



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Craqueo y reformado de vapores de pirólisis en un
lecho de biochar como catalizador de bajo coste

Autor/es

Darío Santiago Alvira Dobón

Director/es

Joan J. Manyà Cervelló
Christian Di Stasi

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2018

Agradecimientos a:

Joan J. Manyà y Christian Di Stasi por su labor como directores, profesionalidad, disponibilidad, colaboración y atención a lo largo de todo el proyecto.

Gianluca Greco y María Videgain por su amistad y cooperación en la preparación y desarrollo de los experimentos de pirólisis.

Belén González por su compañerismo y asesoramiento.

José Antonio Manso por su colaboración en el montaje de las plantas de operación.

Por último, agradecer la excelente labor de los profesores del Máster Universitario en Ingeniería Química de la Universidad de Zaragoza, a mis compañeros y a mi familia, por los conocimientos y el apoyo que me han transmitido.

RESUMEN

Los residuos lignocelulósicos derivados de la actividad agrícola pueden someterse a un proceso de pirólisis lenta para generar carbón vegetal (biochar) y gases de pirólisis. Además de su adición al suelo con la finalidad de secuestrar carbono (lucha contra el calentamiento global) y aumentar el rendimiento agronómico, resulta de gran interés el desarrollo de materiales carbonosos derivados del biochar para su uso en aplicaciones energéticas y ambientales. En esta línea, el presente estudio contempla la activación del biochar generado a partir de paja de trigo y su aplicación como catalizador en el craqueo y reformado de vapores de pirólisis. Mediante la activación física del biochar con CO₂, se ha obtenido un material poroso con superficie BET de 815 m²·g⁻¹. El craqueo y reformado seco de una mezcla modelo de los vapores de pirólisis (*ácido acético-acetona-etanol-eugenol*) no aportaron resultados prometedores por la rápida deposición de coque y la desactivación del catalizador. Sin embargo, durante el reformado húmedo a 750 °C no se observó pérdida de la actividad catalítica, logrando una conversión a gases permanentes del 97,6% y una alta concentración de hidrógeno. También se comprobó cómo, la adición de CO₂ durante el reformado húmedo de la mezcla modelo permitió ajustar el ratio molar H₂/CO del gas generado hasta un valor de 2, óptimo para su uso como gas de síntesis en el proceso Fischer-Tropsch. Por último, se evaluó el reformado de la fracción acuosa del líquido producido en la pirólisis lenta de paja de trigo, obteniendo resultados muy similares a los alcanzados con el reformado de la mezcla modelo y una producción de hidrógeno superior a 30 mmol por gramo alimentado (en base seca). Este estudio aporta resultados satisfactorios sobre el uso de biochar activado en el reformado catalítico de líquidos de pirólisis, con un elevado rendimiento a gases y agua. Se considera una vía a explorar para la eliminación de los alquitranes generados durante la pirólisis lenta de biomasa y su valorización como gas combustible o de síntesis.

Palabras clave: biomasa, biochar, pirólisis, reformado catalítico, gas de síntesis.

ABSTRACT

Lignocellulosic waste derived from agricultural activity can be processed by slow pyrolysis to generate vegetable carbon (biochar) and pyrolysis gases. Besides its addition to the soil to sequester carbon and to improve its agronomic performance, it is of great interest to develop biochar-derived carbonaceous materials to be used in energy and environmental applications. In this line, the present study contemplates the activation of wheat straw biochar and its use as a catalyst in the cracking and reforming of pyrolysis vapors. By means of the physical activation of biochar with CO₂, a porous material with 815 m²·g⁻¹ BET surface area was obtained. Cracking and dry reforming of a mixture, composed of four pyrolysis vapor model compounds (acetic acid-acetone-ethanol-eugenol), did not lead to promising results, due to fast deposition of coke and deactivation of the catalyst. However, during steam reforming at 750 °C, catalytic activity did not decrease. Moreover, a 97.6% permanent gases conversion with high concentration of hydrogen was achieved. It was also verified how molar ratio H₂/CO in the gas generated during the steam reforming could be adjusted by adding CO₂. This allowed us to set the ratio up to a value of 2, optimum for its use as syngas in the Fischer-Tropsch process. Finally, the reforming of the aqueous fraction obtained with the slow pyrolysis of wheat straw was evaluated. Results obtained were similar to those achieved with the model mixture and hydrogen production was higher than 30 mmol per gram fed (dry basis). In conclusion, this study provides satisfactory results about the use of activated biochar in the catalytic reforming of pyrolysis liquids, obtaining a high yield to gases and water. A new pathway is open in order to transform tars generated during the slow pyrolysis of biomass into fuel or synthesis gas.

