

Trabajo Fin de Grado

Descarbonización de altos hornos mediante
pirólisis de biomasa y Power to Gas

Decarbonisation of Blast Furnaces through biomass
pyrolysis and Power to Gas

Autor

Jorge Legaz Ruiz

Directores

Manuel Bailera Martín
Begoña Peña Pellicer

Titulación del autor

Grado en Ingeniería Mecánica

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
Año 2024/2025

DESCARBONIZACIÓN DE ALTOS HORNOS MEDIANTE PIRÓLISIS DE BIOMASA Y POWER TO GAS

Resumen

La industria del acero supone en torno a un 7% de las emisiones globales de CO₂ de uso energético [1], constituyendo la ruta de alto horno el 70% de la producción total de acero [2]. Con el fin de reducir las emisiones, se está investigando en diferentes alternativas que no comprometan la competitividad. Dentro de ese contexto, el presente TFG tiene por objetivo el diseño y análisis de diversos esquemas de integración del uso de biomasa y Power to Gas en altos hornos para reducir sus emisiones netas. Concretamente, se propone la metanación del gas de síntesis producido en la pirólisis de biomasa y la sustitución de parte del carbón actualmente utilizado en el alto horno por metano sintético y biochar. El trabajo se ha abordado en cuatro fases: (i) elaboración y ajuste de un modelo cinético para la reacción de metanación, que es el proceso principal de la tecnología Power to Gas, (ii) elaboración y ajuste del modelo térmico, por la importancia del control de la temperatura en el reactor, (iii) selección de la biomasa más adecuada para la integración con alto horno (iv) propuesta, simulación y comparación de varios casos de integración en alto horno.

El modelo cinético para la reacción de metanación (Sabatier) se ha desarrollado en EES (Engineering Equation Solver) a partir de datos experimentales obtenidos en un reactor de lecho fijo. El objetivo es predecir la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄ bajo diferentes condiciones de operación, incluyendo el efecto del azufre presente en la biomasa, que puede envenenar el catalizador utilizado. Dada la fuerte reducción observada en la actividad del catalizador de níquel incluso para bajas tasas de envenenamiento, se considera interesante elaborar un modelo cinético que tenga en cuenta el porcentaje de azufre depositado en el catalizador. El lecho se ha discretizado en varias rodajas y se han aplicado en cada una de ellas las ecuaciones de cinética, teniendo en cuenta las dos etapas en las que ocurre la reacción de Sabatier, mediante el modelo de Xu y Froment [3]. El ajuste de las constantes se ha realizado a partir de medidas experimentales para diferentes niveles de envenenamiento por azufre en el catalizador. Una vez ajustado, el modelo cinético se ha implementado en Aspen Plus para simular varios casos de integración con alto horno.

El modelo térmico, también desarrollado en EES, pretende predecir la temperatura en el interior del lecho a partir de la tasa de reacción y de los flujos de calor, tanto internos como con el ambiente exterior. Para ello, se ha aplicado el balance de materia y energía en 1D, considerando que todo el calor que se transmite radialmente en el reactor proviene del calor producido por la propia metanación. Para el ajuste de los parámetros A y B en la correlación del número de Nusselt se han utilizado las medidas de temperatura realizadas durante pruebas experimentales de metanación bajo diferentes condiciones de operación, tanto en el eje central, como en la pared del reactor de lecho fijo.

Tanto en el modelo cinético como en el modelo térmico, la desviación entre los datos experimentales y los obtenidos con el modelo tienen una desviación que no supera el $\pm 5\%$.

Antes de desarrollar los modelos de alto horno de bajas emisiones, se ha realizado una revisión bibliográfica sistemática tanto para determinar las propiedades más importantes que se deben asegurar para utilizar una biomasa para pirólisis e inyección de su biochar y syngas en alto horno, como para identificar biomásas con las propiedades adecuadas. De esa revisión, se ha optado por evaluar únicamente biomásas agrícolas por tener un precio más asequible y mayor disponibilidad que las biomásas forestales. En base a sus propiedades fisicoquímicas (ratio O/C < 0,45, temperatura de fusión de cenizas > 1200 °C, poder calorífico), se han preseleccionado 6 biomásas (miscanthus, raquis de maíz, raspón de uva, cáscara de coco,

rastrero de maíz y bambú), siendo finalmente el rastrojo de maíz la biomasa seleccionada para utilizar en las simulaciones, tanto por sus propiedades, como por su disponibilidad y precio.

Por último, se han propuesto y simulado en Aspen Plus 6 casos de integración, considerando, entre otras, la inyección de biochar, metano sintético o hidrógeno en distintos puntos del alto horno, la recirculación del gas de alto horno (TGR) y el uso horno de oxidación. En todos ellos se sustituye la inyección de carbón pulverizado en el alto horno por biomasa pirolizada (biochar). Del análisis de los casos estudiados se concluye que la integración más adecuada depende del objetivo planteado. La mayor reducción de emisiones (70,2%) se consigue con un horno en oxidación, TGR inyectado en el shaft, e inyección de biochar y SNG. Pero esto lleva asociado con un consumo eléctrico de 5256 MJ/tHM y una penalización energética de 9,1 MJ/kg CO₂. El menor consumo eléctrico y menor penalización energética se consigue con el horno en oxidación, TGR inyectado por las toberas junto con el syngas sin metanizar (después de la captura de CO₂), e inyección de biochar. De esta manera el consumo eléctrico desciende hasta los 306 MJ/tHM y la penalización energética a 6,8 MJ/kg CO₂ pero con una reducción de emisiones menor (56%).

ÍNDICE

1.	ÍNDICE DE FIGURAS	5
2.	ÍNDICE DE TABLAS	6
3.	NOMENCLATURA	7
4.	SIGLAS Y ABREVIATURAS	8
5.	INTRODUCCIÓN	9
6.	OBJETIVOS	11
7.	ESTRUCTURA Y CRONOGRAMA	12
8.	METODOLOGÍA	13
8.1	Revisión bibliográfica sistemática	13
8.2	Industria siderúrgica	13
8.2.1	Metodología de Rist y modelo Aspen Plus	14
8.2.2	Key performance indicators (KPI)	15
8.2.3	Asunciones y factores limitantes aplicados en las simulaciones de Aspen Plus ...	17
8.3	Metanación catalítica	17
8.3.1	Instalación experimental del Instituto Superior Técnico de Lisboa	17
8.3.2	Instalación experimental de la Universidad de Zaragoza	19
8.3.3	Propagación de errores experimentales	20
8.3.4	Modelo cinético de reactor de metanación	21
8.3.5	Modelo térmico de reactor de metanación	23
9.	CASOS DE ESTUDIO.....	25
9.1	Biombras seleccionadas	25
9.2	Integraciones propuestas	26
10.	RESULTADOS	31
10.1	Modelo cinético de metanación	31
10.2	Modelo de transferencia de calor	32
10.3	Casos de integración de bajas emisiones	32
11.	CONCLUSIONES	37
12.	AGRADECIMIENTOS	39
13.	DIFUSIÓN	40
14.	REFERENCIAS	41
ANEXO 1. Revisión sistemática completa de las limitaciones de inyección de biomasa en altos hornos.		
ANEXO 2. Propagación de errores experimentales.		
ANEXO 3. Cálculo de propiedades físicas del lecho y el gas para el modelo de transferencia de calor.		

1. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Partes importantes del alto horno para este trabajo y flujos de material en uno tradicional.....	9
Figura 2. Diagrama de flujo del modelo de Aspen Plus de alto horno tomado como punto de partida para este trabajo [15].	15
Figura 3: Instalación experimental de metanación del Instituto Superior Técnico de Lisboa [23].	18
Figura 4: Reactor de metanación de la instalación de Unizar sin aislante [24].....	19
Figura 5: Instalación experimental de metanación del grupo Energía y CO ₂ de la Universidad de Zaragoza [24]	20
Figura 6. Diagrama de flujo seguido para el ajuste y validación del modelo cinético de metanación dependiente de la contaminación por azufre [23].	23
Figura 7: Esquema de integración del caso 1.	27
Figura 8: Esquema de integración del caso 2.	27
Figura 9: Esquema de integración del caso 3.	28
Figura 10: Esquema de integración del caso 4.	29
Figura 11: Esquema de integración del caso 5.	29
Figura 12. Esquema de integración del caso 6.	30
Figura 13. Resultados del modelo cinético ajustado comparado con los datos experimentales (conversión y selectividad).....	31
Figura 14: Resultados del modelo térmico ajustado	32
Figura 15. Resultados de emisiones de CO ₂	33
Figura 16. Resultados de consumos de combustibles sólidos	33
Figura 17. Resultados de inyección de combustibles auxiliares	34
Figura 18. Resultados de consumo eléctrico	34
Figura 19. Resultados de penalización energética respecto al caso base	35
Figura 20. Energía disponible en el BFG.....	35
Figura 21. Evolución del consumo de coque y reducción de emisiones al aumentar el envenenamiento del catalizador	36
Figura 22. Evolución del consumo de coque y reducción de emisiones al aumentar el % de humedad presente en el biochar	36

2. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Significado de los símbolos utilizados	7
Tabla 2. Significado de las siglas y abreviaturas utilizadas	8
Tabla 3. Objetivos de desarrollo sostenible y sus tareas relacionadas con este trabajo.	11
Tabla 4: Objetivos específicos, metodología y su relación con el aprendizaje del estudiante	11
Tabla 5. Diagrama Gantt con la distribución temporal de las tareas a realizar para completar este trabajo.....	12
Tabla 6: Búsquedas en Web of Science para la revisión de las limitaciones en la inyección de biomasa pirolizada en las toberas de los altos hornos. Resultados totales (1101), Seleccionados totales (49).....	13
Tabla 7: KPI más importantes del proceso.....	15
Tabla 8. Factores limitantes de los casos propuestos para simular en Aspen Plus.....	17
Tabla 9. Condiciones de realización de las pruebas de metanación en el IST	18
Tabla 10: Condiciones de las pruebas de metanación en la Universidad de Zaragoza	20
Tabla 11. Incertidumbre de medida de los equipos del IST	20
Tabla 12. Incertidumbre de medida en los equipos de la Universidad de Zaragoza	21
Tabla 13. Resumen de las propiedades de biochar proveniente de distintos tipos de biomasa...	26
Tabla 14: Resumen de mejoras incluidas en cada uno de los casos de integración	26
Tabla 15. Valores ajustados de las constantes del modelo cinético para la reacción de Sabatier	31
Tabla 16. Valores ajustados de las constantes del modelo térmico.....	32

3. NOMENCLATURA

El significado de todos los símbolos utilizados a lo largo del desarrollo de la presente memoria del TFG se puede encontrar en la Tabla 1.

Tabla 1. Significado de los símbolos utilizados

Símbolo	Unidades	Significado
x_i	-	Fracción másica del componente i
y_i	-	Fracción molar del componente i
M_i	g/mol	Peso molecular del componente i
η_i	Pa·s	Viscosidad dinámica del componente i
λ_i	W/(m·K)	Conductividad térmica del componente i
ρ_i	kg/m ³	Densidad del componente i
h_i	J/kg	Entalpía específica del componente i
ψ	-	Porosidad, fracción de vacío
\dot{m}	g/h	Flujo másico
\dot{n}	mol/h	Flujo molar
x_{CO_2}	-	Tanto por uno de conversión de CO ₂
s_{CH_4}	-	Tanto por uno de selectividad a CH ₄
u_c	n.a.	Incertidumbre
r	kmol/(kg _{cat} ·s)	Ratio de reacción
k_i	n.a	Coefficiente de velocidad
K_{eq}	n.a	Constantes de equilibrio
K_i	1/Pa o -	Constantes de adsorción
p_i	Pa	Presiones parciales
ΔH_i^0	J/mol	Entalpías de adsorción
$E_{A,i}$	J/mol	Energías de activación
$K_{i,0}$	1/Pa o -	Parámetro pre-exponencial de K_i
$k_{i,0}$	n.a	Parámetro pre-exponencial de k_i
\overline{WRMSE}	-	Weighted Root Mean Squared Error ponderado de conversión y selectividad
$\omega_{x,j}$	-	Peso en la conversión del test j
$\omega_{s,j}$	-	Peso en la selectividad del test j
Q	W	Flujo de calor
h_{eff}	W/(m ² ·K)	Coefficiente de transferencia de calor efectivo entre pared del reactor y lecho (incluye convección y conductividad)
$D_{react,int}$	m	Diámetro interno del reactor
$D_{react,ext}$	m	Diámetro externo del reactor
$L_{reactor}$	m	Longitud del reactor
$T_{pared,int}$	K	Temperatura de la cara interna del reactor
$T_{pared,ext}$	K	Temperatura de la cara externa del reactor
$T_{centro,react}$	K	Temperatura del lecho, centro del reactor
λ_{acero}	W/(m·K)	Conductividad térmica del acero
h_{pared}	W/(m ² ·K)	Coefficiente de transferencia de calor por convección entre la pared del reactor y el lecho
Λ_r	-	Parametro cuantificador de la contribución de conducción a la transferencia de calor efectiva entre pared y lecho del reactor
λ_{lecho}	W/(m·K)	Conductividad térmica del lecho del reactor
u_{gas}	m/s	Velocidad del gas en el interior del lecho
d_{part}	m	Diámetro de las partículas de catalizador del lecho
ρ_{gas}	kg/m ³	Densidad del gas que circula por el reactor
$c_{p,gas}$	J/(kg·K)	Calor específico del gas que circula por el reactor
λ_{gas}	W/(m·K)	Conductividad térmica del gas que circula por el reactor
Re	-	Número de Reynolds del flujo de gas del reactor
Pr	-	Número de Prandtl del flujo de gas del reactor
Nu	-	Número de Nusselt

4. SIGLAS Y ABREVIATURAS

El significado de todas las siglas y abreviaturas utilizadas a lo largo del desarrollo de la presente memoria del TFG se puede encontrar en la Tabla 2.

Tabla 2. Significado de las siglas y abreviaturas utilizadas

Sigla / Abreviatura	Significado
EES	Engineering Equation Solver
ppm	Partículas por millón
BFG	Blast Furnace Gas (Gas de alto horno)
PCI	Pulverized Coal Injection (Inyección de carbon pulverizado)
syngas	Gas de síntesis
PCS	Poder Calorífico Superior
SNG	Synthetic Natural Gas (Gas natural sintético)
BOF	Basic Oxygen Furnace (Horno básico de oxígeno)
BF	Blast Furnace (Alto horno)
OBF	Oxygen Blast Furnace (Alto horno en oxidación)
IST	Instituto Superior Técnico
EE. UU.	Estados Unidos
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
LHHW	Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson
1D	Una dimensión
UE	Unión Europea
KPI	Key Performance Indicators (Indicadores clave de rendimiento)
tHM	Tons of Hot Metal (Toneladas de arrabio)
TGR	Top Gas Recycling (Recirculación de gas de alto horno)
ASU	Air Separation Unit (Unidad de separación de aire)
CAPEX	Capital Expenditure (Gasto en inversión)
OPEX	Operational Expenditure (Gasto en operación)
RAFT	Raceway Adiabatic Flame Temperature (Temperatura adiabática de llama en el raceway)
DRI	Direct Reduced Iron (Reducción directa de acero)
WHSV	Weight Hourly Space Velocity (Velocidad espacial horaria y másica)
GHSV	Gas Hourly Space Velocity (Velocidad espacial horaria)
NIST	National Institute of Standards and Technology (Instituto nacional de estándares y tecnología)
VDI	Verein Deutscher Ingenieure (Asociación alemana de ingenieros)
FC	Fixed Carbon (Carbono fijo)
VM	Volatile Matter (Materia volátil)
AFT	Ash Fusion Temperature (Temperatura de fusión de ceniza)
FR	Fuel Ratio (Ratio de combustible)
HGI	Hardgrove Grindability Index (Índice de molienda de Hardgrove)
HTC	Hidrothermal Carbonization (Carbonización hidrotérmica)
TTBGI	Thermally Treated Biomass Grindability Index (Índice de molienda de biomasa tratada térmicamente)

5. INTRODUCCIÓN

El cambio climático supone un problema multifactorial que hay que abordar desde diferentes perspectivas para poder hacerle frente. Entre ellos, la reducción de las emisiones de CO₂ resulta crucial para disminuir el efecto invernadero. Se ha observado que un aumento de 10 ppm de CO₂ en la atmósfera puede suponer un incremento de 0,1 °C en la temperatura media global [4]. La mayoría de los esfuerzos hasta el momento se han centrado en el sector de producción de electricidad, a través de las energías renovables. Sin embargo, para conseguir la neutralidad en emisiones es indispensable abordar igualmente la descarbonización de la industria, y muy especialmente de industrias intensivas como la del acero. La rápida evolución de la industria es la que ha conllevado el aumento de CO₂ en la atmósfera que se observa actualmente. Gran parte de las emisiones industriales están asociadas a la siderurgia, que es responsable de entorno al 7-10% de emisiones de CO₂ globales derivadas de uso energético (3,6 Gt/año) [1][5]. La demanda de acero ha aumentado en gran medida en los últimos años [6], estableciéndose la producción global en 1883 Mt en 2024 [7]. El 70% de dicha producción de acero se produce a través de la ruta del alto horno [2]. Por tanto, es de especial relevancia desarrollar tecnologías más limpias al tiempo que eficientes y competitivas para esta industria. El presente trabajo propone y analiza nuevas estrategias para disminuir las emisiones derivadas de la producción de acero mediante la integración del uso de biomasa y la tecnología Power to Gas en los altos hornos tradicionales.

