂ para dar CaCO₃. Al no introducir aire y no llevar a cabo la gasificación de forma autotérmica, ya que en la gasificación mejorada se debe aportar calor, este modelo tendrá 3 incógnitas menos (n_{O2in}, n_{N2in}, n_{N2out}), y so se utilizarán las ecuaciones (Conv-5, Conv-6 y Conv-8). Sin embargo, en este modelo de la gasificación mejorada habrá 2 incógnitas más que en la gasificación convencional, que corresponden a las cantidades de CaO y CaCO₃ a la salida del proceso (n_{CaOout} y n_{CaCO3out}), siendo en total 7 incógnitas, y dos ecuaciones más, correspondientes a la constante de equilibrio de la reacción de carbonatación (K_p de la Reacción 8, denominada como ecuación Mej-1) y al balance atómico al Ca (ecuación Mej-2), junto con las ecuaciones que son similares a las del modelo de gasificación convencional (Conv-1, Conv-2, Conv-3, Conv-4 y Conv-7). Hay que tener en cuenta que los balances atómicos del oxígeno y del carbono también se verán modificados respecto al caso anterior debido a la presencia de CaO y CaCO₃.

$$K_p = \frac{1}{P_{P,CO_2}} \quad (\text{Mej-1})$$

Balance al Ca: Caudal molar Ca entrada = Caudal molar Ca salida

$$n_{CaOin} = n_{CaOut} + n_{CaCO3Out} \quad (\text{Mej-2})$$

Donde: n_{CaO}: caudal molar de CaO a la entrada, *in*, y a la salida, *out* [mol/h].

n_{CaCO₃}: caudal molar de CaCO₃ a la salida, *out* [mol/h].

El balance de energía no es autotérmico y por ello, el balance de energía no se incluye en el sistema de ecuaciones, sino que el calor que se necesitará aportar ($Q_{aportado} = \Delta H_{out} - \Delta H_{in}$) será calculado a posteriori con los resultados del balance de materia y será una de las variables respuesta que se utilicen para evaluar la eficiencia del proceso. En dicho balance de energía deben introducirse también los correspondientes términos de entalpía de formación y capacidad calorífica del CaO (a la entrada y a la salida) y del CaCO₃ (a la salida).

4.2.3 Parámetros calculados para evaluar el rendimiento y eficiencia de la gasificación

Una vez conocido el valor de las variables planteadas como incógnitas de los sistemas de ecuaciones (es decir, de los datos de salida del modelo), se han calculado una serie de parámetros indicadores de la calidad del gas de síntesis y de la eficiencia del proceso de gasificación. Estos parámetros son la relación de equivalencia necesaria (RE), producción de gas (m³N gas/ kg de material gasificado), composición y poder calorífico del gas, eficiencia del gas frío, ratio molar H₂/CO y, para la gasificación mejorada, rendimiento a H₂. Sobre ellos, se ha realizado un estudio paramétrico para analizar el efecto de algunas condiciones de operación, como la temperatura, el porcentaje de mezcla de cada residuo en la alimentación del proceso, la relación S/C y la ratio másica CaO/biomasa en el caso de la gasificación mejorada.

A continuación detalla cómo se calcula cada uno de los parámetros a partir de los datos de salida del gasificador.

- Relación de equivalencia necesaria (RE)

La relación de equivalencia (RE) en un proceso de gasificación proporciona información sobre la cantidad de oxígeno alimentada realmente al proceso respecto al total estequiométrico necesario para conseguir la combustión completa del material. Manteniendo una RE adecuada se puede conseguir un buen contenido de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas de síntesis, mientras que un exceso de oxígeno produce la combustión innecesaria de parte del material o del gas producido, lo que supone un desperdicio de energía y afecta negativamente a la eficiencia del proceso.

$$RE = \frac{\text{moles } O_2 \text{ alimentados realmente al gasificador}}{\text{moles } O_2 \text{ combustión estequiométrica}} * 100 \quad (\text{Ec. 11})$$

La cantidad de O₂ estequiométrico necesario para llevar a cabo la combustión (denominador de la ecuación 11) se puede determinar a partir de la estequiometría de las reacciones de combustión de los elementos C, H, N y S presentes en la mezcla de residuos (determinados mediante análisis elemental) (ver reacciones en el Anexo 2). A los moles totales de O₂ necesarios para llevar a cabo dichas reacciones se le resta la cantidad de oxígeno presente en la mezcla de residuos, que también puede participar en las reacciones de combustión. De esta forma se obtiene la necesidad de O₂ que debe aportarse para llevar a cabo la combustión estequiométrica (denominador de la ecuación 11).

- Producción de gas

En un proceso de gasificación, la producción de gas (normalmente expresada como volumen de gas en condiciones normales generado por cada kg de material) proporciona información sobre el

rendimiento del proceso. A priori, interesa maximizar la producción de gas, ya que es el producto de interés en la gasificación.

$$\text{Producción de gas} \left(\frac{m^3 N_{Gas Seco}}{kg_{Residuo}} \right) = \sum n_{i\text{salida}} * 22,4 / 1000 \quad (\text{Ec.12})$$

Donde: $n_{i\text{salida}}$: moles de salida de H₂, CO, CO₂, N₂ y CH₄ generados por cada kg de material gasificado.

- Poder Calorífico Inferior del Gas

El poder calorífico inferior del gas de síntesis (PCI_{GAS}) proporciona información esencial sobre la cantidad de energía liberada cuando el gas de síntesis se quema o se utiliza como combustible; cuanto mayor sea el PCI, mayor será la capacidad del gas de síntesis para liberar energía durante la combustión

$$PCI_{GAS} \left(\frac{MJ}{m^3N} \right) = \sum PCI_i * \gamma_i \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde: PCI_i: Es el poder calorífico inferior de cada componente combustible del gas de síntesis seco: CO, H₂ y CH₄. [MJ/m³N].
 γ_i : Es la fracción volumétrica de cada componente combustible del gas: CO, H₂ y CH₄.

- Eficiencia del gas frío (CGE: Cold Gasification Efficiency)

La eficiencia del gas frío en un proceso de gasificación proporciona información esencial sobre la eficiencia energética del proceso en la conversión de la materia prima en gas de síntesis. Esta eficiencia se refiere a la cantidad de energía contenida en el gas de síntesis en comparación con la energía contenida en el residuo que se está gasificando. Por lo tanto, una mayor eficiencia indica una mayor concentración energética en el gas producido, mientras que una menor eficiencia indicaría perdidas de energía en el proceso de gasificación por la generación de subproductos no deseados o por pérdidas de calor.

$$CGE (\%) = \frac{m^3 N_{GAS} * PCI_{GAS} - Q_{aportado}}{PCI_{Residuo} (bh)} * 100 \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde: CGE: Es la eficiencia del gas frío (%).

$m^3 N_{GAS}$: Es la cantidad total de gas seco producido por kg de residuo gasificado, es decir, el sumatorio de los m³N de H₂, CO, CO₂ y N₂ a la salida de la gasificación por kg residuo [m³N/kg].

$Q_{aportado}$: Calor aportado para que se lleve a cabo el proceso de gasificación [MJ/kg] ($Q_{aportado} = \Delta H_{out} - \Delta H_{in}$). Este calor es 0 en el caso de la gasificación convencional (proceso autotérmico y adiabático). En el caso de la gasificación mejorada, este calor es una variable de estudio.

$PCI_{Residuo(bh)}$: Poder calorífico inferior del residuo expresado en base húmeda [MJ/kg].

- Relación H₂/CO

La relación H₂/CO en un proceso de gasificación proporciona información acerca de la composición y la calidad del gas de síntesis. Esta relación se refiere a la proporción molar de hidrógeno respecto al monóxido de carbono en el gas de salida. Si la relación es alta, significa que hay una mayor cantidad de hidrógeno en comparación con el monóxido de carbono.

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{n_{H_2out}}{n_{COout}} \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde: n_{H₂ out} y n_{CO out}: Son los moles de H₂ y CO de salida generados por cada kg de material gasificado

- Rendimiento a Hidrógeno

Este parámetro sólo se ha evaluado en el caso de la gasificación mejorada, y tiene que ver con el coste energético que conlleva la producción de H₂. [16].

$$Rendimiento\ a\ H_2(\%) = \frac{m^3N_{H_2} * PCI_{H_2} - Q_{aportado}}{PCI_{residuo\ (bh)}} * 100 \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde: m³N_{H₂}: Volumen de H₂ producido por kg de material gasificado [m³N/kg].
 PCI_{H₂}: Poder calorífico inferior del H₂ [MJ/m³N].
 Q_{aportado}: Calor aportado para que tenga lugar la gasificación por kg de residuo gasificado [MJ/kg].

- Porcentaje de carbonatación

Este parámetro se ha calculado también sólo en el caso de la gasificación mejorada, e indica la fracción del Ca alimentado inicialmente como CaO que se ha convertido en CaCO₃ tras la reacción de carbonatación con CO₂.

5 Análisis de resultados

5.1 Cálculo de la entalpía de formación aparente del residuo

Para realizar el balance de energía del proceso de gasificación es necesario calcular la entalpía de formación aparente del residuo (no se encuentra en tablas dado que son mezclas complejas de muchas sustancias). Dicho cálculo se ha realizado partiendo de una base de cálculo de 1 kg de residuo húmedo y utilizando el dato del poder calorífico superior determinado experimentalmente en el laboratorio (con una bomba calorimétrica). El procedimiento de cálculo se detalla en el Anexo 2.

En la Tabla 4 se muestra la evolución de la entalpía de formación aparente del residuo en función de su composición, es decir, en función de su porcentaje en SANDACH y codigestato de purín.

Tabla 4. Evolución de la $AH^{\circ}_{f,\text{residuo}}$ en función del contenido en SANDACH

Contenido en SANDACH (% en peso)	$AH^{\circ}_{f,\text{residuo}}$ (kJ/kg residuo húmedo)
0	-1538
10	-1734
20	-1929
30	-2125
40	-2320
50	-2516
60	-2712
70	-2907
80	-3103
90	-3299
100	-3494

Según los datos mostrados en la Tabla 4, conforme aumenta el porcentaje de SANDACH de la muestra disminuye la entalpía de formación aparente de la mezcla (valor más negativo).