Key words: biomass, biochar, pyrolysis, catalytic reforming, syngas.



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D^a. DARÍO SANTIAGO ALVIRA DOBÓN

con nº de DNI 18060772E en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA, (Título del Trabajo)

CRAQUEO Y REFORMADO DE VAPORES DE PIRÓLISIS EN UN LECHO DE BIOCHAR COMO CATALIZADOR DE BAJO COSTE.

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 20 de septiembre de 2018

Fdo: Darío Santiago Alvira Dobón

ÍNDICE GENERAL

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Paja de trigo: valorización de biomasa	1
1.2	Conversión termoquímica de biomasa.....	5
1.3	El concepto de biochar.....	7
1.4	Vapores de pirólisis	9
1.5	Producción de hidrógeno y gas de síntesis	11
2.	ANTECEDENTES.....	14
2.1	Rendimiento y propiedades de los productos de pirólisis.....	14
2.1.1	Biochar	14
2.1.2	Líquido y gas de pirólisis	16
2.2	Carbones activados a partir de biochar	16
2.2.1	Activación física.....	17
2.2.2	Activación química	17
2.3	Conversión catalítica de los vapores de pirólisis	19
2.3.1	Craqueo térmico.....	19
2.3.2	Reformado seco	21
2.3.3	Reformado húmedo	22
2.3.4	Reformado seco y húmedo.....	25
3.	OBJETIVOS	26
4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	27
4.1	Caracterización de la materia prima	27
4.2	Sistema experimental	27
4.2.1	Planta de pirólisis a presión	27
4.2.2	Planta de activación	28
4.2.3	Planta de craqueo y reformado.....	28
4.3	Procedimiento experimental	29
4.3.1	Producción de biochar	29
4.3.2	Activación de biochar	29
4.3.3	Craqueo y reformado	30
4.4	Métodos de caracterización	33
4.4.1	Análisis de materiales sólidos	33
4.4.2	Análisis de líquido	33
4.4.3	Análisis de gas	34