En un alto horno, los flujos de material que entran son: mineral de hierro, coque, caliza y carbón pulverizado. Además, es necesario una corriente de aire que aporte el oxígeno necesario para la combustión del carbón y del coque. Por otro lado, los flujos de material que salen del alto horno son: arrabio, escoria y gases. Mientras que el arrabio (hierro reducido) se continuará tratando hasta obtener acero, la escoria es un desecho del proceso (aunque puede tener ciertos usos, como en la fabricación de cemento). El gas que se extrae del alto horno (BFG, Blast Furnace Gas) está compuesto principalmente por: CO, CO₂, N₂ y H₂. Dicho gas conserva cierto poder calorífico (≈ 3 MJ/kg), que puede ser aprovechado en otros procesos que requieran energía térmica. Se puede ver en la Figura 1 las partes principales de un alto horno tradicional y los flujos de material.

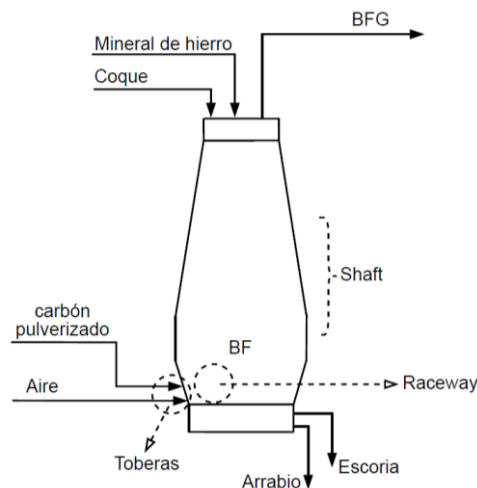


Figura 1. Partes importantes del alto horno para este trabajo y flujos de material en uno tradicional.

Integrar la utilización de biomasa en los altos hornos tiene por objetivo sustituir parcial o totalmente el carbón pulverizado que se inyecta por las toberas (PCI, Pulverized Coal Injection). Al ser la biomasa prácticamente neutra en emisiones (el carbono que se emite en su combustión se ha fijado previamente de la atmósfera), su uso en vez del carbón permite reducir las emisiones netas de CO₂ a la atmósfera. Sin embargo, no es posible una sustitución directa debido a su bajo contenido en carbono fijo, alto contenido en cenizas, gran cantidad de humedad y alto ratio O/C, en comparación con el carbón (por ejemplo, según Abhi et al. [8], el ratio O/C del biochar debe ser inferior a 0,45). Por ello, hay que

llevar a cabo una serie de pretratamientos para que pueda ser inyectada en las toberas. Una de las opciones para este pretratamiento es la pirólisis, que consiste en mantener la biomasa a alta temperatura y en ausencia de oxígeno para que se descomponga sin que ocurran reacciones de combustión. Este proceso da lugar a lo que se conoce como biochar o charcoal, un material carbonoso similar al carbón fósil, que por lo tanto se puede moler e introducir por las toberas del alto horno. En el pretratamiento de la biomasa también se obtienen otros subproductos en fase gas (gas de síntesis o syngas) y fase líquida, que tienen valor energético.

La fracción líquida se compone principalmente de fenoles (45-60%), hidrocarburos aromáticos (0-42%) y cetonas (2-25%) y, en menor medida, de aldehídos (<15%), ácidos (<11%), alcoholes (<4%) y ésteres (<4%) [9]. Esto le otorga un PCS (Poder Calorífico Superior) de en torno a 14-20 MJ/kg. El syngas tiene una composición de: 20-54 vol% CO, 2-28 vol% CO₂, 3-17 vol% CH₄ y 13-45 vol% H₂ [10]. Esta composición permite metanizarlo con una corriente de H₂ para obtener metano sintético, resultando prometedora la combinación de Power to Gas con la pirólisis de biomasa.

La tecnología de Power to Gas consiste en la conversión o almacenamiento de electricidad en un combustible gaseoso. En el contexto de este TFG hace referencia a la producción de metano sintético al combinar CO₂ con hidrógeno electrolítico, mediante la reacción de Sabatier ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Este proceso busca obtener un gas natural sintético (SNG) que se pueda utilizar como combustible sustitutivo del carbón en el alto horno. Para su integración con el uso de biomasa pirolizada, el gas de síntesis es la fuente de CO₂ y parcialmente de H₂. El resto del hidrógeno necesario se considera procedente de un electrolizador, en el que, a partir de electricidad (de origen renovable idealmente) el agua se descompondrá en H₂ y O₂. Aunque sea el hidrógeno el producto necesario para la metanación, el oxígeno también puede utilizarse dentro de la planta de producción de acero pues, en el Horno de Oxígeno Básico (BOF, Basic Oxygen Furnace), se necesita una corriente continua de oxígeno para reducir el contenido en carbono del arrabio y convertirlo así en acero, que es el producto final. Además, en el caso de trabajar con un alto horno de oxicomustión (OBF, Oxygen Blast Furnace), se puede utilizar el O₂ como comburente, sin necesidad de instalar una Unidad de Separación de Aire (ASU).

La metanación puede realizarse vía biológica [11], pero dada la extensión necesaria en este caso y su menor tasa de conversión, para su aplicación en la industria siderúrgica se considera más adecuada la metanación catalítica. Sin embargo, el catalizador se contamina fácilmente cuando entra en contacto con azufre. Dado que la integración propuesta va a metanizar una corriente de syngas proveniente de biomasa y que esta puede contener cantidades no despreciables de azufre (como el rastrojo de maíz con 880 mg de azufre por kg de biomasa [12]), la desactivación del catalizador es un aspecto a tener en cuenta.

El presente TFG pretende contribuir a esta línea de investigación en varios aspectos: modelización de la cinética bajo diferentes niveles de envenenamiento de azufre en el catalizador, predicción de la temperatura de metanación bajo unas condiciones de operación determinadas, y propuesta, simulación y comparación de diferentes esquemas de integración de las estrategias mencionadas en un alto horno (oxicomustión, metanación del syngas, pirólisis de biomasa, TGR, etc). Además, por iniciativa del autor del presente TFG, se estableció una cooperación internacional con el Prof. Richard Axelbaum (Universidad de Washington en St. Louis) para acordar algunas líneas de trabajo que tuvieran interés para ambas partes. En particular, se decidió incluir una revisión detallada para seleccionar biomásas adecuadas para EEUU y otras para Europa, según las características y disponibilidad en ambas zonas geográficas.

6. OBJETIVOS

El presente TFG tiene como objetivo general estudiar la descarbonización de altos hornos mediante la utilización de biomasa pirolizada y la tecnología Power to Gas. Por tanto, el trabajo realizado está alineado con los ODS de la forma descrita en la Tabla 3.

Tabla 3. Objetivos de desarrollo sostenible y sus tareas relacionadas con este trabajo.

ODS	Tarea (resumen)	Justificación
<i>ODS 7. Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna para todos</i>	<i>Tarea 7.2.</i> Aumentar la proporción de energías renovables	Este trabajo busca aumentar las posibilidades del uso de biomasa, que es un combustible renovable siempre que se garantice su consumo racional. Esta es una de las razones de seleccionar biomasa derivadas de residuos agrícolas.
<i>ODS 7. Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna para todos</i>	<i>Tarea 7.a.</i> Aumentar la cooperación internacional en investigación y tecnologías de energía limpia	La colaboración con el profesor Richard Axelbaum de la Universidad de Washington en Saint Louis en el tema de este TFG le da el carácter de cooperación internacional descrito en esta tarea.
<i>ODS 12. Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles</i>	<i>Tarea 12.2.</i> De aquí a 2030, lograr la gestión sostenible y el uso eficiente de los recursos naturales	El ciclo cerrado en el que se encuentra el carbono cuando se hace un uso responsable de la biomasa es muy importante de cara a garantizar la sostenibilidad de este combustible. El agua producida en la metanación es recuperada y utilizada en el proceso de electrólisis.
<i>ODS 13. Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos</i>	<i>Tarea 13.3.</i> Mejorar la educación, la sensibilización y la capacidad humana e institucional respecto de la mitigación del cambio climático, la adaptación a él, la reducción de sus efectos y la alerta temprana	Al considerarse la biomasa neutra en emisiones, su uso en sustitución del carbón en una industria tan intensiva como la siderúrgica supone una gran ayuda en la mitigación del cambio climático. Formación del estudiante en reducción de emisiones y difusión de resultados (Sección 13)

Para alcanzar estos objetivos generales, se plantean una serie de objetivos específicos, también enfocados a potenciar distintas capacidades del estudiante (Tabla 4).

Tabla 4: Objetivos específicos, metodología y su relación con el aprendizaje del estudiante

#	Objetivo específico	Metodología	Competencias y capacidades	Asignaturas relacionadas
1	Seleccionar las biomasa más adecuadas para el proceso	Revisión bibliográfica sistemática.	C9, C15, C42	Sistemas térmicos de generación
2	Modelado cinético y térmico de un reactor de metanación catalítica	Modelo cinético LHHW, 1D, Flujo pistón. Modelo de resistencias térmicas, 1D en dirección radial. Ambos en EES.	C11, C15, C18, C42	Ingeniería térmica, Química
3	Ajuste de los modelos cinético y térmico con datos experimentales	Minimización error entre experimentos y modelo en EES para cálculo de las constantes	C11, C42	Estadística
4	Proponer esquemas de integración de pirólisis de biomasa y metanación en altos hornos	Revisión del estado del arte. Puesta en común y discusión con personal de Arcelor Mittal	C5, C7, C42	Sistemas térmicos de generación
5	Evaluación en Aspen Plus de los esquemas propuestos	Simulación en Aspen Plus con el modelo de alto horno	C11, C42	-

7. ESTRUCTURA Y CRONOGRAMA

Los distintos objetivos específicos se relacionan directamente con las tareas a llevar a cabo dentro del trabajo fin de grado. Pese a que la titulación cuantifica en 300 horas el trabajo asociado a un TFG (12 créditos ECTS), el presente proyecto se ha realizado en el lapso de 10 meses (Tabla 5), dentro del grupo Energía y CO₂ de la Universidad de Zaragoza.

Tabla 5. Diagrama Gantt con la distribución temporal de las tareas a realizar para completar este trabajo

Tarea	Sep	Oct	Nov	Dic	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun
Objetivo 1										
Objetivo 2										
Objetivo 3										
Objetivo 4										
Objetivo 5										
Redacción TFG										

En primer lugar, se ha realizado la revisión sistemática para conocer las limitaciones de inyección de biomasa en altos hornos, en cuanto a las propiedades que es necesario que cumpla dicha biomasa. De esta forma se han podido seleccionar distintos tipos de biomásas factibles para esta aplicación, y finalmente un único tipo que va a ser utilizado en las simulaciones.

Además, con los resultados experimentales obtenidos en el Instituto Superior Técnico de Lisboa (IST) sobre el efecto en la conversión de CO₂ de la contaminación por azufre de un catalizador de níquel, se ha desarrollado un modelo cinético con parámetros ajustados en función del nivel de envenenamiento, que se presenta en la sección 8.3.4.

También se ha desarrollado un modelo térmico para el reactor de lecho fijo del grupo de investigación Energía y CO₂ de la Universidad de Zaragoza (Sección 8.3.5), que permite predecir la temperatura interior a partir de las condiciones de operación. Este tipo de modelos son de gran importancia para la operación de los reactores de metanación, ya que la temperatura a la que ocurre el proceso tiene una enorme influencia en la conversión de CO₂.

Por último, se ha incluido en el modelo de Aspen Plus la cinética de la reacción de metanación y se ha modificado para poder simular los 6 casos de integración propuestos, que ha permitido compararlos entre sí y respecto al caso base para seleccionar el más adecuado.

8. METODOLOGÍA

8.1 Revisión bibliográfica sistemática

Se ha realizado una revisión sistemática para encontrar la literatura más relevante respecto a la inyección de biomasa pirolizada a través de las toberas de los altos hornos. El motor de búsqueda utilizado ha sido ‘Web of Science’, que es una de las mayores bases de datos de artículos publicados hasta la fecha en diversos temas. Se han realizado 8 búsquedas, obteniendo un total de 1101 resultados (Tabla 6). Cada búsqueda era una combinación del término “Blast Furnace” junto con otro término relacionado con la inyección de combustibles auxiliares por las toberas. Tras esta primera búsqueda se han filtrado leyendo el título y ‘abstract’, para seleccionar sólo los relevantes para esta revisión. Los criterios seguidos para dicha selección fueron los siguientes:

- **Criterio 1:** Que el artículo contuviera información respecto a las limitaciones de la inyección de carbón pulverizado (que podrían ser extrapolables a las limitaciones de inyección de biomasa pirolizada). Para ello debía contener términos como: ceniza, composición del PCI (carbón pulverizado) o biomasa, tamaño de partícula, humedad, o ratio de inyección.
- **Criterio 2:** Que el artículo contuviera datos experimentales respecto a la combustión de biomasa pirolizada en las toberas de los altos hornos, o a las limitaciones encontradas experimentalmente en su uso.

Tabla 6: Búsquedas en Web of Science para la revisión de las limitaciones en la inyección de biomasa pirolizada en las toberas de los altos hornos. Resultados totales (1101), Seleccionados totales (49).

nº	Términos de búsqueda	Resultados	Seleccionados para revisión
1	TI=“Blast furnace”) AND AB=(“PCI” OR “Pulverized coal”)	362	17
2	TI=“Blast furnace”) AND AB=(“Ash” AND “coal”)	87	7
3	TI=“Blast furnace”) AND AB=(“Injection” AND “coal”)	411	10
4	TI=“Blast furnace”) AND AB=(“Auxiliary”)	53	2
5	TI=“Blast furnace”) AND AB=(“limitations” OR “constraints”)	70	0
6	TI=“Blast furnace”) AND AB=(“coal” AND “requirements”)	32	0
7	TI=“Blast furnace”) AND AB=(“burden materials”)	56	1
8	AB=(“Biomass” AND (“PCI” OR “Pulverized coal”) AND “Blast Furnace”)	30	12

El número de resultados de cada búsqueda se ha obtenido excluyendo las patentes del número inicial. Más adelante han sido necesarios otros artículos para obtener datos específicos para algunos tipos de biomasa y seleccionar los más adecuados. La revisión completa en la que se incluye la información más relevante de todos los artículos seleccionados se encuentra en el Anexo 1. Para la realización de esta revisión se ha considerado que los aspectos más relevantes a estudiar son: métodos para pretratamiento de biomasa; composición del biochar/charcoal y de la biomasa cruda; origen de la biomasa (leñoso vs agrícola); tamaño de partícula, fenómenos del “raceway” que se pueden ver afectados por la sustitución de carbón por biochar; energía proporcionada por el biochar; aspectos económicos; y selección de biomasa para UE y EEUU.

8.2 Industria siderúrgica

El objetivo último de este trabajo es elaborar simulaciones en Aspen Plus de un alto horno bajo diferentes integraciones de Power to Gas e inyección de biomasa. Concretamente serán 6 los casos

estudiados, que se presentan en la sección 9.2. Todos ellos se compararán entre sí y con respecto al caso base de un alto horno tradicional en el que no se incluyan ninguna de las mejoras propuestas. Para estas comparaciones se utilizarán los KPI descritos en la sección 8.2.2.

En el alto horno el óxido de hierro se reduce a hierro metálico a través de la reducción indirecta y reducción directa. En la zona intermedia del alto horno ocurren principalmente las reacciones de reducción indirecta (Ecuaciones (1) - (2)). Para que estas ocurran son necesarios el CO y el H₂.



Por otro lado, en la zona inferior el resto del óxido de hierro se reduce a través de la reducción directa (Ecuación (3)). En esta reacción es necesario consumir carbono, proveniente del coque introducido al alto horno.