5.2 Cálculo de la constante de equilibrio de la reacción WGS

Como ya se comentó en el apartado 2.3, para el cálculo de la constante de equilibrio de una reacción se necesita conocer la energía libre de Gibbs estándar de la reacción, que a su vez puede calcularse a partir de la entalpía estándar de reacción y de la entropía estándar de reacción. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos para cada uno de estos parámetros para diferentes temperaturas de reacción.

Tabla 5. Valor de diferentes parámetros termodinámicos para la reacción WGS.

CO(g) + H ₂ O(g) ⇌ CO ₂ (g) + H ₂ (g)									
T [°C]	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
ΔH° (T) [kJ/mol]	-36,102	-35,584	-35,068	-34,552	-34,034	-33,507	-32,965	-32,399	-31,800
ΔS° (T) [kJ/mol*K]	-0,034	-0,033	-0,033	-0,032	-0,032	-0,031	-0,031	-0,030	-0,030
ΔG° (T) [kJ/mol]	-6,444	-4,760	-3,104	-1,475	0,129	1,709	3,265	4,797	6,305
K _p	2,42929	1,85921	1,46764	1,18933	0,98565	0,83279	0,71556	0,62396	0,55120

Entre 750 y 800 °C, la reacción pasa de estar desplazada hacia los productos a estarlo hacia los reactivos, por lo que trabajar a temperaturas menores tendrá como resultado una mayor concentración de H₂ en el equilibrio.

5.3 Cálculo de la constante de equilibrio de la reacción de carbonatación

En la Tabla 6 se muestran los valores de K_p para la reacción de carbonatación junto con los valores de las variables termodinámicas necesarias para su cálculo.

Tabla 6. Valor de diferentes parámetros termodinámicos para la reacción de carbonatación

		CaO + CO ₂ ⇌ CaCO ₃						
T [°C]		600	650	700	750	800	850	868
ΔH° (T) [kJ/mol]	-173,56	-172,91	-172,22	-171,48	-170,69	-169,86	-169,55	
ΔS° (T) [kJ/mol*K]	-0,152	-0,151	-0,151	-0,150	-0,149	-0,148	-0,14851	
ΔG° (T) [kJ/mol]	-40,42	-32,82	-25,25	-17,71	-10,22	-2,76	-0,08	
K _p	261,8646	71,9035	22,6493	8,0217	3,1426	1,3437	1,0088	

Trabajando a presión atmosférica, la máxima presión parcial de CO₂ es 1 y, por lo tanto, la menor K_p será 1 (reacción totalmente desplazada hacia los reactivos). Este valor de K_p de 1 se consigue a una temperatura de 868°C para la reacción de carbonatación. Puesto que la reacción es exotérmica, cuanto más se acerca la temperatura a 868°C, más desplazado estará el equilibrio hacia los reactivos y menos se carbonatará el CaO, lo que no será beneficioso para la gasificación mejorada, en la que se busca retirar CO₂ en forma de CaCO₃ para que así el equilibrio de la reacción WGS se desplace hacia la formación de H₂. Esta es la razón por la que en el intervalo de temperatura de trabajo en la gasificación mejorada (600-750 °C) es sensiblemente inferior al de la gasificación convencional (750-1000°C).

5.4 Estudio paramétrico en la gasificación convencional

A continuación, en este apartado se detalla el efecto de la variación de determinadas condiciones de operación (composición del residuo, temperatura de gasificación y relación S/C) sobre los parámetros definidos en el apartado 3.2.3 para evaluar la gasificación convencional.

5.4.1 Efecto de la composición del residuo

El primer parámetro cuyo efecto se va a estudiar en la gasificación convencional es el de la proporción de SANDACH en el residuo, la cual se va a variar entre el 0% (residuo compuesto únicamente por codigestato de purín) y el 100 % en masa.

La temperatura de gasificación fijada para este estudio ha sido de 1000 °C y la relación S/C se ha fijado en el valor mínimo correspondiente para cada porcentaje de SANDACH, la cual corresponde únicamente a la propia humedad del residuo (no se añade más agua como agente gasificante). Esta relación S/C mínima puede calcularse según la siguiente ecuación:

$$\text{Mínima } \frac{S}{C} = \frac{\text{Contenido de humedad del residuo (wt. %,bh)}}{\text{Contenido de C en el residuo (wt.%,bh)}} \quad (\text{Ec. 17})$$

Efecto sobre la RE: En la Figura 3 se observa que, según aumenta el % de SANDACH, aumenta la relación de equivalencia necesaria para gasificar de forma autotérmica el residuo. Según esta evolución, la composición del residuo más favorable en estas condiciones sería del 0% de SANDACH (es decir co-digestato de purín puro) ya que en este caso obtendríamos la menor relación de equivalencia, lo que resultará en una menor proporción de reacciones de oxidación y, por lo tanto, en una composición mayoritaria de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas de síntesis.

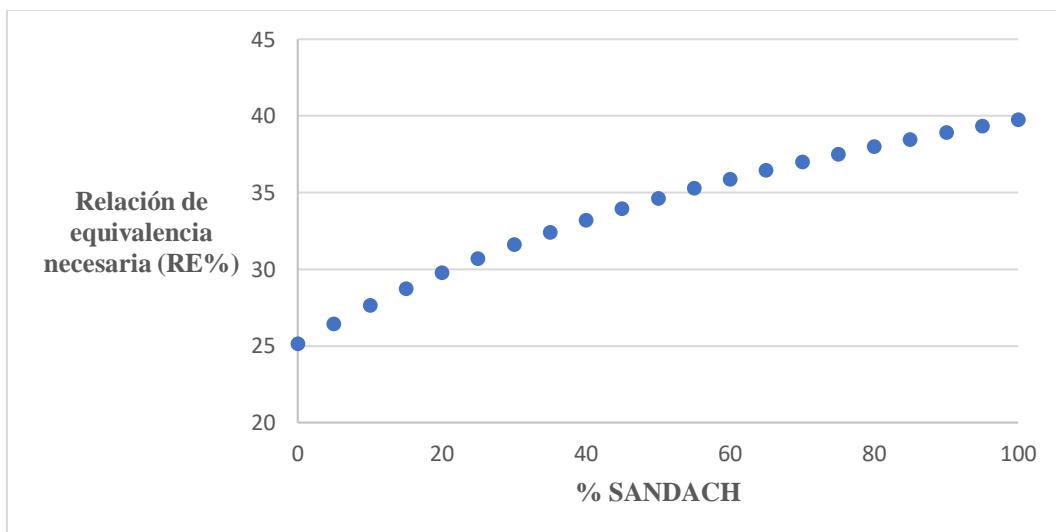


Figura 3. Representación de la evolución de la RE(%) frente al porcentaje de SANDACH en la mezcla de residuos a gasificar (T=1000 °C, S/C mínima en cada mezcla).

Efecto sobre la producción de gas: En la Figura 4 se observa que, según aumenta el porcentaje de SANDACH, aumenta la producción de gas en términos de volumen de gas producido por kg de material gasificado. La producción de gas aumenta porque, como se ha visto en el gráfico anterior, al aumentar el contenido de SANDACH también aumenta la RE, lo que también implica introducir más N₂ con el aire que se alimenta al proceso, el cual sale junto con el gas de gasificación.

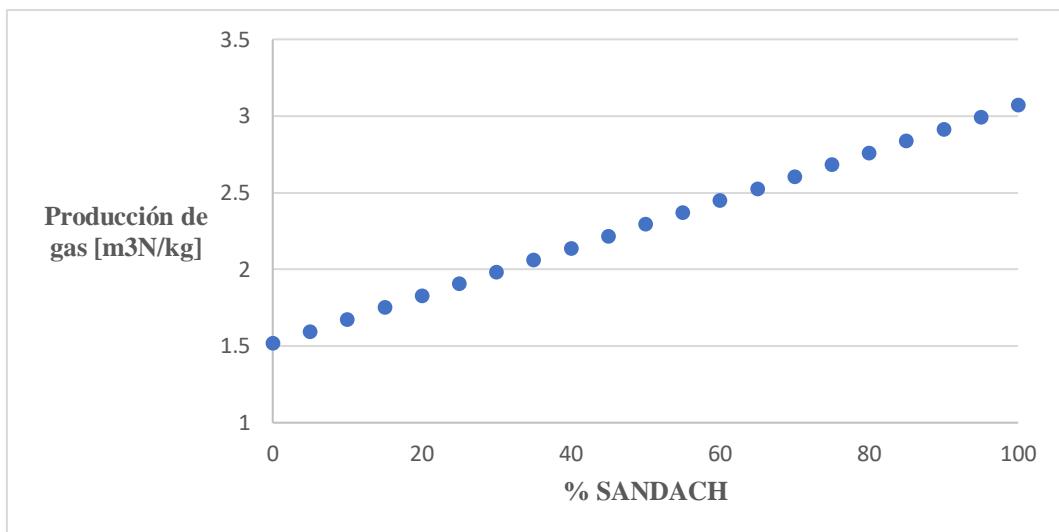


Figura 4. Evolución de la producción de gas de gasificación ($\text{m}^3\text{N}/\text{kg}$ material) frente al porcentaje de SANDACH en la mezcla de residuos a gasificar ($T=1000\text{ }^\circ\text{C}$, S/C mínima en cada mezcla).

Efecto sobre el PCI del gas de gasificación: En la Figura 5 se observa que, según aumenta el porcentaje de SANDACH, desciende el poder calorífico inferior del producto gaseoso. En general, los valores obtenidos son lo suficientemente altos como para que el gas se pueda quemar en un motor de combustión interna para producir energía eléctrica, ya que estos motores necesitan un gas con al menos $4\text{ MJ/m}^3\text{N}$. Al aumentar el contenido en SANDACH, que implica también un aumento de RE, se producen en mayor grado reacciones de oxidación, favoreciendo la presencia de CO_2 en detrimento de otros gases con poder calorífico, como el CO. Según esta evolución, el residuo más favorable para la gasificación sería el codigestato de purín puro, sin mezclar con SANDACH, ya que así se obtiene el gas de gasificación con mayor poder calorífico.