5.	RESULTADOS	35
5.1	Resultados de la caracterización de los pellets de paja de trigo.....	35
5.2	Resultados de la planta de pirólisis	35
5.3	Resultados de la planta de activación	37
5.4	Resultados de la planta de craqueo y reformado.....	38
6.	CONCLUSIONES	47
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	49
8.	NOMENCLATURA	56
8.1	Variables	56
8.2	Acrónimos.....	56
	ANEXO I. DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS	59
	ANEXO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	65
	ANEXO III. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS.....	69
	ANEXO IV. RESULTADOS EXPERIMENTOS DE PIRÓLISIS	76
	ANEXO V. RESULTADOS EXPERIMENTOS DE ACTIVACIÓN.....	79
	ANEXO VI. RESULTADOS SIMULACIÓN PSICROMETRÍA	80
	ANEXO VII. RESULTADOS EXPERIMENTOS DE CATÁLISIS	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Ciclo del carbono para la biomasa	1
Figura 1.2. Producción primaria de energía a partir de fuentes renovables UE-28 [5]	2
Figura 1.3. Producción, consumo y stock anual de trigo mundial [6].....	3
Figura 1.4. Producción potencial de paja de cereal UE-27 2030 [10].....	4
Figura 1.5. Productos obtenidos en la pirólisis de biomasa	6
Figura 1.6. Biochar - paja de trigo pelletizada	7
Figura 1.7. Aplicaciones potenciales de materiales sintetizados a partir de biochar [31].	9
Figura 1.8. Ciclo del hidrógeno en la Economía del Hidrógeno.	12
Figura 1.9. Aplicaciones del gas de síntesis [53]	13
Figura 2.1. Mecanismo de pirólisis	14
Figura 2.2. Rendimiento a productos en el craqueo térmico de ácido acético [96].....	20
Figura 2.3. Ref. seco de etanol - Ratio de gases producidos frente a temperatura [108].	22
Figura 2.4. Composición del gas producto en el reformado seco de la mezcla modelo [122]. ...	22
Figura 2.5. Composición en el equilibrio del gas de salida frente a temperatura en el reformado húmedo de etanol (1 bar y ratio S/C=1,5) [37].....	23
Figura 4.1. Pellets de paja de trigo	27
Figura 4.2. Diagrama de flujo de la planta de pirólisis	27
Figura 4.3. Diagrama de flujo de la planta de activación.....	28
Figura 4.4. Diagrama de flujo de la planta de craqueo y reformado	29
Figura 5.1. Producción de moles totales de gas y evolución de la temperatura frente al tiempo.36	
Figura 5.2. Porosidad de los biochars WS_0.01MPa activados - isoterma de N ₂	37
Figura 5.3. Porosidad de los biochars WS_0.01MPa activados - isoterma de CO ₂	38
Figura 5.4. Evolución de la producción de hidrógeno - craqueo fase 1 (T_700 °C; τ_0,5 s).....	39
Figura 5.5. Evolución de la producción de hidrógeno - craqueo fase 2 (T_700 °C; τ_0,5 s).....	40
Figura 5.6. Producción de gases según caudal de CO ₂ – reformado seco con lecho de arena (T_700 °C; τ_0,5 s).....	41
Figura 5.7. Comparación moles producidos por craqueo y reformado seco (T_700 °C; τ_0,5 s).	41
Figura 5.8. Ref. húmedo – estudio tiempo de residencia (T_700 °C).	42
Figura 5.9. Ref. húmedo – estudio de temperatura (τ_0,75 s).....	43
Figura 5.10. Variación porosidad del biochar durante el reformado húmedo (τ_0,75 s).	43
Figura 5.11. Evolución del ratio molar H ₂ /CO (T_750 °C; τ_0,75 s).....	44
Figura 5.12. Evolución gases fracción acuosa - ref. húm.+seco (0,06) - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; τ_0,75 s).....	45
Figura 5.13. Evolución gases fracción acuosa - ref. húm.+seco (0,09) - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; τ_0,75 s).....	46
Figura 5.14. Fracción acuosa previo (izq) y tras (der) ref. húmedo+0,09 NL(CO ₂)·min ⁻¹	46
Figura I.1. Reactor de activación	61
Figura I.2. Reactor de procesos catalíticos.....	63
Figura II.1. Rampa de calentamiento para los ensayos en reactor de pirólisis	65
Figura III.1. Esquema del μCG	72
Figura III.2. Distribución de picos para el canal A.	73
Figura III.3. Distribución de picos para el canal B	74
Figura IV.1. Composición % volumen del gas producido – WS_0,1MPa.....	76
Figura IV.2. Evolución composición del gas – WS_0,1MPa.....	77
Figura IV.3. Composición % volumen del gas producido – WS_0,5MPa.....	78
Figura IV.4. Evolución composición del gas – WS_05MPa.....	78