8.2.1 Metodología de Rist y modelo Aspen Plus

El modelo del alto horno que constituye el punto de partida de en este trabajo fue desarrollado por Bailera et al. y está disponible en acceso abierto [13]. El modelo se basa en la metodología original de Rist para simular el comportamiento de un alto horno, e incluye modificaciones para que sea compatible con hornos en oxidación, así como con inyecciones en la parte media y alta del horno [14]. De forma general, el diagrama de Rist tradicional consiste en una representación gráfica de los balances de masa y energía del proceso, que permiten establecer una línea de operación que describe la participación de los distintos elementos (principalmente C, H y O) en la formación y utilización del gas reductor.

Para este trabajo se ha partido de dicho modelo mejorado y se han realizado las modificaciones necesarias para representar los 6 casos de estudio planteados. El modelo de Aspen Plus divide el reactor en tres zonas: zona superior, zona intermedia, y zona inferior, tal como se aprecia en el esquema del modelo de la Figura 2.

Como aportación original de este trabajo, el modelo cinético de la reacción de metanación que ha sido previamente ajustado con las pruebas experimentales se incluye en el modelo de Aspen Plus. Hasta el momento, el modelo disponía de reactores de Gibbs para simular el proceso de metanación, que llevan la reacción hasta el equilibrio. La nueva cinética representa de manera más fiel el comportamiento real de la reacción de metanación.

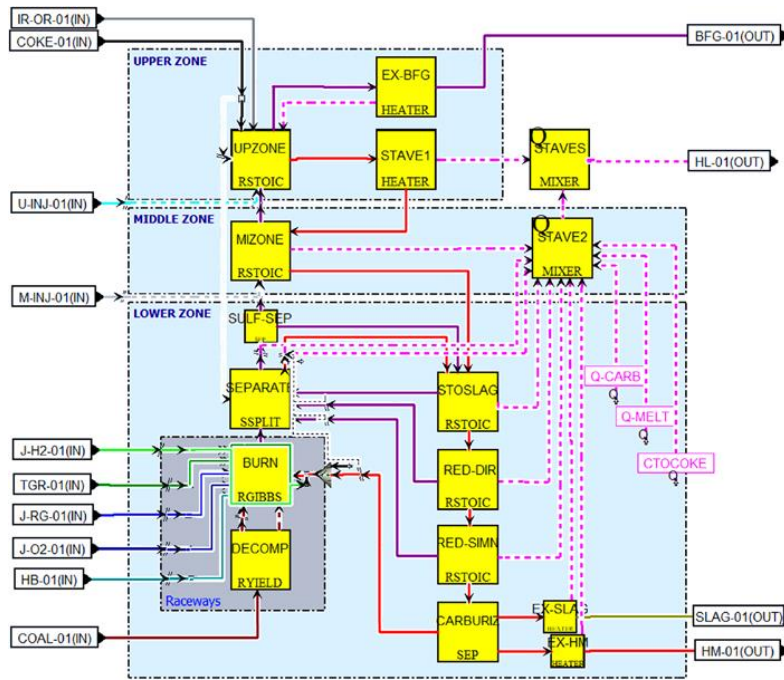


Figura 2. Diagrama de flujo del modelo de Aspen Plus de alto horno tomado como punto de partida para este trabajo [15].

Existe la opción de inyectar combustibles auxiliares o gases calientes por la zona inferior (toberas), en la zona intermedia (shaft), o por la zona superior. Esta flexibilidad permitirá estudiar los diferentes casos planteados en la sección 9.2. Concretamente, en este trabajo se ha partido de dicho modelo mejorado y se han implementado en Aspen Plus modelos de los equipos y procesos necesarios para la integración del uso de biomasa. Además, como aportación original de este trabajo al modelo de alto horno, se ha ajustado un modelo cinético de la reacción de metanación catalítica con los datos experimentales y se ha implementado en el modelo de Aspen Plus. Hasta el momento, el modelo disponía de reactores de Gibbs para simular el proceso de metanación, que llevan la reacción hasta el equilibrio. La nueva cinética representa de manera más fiel el comportamiento real.

8.2.2 Key performance indicators (KPI)

La discusión de los resultados de los casos de estudio de integración se realizará basándose en los KPI presentados en la Tabla 7. Todos ellos sirven para caracterizar cada uno de los casos e identificar los más favorables para la reducción emisiones, teniendo en cuenta el consumo de recursos.

Tabla 7: KPI más importantes del proceso

KPI	Descripción	Unidades
KPI ₀₁	Emisiones de CO ₂ totales producidas	kg/tHM
KPI ₀₂	Emisiones de CO ₂ neutras	kg/tHM
KPI ₀₃	Penalización energética	MJ/kgCO ₂
KPI ₀₄	Consumo de coque	kg/tHM
KPI ₀₅	Consumo de biomasa	kg/tHM
KPI ₀₆	Consumo de electricidad total	MJ/tHM
KPI ₀₇	Gas Natural Sintético inyectado en las toberas	kg/tHM
KPI ₀₈	Hidrógeno inyectado	kg/tHM
KPI ₀₉	Recirculación de gases de alto horno (TGR, Top Gas Recycling)	kg/tHM
KPI ₁₀	Biochar inyectado en las toberas	kg/tHM
KPI ₁₁	Energía disponible en el BFG para otros procesos	MJ/tHM

A continuación, se proporciona la descripción en detalle de los KPI.

- KPI₀₁ y KPI₀₂

Para analizar las emisiones de CO₂ se establece una frontera de control, que en esta situación debe englobar además del alto horno a todos los sistemas adicionales incluidos para mejorarlo. Por lo tanto, se tienen en cuenta las emisiones de CO₂ totales que saldrían por la “chimenea” de la planta (KPI₀₁). No obstante, la parte de ellas que son neutras no contribuyen a aumentar el CO₂ en la atmósfera (KPI₀₂). Esas corresponden a las provenientes de la biomasa, las cuales se deben descontar del total de emisiones para obtener las emisiones netas reales del alto horno.

- KPI₀₃

Los procesos integrados para reducir emisiones tienen asociado un gasto energético adicional. El KPI₀₃ cuantifica esta penalización como la diferencia entre los inputs totales de energía que tiene el alto horno modificado con respecto al caso base sin modificaciones (expresado por kg de CO₂ que se evita emitir a la atmósfera).

- KPI₀₄

La cantidad de coque consumida (KPI₀₄) se ve reducida cuando se inyectan otros combustibles auxiliares. Como en cada caso de estudio varían los combustibles auxiliares utilizados, cada uno llevará asociado un consumo de coque diferente, que se buscará reducir lo máximo posible. Sin embargo, de acuerdo con ingenieros de ArcelorMittal colaboradores del grupo Energía y CO₂ se establece un mínimo técnico de consumo de coque de 190 kg/tHM para mantener la estabilidad del interior del alto horno.

- KPI₀₅ y KPI₁₀

La cantidad de biomasa que se consume (KPI₀₅) vendrá determinada por la cantidad de biochar que sea posible inyectar por las toberas (KPI₁₀), ya que este reduce la temperatura adiabática de llama y esta no debe caer por debajo de 2000 °C [16]. Adicionalmente, se toma una inyección máxima de 220 kg/tHM de biochar [17].

- KPI₀₆

El consumo eléctrico asociado a los cambios introducidos (KPI₀₆) incluye: electrolizador y ASU. Como se demostrará más adelante, el electrolizador representa el principal consumo eléctrico y conlleva elevados CAPEX y OPEX, siendo uno de los aspectos clave desde el punto de vista económico.

- KPI₀₇

Al provenir el SNG en su totalidad de la metanación del syngas obtenido en la pirólisis de biomasa, la cantidad de SNG inyectada (KPI₀₇) dependerá enteramente de la cantidad de biomasa consumida.

- KPI₀₈ y KPI₀₉

La cantidad de H₂ inyectado (KPI₀₈) o de TGR (KPI₀₉) vendrá limitada por mantener un mínimo de un 5% de reducción directa del óxido de hierro [18]. Tanto el H₂ como el TGR (compuesto por CO+H₂ principalmente) participan en la reducción indirecta. Adicionalmente, se ha establecido un máximo de 35 kgH₂/tHM para no superar 600 MW de potencia de electrolizador (una producción de 320 tHM/h implica un tamaño de electrolizador de 604,4 MW para una eficiencia del 73%).

- **KPI₁₁**

El BFG es habitual dirigirlo a otros procesos en los que se requiere un aporte de energía térmica, pues el contenido en CO y H₂ le otorga un poder calorífico no despreciable. Este KPI₁₁ cuantifica la energía del gas del alto horno.

8.2.3 Asunciones y factores limitantes aplicados en las simulaciones de Aspen Plus

Para elaborar los casos presentados en la Sección 9.2, se han establecido unos límites para ciertos parámetros con el fin de asegurar el buen funcionamiento del alto horno. Estos sirven para fijar la cantidad de combustibles auxiliares que puede ser inyectada en cada caso planteado. Se presentan estos valores en la Tabla 8.

Tabla 8. Factores limitantes de los casos propuestos para simular en Aspen Plus

Factor limitante	Condición numérica que debe cumplir	Justificación
RAFT (Raceway Adiabatic Flame Temperature)	$\geq 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$	Límite establecido por Geerdes et al. [16]
Temperatura BFG	$\geq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$	Evitar condensaciones de agua
% reducción directa	$\geq 5\%$	Límite establecido por Babich [18]
Consumo de coque	$\geq 190\text{ kg/tHM}$	Mínimo técnico establecido en conversaciones con ingenieros de ArcelorMittal para mantener la estabilidad del lecho del alto horno
Inyección de biochar	$\leq 220\text{ kg/tHM}$	Límite establecido por Feliciano-Bruzual [17]
¹ Consumo de H ₂	$\leq 35\text{ kg/tHM}$	Decisión propia. Consumo máximo equivalente a un 60% del consumo de H ₂ de una planta de DRI [19]

1: El consumo de H₂ electrolítico incluye tanto el inyectado directamente en el alto horno como el utilizado en la metanización del syngas proveniente de la pirólisis de biomasa.

Para los cálculos realizados a partir de los resultados de Aspen Plus se asume:

-Consumo electrolizador = 4,85 kWh/Nm³ H₂ (Eficiencia PCS = 73%) [20].

-Consumo ASU= 320 kWh/t O₂ [21].

-Consumo captura de CO₂ = 2,5 GJ/t CO₂ [22].

8.3 Metanación catalítica

El IST de Lisboa proporcionó los resultados de las pruebas de metanación con distintos niveles de envenenamiento de azufre para ajustar el modelo cinético de reacción. Por su parte, el grupo Energía y CO₂ de Unizar proporcionó los datos para ajustar el modelo de transferencia de calor. A modo de referencia comparativa, el reactor del IST se carga con una masa de catalizador de 0,2 g, mientras que el de Unizar se puede cargar con 40 g de catalizador (200 veces más). En esta sección se describen ambas instalaciones.

8.3.1 Instalación experimental del Instituto Superior Técnico de Lisboa

La instalación del IST consiste en un reactor de pequeño tamaño y diversos elementos de control y medida (Figura 3). Las medidas experimentales incluyen: la masa de catalizador, la temperatura dentro del reactor, los flujos volumétricos a la entrada del reactor, la composición y el flujo volumétrico del gas de salida.

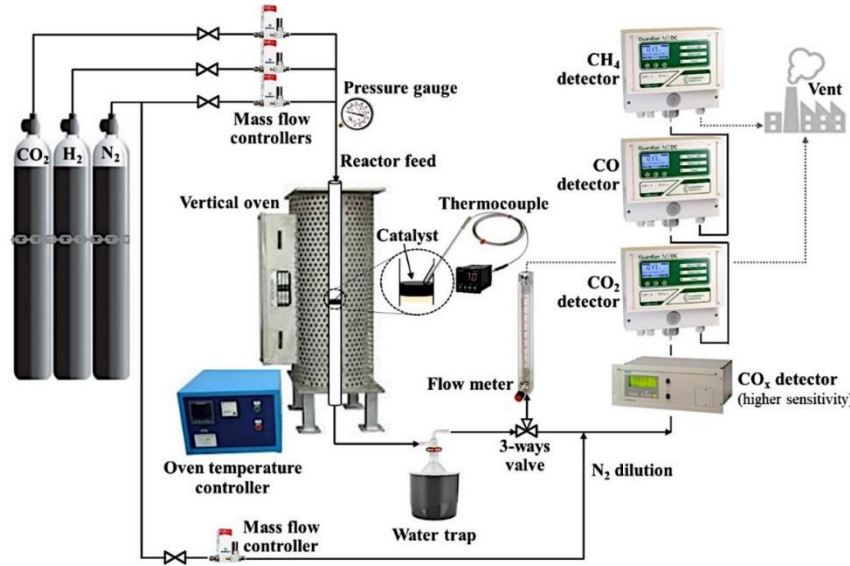


Figura 3: Instalación experimental de metanación del Instituto Superior Técnico de Lisboa [23].

Se opera con un catalizador de Ni soportado sobre alúmina (Al_2O_3), seleccionado tras un screening previo con diferentes soportes. Se concluyó que es el más adecuado de los estudiados por mantener mayor actividad bajo contaminación por azufre [23]. Para estudiar la evolución de la cinética, se realizaron test para los siguientes valores de porcentaje en peso de azufre en el catalizador: 0%S, 0,2%S, 0,5%S, 0,7%S, 1,0%S.

En el reactor se introduce una mezcla de CO_2 y H_2 diluida con N_2 , siendo este último un gas inerte que puede ser ignorado en el ajuste de la cinética. La mezcla tiene una relación molar de $\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 36:9:10$. Los tests se realizaron en el rango 210 – 450 °C, a intervalos de 30 °C. El resto de condiciones de operación se mantienen constantes en los valores recogidos en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de realización de las pruebas de metanación en el IST

T (°C)	P (bar)	\dot{m}_{CO_2} (g/h)	\dot{m}_{H_2} (g/h)	\dot{m}_{N_2} (g/h)	$m_{\text{catalizador}}$ (g)	WHSV (h^{-1})
210-450	1,013	5,21	0,962	25,24	0,2	30,86

A partir de las medidas experimentales se calcula para cada test la conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 según las Ecuaciones (4) y (5). Estos parámetros son necesarios para el posterior ajuste del modelo cinético.

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{entrada}} - \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{salida}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{entrada}}} \cdot 100 \quad (4)$$

$$s_{\text{CH}_4} = 100 - \left(\frac{\dot{n}_{\text{CO}, \text{salida}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{entrada}} - \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{salida}}} \cdot 100 \right) \quad (5)$$

Además, con el fin de comparar la eficiencia en el uso del catalizador en plantas de distinto tamaño, se utiliza el Gas Hourly Space Velocity (GHSV) o el Weight Hourly Space Velocity (WHSV). Son parámetros que miden la cantidad de gases reactivos que se puede procesar (sin contabilizar gases inertes, como el N_2) por unidad de catalizador utilizado. En el presente TFG se utilizará el WHSV, Ecuación (6), para luego comparar con la planta de Unizar.

$$\text{WHSV} = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2} + \dot{m}_{\text{H}_2}}{m_{\text{catalizador}}} \quad (6)$$

8.3.2 Instalación experimental de la Universidad de Zaragoza

La planta de Unizar consta de un reactor de metanación de 56 cm de longitud y 3 cm de diámetro interno (Figura 4). En la práctica, sólo 49 cm de ellos contienen catalizador; el resto se rellena con alúmina. Dispone de 9 termopares exteriores separados 5 cm entre sí, que miden la temperatura de la cara externa de la pared del reactor. Cuenta además con una sonda multipunto que mide la temperatura en 5 puntos del eje central del lecho, ubicados a la misma altura que 5 de los termopares (T3-T7). Cuenta también con una camisa de aire (conducto anular) por la que se puede hacer circular aire de refrigeración cuando es necesario. Dispone de resistencias eléctricas rodeando a la camisa de aire para precalentar el reactor a la temperatura deseada. Estas resistencias están cubiertas por aislante de lana de roca para reducir las pérdidas de energía hacia el exterior.