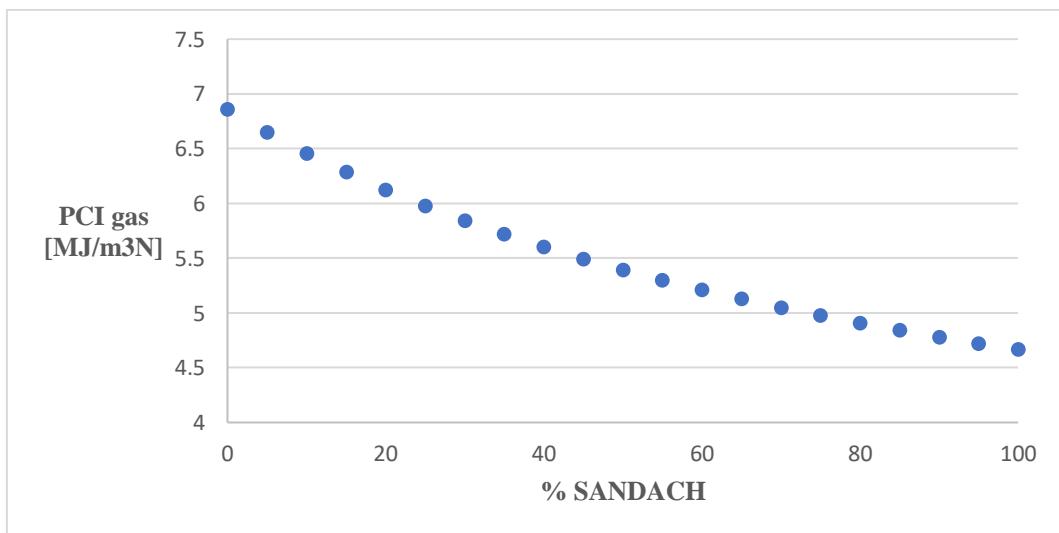


Figura 5. Representación de la evolución del PCI del gas de gasificación frente al porcentaje de SANDACH en la mezcla de residuos a gasificar ($T=1000\text{ }^\circ\text{C}$, S/C mínima en cada mezcla).

Efecto sobre la eficiencia del gas frío: En la Figura 6 se observa que, según aumenta el porcentaje de SANDACH, desciende la eficiencia del gas frío de la muestra. Una eficiencia del gas frío más alta es más favorable desde el punto de vista de la valorización energética del residuo, ya que

indica que se está recuperando una mayor cantidad de energía de la materia prima. Por lo que, desde un punto de vista energético, aunque hay poca diferencia entre los valores obtenidos (77-80%), la composición óptima del residuo es del 100% de codigestato de purín y 0% de SANDACH.

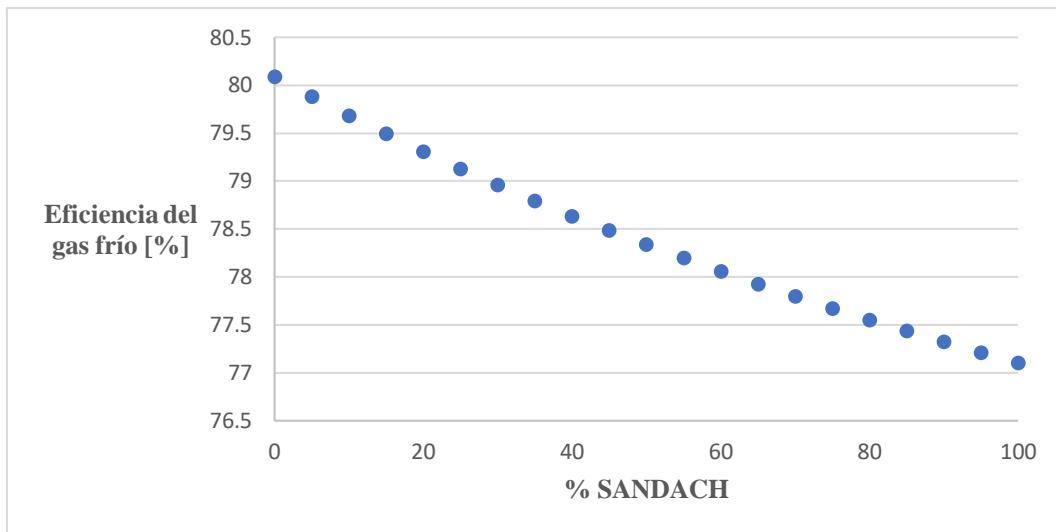


Figura 6. Representación de la evolución de la eficiencia del gas frío (CGE) frente al porcentaje de SANDACH en la mezcla de residuos a gasificar ($T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, S/C mínima en cada mezcla).

Efecto sobre la relación H₂/CO del gas de síntesis: En la Figura 7 se observa que, según aumenta el porcentaje de SANDACH, desciende la relación H₂/CO de la muestra. De acuerdo con esta evolución, la composición más favorable del residuo en estas condiciones sería del 0% de SANDACH, ya que se obtendría la mayor relación H₂/CO, lo que implica mayor porcentaje de hidrógeno en el gas de síntesis. Sin embargo, el gas no podría ser usado directamente como gas de síntesis ya que al menos se necesita una relación H₂/CO de 1, siendo preferible una relación de 2 para las principales aplicaciones del gas de síntesis [15].

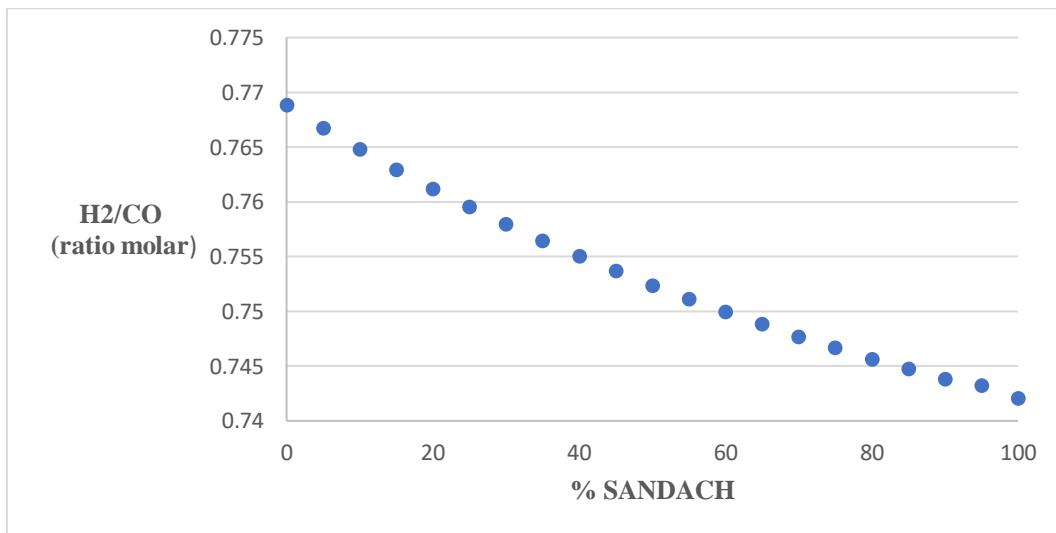


Figura 7. Representación de la evolución de la relación H₂/CO frente al porcentaje de SANDACH en la mezcla de residuos a gasificar ($T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, S/C mínima en cada mezcla).

5.4.2 Efecto de la temperatura de gasificación y la S/C

Para completar el estudio paramétrico de la gasificación convencional, se ha realizado un análisis en el que, para el 10% de SANDACH en el residuo, se han variado simultáneamente la temperatura de gasificación (600 - 1000 °C) y la relación S/C ($\approx 0 - 1,8$ g/g), mostrando los efectos observados en cada parámetro de la gasificación por medio de gráficas tridimensionales. Los resultados obtenidos se reflejan en las siguientes gráficas:

Efecto sobre la RE: En la Figura 8 se observa que según aumenta la temperatura y aumenta el valor de la relación S/C, aumenta el valor de la relación de equivalencia necesaria para gasificar de forma autotérmica el residuo. Según esta evolución, la temperatura y relación S/C más favorables serían los valores mínimos del intervalo de ambos, ya que se obtiene una menor relación de equivalencia, que resultará en una composición mayoritaria de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas de síntesis.

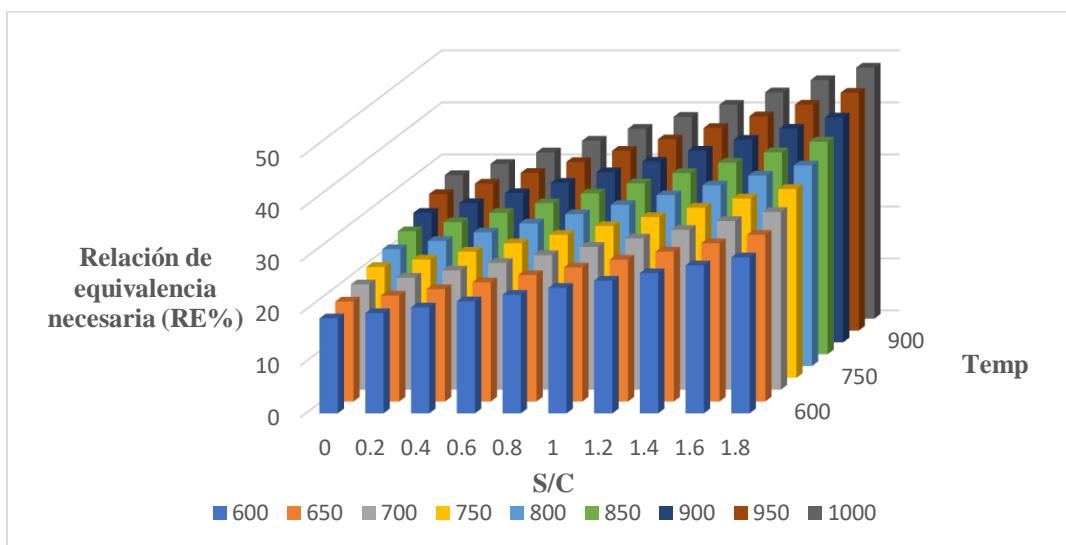


Figura 8. Evolución de relación de equivalencia necesaria (RE) para diferentes condiciones de temperatura y relación S/C (10% de SANDACH en la mezcla).

Efecto sobre la producción de gas: En la Figura 9 se observa que los mayores volúmenes de gas de gasificación se obtienen a temperaturas y relaciones S/C altas. Por lo tanto, para maximizar la producción de gas, se elegirían los valores más altos de ambas condiciones. Esto es consecuencia de las mayores relaciones estequiométricas necesarias para esas condiciones.