Figura V.1. Composición gases generados durante desvolatilización de biochar WS_0.01MP .	79
Figura VI.1. Diagrama simulación psicrometría en Aspen plus	80
Figura VII.1. Evolución de conversión másica a gas (%) - craqueo fase 1 (T_700 °C; τ _0,5 s).	81
Figura VII.2. Conversión másica a gas (%) - craqueo fase 1 (T_700 °C; τ _0,5 s).....	81
Figura VII.3. Evolución de conversión másica a gas (%) - craqueo fase 2 (T_700 °C; τ _0,5 s).	82
Figura VII.4. Conversión másica a gas (%) - craqueo fase 1 (T_700 °C; τ _0,5 s).....	82
Figura VII.5. % Volumen de metano en el gas de salida – ABB frente a CG – craqueo fase 2 (T_700 °C; τ _0,5 s).....	83
Figura VII.6. Rendimiento a H ₂ en los experimentos de ref. húmedo	83
Figura VII.7. Producción de H ₂ y CO con el ref. húmedo + seco (T_750 °C; τ _0,75 s).....	84
Figura VII.8. Pérdida de carga en experimentos de craqueo y reformado (T_700 °C; τ _0,5 s)..	84
Figura VII.9. Tamaño moléculas de (a)eugenol, (b)etanol, (c)ác. acético, (d)acetona [142].....	85
Figura VII.10. Evolución gases - experimento craqueo - vacío (T_700 °C).....	86
Figura VII.11. Evolución gases - experimento craqueo - arena (T_700 °C).....	87
Figura VII.12. Evolución gases - craqueo - WS_0,1MPa_desvolatilizado (T_700 °C; τ _0,5 s).	88
Figura VII.13. Evolución gases - craqueo - WS_0,5MPa_desvolatilizado (T_700 °C; τ _0,5 s)	89
Figura VII.14. Evolución gases - craqueo - WS_0,1MPa_Boff-15% (T_700 °C; τ _0,5 s).....	90
Figura VII.15. Evolución gases - craqueo - WS_0,5MPa_Boff-15% (T_700 °C; τ _0,5 s).....	91
Figura VII.16. Evolución gases - craqueo - WS_0,1MPa_K ₂ CO ₃ -1:1 (T_700 °C; τ _0,5 s)	92
Figura VII.17. Evolución gases - craqueo - WS_0,1MPa_Boff-30% (T_700 °C; τ _0,5 s).....	93
Figura VII.18. Evolución gases - craqueo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ _0,5 s).....	94
Figura VII.19. Evolución gases - ref. seco - arena - 0,05NL(CO ₂)·min ⁻¹ (T_700 °C; τ _0,5 s)	95
Figura VII.20. Evolución gases - ref. seco - arena - 0,1NL(CO ₂)·min ⁻¹ (T_700 °C; τ _0,5 s)	96
Figura VII.21. Evolución gases - ref. seco - arena - 0,15NL(CO ₂)·min ⁻¹ (T_700 °C; τ _0,5 s)	97
Figura VII.22. Evolución gases - ref. seco - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ _0,5 s).....	98
Figura VII.23. Evolución gases - ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ _0,25 s)	99
Figura VII.24. Evolución gases - ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ _0,5 s)	100
Figura VII.25. Evolución gases - ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ _0,75 s)	101
Figura VII.26. Evolución gases - ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ _1 s) ...	102
Figura VII.27. Evolución gases - ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_650 °C; τ _0,75 s)	103
Figura VII.28. Evolución gases - ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; τ _0,75 s)	104
Figura VII.29. Evolución gases ref. húm.+seco (0,03) - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; τ _0,75 s)	105