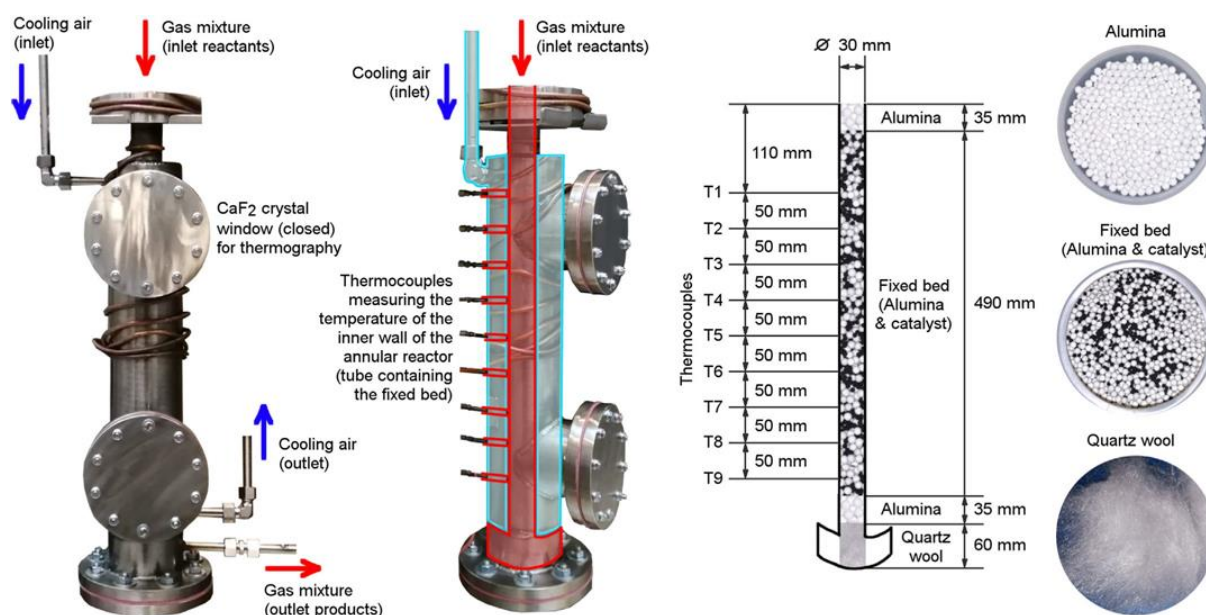


Figura 4: Reactor de metanación de la instalación de Unizar sin aislante [24]

La instalación completa se presenta en la Figura 5, excepto las botellas de CO_2 y de H_2 que están situadas en el exterior por seguridad. La botella de N_2 se utiliza para limpiar la instalación tras su uso. Las corrientes de CO_2 y H_2 se mezclan tras sendos controladores máscicos y se precalientan en un horno cerámico. Luego, el gas caliente entra en el reactor de lecho fijo en el que tiene lugar la metanación catalítica. Tras separar el agua de la corriente de salida mediante un condensador, se toma una muestra para el analizador de gases que mide su composición (CO_2 , H_2 y CH_4). El resto del gas producto se quema en una llama piloto con butano para no liberar gases combustibles en la atmósfera.

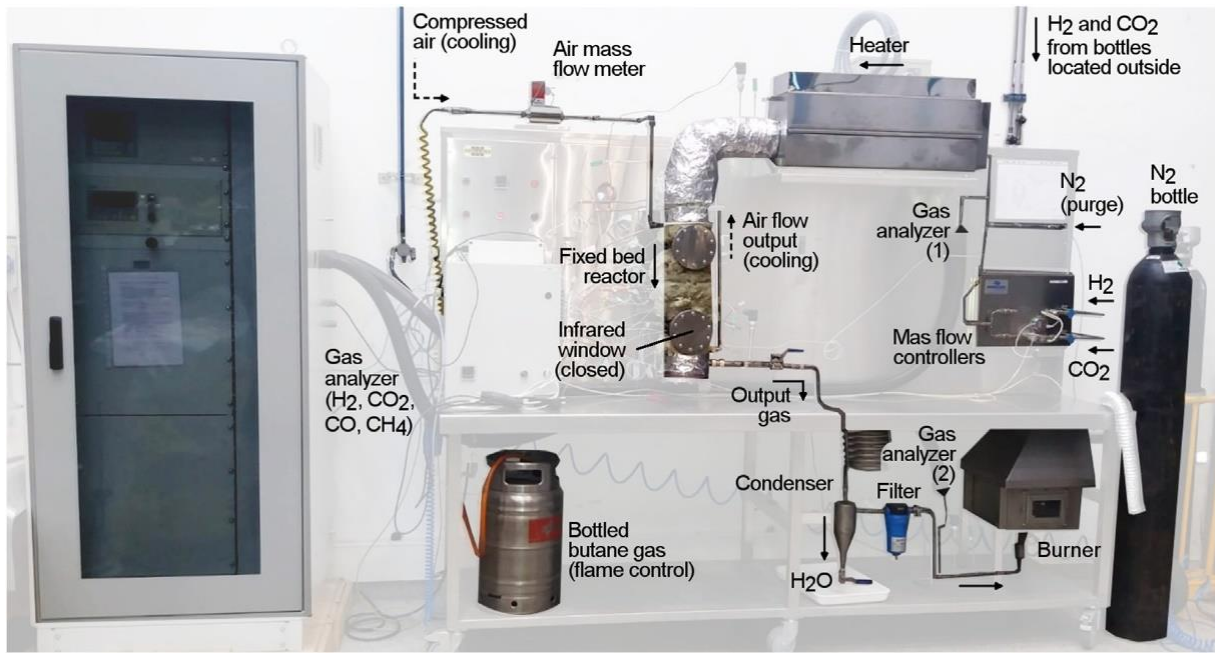


Figura 5: Instalación experimental de metanación del grupo Energía y CO₂ de la Universidad de Zaragoza [24]

Con el fin de ajustar el modelo de transferencia de calor, se realizaron experimentos de metanación (Tabla 10) con el mismo tipo de catalizador que en la instalación del IST (Ni/Al₂O₃). Para facilitar el ajuste de las correlaciones dentro del lecho, las pruebas se realizaron con las resistencias apagadas y sin aire de refrigeración. De esta forma, no es necesario considerar la transferencia de calor desde las resistencias hasta el lecho, a través de la camisa de aire.

Tabla 10: Condiciones de las pruebas de metanación en la Universidad de Zaragoza

T (°C)	P (bar)	\dot{m}_{CO_2} (g/h)	\dot{m}_{H_2} (g/h)	$m_{catalizador}$ (g)	WHSV (h ⁻¹)
200-530	1,013	152-317	28,8-57,6	40	4,5-9,4

8.3.3 Propagación de errores experimentales

En las medidas experimentales se produce siempre un cierto error de medida. La incertidumbre en las medidas directas viene determinada por los equipos de medida. Estas incertidumbres están reflejadas en la Tabla 11 y

Tabla 12. Las incertidumbres asociadas a aquellos parámetros que resultan de un cálculo (e.g., la conversión o la selectividad) se determinan según la Ley de Propagación de Incertidumbre descrita en la Nota Técnica No. 1297 del NIST [25]. La fórmula utilizada se corresponde con la Ecuación (7). En el Anexo 2 se puede ver el desarrollo completo de la propagación de errores aplicado tanto a la instalación del IST como a la de la Universidad de Zaragoza.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (7)$$

Tabla 11. Incertidumbre de medida de los equipos del IST

Descripción (Unidades)	Parámetro	Incertidumbre
Volumen ocupado por el gas en el burbujímetro (ml)	V	$\pm 0,2$
Tiempo transcurrido hasta que el gas ha entrado en el burbujímetro (s)	t	$\pm 0,1$
Fracción volumétrica de CO en el analizador de gas (medida directa) (ppm)	$\varphi_{CO}^{Analizador}$	± 1

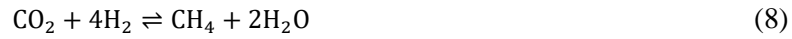
Tabla 12. Incertidumbre de medida en los equipos de la Universidad de Zaragoza

Descripción (Unidades)	Parámetro	Incertidumbre
Fracción molar de CH ₄ (-)	y _{CH4}	±0,01
Fracción molar de CO (-)	y _{CO}	±0,00005
Fracción molar de CO ₂ (-)	y _{CO2}	±0,005

8.3.4 Modelo cinético de reactor de metanación

El modelo de reactor de metanación se ha implementado en el programa EES (Engineering Equation Solver). El modelo asume flujo pistón, es decir, solamente se tiene en cuenta la evolución en dirección axial y se asume que las propiedades se mantienen uniformes en dirección radial (Flujo 1D). El reactor se discretiza en 10 secciones transversales, aplicando en cada una las ecuaciones de la cinética ajustada y las de transferencia de calor. Hay que destacar que se trabaja con un reactor no isoterma para describir el gradiente de temperaturas en dirección transversal.

Para el modelo cinético se asume la reacción de Sabatier, Ecuación (8), en dos etapas diferenciadas. Estas son la ‘reverse Water-Gas-Shift’, Ecuación (9), y la metanación de CO, Ecuación (10).



Para describir estas reacciones se ha utilizado el modelo cinético propuesto por Xu y Froment [3]. Las tasas de reacción r_1 y r_2 corresponden a las reacciones ‘reverse Water-Gas-Shift’, Ecuación (11), y metanación del CO, Ecuación (12), respectivamente.

$$r_1 = \frac{(-1) \frac{k_1}{p_{\text{H}_2}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{K_{eq1}} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^2} \quad (11)$$

$$r_2 = \frac{(-1) \frac{k_2}{p_{\text{H}_2}^{2.5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}{K_{eq2}} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^2} \quad (12)$$

Los parámetros p_i son las presiones parciales de reactivos y productos. Los coeficientes de velocidad k_i , las constantes de equilibrio K_{eq} [26] y las constantes de adsorción K_i , se definen según las Ecuaciones (13) - (16).

$$k_i = k_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \quad (13)$$

$$K_{eq1} = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4.063\right) \quad (14)$$

$$K_{eq2} = 1.026676 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-26830}{T} + 30.11\right) \quad (15)$$

$$K_i = K_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_i^0}{R \cdot T}\right) \quad (16)$$

El objetivo de la elaboración del modelo de reactor es predecir la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄ con el mínimo error. Para ello, se ha ajustado el valor de los parámetros pre-exponenciales $K_{i,0}$, $k_{i,0}$, de las entalpías de adsorción ΔH_i^0 , y de la energía de activación $E_{A,i}$, minimizando la desviación entre los valores predichos por el modelo y los medidos experimentalmente. Concretamente, para este proceso de ajuste realizado con el programa EES, se varían los parámetros que se desean ajustar y se minimiza la media entre conversión y selectividad de la raíz del error cuadrático medio ponderado (\overline{WRMSE} , ‘Weighted Root Mean Squared Error’, Ecuación (17)), obtenida para todos los test. Para ello, se sigue el método de Powell [27].

$$\overline{WRMSE} = \frac{WRMSE_x + WRMSE_s}{2} \quad (17)$$

En el cálculo del \overline{WRMSE} intervienen tanto el error en la conversión de CO₂ ($WRMSE_x$) y como en la selectividad a CH₄ ($WRMSE_s$) (Ecs. (18) y (19)).

$$WRMSE_x = \sqrt{\frac{\sum_j^N [\omega_{x,j} \cdot (x_{CO2,j}^{modelo} - x_{CO2,j}^{test})^2]}{\sum_j \omega_{x,j}}} \quad (18)$$

$$WRMSE_s = \sqrt{\frac{\sum_j^N [\omega_{s,j} \cdot (s_{CH4,j}^{modelo} - s_{CH4,j}^{test})^2]}{\sum_j \omega_{s,j}}} \quad (19)$$

El error ponderado tiene en cuenta la incertidumbre en las medidas experimentales obtenidas para cada test. Aquellos que tienen un mayor error experimental de medida tienen un menor peso en el cálculo del WRMSE. Para ello se le asigna un peso a cada test ($\omega_{i,j}$), en función de la comparación entre el error relativo de ese test y el mínimo error relativo de todos los test incluidos en el ajuste (Ecuación (20)). Este peso $\omega_{i,j}$ se le asigna a cada test tanto para la conversión de CO₂ ($\omega_{x,j}$) como para la selectividad a CH₄ ($\omega_{s,j}$).

$$\omega_{i,j} = \frac{\min_{j=1\dots N} (u_{i,j})}{u_{i,j}} \quad (20)$$

Para el ajuste de la cinética se utiliza la mitad de los datos disponibles, reservando la otra mitad para validar el modelo ajustado. La metodología se resume en la Figura 6. En primer lugar, se ajustan los valores de $K_{i,0}$, $k_{i,0}$, ΔH_i^0 , y $E_{A,i}$ para los test con 0% de azufre. Los valores de $K_{i,0}$, ΔH_i^0 se mantienen constantes para el resto de casos, pero los valores de $k_{i,0}$ y $E_{A,i}$ se ajustan para cada porcentaje de azufre. Estos valores se ajustan a sendas funciones con OriginLab, obteniendo las curvas en función del azufre, $k_{i,0}(S)$ y $E_{A,i}(S)$. Estas funciones se introducen en el modelo del reactor en EES y se reajustan sus constantes para minimizar \overline{WRMSE} , utilizando datos de todos los porcentajes de azufre.

El objetivo de esta metodología es obtener los parámetros que definen la cinética, en función del porcentaje de azufre en el catalizador, para el catalizador de Ni/Al₂O₃ del IST. No obstante, la metodología desarrollada en este TFG ha sido además posteriormente utilizada por el grupo de investigación Energía y CO₂ para el ajuste de modelos de otros catalizadores.

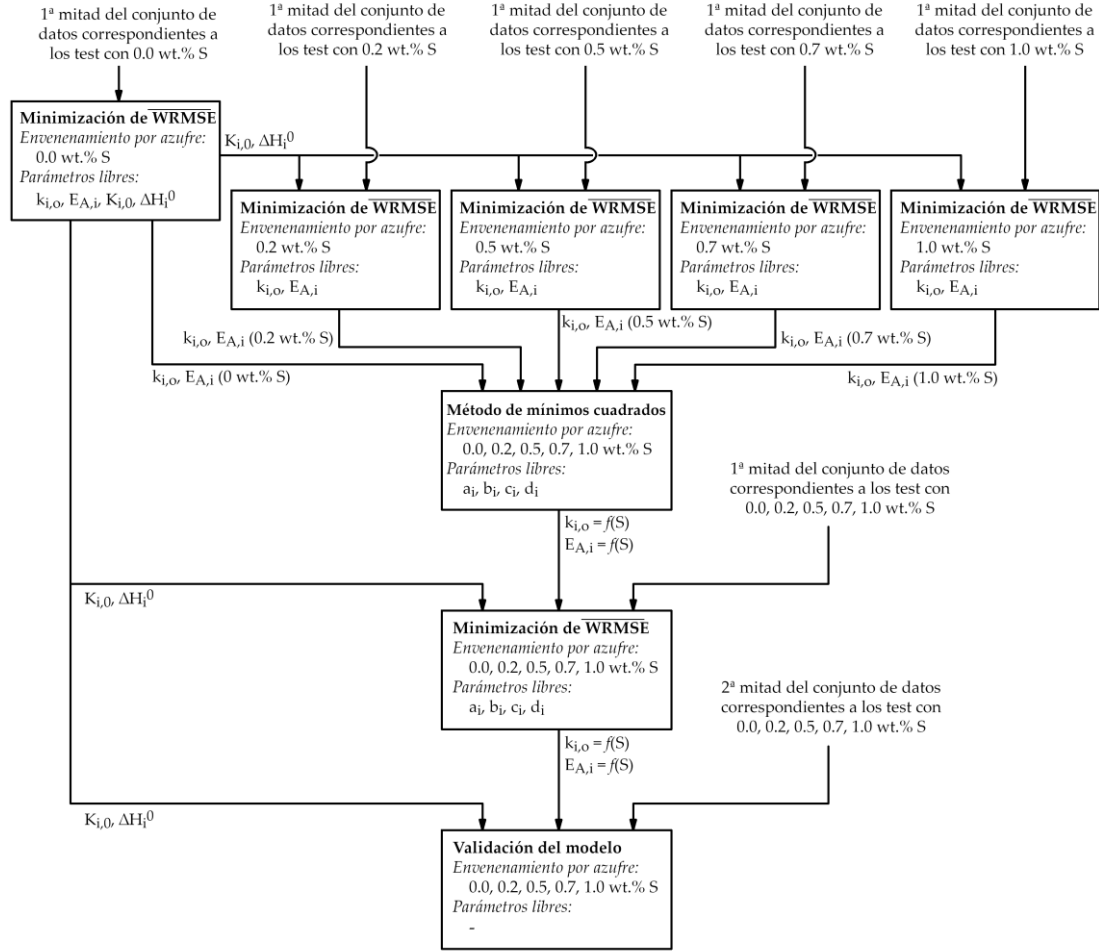


Figura 6. Diagrama de flujo seguido para el ajuste y validación del modelo cinético de metanación dependiente de la contaminación por azufre [23].

8.3.5 Modelo térmico de reactor de metanación

El modelo térmico se ha elaborado a partir de datos de la zona central de 20 cm de longitud, donde se tiene información completa del lecho gracias a la sonda multipunto de temperatura que va introducida dentro del reactor. El modelo se basa en las correlaciones del libro VDI Heat Atlas [28] para la transferencia de calor en un lecho fijo. Se trata de un modelo 1D, que únicamente tiene en cuenta la transferencia de calor en dirección radial, la predominante en este caso.