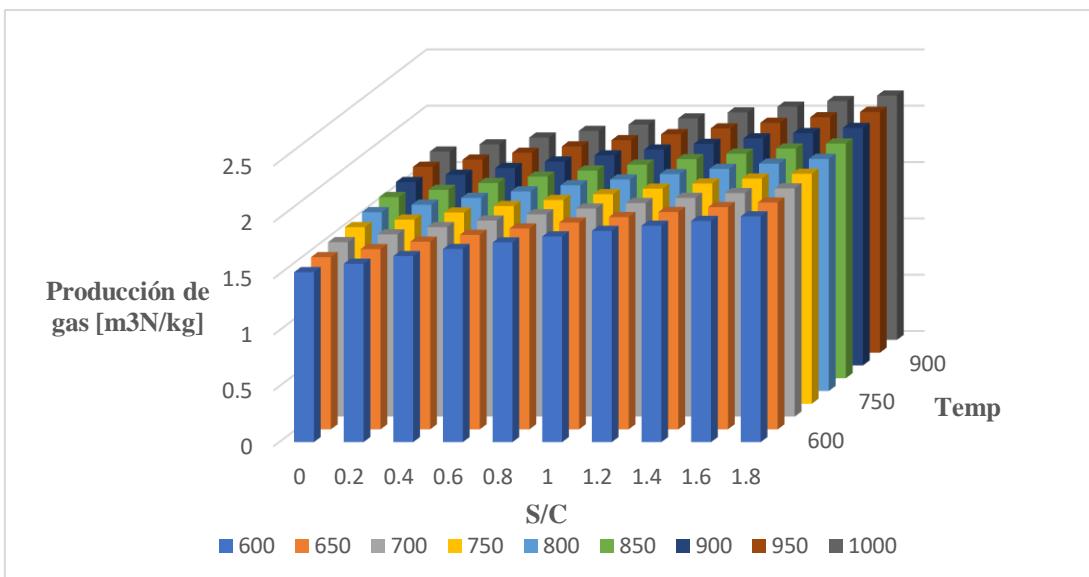


Figura 9. Evolución de la producción de gas para diferentes condiciones de temperatura y relación S/C (10% de SANDACH en la mezcla).

Efecto sobre el PCI del gas de gasificación: En la Figura 10 se observa que, según aumenta la relación S/C, disminuye el poder calorífico inferior del producto gaseoso. Puesto que interesa maximizar el PCI del gas, se elegiría el menor valor de relación S/C y la temperatura inferior de gasificación. Los valores obtenidos son lo suficientemente altos como para que el gas se pueda quemar en un motor de gas para producir energía eléctrica, ya que estos motores necesitan un gas con al menos 4 MJ/m³N. Por otro lado, el efecto de la ratio S/C es significativamente mayor al de la temperatura de gasificación.

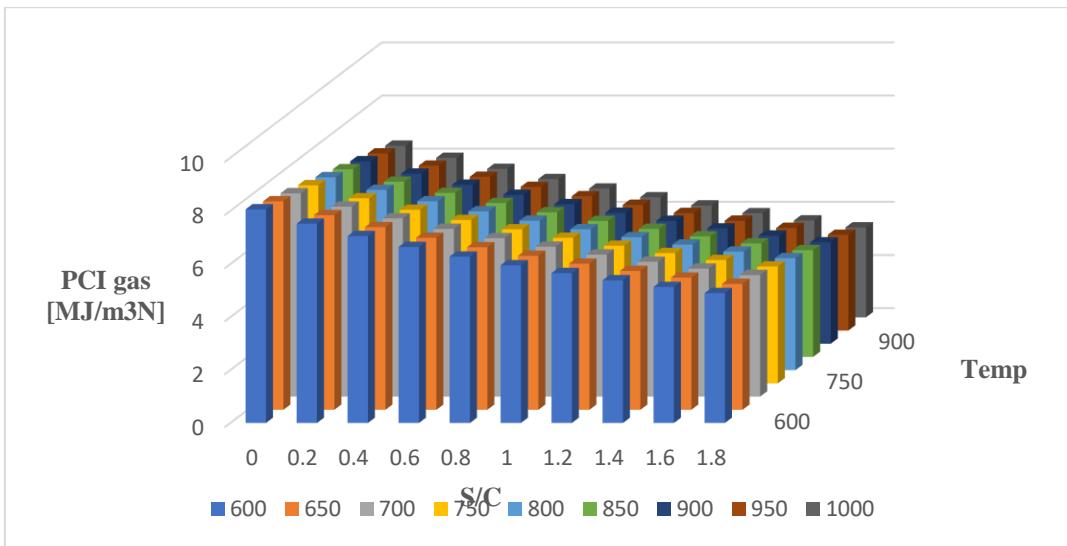


Figura 10. Evolución del Poder calorífico Inferior del gas de gasificación para diferentes condiciones de temperatura y relación S/C (10% de SANDACH en la mezcla).

Efecto sobre la eficiencia del gas frío: En la Figura 11 se observa una tendencia decreciente en el valor de la eficiencia en frío conforme aumentan la temperatura y la relación S/C. Esto es debido a que el agua participa en reacciones endotérmicas, las cuales se dan en mayor proporción al trabajar con mayores ratios S/C, lo que hace que para poder trabajar en esas condiciones una mayor parte de la energía contenida en el residuo se deba emplear para mantener el proceso

autotérmico. Por lo tanto, se elegirían las condiciones de menor relación S/C y menor temperatura de gasificación para obtener una mayor eficiencia del gas frío, ya que una mayor eficiencia del gas frío indica que se está recuperando una mayor parte de la energía del residuo en forma de gas.

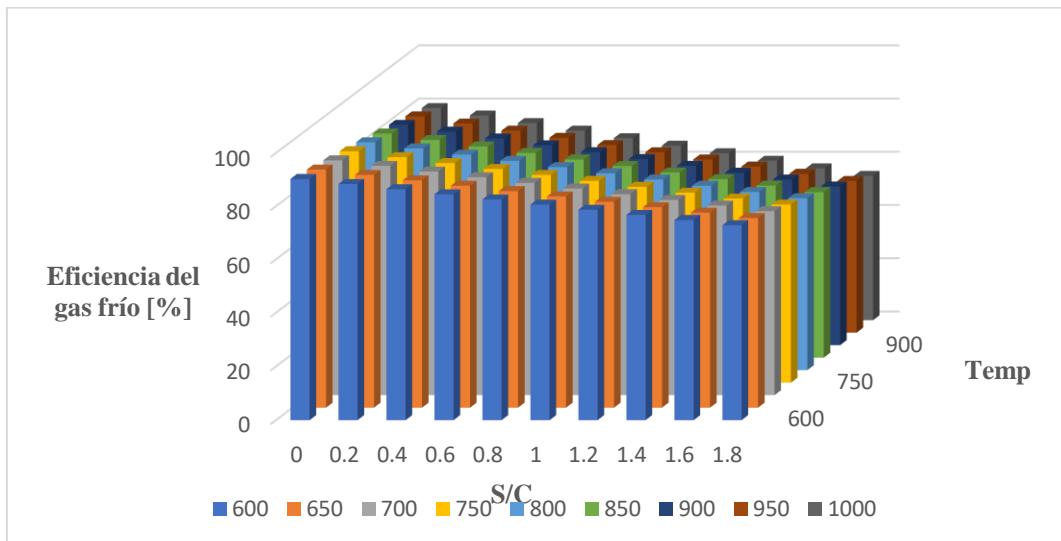


Figura 11. Evolución de la eficiencia del gas frío para diferentes condiciones de temperatura y relación S/C (10% de SANDACH en la mezcla).

Efecto sobre la relación H₂/CO del gas de síntesis: En la Figura 12 se observa que, según aumentan la relación S/C y disminuye la temperatura (especialmente para ratio S/C altos), aumenta la relación H₂/CO. El efecto positivo de la ratio S/C en la relación H₂/CO se debe al desplazamiento del equilibrio en la reacción WGS hacia la producción de H₂ debido a la mayor presencia de agua. De la misma forma, el efecto negativo de la temperatura se debe a que, al ser una reacción exotérmica, al aumentar su valor el equilibrio de la reacción WGS se desplaza hacia los reactivos. Por lo tanto, se elegirían las condiciones de mayor relación S/C y menor temperatura, ya que de esta forma se obtendría la mayor relación H₂/CO, lo que implica mayor porcentaje de H₂ en el gas de síntesis.

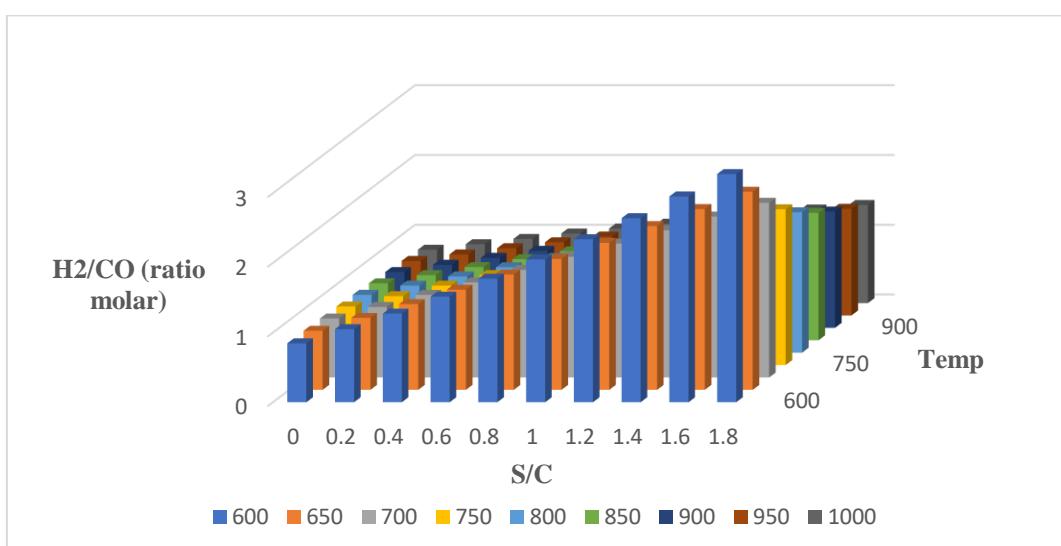


Figura 12. Evolución de la relación H₂/CO para diferentes condiciones de temperatura y relación S/C (10% de SANDACH en la mezcla).