Figura VII.30. Evolución gases ref. húm.+seco (0,06) - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; τ _0,75 s)	106
Figura VII.31. Evolución gases ref. húmedo+seco (0,09) - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; τ _0,75 s)	107
Figura VII.32. Evolución gases fracción acuosa- ref. húm.+seco (0,06)- WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; τ _0,75 s).....	108
Figura VII.33. Evolución gases fracción acuosa- ref. húm.+seco (0,09)- WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; τ _0,75 s).....	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Composición de la paja de trigo [8]	3
Tabla 1.2. Rendimiento de las fases según el tipo de pirólisis [13], [14].....	6
Tabla 1.3. Principales grupos y compuestos presentes en los líquidos de pirólisis [38]	10
Tabla 1.4. Mercado para los productos derivados del gas de síntesis [53]	13
Tabla 2.1. Capacidad de secuestro de CO ₂ (Enders et al. [71]).....	15
Tabla 2.2. Reacciones secundarias en la pirólisis lenta de biomasa [73].	16
Tabla 2.3. Revisión bibliográfica sobre activaciones físicas de biochar	17
Tabla 2.4. Revisión bibliográfica sobre activación química de biochar.....	18
Tabla 2.5. Posibles reacciones en el reformado húmedo de ácido acético [37]	24
Tabla 2.6. Posibles reacciones en el reformado húmedo de acetona [37].....	24
Tabla 4.1. Experimentos en planta de pirólisis	29
Tabla 4.2. Condiciones para la activación física tras la desvolatilización	30
Tabla 4.3. Experimentos de craqueo – selección del biochar de partida.....	31
Tabla 4.4. Experimentos de craqueo – selección del mejor catalizador.....	31
Tabla 4.5. Experimentos de reformado seco	31
Tabla 4.6. Experimentos de reformado húmedo – estudio de tiempo de residencia	32
Tabla 4.7. Reformado húmedo – estudio de temperatura.....	32
Tabla 4.8. Reformado húmedo + reformado seco – Modificar ratio H ₂ /CO.....	32
Tabla 4.9. Reformado húmedo + reformado seco de la fracción acuosa	33
Tabla 5.1. Análisis inmediato de paja de trigo (% en masa)	35
Tabla 5.2. Análisis elemental de paja de trigo (% masa en base seca y libre de cenizas).....	35
Tabla 5.3. Rendimientos a productos en la pirólisis de paja de trigo	35
Tabla 5.4. mol de gas producido por kg de paja pirolizado	37
Tabla 5.5. Contenido en agua del líquido tras craqueo/reformado de la mezcla modelo.....	45
Tabla 5.6. Contenido en agua del líquido tras reformado de la fracción acuosa.....	46
Tabla I.1. Altura de los termopares de medición en el interior del reactor	60
Tabla II.1. Parámetros para la ecuación de Ergun.....	67
Tabla III.1. Calibrado del cromatograma	73
Tabla III.2 Condiciones de trabajo del microCG	73
Tabla IV.1. Experimento WS_0,1MPa	76
Tabla IV.2. Experimento WS_0,5MPa	77
Tabla V.1. Resultados análisis de porosidad de los biochars activados	79
Tabla V.2. Resultados análisis elemental biochars WS_0.01MPa activados.....	79
Tabla V.3. Resultados análisis elemental biochars WS_0.05MPa activados.....	79
Tabla VI.1. Resultados simulación psicrometría en Aspen plus	80