Dentro del lecho, la metanación produce un calor de reacción que se transfiere por convección y conducción a la cara interna de la pared del lecho y, posteriormente, por conducción hacia la pared exterior (Ecuaciones (21) – (22)). Las temperaturas $T_{pared,ext}$ y $T_{centro,react}$ son mediciones experimentales. Por tanto, de este sistema de dos ecuaciones, se tienen tres incógnitas: calor disipado Q , temperatura de pared interior $T_{pared,int}$ y coeficiente de convección efectivo h_{eff} . El resto de variables son dimensiones geométricas y propiedades físicas del sistema (ver Anexo 3).

$$Q = h_{eff} \cdot (\pi \cdot D_{react,int} \cdot L_{reactor}) \cdot (T_{pared,int} - T_{centro,react}) \quad (21)$$

$$Q = 2\pi \cdot \lambda_{acero} \cdot L_{reactor} \cdot \frac{T_{pared,ext} - T_{pared,int}}{\ln \frac{D_{react,ext}}{D_{react,int}}} \quad (22)$$

El coeficiente de convección efectivo, h_{eff} , incluye la convección y conducción en el interior del lecho. Este coeficiente se calcula según la Ecuación (23).

$$\frac{1}{h_{eff}} = \frac{1}{h_{pared}} + \frac{D_{react,int}}{8 \cdot \Lambda_r} \quad (23)$$

El parámetro Λ_r es la contribución de la conducción a la transferencia de calor (Ecuación (24)) y queda determinado completamente por las propiedades de las partículas que conforman el lecho (conductividad λ_{lecho} , diámetro de partículas d_{part}) y del gas circulante (velocidad u_{gas} , densidad ρ_{gas} , calor específico $c_{p,gas}$). El parámetro k_1 toma el valor 1/8 [28] y la velocidad del gas en el interior del lecho está dada por la Ecuación (25). En ella se tiene en cuenta la porosidad del lecho (ψ), para hacer el cálculo con el área efectiva de paso.

$$\Lambda_r = \lambda_{lecho} + k_1 \cdot u_{gas} \cdot d_{part} \cdot \rho_{gas} \cdot c_{p,gas} \quad (24)$$

$$u_{gas} = \frac{\dot{m}_{gas} \cdot \rho_{gas}}{\pi \cdot \frac{D_{react,int}^2}{4} \cdot \psi} \quad (25)$$

Para resolver la Ecuación (23) es necesario también el coeficiente de transferencia de calor por convección entre el gas y la pared del lecho, h_{pared} . Este se calcula a partir del Nusselt (Ecuación (26)), obtenido de su correlación para lechos fijos (Ecuación (27)) [29].

$$Nu_{pared} = h_{pared} \cdot \frac{d_{part}}{\lambda_{gas}} \quad (26)$$

$$Nu_{pared} = \left(A + \frac{B \cdot d_{part}}{D_{react,int}} \right) \cdot \frac{\lambda_{lecho}}{\lambda_{gas}} + 0,19 \cdot Re^{0,75} \cdot Pr^{1/3} \quad (27)$$

La correlación de la Ecuación (27) fue elaborada por Martin y Nilles, quienes proponen unos valores para las constantes A y B , aunque, según ellos mismos, describen sólo vagamente sus resultados experimentales. Una vez calculado h_{eff} se puede resolver el sistema de las Ecuaciones (21) - (22).

Para ajustar el modelo térmico para la instalación de la Universidad de Zaragoza (sección 8.3.2), se dejaron libres los valores A y B de la correlación de Nusselt, y se minimizó el error entre el calor radial disipado Q teórico (calculado mediante el modelo de transferencia de calor) y el experimental (calculado mediante balance de energía). El calor experimental se computa como el calor de reacción generado (obtenido del modelo cinético en función de las temperaturas medidas). La metodología de minimización fue la misma que para el modelo cinético (software EES y método Powell).

Las ecuaciones para el cálculo de las propiedades físicas tanto del lecho como del gas necesarias para la resolución de este modelo de transferencia de calor están incluidas en el Anexo 3.

9. CASOS DE ESTUDIO

9.1 Biomosas seleccionadas

La revisión bibliográfica completa sobre las limitaciones de inyección de biomasa en altos hornos se encuentra en el Anexo 1. En esta sección únicamente se justifica la selección final de los tipos de biomasa a pirolizar e inyectar en los altos hornos. En este caso se han seleccionado únicamente biomosas agrícolas, en vez de forestales. Las biomosas agrícolas son en general de “peor” calidad, pero a un precio más asequible y con una seguridad de suministro más alta. Además, se ha demostrado que, tras ciertos tratamientos, como la pirólisis, se consiguen alcanzar las propiedades adecuadas para su inyección en altos hornos, tal como se muestra en la Tabla 13.

Hay diversas condiciones que se deben cumplir para considerar adecuado un tipo concreto de biomasa para este propósito. La primera y muy importante es que el biochar utilizado tenga un ratio O/C menor a 0,45, que es el límite establecido por Abhi et al. [8]. Por tanto, es deseable que el contenido en carbono fijo (FC) sea alto (asociado a mayor PCS). Por este motivo, es útil comparar el análisis inmediato de los distintos tipos de biochar seleccionados, aunque el contenido de FC es modificable en función del tiempo de duración y de la temperatura del pretratamiento.

Otro aspecto a tener en cuenta es la temperatura de fusión de las cenizas presentes en el biochar. Dentro del alto horno se alcanzan temperaturas extremadamente altas, y en concreto en la zona del “raceway”, donde se produce la combustión del biochar, están las temperaturas más altas. Esto puede ser problemático si las cenizas tienen un bajo punto de fusión, porque pueden llegar a pasar a estado líquido y taponar la entrada de biochar por las toberas. Se considera que una temperatura de fusión de cenizas (AFT) por encima de los 1200 °C es segura [30].

Se han seleccionado y comparado 6 tipos de biomasa que han demostrado tener propiedades prometedoras en artículos con resultados experimentales de pirólisis. Sus propiedades más relevantes se resumen en la Tabla 13. También se ha tenido en cuenta el criterio de disponibilidad de algunos tipos de biomasa en la UE, y otros en EEUU, debido a la colaboración con el Prof. Richard Axelbaum de la Universidad de Washington en St. Louis. El miscanthus se ha preseleccionado por su facilidad de implementar en cultivos energéticos, ya que requiere muy pocos recursos. Su capacidad para crecer incluso en terrenos pobres y abandonados abre la posibilidad a establecer nuevos cultivos energéticos sin competir con otros usos del suelo.

Finalmente se ha decidido elegir el rastrojo de maíz como biomasa para las simulaciones en Aspen Plus. Por un lado, presenta propiedades adecuadas: AFT por encima del mínimo necesario (1270 °C), poder calorífico razonablemente similar al del carbón pulverizado, ratio O/C muy por debajo del límite de 0,45, y contenido de FC incluso superior al del carbón pulverizado. Por otro lado, el precio de la biomasa “cruda” es bastante competitivo, situándose en 60 US\$₂₀₂₁/t. Si a esto se añade su alta disponibilidad en EEUU como biomasa residual (120 millones de toneladas anuales [31]), lo convierte en un buen candidato para sustituir al carbón pulverizado en los altos hornos.

Tabla 13. Resumen de las propiedades de biochar proveniente de distintos tipos de biomasa

	PCI [32]	Miscanthus [33]	Raquis de maíz [12]	Raspón de uva ² [34]	Cáscara de coco [35]	Rastrojo de maíz [12]	Bamboo [36]
Pretratamiento	n/a	Pirólisis	Pirólisis	Pirólisis	Pirólisis	Pirólisis	Pirólisis
T (°C)	n/a	500	600	450	600	600	500
Horas (h)	n/a	0.5	1.0	n/a	1.0	1.0	1.2
Rendimiento char (%)	n/a	30	26.6	43.5	28.2	25.9	37
Char O/C ratio (-)	0.05	0.17	0.16	0.40	0.02	0.24	0.13
Composición char							
FC (% db)	71.7	75	69.6	60.1	88.3	75	87.2
VM (% db)	17.4	16	18.3	24.2 ³	7.8	15.4	8.7
Ceniza (% db)	10.9	8.7	12.4	15.6	3.9	9.6	4.2
Humedad (%)	1.2	n/a	n/a	3.23	7.1	n/a	6.5
Fuel ratio (FC/VM) (-)	4.1	4.7	3.8	2.5	11.3	4.9	10.0
Origen	n/a	Agrícola	Agrícola	Agrícola	Agrícola	Agrícola	Agrícola
Punto fusión ceniza (AFT) (°C)	1265 [37]	1200 [38]	1100 ¹ [39]	n/a	n/a	1270 [40]	n/a
PCS (MJ/kg)	33.6	28.6	31.5 [41]	22.8	33.7	28.85 ⁵	30.9
Precio biomasa (US\$/t)	146 [42]	110 [43]	110 ⁴ [44]	n/a	n/a	60 [45]	65 [46]

1: Aunque el AFT esté por debajo de los 1200 °C, según Grover et al. [47], esto no es problemático por el bajo contenido en ceniza del raquis de maíz crudo (1,2%) (sería problemático a partir del 4%).

2: Para mejorar la calidad del biochar, sería adecuado realizar algunas pruebas a mayores temperaturas de pirólisis, que proporcionarían un mayor FC y menor VM.

3: El autor declara en el artículo que el VM es 34,2%. Sin embargo, haciendo la suma de FC+VM+Ceniza, se ha visto que daba un total de 110%, lo que implica que hay un error en uno de esos tres parámetros. Se ha concluido que debe ser el VM el que tiene 10 puntos porcentuales menos de los indicados en el artículo. Esto se debe a varias razones:

- El resto de tipos de biochar tenían un valor de VM cercano al 20%.
- El texto dice que el biochar de raspón de uva puede ser usado para briquetas de barbacoa (FC>60%). Así que no es posible disminuir 10 puntos porcentuales el valor de FC.
- Asumiendo que durante la pirólisis solo VM se libera, y usando la composición de la biomasa cruda, se obtiene que el VM al final de la pirólisis es de en torno al 25%.









4: Este precio de biomasa se refiere a biomasa molida. Si se compra la biomasa sin procesar y se muele por separado, el precio de adquisición es de 33 US\$/t.

5: Como el valor del PCS no estaba especificado para el biochar de rastrojo de maíz, se ha decidido utilizar una correlación experimental para calcular dicho valor basándose en el análisis inmediato [48]: $PCS [MJ / kg] = 0,3536 \cdot FC[\%] + 0,1559 \cdot VM[\%] - 0,0078 \cdot Ceniza[\%]$

9.2 Integraciones propuestas

Una vez seleccionada la biomasa de rastrojo de maíz, se plantean 6 casos de estudio para comparar el desempeño de distintas integraciones de biomasa en altos hornos. Para describir las características diferenciales de cada caso, la Tabla 14 muestra las modificaciones que se han incluido con respecto al alto horno tradicional. Estas se han representado en diferentes colores para facilitar la comparación entre ellos (Figura 7 - Figura 12). El hecho de que dos mejoras tengan el mismo color significa que van asociadas entre sí y se incluyen simultáneamente en la mayoría de las integraciones (aunque pueden implementarse de forma independiente).

Tabla 14: Resumen de mejoras incluidas en cada uno de los casos de integración

Mejora propuesta	Color		Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5	Caso 6
Inyección de biochar en toberas	Verde		✓	✓	✓	✓	✓	✓
Inyección de SNG en toberas	Verde		✓	✓	✓	✓	✓	-
Inyección de H ₂ en shaft	Morado		✓	✓	-	-	-	-
Inyección de H ₂ en toberas	Rosa		-	-	✓	-	-	-
TGR en shaft	Marrón		-	-	-	✓	-	-
TGR en toberas	Beige		-	-	-	-	✓	✓
Oxicombustión	Azul		-	✓	✓	✓	✓	✓
Combustión BFG e inyección en zona superior	Azul		-	✓	✓	✓	✓	✓

- Caso 1:

En el caso 1 se estudia un alto horno convencional, que usa aire como comburente. El gas de síntesis de la pirólisis de biomasa (syngas) se metaniza para obtener gas natural sintético (SNG) y poder inyectarlo en las toberas como combustible auxiliar. También se inyecta hidrógeno proveniente del electrolizador en el shaft del alto horno (a media altura). El hidrógeno, de la misma manera que el CH_4 del SNG, actúa como agente reductor que convertirá el óxido de hierro en hierro mediante una reducción indirecta. Esto reduce la cantidad de coque que es necesario introducir por la parte superior.

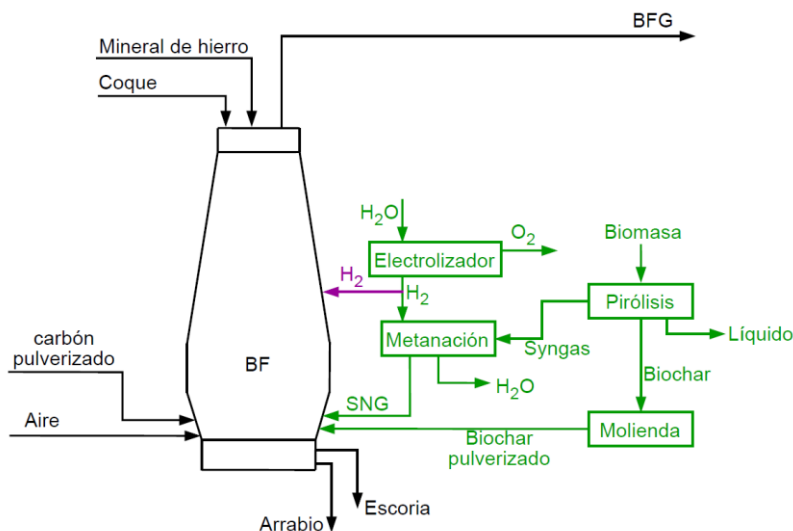


Figura 7: Esquema de integración del caso 1.

- Caso 2:

En el caso 2 se parte del caso 1, pero se inyecta únicamente oxígeno como comburente (OBF, Oxygen Blast Furnace). Una gran ventaja de la oxicomustión es la ausencia de nitrógeno en el gas de salida del alto horno (BFG), lo que permite que la captura de CO_2 en dicha corriente de gas sea mucho más sencilla. Para inyectar únicamente O_2 , es necesario incluir una Unidad de Separación de Aire (ASU, Air Separation Unit), que tiene asociados CAPEX y OPEX importantes que habrá que contabilizar para comprobar si compensa asumir dicho consumo eléctrico. Esto es porque el oxígeno producido en el electrolizador no es suficiente para cubrir la demanda del alto horno en oxicomustión.

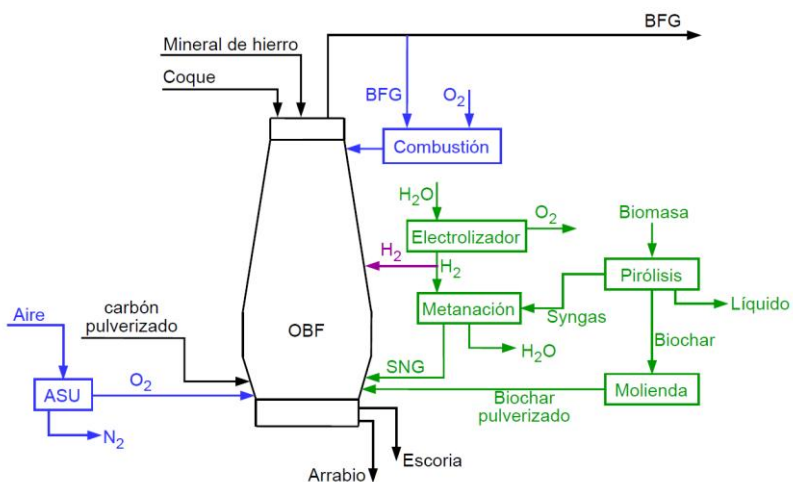


Figura 8: Esquema de integración del caso 2.

El caudal de comburente inyectado en el raceway y, por lo tanto, el caudal de gases calientes que ascienden hacia la parte superior, es mucho menor. Eso reduciría la temperatura de los sólidos que se

introducen por la parte superior. Por ello, se decide quemar parte del BFG e introducir los gases calientes por la parte superior para precalentar los sólidos antes de que descendan. Esto es posible porque el BFG tiene un PCS suficiente gracias al contenido en H_2 y CO .

- Caso 3:

La única modificación respecto al caso 2 consiste en inyectar el H_2 por las toberas del alto horno en lugar de por el shaft. Esto supone limitaciones diferentes en la cantidad que podemos inyectar. Se estudian ambas configuraciones para comprobar cuál de ellas resulta más favorable para la reducción de emisiones.