5.5 Estudio paramétrico en la gasificación mejorada

En este apartado se detalla el efecto de la variación de determinadas condiciones de operación (composición del residuo, temperatura de gasificación, relación S/C y relación másica CaO/biomasa) sobre los parámetros definidos en el apartado 3.2.3 para evaluar la gasificación mejorada.

5.5.1 Efecto de la temperatura y de las ratios S/C y CaO/biomasa

En el estudio paramétrico de la gasificación mejorada, se ha realizado un análisis en el que, para un porcentaje definido del 10% de SANDACH, se han variado simultáneamente la temperatura de gasificación, la relación S/C y la relación CaO/biomasa, tomando valores seleccionados de las tres variables. Los resultados obtenidos para cada combinación de estas tres condiciones de operación se muestran por medio de gráficos de barras.

Efecto sobre el porcentaje de carbonatación. Lo que se busca al realizar la gasificación mejorada es desplazar al máximo la reacción de carbonatación hacia el sentido de captura de CO₂ (formación de CaCO₃). Al ser una reacción exotérmica, la reacción estará más desplazada hacia el producto (CaCO₃) cuando la temperatura sea menor. Entre las estudiadas, las condiciones que han llevado a una mayor carbonatación, parámetro que fundamentalmente depende de la ratio de CaO/biomasa utilizada en la simulación, son: 600°C (menor temperatura), con una relación S/C de 4 (la máxima probada) y una relación CaO/Biomasa de 1,5 (la mínima probada) (Figura 13).

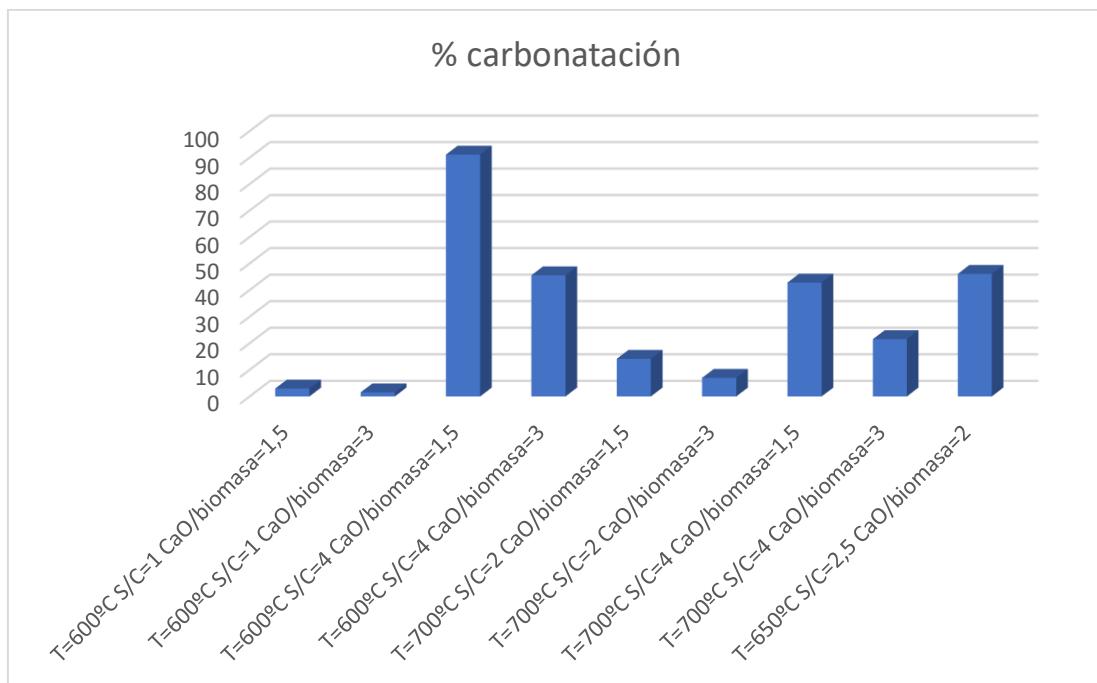


Figura 13. Evolución del porcentaje de carbonatación para diferentes condiciones de temperatura, relación S/C y relación CaO/biomasa (10% de SANDACH en la mezcla).

A continuación, se va a mostrar unas graficas combinando cada variable respuesta con el grado de carbonatación para las distintas condiciones simuladas, ya que se ha comprobado que este parámetro tiene un efecto muy importante en alguna de las variables respuesta estudiadas.

Efecto sobre la producción de gas: En la Figura 14 se observa que, conforme se aumenta la temperatura, hay un ligero aumento en la producción del gas. Además, a mayor relación S/C también se observa una ligera mayor producción de gas, mientras que la relación CaO/biomasa apenas influye sobre la producción. Por lo tanto, para obtener la mayor producción de gas se debería trabajar a la mayor temperatura y relación S/C del rango evaluado ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{S/C}=4$), mientras que la relación CaO/biomasa podría mantenerse en el mínimo para minimizar el coste del reactivo. Por otro lado, el grado de carbonatación no parece estar relacionado con la producción de gas.

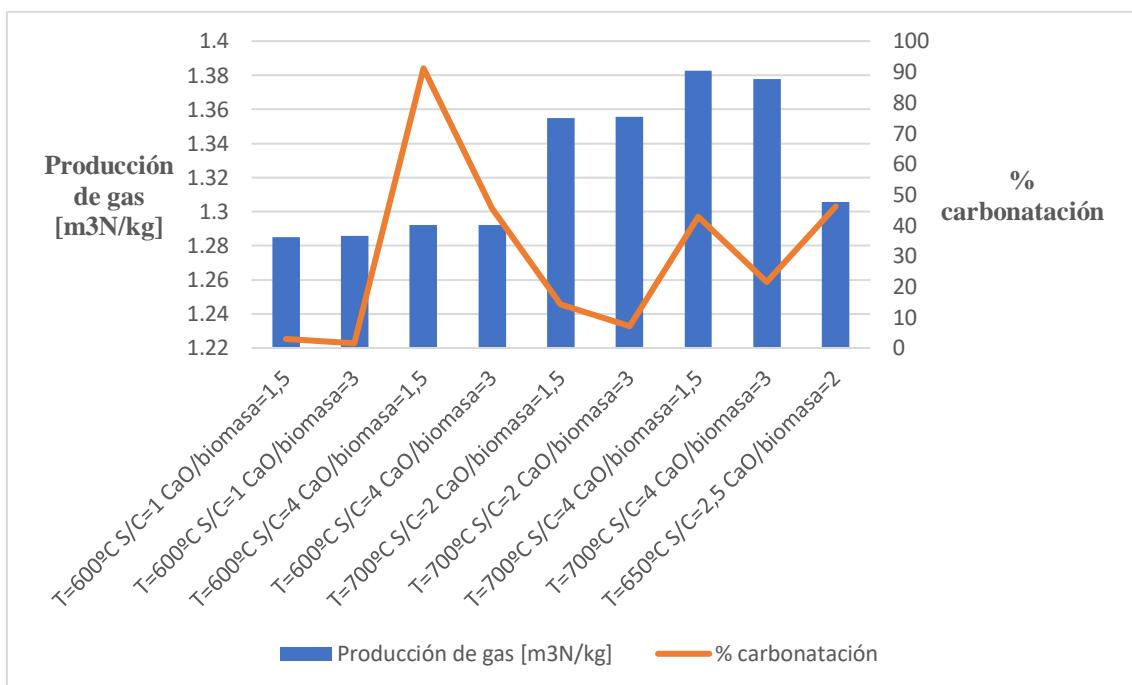


Figura 14. Evolución de la producción de gas para diferentes condiciones de temperatura, relación S/C y relación CaO/biomasa (10% de SANDACH en la mezcla).

Efecto sobre el PCI del gas de gasificación: En la Figura 15 se observa que, nuevamente, los factores que más influyen sobre el PCI del gas son la temperatura y la relación S/C, obteniendo los valores más altos a menor temperatura y relación S/C más baja, mientras que variando la relación CaO/biomasa apenas varía el PCI del gas. Así pues, en función de este parámetro, se elegirían valores bajos de temperatura y relación S/C, utilizando de nuevo la menor cantidad posible de CaO para abaratar costes. Al igual que en el caso de la producción a gas, el grado de carbonatación no parece estar relacionado con la producción de gas.

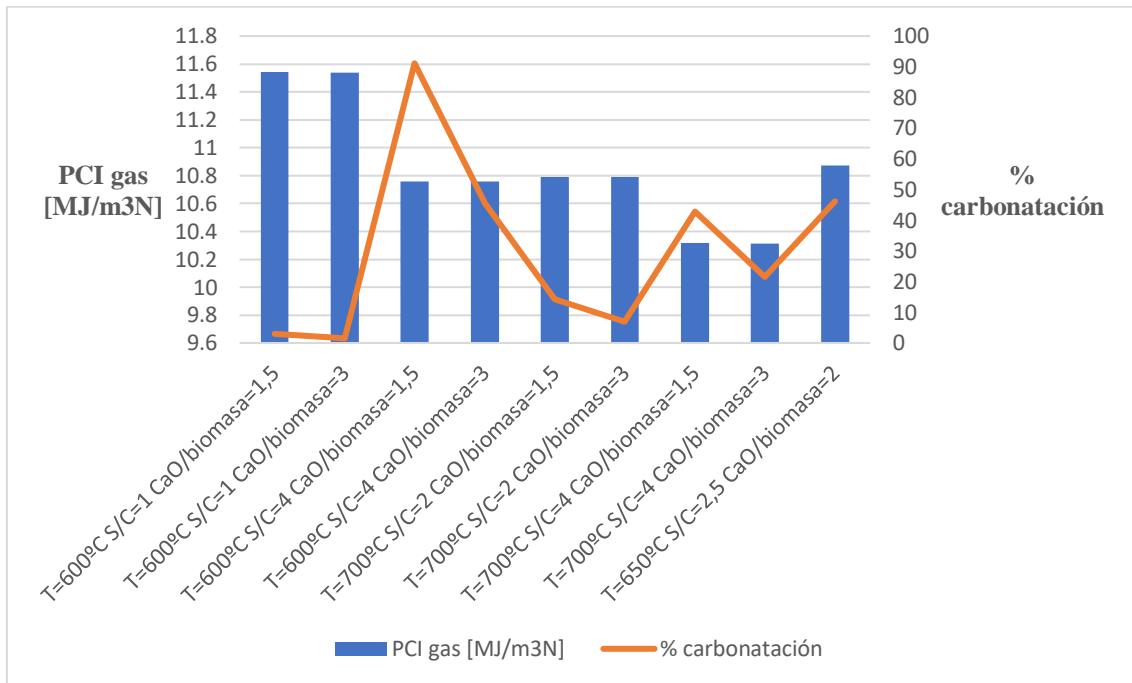


Figura 15. Evolución del poder calorífico inferior del gas de gasificación para diferentes condiciones de temperatura, relación S/C y relación CaO/biomasa (10% de SANDACH en la mezcla).