Tabla VII.1. Reacciones de ref. húmedo para los compuestos modelo.....	85
Tabla VII.2. Experimento craqueo – vacío (T_700 °C)	86
Tabla VII.3. Experimento craqueo - arena (T_700 °C).....	87
Tabla VII.4. Experimento craqueo - WS_0,1MPa_desvolatilizado (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s).....	88
Tabla VII.5. Experimento craqueo - WS_0,5MPa_desvolatilizado (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s).....	89
Tabla VII.6. Experimento craqueo - WS_0,1MPa_Boff-15% (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s).....	90
Tabla VII.7. Experimento craqueo - WS_0,5MPa_Boff-15% (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s).....	91
Tabla VII.8. Experimento craqueo - WS_0,1MPa_K ₂ CO ₃ -1:1 (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s).....	92
Tabla VII.9. Experimento craqueo - WS_0,1MPa_Boff-30% (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s).....	93
Tabla VII.10. Experimento craqueo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s).....	94
Tabla VII.11. Experimento ref. seco - arena - 0,05NL(CO ₂)·min ⁻¹ (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s)	95
Tabla VII.12. Experimento ref. seco - arena - 0,1NL(CO ₂)·min ⁻¹ (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s)	96
Tabla VII.13. Experimento ref. seco - arena - 0,15NL(CO ₂)·min ⁻¹ (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s)	97
Tabla VII.14. Experimento ref. seco - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s)	98
Tabla VII.15. Experimento ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; $\tau_{0,25}$ s)	99
Tabla VII.16. Experimento ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s)	100
Tabla VII.17. Experimento ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; $\tau_{0,75}$ s)	101
Tabla VII.18. Experimento ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ_{1} s)	102
Tabla VII.19. Experimento ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_650 °C; $\tau_{0,75}$ s)	103
Tabla VII.20. Experimento ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; $\tau_{0,75}$ s)	104
Tabla VII.21. Experimento ref. húm.+seco (0,03) -WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; $\tau_{0,75}$ s)	105
Tabla VII.22. Experimento ref. húm.+seco (0,06) -WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; $\tau_{0,75}$ s)	106
Tabla VII.23. Experimento ref. húm.+seco (0,09) -WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; $\tau_{0,75}$ s)	107
Tabla VII.24. Fracción acuosa ref. húm.+seco (0,06) -WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; $\tau_{0,75}$ s)	108
Tabla VII.25. Fracción acuosa- ref. húm.+seco (0,09)- WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; $\tau_{0,75}$ s)	109