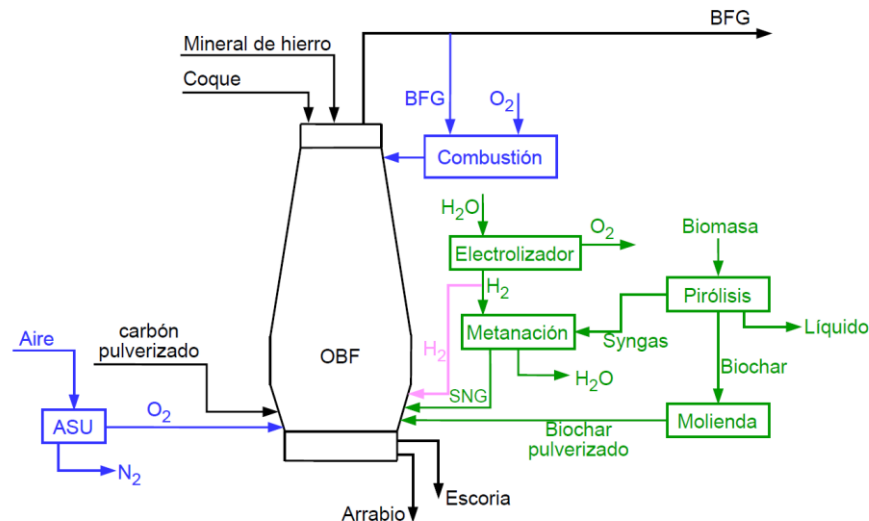


Figura 9: Esquema de integración del caso 3.

- Caso 4:

En esta configuración se elimina la inyección directa de H_2 en el BF, y se sustituye por un sistema de recirculación de gases del alto horno (TGR, Top Gas Recycling). Esto supone reducir el tamaño del electrolizador y, por ende, el consumo de electricidad, ambos responsables de la mayor parte del CAPEX y OPEX de este tipo de integraciones.

El BFG puede utilizarse como agente reductor porque contiene CO y H_2 . Sin embargo, un gran porcentaje de su composición es CO_2 , que no es interesante volver a inyectar al BF. Para recircular parte del BFG, es necesario incluir una etapa de captura de CO_2 (la cual se asume que se va a realizar mediante aminas), para obtener una corriente de gases principalmente compuesta por CO y H_2 . Esta ya se puede inyectar de nuevo en el alto horno para disminuir el consumo de coque. En este caso de estudio se va a inyectar por el shaft.

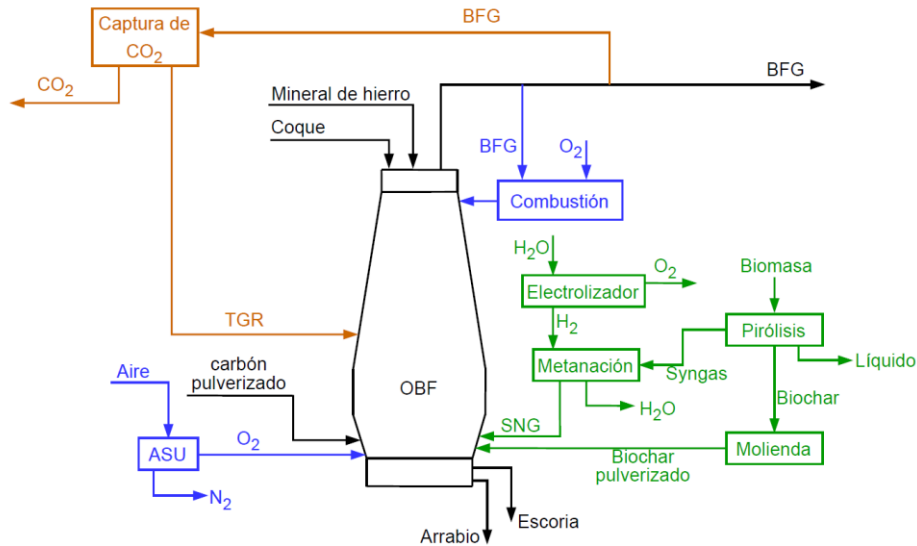


Figura 10: Esquema de integración del caso 4.

- Caso 5:

La diferencia con respecto al caso anterior es que los gases recirculados libres de CO_2 se inyectan por las toberas, para comprobar si se consiguen similares reducciones de emisiones. Esto viene motivado por la preferencia en la industria a inyectar los combustibles auxiliares por las toberas en lugar de usar el shaft, debido a que existe experiencia previa. Por la falta de conocimiento sobre el comportamiento del alto horno, hay muy pocos altos hornos que utilicen el shaft para inyectar más combustible.

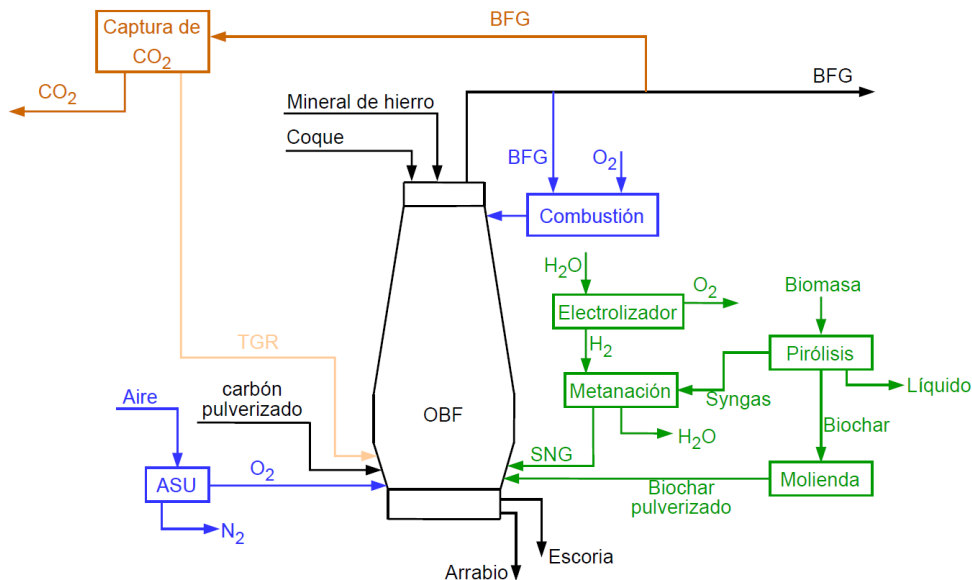


Figura 11: Esquema de integración del caso 5.

- Caso 6:

Para evitar la necesidad de un electrolizador, se mezcla el syngas de pirólisis con parte del BFG para circular ambos por el equipo de captura de CO_2 . El gas saliente (CO predominantemente) se inyecta por las toberas. De esta manera, no es necesario producir hidrógeno, pues no hay metanación. Plantear este caso es muy interesante para evaluar si el ahorro en CAPEX y OPEX es suficiente para lograr

viabilidad económica, consiguiendo a la vez un gran ahorro de emisiones. Esto resulta esencial para que la industria decida modificar su método productivo.

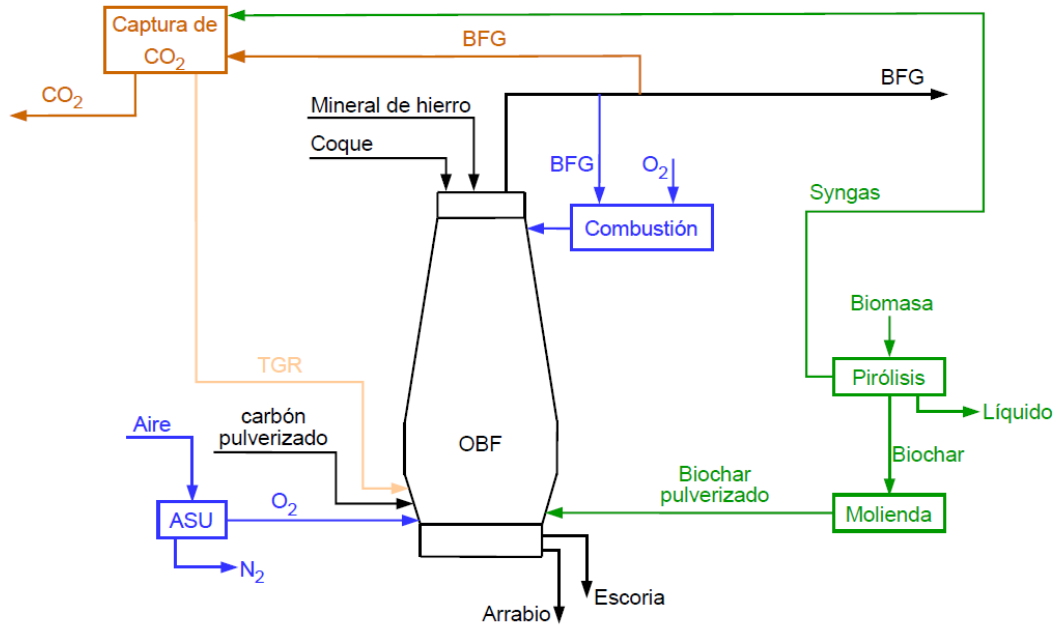


Figura 12. Esquema de integración del caso 6.

10. RESULTADOS

10.1 Modelo cinético de metanación

Como resultado del modelo cinético descrito en la sección 8.3.4, se han obtenido las constantes de la cinética ajustadas para el proceso de metanación con Ni/Al₂O₃ como catalizador bajo diferentes niveles de contaminación con azufre. Estos valores se presentan en la

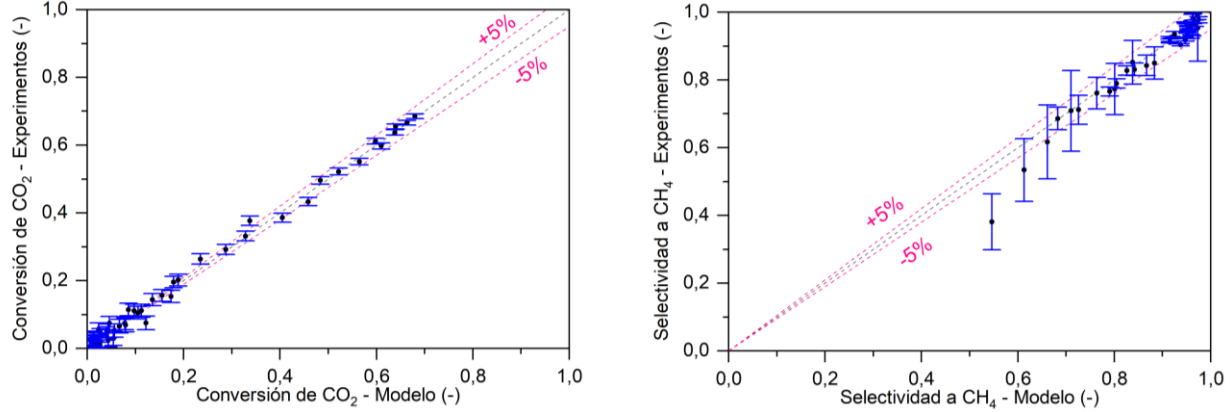


Tabla 15.

Tabla 15. Valores ajustados de las constantes del modelo cinético para la reacción de Sabatier

Parámetro	Unidades	Valor
$E_{A,1}$	J/mol	$47605 - 34702 \cdot S - 85586 \cdot S^2 + 73125 \cdot S^3$
$E_{A,2}$	J/mol	$201299 + 116,015/(S + 0,253)$
$k_{1,0}$	$\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	$1,1528 \cdot 10^{-8} + 0,002866 \cdot (6,4298 \cdot 10^{-8})^S$
$k_{2,0}$	$\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	$6,034 \cdot 10^{11}/(1 - 0,0124 \cdot S + 2,699 \cdot S^2)$
$K_{\text{CO},0}$	1/Pa	$1,332 \cdot 10^{-22}$
$K_{\text{H}_2,0}$	1/Pa	$1,179 \cdot 10^{-31}$
$K_{\text{CH}_4,0}$	1/Pa	$1,235 \cdot 10^{-22}$
$K_{\text{H}_2\text{O},0}$	-	$1,102 \cdot 10^{11}$
ΔH_{CO}^0	J/mol	-31656
$\Delta H_{\text{H}_2}^0$	J/mol	-75781
$\Delta H_{\text{CH}_4}^0$	J/mol	-5389
$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0$	J/mol	$3,007 \cdot 10^{15}$

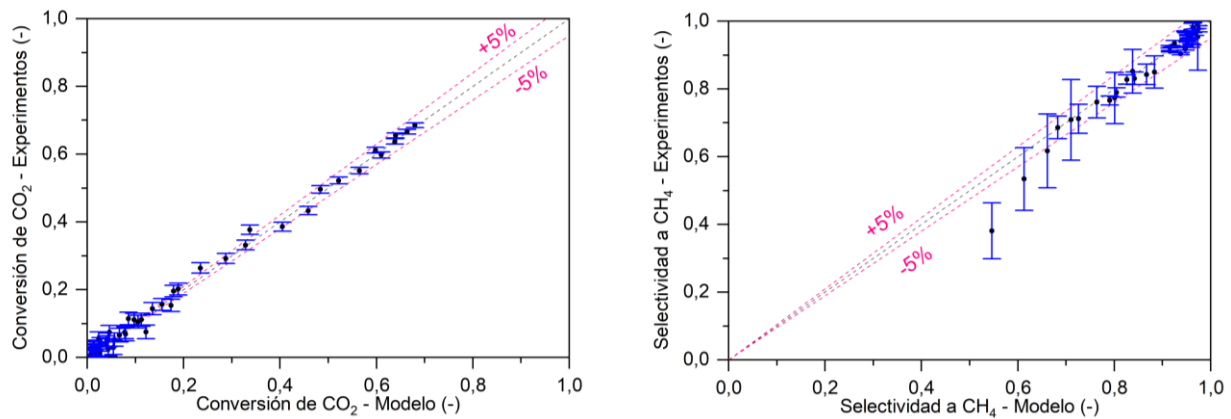


Figura 13. Resultados del modelo cinético ajustado comparado con los datos experimentales (conversión y selectividad)

En la Figura 13 se han representado todos los puntos experimentales utilizados tanto en el ajuste como en la validación del modelo. Se incluye tanto la conversión de CO₂ como la selectividad a CH₄ medida

experimentalmente frente a la que predice el modelo. De esta forma, con un modelo perfecto todos los puntos estarían en la diagonal. Se puede comprobar que, teniendo en cuenta las barras de error incluidas, prácticamente todos los puntos están dentro de un margen de error del 5%.

10.2 Modelo de transferencia de calor

Se presentan en la Tabla 16 los valores de los parámetros A y B , incluidos en la correlación para el cálculo del Nu , que se han obtenido como resultado del ajuste del modelo térmico.

Tabla 16. Valores ajustados de las constantes del modelo térmico

Parámetro	Unidades	Valor
A	-	0,1012311
B	-	1,0246864

En la Figura 14 se pueden comprobar los resultados del modelo térmico una vez ajustado. En ella se representa para los test estacionarios el calor que sale del reactor según el modelo frente al calor producido según el balance de energía. Ambos valores deberían ser iguales si el modelo fuera perfecto.

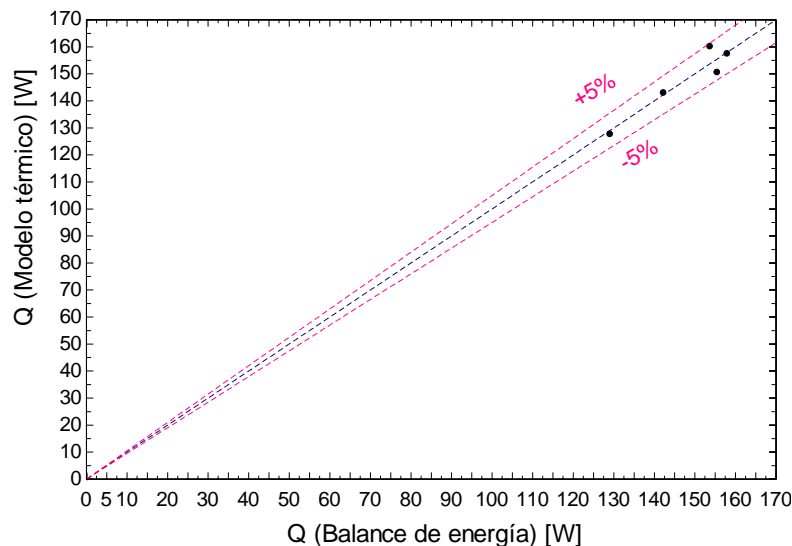


Figura 14: Resultados del modelo térmico ajustado

10.3 Casos de integración de bajas emisiones

Para mostrar los resultados de los casos de integración de biomasa y Power to Gas en altos hornos obtenidos con las simulaciones en Aspen Plus se va a hacer uso de los KPI (Tabla 7) representados de forma gráfica para una mejor comparación entre los distintos casos estudiados.