Efecto sobre la eficiencia del gas frío: En la Figura 16 se observa que el factor que más influye sobre la eficiencia del gas frío es la relación CaO/biomasa. Cuando se analiza el % de carbonatación se observa que este disminuye al aumentar la ratio CaO/biomasa, aunque esto se debe simplemente a que existe una menor o mayor cantidad de CaO para carbonatar. Es decir, se va a carbonatar la misma cantidad de CaO cuando se tenga la misma temperatura y S/C, lo que hará que se desprenda el mismo calor en dicha reacción de carbonatación; la diferencia estará en el hecho de que, si hay más CaO en el gasificador, parte del calor se deberá emplear en calentarla. Es decir, el calor disponible disminuye y, por lo tanto, se necesita aportar más calor externo para el proceso (Q_{aportado}), lo que hace que se reduzca el término del numerador de la ecuación de CGE, disminuyendo así la eficiencia del gas frío.

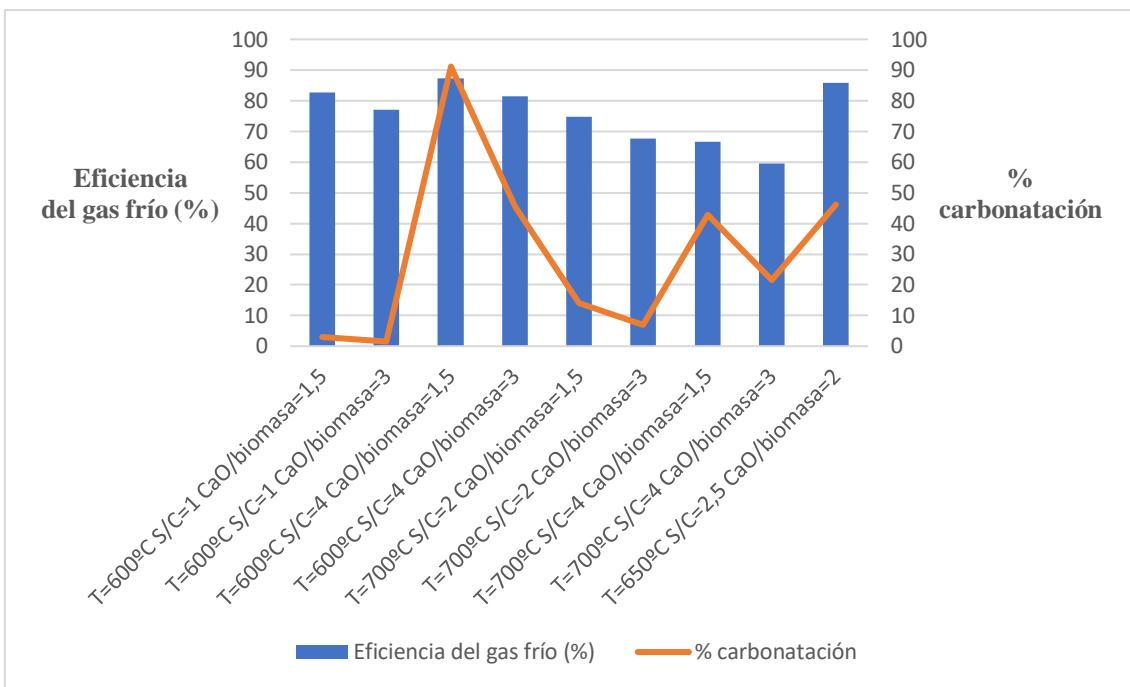


Figura 16. Evolución de la eficiencia del gas frío (CGE) para diferentes condiciones de temperatura, relación S/C y relación CaO/biomasa (10% de SANDACH en la mezcla).

Efecto sobre la relación H₂/CO del gas de síntesis: En la Figura 17 se observa que a 600 °C, con una relación S/C igual a 4, e independientemente de la relación CaO/biomasa, se obtienen unos valores muy altos de relación H₂/CO, lo que implica mayor porcentaje de H₂ en el gas de síntesis.

Estos valores tan altos se obtienen ya que al bajar la temperatura y subir la relación S/C se favorece la reacción WGS lo que desplaza la reacción hacia los productos, obteniendo altos valores de H₂/CO. A su vez, al bajar la temperatura, también se ve favorecida la carbonatación, lo que hace que disminuya el CO₂, favoreciendo también la producción de hidrógeno por lo que el grado de carbonatación sí que está relacionado con la relación H₂/CO. Por esta razón, se ve que la ratio H₂/CO y el grado de carbonatación están relacionados y que cuanto mayor es uno, menor es el otro (salvo en los casos en los que el grado de carbonatación simplemente cambia por cambiar la ratio CaO/biomasa, ya que en esos casos la cantidad neta capturada de CO₂ es prácticamente la misma).

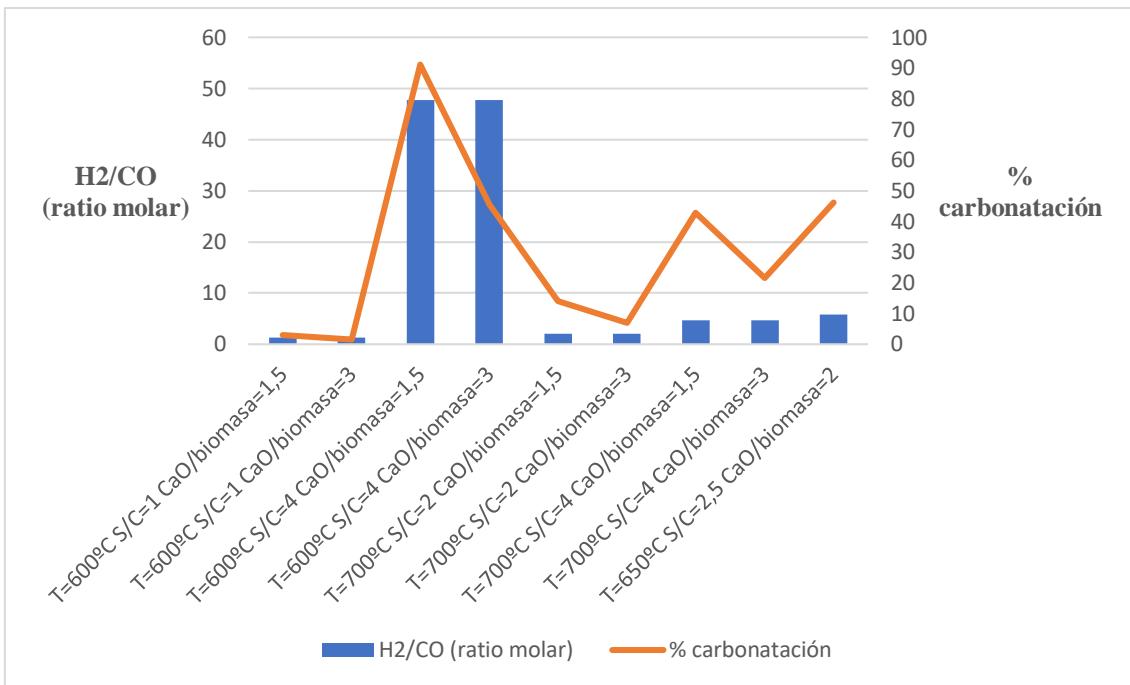


Figura 17. Evolución de la relación H₂/CO para diferentes condiciones de Temp, relación S/C y relación CaO/biomasa (10% de SANDACH en la mezcla).

Efecto sobre el calor que debe aportarse al proceso ($Q_{aportado}$): Lo que se busca es que haya que aportar el menor calor al gasificador para que se produzca la reacción de gasificación mejorada, por ello las condiciones más optimas corresponden a 600°C (mínima temperatura del intervalo de estudio) con la mayor relación S/C (valor de 4) y una baja relación CaO/biomasa (Figura 18). De esta forma se favorece el proceso de carbonatación y la liberación de calor en el mismo, con la consiguiente reducción en la necesidad de aporte de calor para el proceso. El grado de carbonatación sí que está relacionado con el calor aportado, cuanto más grado de carbonatación se alcanza, menos calor hay que aportar, porque ello implica que hay menos cantidad de CaO en exceso que no se va a carbonatar y que hay que calentar en el proceso.

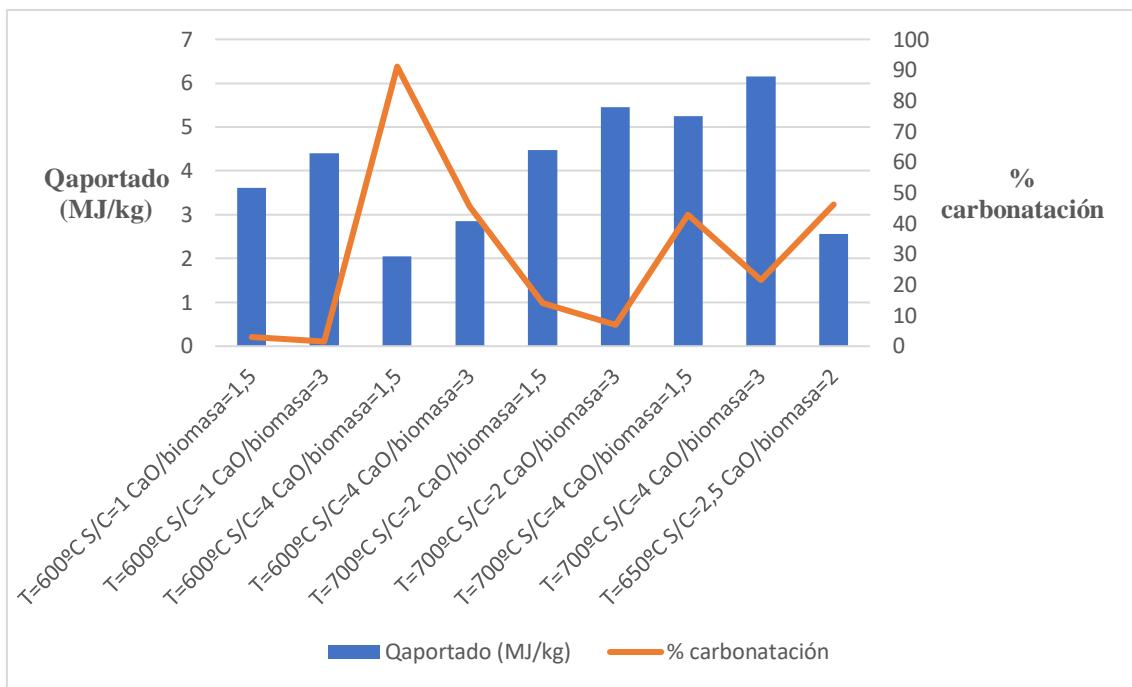


Figura 18. Evolución del calor aportado para diferentes condiciones de temperatura, relación S/C y relación CaO/biomasa (10% de SANDACH en la mezcla).