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Paja de trigo: valorización de biomasa

Biomasa es “todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización” [1]. Por tanto, la biomasa incluye “la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como de la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales” [2].

La combustión de biomasa no contribuye al aumento del efecto invernadero, ya que el carbono que se libera forma parte de la atmósfera actual y es el mismo que absorben y liberan las plantas durante su actividad (Figura 1.1). En otras palabras, la biomasa no contiene carbono de origen fósil del subsuelo, cuya combustión produce la incorporación a la atmósfera de un carbono que se encontraba inmovilizado [3].

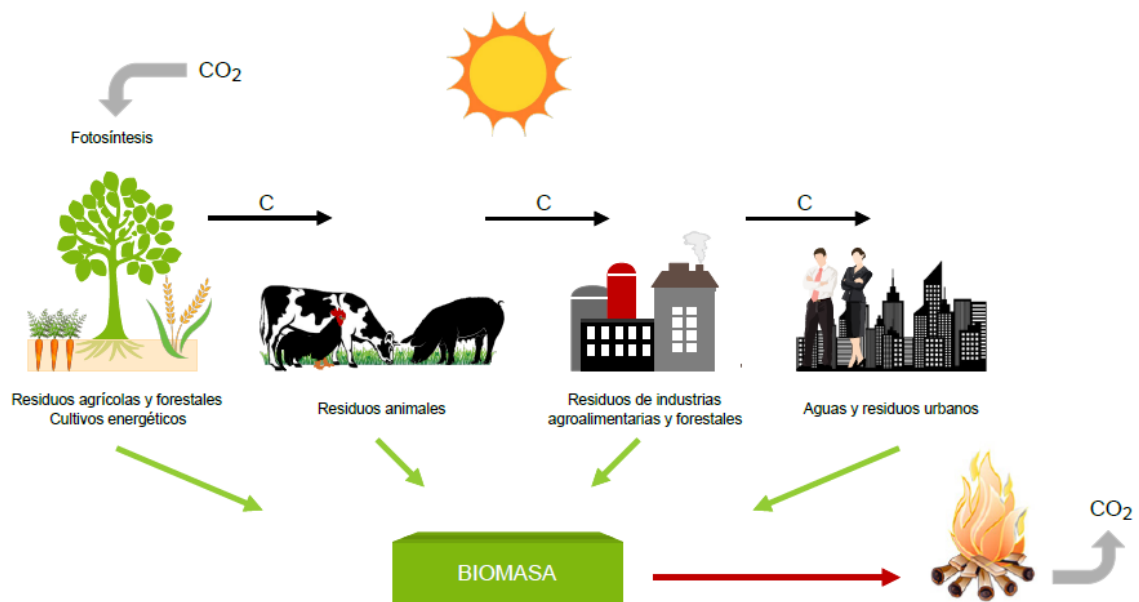


Figura 1.1. Ciclo del carbono para la biomasa

La Agencia Internacional de la Energía (AIE) estima que el consumo mundial de electricidad se incrementará un 53% para el año 2030, cuando el 70% del aumento provendrá de los países en desarrollo, especialmente China e India. En el año 2015, el consumo mundial de energía ascendió a 13647 Mtep¹ (571 EJ²), energía aportada en un 80,8% por combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), 4,9% por energía nuclear y 13,7% por fuentes renovables [4].

¹ Millones de toneladas equivalentes de petróleo

² Exajulio; 1 EJ = 1·10¹⁸ J

La dependencia mundial para la obtención de energía mediante fuentes no renovables genera preocupaciones en torno a la seguridad energética y al cambio climático, siendo necesario el estudio de nuevas tecnologías y el uso de fuentes alternativas de energía. El interés por las energías renovables ha de contextualizarse en un aumento de la demanda energética mundial junto con el encarecimiento de los costes asociados a los combustibles fósiles, además de la aparición de subvenciones y esfuerzos para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

Bajo esta tendencia, surge la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, mediante la que se fija para los Estados miembros, con obligación de cumplimiento para el año 2020, una cuota mínima del 20% en la generación de energía primaria y del 10% en el sector del transporte. Tras su aplicación, los países miembros de la Unión Europea han elaborado sus planes nacionales respecto a las energías renovables, a través de cuyo cumplimiento se espera un incremento en el uso de la bioenergía (Figura 1.2).

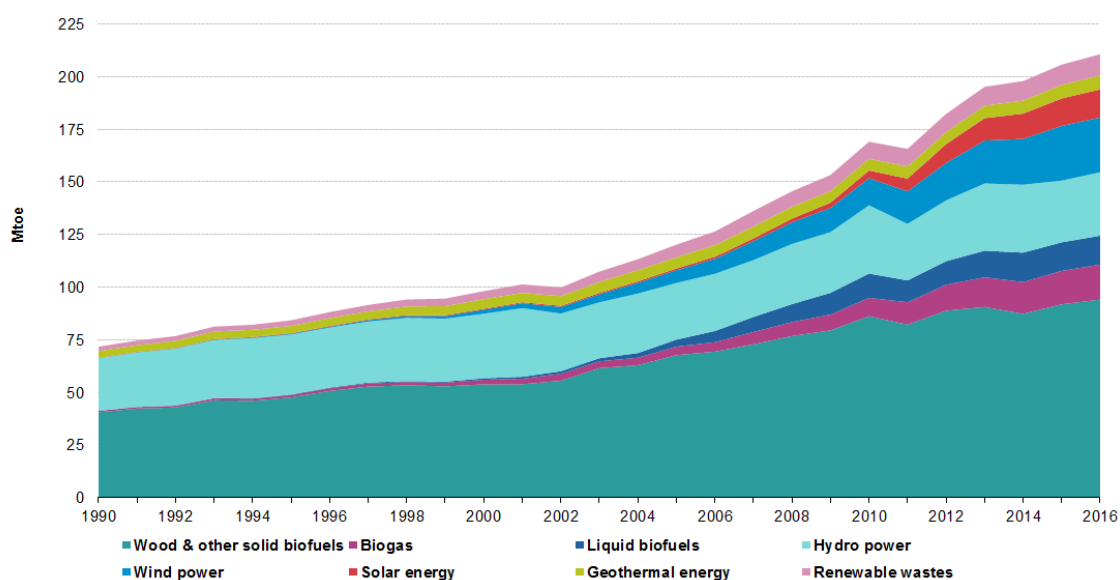


Figura 1.2. Producción primaria de energía a partir de fuentes renovables UE-28 [5]