En la Figura 15 se aprecia fácilmente que el caso de integración con menores emisiones de CO_2 asociadas es el caso 4, para lo cual hay que fijarse únicamente en las emisiones netas (barra naranja). Esto se refleja también en el porcentaje de reducción de emisiones conseguido respecto al caso base, que es máximo en el caso 4 (70,2%).

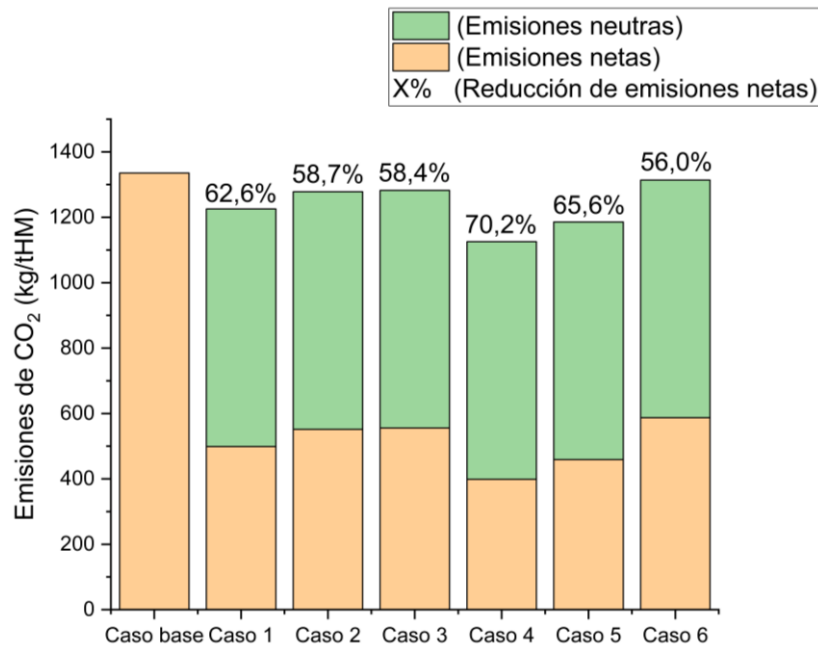


Figura 15. Resultados de emisiones de CO₂

En cuanto al consumo de combustibles sólidos (Figura 16), lo interesante es la comparación en el consumo de coque, ya que en todos los casos se ha decidido consumir la misma cantidad de biomasa. De nuevo es el caso 4 el más favorable, ya que es el que más consigue reducir el consumo de coque, llegando incluso al mínimo técnico (190 kg/tHM). Se podría conseguir reducir todavía en mayor medida el consumo de coque aumentando el TGR, pero se ha establecido el mínimo de consumo de coque para garantizar la estabilidad del lecho del alto horno.

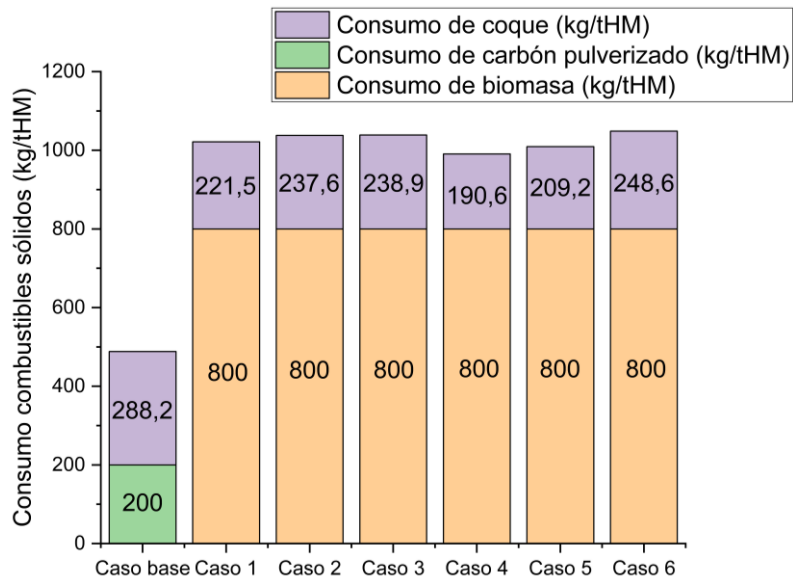


Figura 16. Resultados de consumos de combustibles sólidos

Los combustibles auxiliares inyectados al BF se comparan en la Figura 17. Es necesario mencionar que el TGR (barra amarilla) no es un combustible adicional que haya que consumir, sino que es el propio gas extraído del alto horno (BFG), que se recircula al interior del mismo tras un proceso de captura de CO₂.

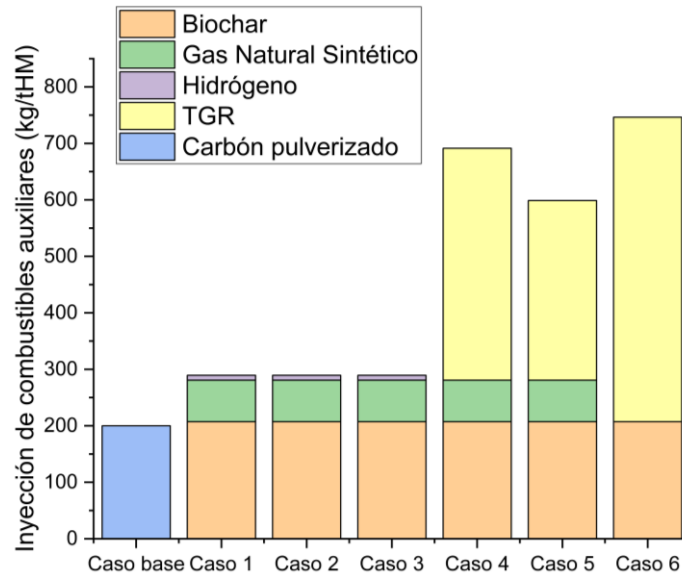


Figura 17. Resultados de inyección de combustibles auxiliares

En la Figura 18 se compara la electricidad necesaria para reducir las emisiones. Aunque hay diversos puntos de consumo eléctrico, el más importante es el consumo del electrolizador. Esto queda patente en el caso 6, que no necesita electrolizador (el syngas se junta con el BFG para recircularlo, TGR). Se observa una gran disminución del consumo de electricidad respecto a los casos 1-5. Dado el CAPEX que supone, es importante calcular el tamaño del electrolizador. Asumiendo una producción de 320 tHM/h, se obtiene lo siguiente 610 MW para los casos 1-3 y 460 MW para los casos 4-5. Hay que recordar que tanto en el caso base como en caso 6 no hay electrolizador.

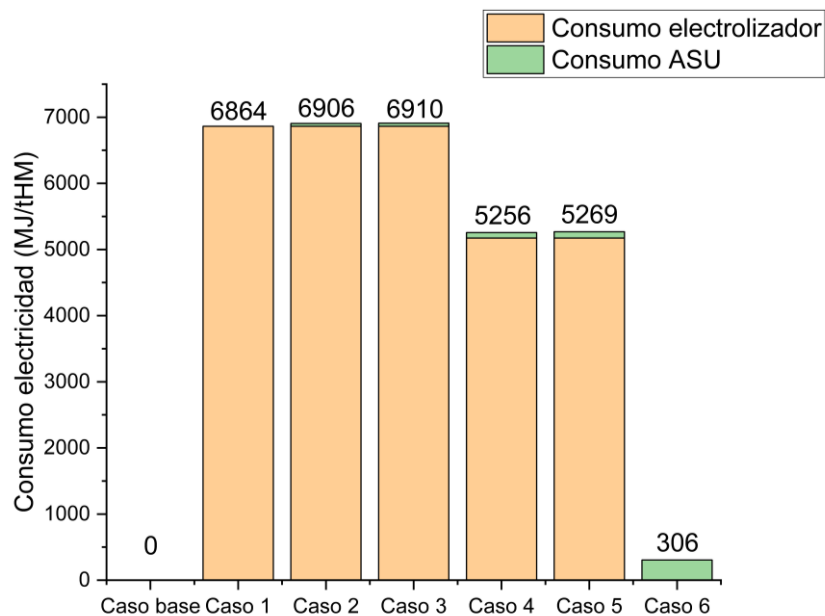


Figura 18. Resultados de consumo eléctrico

La penalización energética por kg de CO₂ evitado (Figura 19), incluye la energía total que necesita el alto horno en cada caso. En todos los casos estudiados es positiva, es decir, para reducir las emisiones se consume globalmente más energía que en el caso base. Sin embargo, es interesante identificar el caso más favorable. Este es el caso 6, con una penalización energética de 6,8 MJ/kg CO₂. Esto se debe a la ausencia de electrolizador, reduciéndose notablemente el consumo eléctrico. No obstante, el caso 4 está próximo a este, con una penalización energética de 9,1 MJ/kg CO₂.

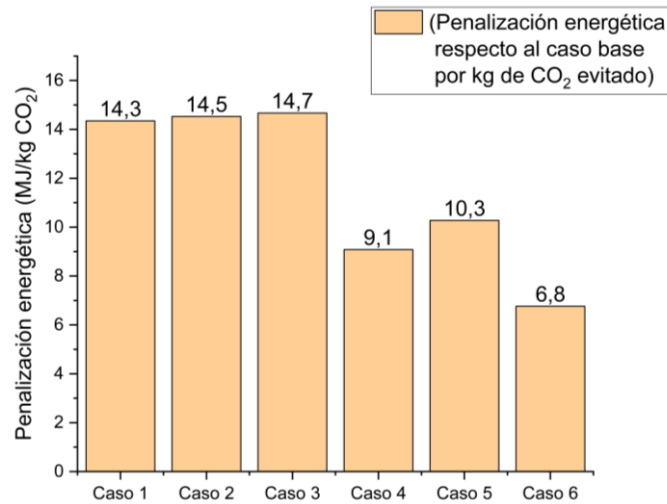


Figura 19. Resultados de penalización energética respecto al caso base

El BFG tiene un alto porcentaje en su composición de CO, y de H₂ en menor medida. Por ello, es una práctica habitual quemarlo para aprovechar esa energía térmica en procesos posteriores. En la Figura 20 se presenta su energía por unidad de masa de arrabio producido. Es claro que los casos en los que menos energía queda disponible en el BFG son los que incluyen TGR, ya que parte del BFG se recircula hacia el interior del alto horno para aprovechar la energía correspondiente al CO y H₂ presente en él. Es importante mencionar que se ha descontado de la energía disponible en el BFG la necesaria para el proceso de captura de CO₂ en cada caso. Concretamente en los casos 4-6 la captura por aminas necesita energía térmica para regenerar el solvente, y se obtiene quemando parte del BFG.

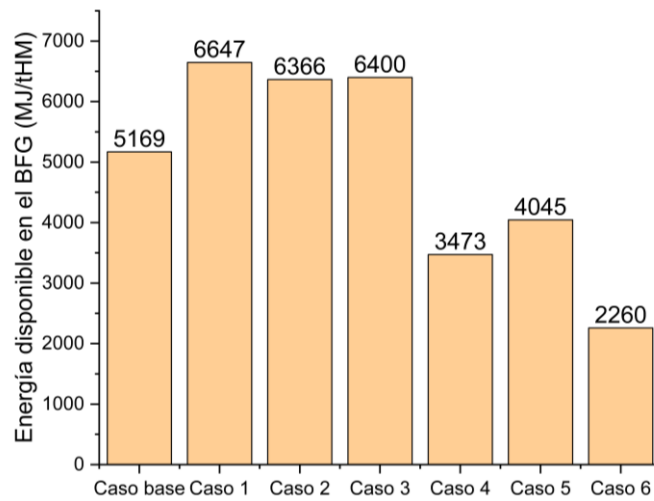


Figura 20. Energía disponible en el BFG

La evolución tanto del consumo de coque como de la reducción de emisiones de CO₂ conforme aumenta el porcentaje de azufre presente en el catalizador se muestra en la Figura 21 para el caso 4, que se ha identificado como el más favorable de los estudiados. Se observa que la metanación empeora rápidamente su funcionamiento, aumentando el consumo de coque y disminuyendo la reducción de emisiones.

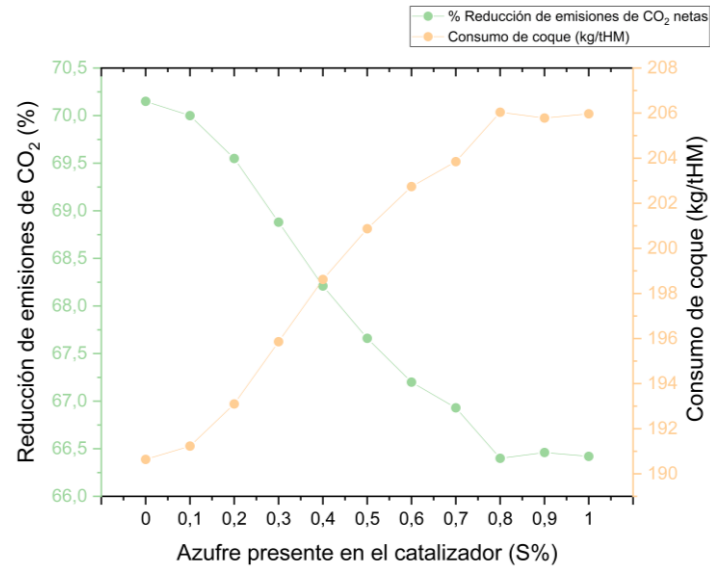


Figura 21. Evolución del consumo de coque y reducción de emisiones al aumentar el envenenamiento del catalizador

Adicionalmente, durante la implementación en Aspen Plus de los casos de integración propuestos, se observó una gran dependencia de los resultados con el porcentaje de humedad presente en la biomasa. En la Figura 22 se muestran los resultados obtenidos para el caso 4. Se observa también un rápido aumento del consumo de coque y disminución de la reducción de emisiones.

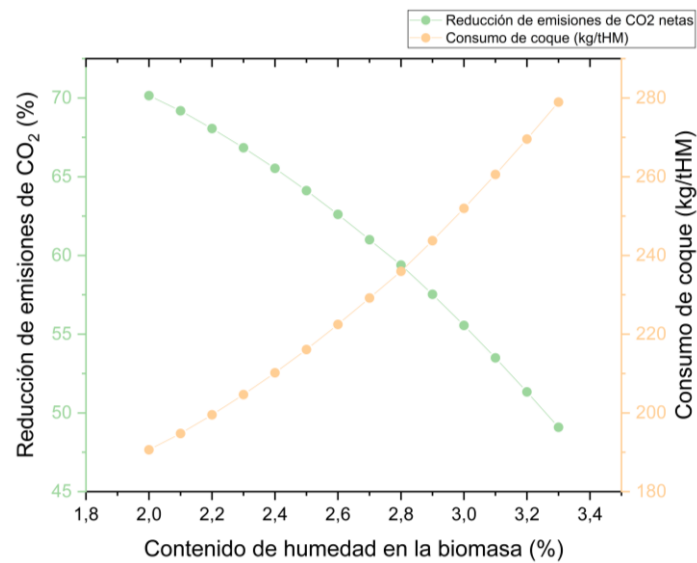


Figura 22. Evolución del consumo de coque y reducción de emisiones al aumentar el % de humedad presente en el biochar

11. CONCLUSIONES

Las diferentes partes en las que se divide este TFG y de las que se pueden extraer conclusiones son: (i) elaboración y ajuste de un modelo cinético para la reacción de metanación, que es el proceso principal de la tecnología Power to Gas, (ii) elaboración y ajuste del modelo térmico, por la importancia del control de la temperatura en el reactor, (iii) selección de la biomasa más adecuada para la integración con alto horno y (iv) propuesta, simulación y comparación de varios casos de integración en alto horno. De ellas, las conclusiones más relevantes se obtienen en la (iv), pues es donde finalmente se puede decidir si todo el trabajo desarrollado concluye en un ahorro en emisiones del alto horno a un coste energético razonable o no.

En los modelos cinético y térmico desarrollados se ha observado que se pueden ajustar con una precisión muy razonable a las pruebas experimentales. La discrepancia entre el modelo y las medidas experimentales se encuentra comprendida dentro del margen del $\pm 5\%$ en ambos modelos. Se puede, por lo tanto, dar por válidos los ajustes realizados y tanto el modelo cinético como el térmico son modelos adecuados para predecir, en condiciones diferentes a las experimentales, la conversión de CO_2 en la metanación y la temperatura del centro del reactor respectivamente.