Efecto sobre el rendimiento a H₂: Lo que se busca es obtener el mayor rendimiento a H₂ empleando la mínima energía. El factor más influyente sobre el rendimiento a H₂ es la relación S/C; conforme aumenta se observa un claro aumento del rendimiento a H₂. Se observa también un efecto negativo de la relación CaO/biomasa (el rendimiento a H₂ se reduce levemente al aumentar la relación CaO/biomasa), y un efecto positivo considerable al reducir la temperatura, ya que implica una mayor carbonatación, lo que, como ya se ha comentado, implica una menor necesidad de calor que aportar. Como se observa en la Figura 19, el grado de carbonatación sí que está relacionado con el rendimiento a H₂, ya cuanto mayor es el porcentaje de carbonatación, menor es la cantidad de CO₂, lo que favorece la producción de H₂ y por consiguiente, aumenta su rendimiento (salvo en los casos en los que el grado de carbonatación simplemente cambia por cambiar la ratio CaO/biomasa, ya que en esos casos la cantidad neta capturada de CO₂ es prácticamente la misma).

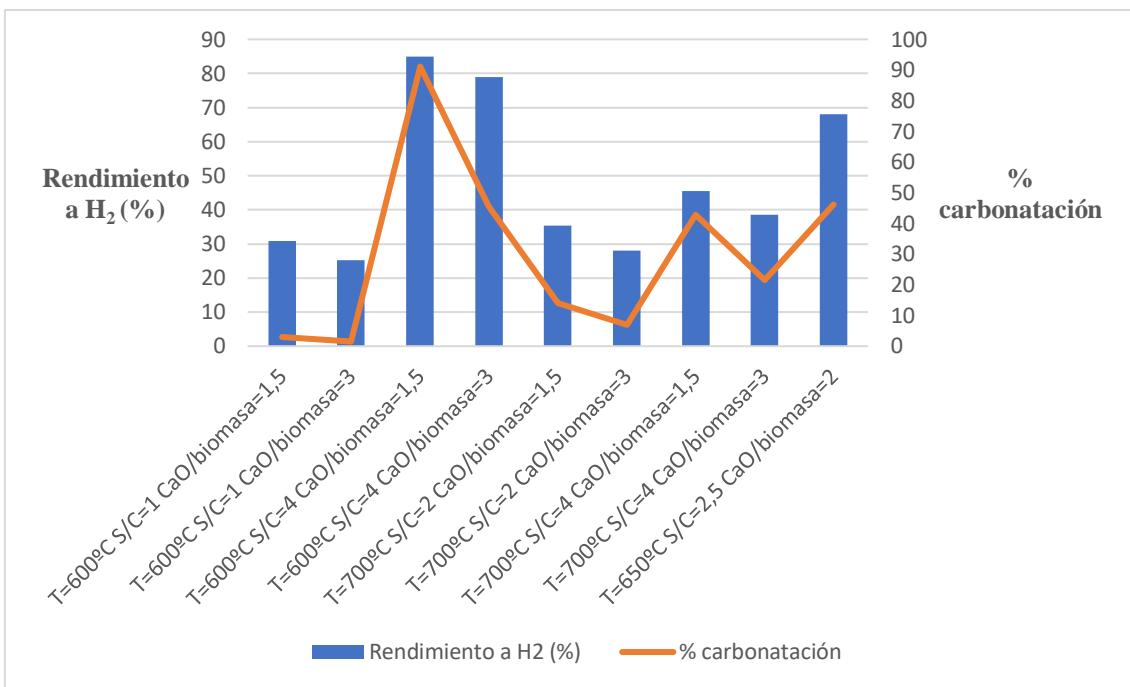


Figura 19. Evolución del rendimiento a H₂ (%) para diferentes condiciones de temperatura, relación S/C y relación CaO/biomasa (10% de SANDACH en la mezcla).

6 Conclusiones

En este apartado se detallan las conclusiones obtenidas en el análisis paramétrico llevado a cabo con los dos modelos de equilibrio termodinámico desarrollados en este TFG: uno para la gasificación convencional (basada únicamente en la reacción water-gas shift, WGS) y otro para la gasificación mejorada con vapor y captura in-situ de CO₂ mediante Ca-looping.

Se han establecido condiciones para conseguir que la simulación de la gasificación convencional sea un proceso adiabático que se lleve a cabo de manera autotérmica, aportando aire como agente gasificante para que puedan tener lugar reacciones de combustión que proporcionen el calor necesario para el proceso global. En el caso de la gasificación mejorada no se aporta aire, sino agua para conseguir una elevada concentración de H₂ y, además, CaO para retirar CO₂ de la atmósfera y conseguir concentraciones de H₂ todavía mayores.

La temperatura de gasificación se ha observado que es un parámetro influyente tanto en la gasificación convencional como en la mejorada, ya que las reacciones de WGS y carbonatación se ven desfavorecidas a altas temperaturas (reacciones exotérmicas) lo que hace que para las temperaturas menores de estudio en la gasificación se obtengan mejores porcentajes de H₂ en el gas de síntesis.

También se ha observado que un aumento en la relación Steam to Carbon (S/C) en la gasificación convencional mejora la eficiencia del proceso y aumenta la producción de H₂ en el gas de síntesis, teniendo un límite relacionado con la cantidad aire que se debe alimentar al proceso para que se den las reacciones de oxidación necesarias que permitan mantener el proceso de forma autotérmica, se podría decir que es la más influyente. En el caso de la gasificación mejorada, también tiene un efecto muy significativo y positivo en el rendimiento a H₂ (parámetro que evalúa la obtención de H₂ con el menor aporte de energía), así como en otros parámetros como el ratio H₂/CO.

La presencia de CaO en el proceso de gasificación desempeña un papel fundamental en la captura de CO₂, lo que conlleva un aumento en el rendimiento a H₂ y la eficiencia del gas frío. Sin embargo, dentro del intervalo estudiado (en el que el CaO nunca es el reactivo limitante), el aumento de la relación CaO/biomasa no tiene un efecto directo en la composición del gas de síntesis obtenido (la cantidad de CO₂ que puede capturarse es independiente de esta relación y está fijada por el equilibrio), aunque sí que afecta a los parámetros de operación en los que se incluye el calor a aportar, como la eficiencia del gas frío o el rendimiento a H₂: un aumento de esta relación hace disminuir ambos parámetros debido a la necesidad adicional de calor para calentar el CaO no carbonatado. En este contexto, el grado de carbonatación es una variable importante para evaluar la optimización y eficiencia del proceso una vez alcanzado el equilibrio, ya que bajos grados de carbonatación implican una mayor demanda energética y un gasto de reactivo en vano.

Para la gasificación convencional las condiciones óptimas de proceso altas temperaturas con altas relación Steam to Carbon mientras que en la gasificación mejorada la condiciones optimas serían bajas temperaturas, con altas relaciones Steam to Carbon y bajas CaO/Biomasa.

7 Bibliografía:

- [1] Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. (2002). Reglamento (CE) n.º 1774/2002 del Parlamento Europeo y del Consejo de 3 de octubre de 2002 por el que se establecen las disposiciones sanitarias aplicables a los subproductos animales no destinados al consumo humano. Diario Oficial de la Unión Europea, L 273/1-95. Recuperado de <https://www.boe.es/doue/2002/273/L00001-00095.pdf>
- [2] Friedrich, Theodor. (2014). Producción de alimentos de origen animal. Actualidad y perspectivas. Revista Cubana de Ciencia Agrícola, Tomo 48, Número 1.
<https://www.redalyc.org/pdf/1930/193030122003.pdf#:~:text=La%20demanda%20para%20alimentos%20de%20origen%20animal%20sigue,los%20cuales%2070%20%25%20vivir%C3%A1%20en%20centros%20urbanos.>
- [3] Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. (2022). Resultados de las encuestas de ganado bovino año 2022. NIPO: 003221354. Editado por © Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Recuperado de
https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/resultados_nov2022_bovinod_tcm30-644161.pdf#:~:text=RESULTADOS%20DE%20LAS%20ENCUESTAS%20de%20ganado%20bovino%20noviembre,Alimentaci%C3%B3n%20Subdirecci%C3%B3n%20General%20de%20An%C3%A1lisis%20Coordinaci%C3%B3n%20y%20Estad%C3%ADstica
- [4] Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. (2022). Resultados de las encuestas de ganado porcino año 2022. NIPO: 003221375. Editado por © Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Recuperado de
https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/resultados_nov2022_porcinod_tcm30-644165.pdf
- [5] Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. (2019). Caracterización del sector avícola de puesta en España. Editado por Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Elaboración: Subdirección General de Producciones Ganaderas y Cinegéticas, Dirección General de Producciones y Mercados Agrarios. Recuperado de
https://preservicio.mapama.gob.es/es/ganaderia/temas/produccion-y-mercados-ganaderos/caracterizaciondelsectoravicoladepuesta2019_rev_tcm30-436298.pdf
- [6] Miranda Sotillos, F., & Cachón de Mesa, J. (2017). Bases zootécnicas para el cálculo del balance alimentario de nitrógeno y de fósforo en aves de carne. Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. Recuperado de
https://www.mapa.gob.es/es/ganaderia/temas/ganaderia-y-medio-ambiente/bases_zootecnicas_para_el_calculo_del_balance_alimentario_-aves_de_carne_tcm30-440947.pdf