En cuanto a los casos de integración propuestos, se han implementado considerando la pirólisis de rastrojo de maíz, ya que se ha considerado la biomasa más adecuada por sus propiedades fisicoquímicas y disponibilidad, tras la revisión bibliográfica realizada. En función del objetivo perseguido, se deberá elegir una integración u otra, como se explica a continuación.

Si únicamente se busca la máxima reducción de emisiones posible, el caso 4 (horno en oxidación, TGR inyectado en el shaft, e inyección de biochar y SNG) será la opción más favorable (Figura 15), ya que consigue una reducción del 70% en las emisiones netas de CO_2 (la mayor reducción de todos los casos estudiados). Atendiendo al KPI_{03} , se observa que también es el segundo caso con una penalización energética respecto al caso base más baja (9,1 MJ/kg CO_2). Es decir, es el segundo que utiliza la energía una forma más eficiente de los casos analizados, consumiendo menos energía por kg de CO_2 que se evita emitir respecto al caso base. Se consigue además el mínimo consumo de coque necesario para la operación segura de un alto horno (190,6 kg/tHM, mínimo técnico establecido en la Tabla 8). Por lo tanto, este es el mejor de los casos estudiados, atendiendo únicamente a criterios técnicos.

Sin embargo, los Casos 1 – 5 implican la compra de un electrolizador para la producción de H_2 , conllevando un gran CAPEX, y sobre todo un gran OPEX asociado al consumo eléctrico. Por ello se ha planteado un último caso (Caso 6) en el que no se metanice el syngas de la pirólisis de biomasa, sino que este se una al BFG recirculado, pasando por el proceso de captura de CO_2 y siendo posteriormente inyectado en las toberas. De esta forma no hay consumo asociado a la producción de H_2 y se evita la necesidad de un electrolizador, disminuyendo enormemente el consumo eléctrico (KPI_{06}), con su ahorro económico asociado. Este caso 6 sería el más indicado desde el punto de vista económico, aunque a costa de conseguir una menor reducción de las emisiones (56%).

Por otro lado, cabe destacar el gran efecto que tiene el contenido en humedad del biochar sobre el funcionamiento del alto horno. Para un mismo caso de integración (caso 4), si el porcentaje de humedad en la biomasa pasa del 2% al 3,3% el consumo de coque pasa de 190 kg/tHM a 279 kg/tHM (Figura 22). Esto implica un elevado coste económico al mismo tiempo que un aumento en el consumo de combustibles fósiles, que es lo que se pretende minimizar en este TFG. Adicionalmente se puede observar en la misma gráfica como disminuye en 21 puntos porcentuales la reducción de emisiones que se había logrado con el biochar al 2% de humedad. Esto pone de manifiesto la importancia del control en la cantidad de humedad presente en el biochar que se inyecta en el alto horno. Incluso un ligero aumento de menos de 2 puntos porcentuales puede empeorar muy notablemente el funcionamiento del alto horno.

También merece la pena incidir en el efecto del envenenamiento por azufre del catalizador utilizado en la metanación. Cuando esto ocurre, la etapa de metanación empeora notablemente su funcionamiento y se consiguen menores conversiones de CO_2 . Esto es, que en la salida de los reactores se seguirá teniendo una gran cantidad de reactivos (CO_2 y H_2) y poca cantidad de productos (CH_4 y H_2O). Esta inyección de CO_2 al alto horno sin metanizar empeora su funcionamiento, aumentando el consumo de coque y disminuyendo la reducción de emisiones lograda. Se puede comprobar en la Figura 21 que el efecto de este fenómeno no es tan notable como el aumento del porcentaje de humedad en la biomasa. Sin embargo, el aumento de consumo de coque en 15 kg/tHM producido con el envenenamiento del catalizador con un 1% de azufre respecto al catalizador limpio, hace que este sea igualmente un aspecto a tener en cuenta.

En resumen, se han obtenido resultados prometedores para el avance en la descarbonización de la industria siderúrgica, mostrando la posibilidad técnica de incluir mejoras al proceso productivo de acero en alto horno que estén asociadas a una reducción neta de las emisiones de CO_2 . Es necesario, sin embargo, realizar investigación adicional en esta línea para que se puedan introducir estos cambios a nivel industrial. Por ejemplo, un análisis económico de los diferentes casos de integración propuestos, un análisis de ciclo de vida o una prueba de concepto a nivel de planta piloto, serían los siguientes pasos a realizar, siendo fundamentales para posibilitar que la industria se plantee introducir dichos cambios.

12. AGRADECIMIENTOS

A la organización COST (*European Cooperation in Science & Technology*). Y más concretamente a la acción TrANsMIT CA21127 (*Techno-economic analysis of carbon mitigation technologies*). Por la oportunidad que tuve de participar en la Training School de 2024 sobre análisis tecno-económico de tecnologías CCUS y modelado de procesos.

A mis directores, Manuel Bailera y Begoña Peña, por su continua ayuda ante los problemas que han ido surgiendo durante la elaboración del trabajo, que ha sido indispensable para poder llevarlo adelante.

A L.M y S.A, por su apoyo constante durante los 4 años que hemos estado juntos en la Universidad.

A Javier Pallarés por su confianza en mí y ponerme contacto con el grupo de investigación con el que he realizado este trabajo, Energía & CO₂.

Al Prof. Richard Axelbaum de la Universidad de Washington en St. Louis. Por su disponibilidad a la colaboración y puesta en común de objetivos para definir las líneas de actuación de este trabajo.

Al personal de ArcelorMittal, y Jorge Perpiñán en especial. Por su ayuda con la definición de los límites prácticos de funcionamiento de un alto horno en la industria.

13. DIFUSIÓN

Los resultados del modelo cinético desarrollado en este TFG han sido publicados en la revista “*Journal of Environmental Chemical Engineering*” en el artículo “*Testing Ni-based catalysts for the methanation of industrial gases at different levels of sulfur poisoning: From catalysts formulation optimization to kinetics*” [23]. Además, este mismo modelo cinético ha sido utilizado para ajustar otras pruebas realizadas con biochar como soporte de catalizador y los resultados obtenidos han sido publicados en la revista “*Renewable energy*”, dentro del artículo “*Development, testing, performance analysis and modelling of a biochar-based catalyst for methanation reaction*” [49].

Adicionalmente, este modelo cinético ha sido presentado en diversos congresos científicos (ECOS 2024, SDEWES 2024 y 14CNIT) por investigadores del grupo “Energía y CO₂”.

14. REFERENCIAS

- [1] Zhang J, Shen H, Chen Y, Meng J, Li J, He J, et al. Iron and Steel Industry Emissions: A Global Analysis of Trends and Drivers. *Environ Sci Technol* 2023;57:16477–88. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c05474>.
- [2] Perpiñán J, Bailera M, Peña B. Outline of all potential Power to Gas integrations in blast furnace ironmaking: A systematic review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2024;201. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114605>.
- [3] Xu J, Froment GF. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal* 1989;35:88–96. <https://doi.org/10.1002/AIC.690350109>.
- [4] How are CO₂ concentrations related to warming? Fakta o Klimatu n.d. <https://factsonclimate.org/infographics/concentration-warming-relationship#fn:6> (accessed February 25, 2025).
- [5] Global Steel Industry's GHG Emissions — Global Efficiency Intelligence n.d. <https://www.globalefficiencyintel.com/new-blog/2021/global-steel-industrys-ghg-emissions> (accessed October 15, 2024).
- [6] Basson E. 2024 World Steel in Figures. 2024.
- [7] December 2024 crude steel production and 2024 global crude steel production totals - worldsteel.org n.d. <https://worldsteel.org/media/press-releases/2025/december-2024-crude-steel-production-and-2024-global-totals/> (accessed February 25, 2025).
- [8] Abhi TD, MacDermid-Watts K, Salaudeen SA, Hayder A, Ng KW, Todoschuk T, et al. Challenges and Opportunities of Agricultural Biomass as a Replacement for PCI Coal in the Ironmaking Blast Furnace: A Review. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2023;9:927–49. <https://doi.org/10.1007/s40831-023-00720-2>.
- [9] Ningbo G, Baoling L, Aimin L, Juanjuan L. Continuous pyrolysis of pine sawdust at different pyrolysis temperatures and solid residence times. *J Anal Appl Pyrolysis* 2015;114:155–62. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.011>.
- [10] Soria J, Li R, Flamant G, Mazza GD. Influence of pellet size on product yields and syngas composition during solar-driven high temperature fast pyrolysis of biomass. *J Anal Appl Pyrolysis* 2019;140:299–311. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.007>.
- [11] Chatzis A, Gkotsis P, Zouboulis A. Biological methanation (BM): A state-of-the-art review on recent research advancements and practical implementation in full-scale BM units. *Energy Convers Manag* 2024;314. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118733>.
- [12] Wang L, Olsen MNP, Moni C, Dieguez-Alonso A, de la Rosa JM, Stenrød M, et al. Comparison of properties of biochar produced from different types of lignocellulosic biomass by slow pyrolysis at 600 °C. *Applications in Energy and Combustion Science* 2022;12:100090. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100090>.
- [13] Bailera M, Rebolledo B. Integration of power to gas and biomass charcoal in oxygen blast furnace ironmaking. *Energy Convers Manag* 2024;300. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117916>.

- [14] Bailera M, Nakagaki T, Kataoka R. Revisiting Rist diagram for predicting operating conditions in blast furnaces with multiple injections. n.d.
<https://doi.org/https://doi.org/10.12688/openreseurope.14275.1>.
- [15] Bailera M, Nakagaki T, Kataoka R. Extending the Operating Line Methodology to Consider Shaft and Preheating Injections in Blast Furnaces. *ISIJ International* 2022;62:2454–65. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-111>.
- [16] Geerdes M, Chaigneau R, Lingardi O, Molenaar R, Opbergen R van, Sha Y, et al. *Modern Blast Furnace Ironmaking: an introduction*. 4th ed. IOS Press BV; 2020.
<https://doi.org/10.3233/STAL9781643681238>.
- [17] Feliciano-Bruzual C. Charcoal injection in blast furnaces (Bio-PCI): CO₂ reduction potential and economic prospects. *Journal of Materials Research and Technology* 2014;3:233–43. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.06.001>.
- [18] Babich A. Blast furnace injection for minimizing the coke rate and CO₂ emissions. *Ironmaking and Steelmaking* 2021;48:728–41.
<https://doi.org/10.1080/03019233.2021.1900037>.
- [19] Hall W, Millner R, Rothberger J, Singh A, Shah CK. *Green Steel through Hydrogen Direct Reduction: A study on the role of hydrogen in the Indian iron steel sector*. 2021.
- [20] Ursúa A, Marroyo L, Gubía E, Gandía LM, Diéguez PM, Sanchis P. Influence of the power supply on the energy efficiency of an alkaline water electrolyser. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:3221–33. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.017>.
- [21] Aneke M, Wang M. Potential for improving the energy efficiency of cryogenic air separation unit (ASU) using binary heat recovery cycles. *Appl Therm Eng* 2015;81:223–31. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.02.034>.
- [22] Tian W, Ma K, Ji J, Tang S, Zhong S, Liu C, et al. Nonaqueous MEA/PEG200 absorbent with high efficiency and low energy consumption for CO₂ capture. *Ind Eng Chem Res* 2021;60:3871–80. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05294>.
- [23] Bailera M, Bacariza C, Teixeira P, Legaz J, García-Mariaca A, Peña B, et al. Testing Ni-based catalysts for the methanation of industrial gases at different levels of sulfur poisoning: From catalysts formulation optimization to kinetics. *J Environ Chem Eng* 2025;13. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115645>.
- [24] Bailera M, Lisbona P, Peña B, Alarcón A, Guílera J, Perpiñán J, et al. Synthetic natural gas production in a 1 kW reactor using Ni–Ce/Al₂O₃ and Ru–Ce/Al₂O₃: Kinetics, catalyst degradation and process design. *Energy* 2022;256.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124720>.
- [25] Taylor BN, Kuyatt CE. *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*. 1994.
- [26] Rodríguez ML, Pedernera MN, Borio DO. Two dimensional modeling of a membrane reactor for ATR of methane. *Catal Today*, vol. 193, 2012, p. 137–44.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.010>.
- [27] Vassiliadis VS, Conejeros R. Powell Method. *Encyclopedia of Optimization* 2008:3012–3. https://doi.org/10.1007/978-0-387-74759-0_516.

- [28] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. VDI Heat Atlas. Springer Berlin Heidelberg; 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77877-6>.
- [29] Martin H, Nilles M. Radiale Wärmeleitung in durchströmten Schüttungsrohren. vol. 12. 1993.
- [30] Liu Y, Shen Y. Modelling and optimisation of biomass injection in ironmaking blast furnaces. *Prog Energy Combust Sci* 2021;87. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100952>.
- [31] Corn Stover | Agricultural Marketing Resource Center n.d. <https://www.agmrc.org/commodities-products/renewable-energy/corn-stover> (accessed October 4, 2024).
- [32] Bailera M, Rebolledo B. Integration of power to gas and biomass charcoal in oxygen blast furnace ironmaking. *Energy Convers Manag* 2024;300:117916. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2023.117916>.
- [33] Oginni O, Singh K, Zondlo JW. Pyrolysis of dedicated bioenergy crops grown on reclaimed mine land in West Virginia. *J Anal Appl Pyrolysis* 2017;123:319–29. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.013>.
- [34] Kluska J, Ramotowski J. Combustion characteristics of biochar from food processing waste. *Archives of Thermodynamics* 2024;45:45–51. <https://doi.org/10.24425/ather.2024.150437>.
- [35] Windeatt JH, Ross AB, Williams PT, Forster PM, Nahil MA, Singh S. Characteristics of biochars from crop residues: Potential for carbon sequestration and soil amendment. *J Environ Manage* 2014;146:189–97. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.003>.
- [36] Hernandez-Mena LE, Pecora AAB, Beraldo AL. Slow pyrolysis of bamboo biomass: Analysis of biochar properties. *Chem Eng Trans* 2014;37:115–20. <https://doi.org/10.3303/CET1437020>.
- [37] Chai Y, Fan Y, Wu J, Zhang Y, Luo G, Wang Y. Research on the Ash Melting Characteristics of Blended Coal Based on DFT Calculations. *ACS Omega* 2021;6:22039–46. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02621>.
- [38] Phyllis2 1997. <https://phyllis.nl/Browse/Standard/ECN-Phyllis#miscanthus> (accessed September 19, 2024).
- [39] Horák J, Kuboňová L, Dej M, Laciok V, Tomšejová Š, Hopan F, et al. Effects of the type of biomass and ashing temperature on the properties of solid fuel ashes. *Polish Journal of Chemical Technology* 2019;21:43–51. <https://doi.org/10.2478/pjct-2019-0019>.
- [40] Du S, Yang H, Qian K, Wang X, Chen H. Fusion and transformation properties of the inorganic components in biomass ash. *Fuel* 2014;117:1281–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.085>.
- [41] Durango Padilla ER, Hansted FAS, Luna CMR, de Campos CI, Yamaji FM. Biochar derived from agricultural waste and its application as energy source in blast furnace. *Renew Energy* 2024;220. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119688>.

- [42] Thermal Coal Price: Charts, Forecasts & News - FocusEconomics n.d.
<https://www.focus-economics.com/commodities/energy/thermal-coal/> (accessed October 2, 2024).
- [43] Miscanthus, a sustainable building block for valuable raw materials n.d.
<https://miscancell.nl/for-growers/> (accessed October 2, 2024).
- [44] Djatkov DM, Nesterović AZ, Višković MI, Martinov ML, Kaltschmitt M. Profitability of corn cob utilization as a fuel in small residential heating appliances. *Thermal Science* 2021;25:2471–82. <https://doi.org/10.2298/TSCI200508221D>.
- [45] Valuing Cornstalk Bales | CropWatch | University of Nebraska–Lincoln n.d.
<https://cropwatch.unl.edu/2021/valuing-cornstalk-bales> (accessed October 3, 2024).
- [46] Daza Montaña C, Van Dam JEG. INBAR Working Paper Technical Paper Potential of Bamboo for Renewable Energy: Main Issues and Technology Options. 2021.
- [47] Grover PD, Mishra SK. Biomass Briquetting: Technology and practices. 1996.
- [48] Parikh J, Channiwala SA, Ghosal GK. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel* 2005;84:487–94.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>.
- [49] Peña B, Bailera M, Legaz J, Barón C, Garlatti S, Zampilli M, et al. Development, testing, performance analysis and modelling of a biochar-based catalyst for methanation reaction. *Renew Energy* 2025;250. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2025.123248>.