- [7] Königer, J., Lugato, E., Panagos, P., Kochupillai, M., Orgiazzi, A., & Briones, M. J. I. (2021). Manure management and soil biodiversity: Towards more sustainable food systems in the EU. Agricultural Systems, 194, 103251. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2021.103251>
- [8] Directiva del Consejo. (1991, 12 de diciembre). Relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura. «DOCE» núm. 375, de 31 de diciembre de 1991, páginas 1 a 8 (8 págs.). Comunidades Europeas. Referencia: DOUE-L-1991-82066. Recuperado de <https://www.boe.es/doue/1991/375/L00001-00008.pdf>
- [9] Reglamento (CE) nº 1069/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo. (2009, 21 de octubre). Por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano y por el que se deroga el Reglamento (CE) nº 1774/2002 (Reglamento sobre subproductos animales). «DOUE» núm. 300, de 14 de noviembre de 2009, páginas 1 a 33 (33 págs.). Unión Europea. Referencia: DOUE-L-2009-82155. Recuperado de <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2009-82155>
- [10] Gagliano, A., Nocera, F., Patania, F., Bruno, M., & Castaldo, D. G. (2016). A robust numerical model for characterizing the syngas composition in a downdraft gasification process. Industrial Engineering Department, University of Catania, Viale Andrea Doria 6, 95125 Catania, Italy. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.09.019>
- [11] Silva, I. P., Lima, R. M. A., Silva, G. F., Ruzene, D. S., & Silva, D. P. (2019). Thermodynamic equilibrium model based on stoichiometric method for biomass gasification: A review of model modifications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 114, 109305. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109305>
- [12] Ott, J. B., & Boerio-Goates, J. (2000). Chapter 9 - The Equilibrium Condition Applied to Chemical Processes. In J. B. Ott & J. Boerio-Goates (Eds.), Chemical Thermodynamics: Principles and Applications (pp. 435-496). Academic Press. ISBN 9780125309905. <https://doi.org/10.1016/B978-012530990-5/50010-9>.
- [13] La Villetta, M., Costa, M., & Massarotti, N. (2017). Modelling approaches to biomass gasification: A review with emphasis on the stoichiometric method. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 74, 71-88. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.027>
- [14] Li, C., Liu, R., Zheng, J., & Zhang, Y. (2023). Thermodynamic study on the effects of operating parameters on CaO-based sorption enhanced steam gasification of biomass. Energy, 273, 127208. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127208>

- [15] Monzón, A. Syngas and Hydrogen Production (pag. 5). Asignatura Química industrial. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza.
- [16] Hejazi, B., Grace, J. R., Bi, X., & Mahecha-Botero, A. (2014). Steam gasification of biomass coupled with lime-based CO₂ capture in a dual fluidized bed reactor: A modeling study. Fuel, 117(Part B), 1256-1266. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.083>

8 Anexos:

Anexo 1: Poder calorífico: base seca y base húmeda.

El poder calorífico de una muestra es la cantidad de energía que desprende esa muestra al oxidarse de forma completa. El poder calorífico se mide por unidad de masa o volumen de combustible que se ha oxidado y puede expresarse de dos formas:

- **Poder calorífico superior (PCS):** Es la energía que se desprende en una reacción de combustión cuando el H₂O al final de la reacción está en estado líquido.
- **Poder calorífico inferior (PCI):** Es la cantidad total de energía desprendido en la combustión suponiendo que el vapor de agua contenido en los gases de combustión no condensa, es decir, no se produce cambio de fase y queda como vapor tras la reacción.

Para pasar de PCS_{bh} (en base húmeda, es decir, incluyendo la humedad del combustible, MJ/kg combustible húmedo) a PCS_{bs} (en base sea, es decir, excluyendo la humedad del combustible, MJ/kg combustible seco) se aplica la siguiente formula

$$PCS_{bs} \left(\frac{MJ}{kg \text{ material seco}} \right) = \frac{PCS_{bh}}{1 - \frac{\% \text{ Humedad}}{100}} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Donde:

% humedad: contenido de humedad del residuo (determinado mediante análisis inmediato)

Para pasar de PCS_{bh} a PCI_{bh} aplicamos la siguiente formula:

$$PCI_{bh} \left(\frac{MJ}{kg \text{ material húmedo}} \right) = PCS_{bh} - n_{H2O} \text{ (residuo húmedo)} \cdot \lambda_{vap, H_2O} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Donde:

n_{H2O_residuo húmedo}: moles de agua como producto de la combustión cuando se quema 1 kg de material húmedo

λ_{vap, H₂O}: entalpía de vaporización del agua a 25 °C.

Para pasar de PCS_{bs} a PCI_{bs} se aplica la siguiente formula:

$$PCI_{bs} \left(\frac{MJ}{kg \text{ material seco}} \right) = PCS_{bs} - n_{H2O} \text{ (residuo seco)} \cdot \lambda_{vap, H_2O} \quad (\text{Ec. 1.3})$$

Donde:

n_{H2O_residuo seco}: moles de agua como producto de la combustión cuando se quema 1 kg de material seco

λ_{vap, H₂O}: entalpía de vaporización del agua a 25 °C.

Anexo 2: Cálculo de la entalpía de formación aparente del residuo húmedo (fracción combustible)

La entalpía de formación aparente del residuo ($\Delta H_{f,residuo}$) se puede calcular a partir del dato de su entalpía de combustión (ΔH_{comb}):

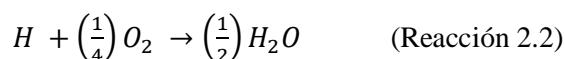
$$\Delta H_{comb} = \sum_i n_i \cdot \Delta H_{f,i}^0 - \Delta H_{f,residuo} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Despejando:

$$\Delta H_{f,residuo} [\text{kJ/kg residuo combustible}] = \sum_i n_i \cdot \Delta H_{f,i}^0 - \Delta H_{comb} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

siendo:

- n_i : moles formados de cada producto de la combustión: CO₂, H₂O, NO y SO₂ cuando se quema 1 kg de residuo de acuerdo a la siguiente estequiometría.



- $\Delta H_{f,i}^0$: entalpías estándar de formación de los productos de la combustión del residuo (kJ/mol, se obtienen de tablas).

Tabla 2.1. ΔH^0_f de diferentes compuestos a 298 K (kJ/mol)

	CaO	CaCO ₃	H ₂	H ₂ O(l)	CO	CO ₂	O ₂	N ₂
ΔH^0_f a 298 K (kJ/mol)	-635,09	-1206,9	0	-285,83	-110,53	-393,51	0	0

- ΔH_{comb} , se obtiene de la siguiente formula:

$$\Delta H_{comb} = \Delta U + \Delta n * R * T \quad (\text{Ec 2.3})$$

Donde $\Delta U = -$ PCS del combustible

Δn = variación de moles gaseosos en la combustión de 1 kg de residuo.

R (Constante de los gases ideales) = $8,314 \cdot 10^{-3}$ [kJ / K mol].

T: Temperatura [K].

Anexo 3: Resultados de los modelos estequiométricos

Tabla 3.1. Resultados de los parámetros de operación para la gasificación convencional

% de SANDACH en la mezcla (base húmeda)	Relación de equivalencia necesaria (RE%)	Producción de gas [m ³ N/kg]	PCI gas [MJ/m ³ N]	Eficiencia del gas frío [%]	H ₂ /CO (ratio molar)
0	25,125	1,518	6,863	80,090	0,769
5	26,421	1,596	6,652	79,884	0,767
10	27,615	1,673	6,460	79,683	0,765
15	28,719	1,751	6,286	79,491	0,763
20	29,747	1,829	6,126	79,308	0,761
25	30,696	1,906	5,979	79,129	0,760
30	31,584	1,984	5,844	78,958	0,758
35	32,414	2,061	5,719	78,793	0,756
40	33,191	2,139	5,603	78,635	0,755
45	33,921	2,217	5,495	78,482	0,754
50	34,607	2,294	5,394	78,335	0,752
55	35,256	2,372	5,300	78,195	0,751
60	35,863	2,450	5,212	78,055	0,750
65	36,440	2,527	5,129	77,923	0,749
70	36,986	2,605	5,052	77,794	0,748
75	37,504	2,682	4,978	77,670	0,747
80	37,995	2,760	4,909	77,550	0,746
85	38,459	2,838	4,843	77,434	0,745
90	38,908	2,916	4,782	77,323	0,744
95	39,330	2,993	4,723	77,212	0,743
100	39,735	3,071	4,668	77,105	0,742

Tabla 3.2. Resultados de los parámetros de operación para la gasificación mejorada

% SANDACH en la mezcla (base húmeda)	% de carbonatación	Producción de gas [m ³ N/kg]	PCI gas [MJ/m ³ N]	Qaportado (MJ/kg)	Eficiencia del gas frío (%)	H ₂ /CO (ratio molar)	Rendimiento a H ₂ (%)
T=600°C S/C=1 CaO/biomasa =1,5	2,972	1,285	11,540	3,606	82,726	1,298	30,870
T=600°C S/C=1 CaO/biomasa =3	1,533	1,286	11,539	4,395	76,974	1,302	25,167
T=600°C S/C=4 CaO/biomasa =1,5	91,135	1,292	10,756	2,054	87,311	47,682	84,854
T=600°C S/C=4 CaO/biomasa =3	45,568	1,292	10,756	2,853	81,419	47,683	78,962
T=700°C S/C=2 CaO/biomasa =1,5	14,130	1,355	10,790	4,481	74,732	2,029	35,284
T=700°C S/C=2 CaO/biomasa =3	7,015	1,355	10,791	5,455	67,604	2,026	28,101
T=700°C S/C=4 CaO/biomasa =1,5	42,829	1,383	10,318	5,242	66,530	4,705	45,561
T=700°C S/C=4 CaO/biomasa =3	21,549	1,378	10,315	6,148	59,448	4,723	38,626
T=650°C S/C=2,5 CaO/biomasa =2	46,105	1,306	10,874	2,567	85,738	5,752	68,027