Enmarcado en el crecimiento europeo de las energías renovables, la aplicación de procesos de valorización para la biomasa residual puede fomentar el desarrollo de áreas rurales, sobre la base de un mercado de demanda continua, generando una posible nueva fuente de ingresos y trabajo. Además, respecto al uso de los combustibles fósiles, la utilización de biomasa residual implica una disminución en las emisiones de azufre, partículas y compuestos contaminantes como CO y NO_x; así como la reducción en el riesgo de incendios forestales y plagas de insectos [3].

La biomasa seleccionada en el presente trabajo es la paja de trigo, subproducto generado en el cultivo del cereal. Se considera trigo a las especies pertenecientes al género *Triticum*, gramíneas de ciclo anual ampliamente cultivadas en todo el mundo y base de la alimentación humana junto con el maíz y el arroz. La producción mundial de trigo sigue una tendencia alcista, motivada por un incremento constante de la demanda generada por el aumento de la población mundial (Figura 1.3).

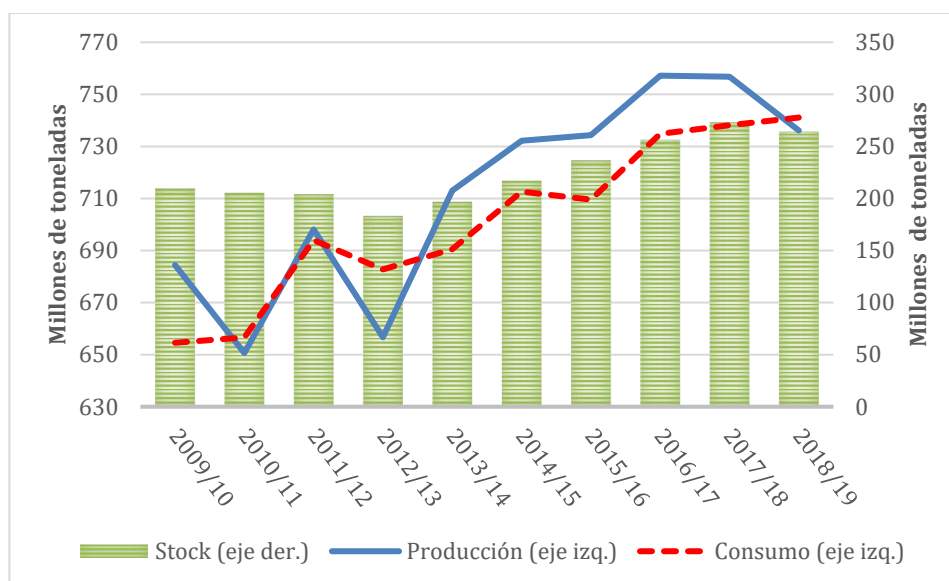


Figura 1.3. Producción, consumo y stock anual de trigo mundial [6].

La composición bioquímica de la paja de trigo corresponde a la composición típica de un residuo lignocelulósico agrícola: 30%-45% de celulosa, 20%-25% de hemicelulosa y 15%-20% de lignina (Tabla 1.1). Es pobre en nitrógeno, pero relativamente alta en compuestos inorgánicos, normalmente referidos como ceniza. El alto ratio C:H implica una baja biodegradabilidad en comparación con otros residuos agrícolas, haciendo poco atractiva la digestión anaerobia para la producción de biogás. Respecto a la gasificación y la combustión, su altos contenidos de ceniza y altos porcentajes de potasio y cloro hacen que la ceniza tienda a formar escorias y a ensuciar los sistemas de combustión [7].

Tabla 1.1. Composición de la paja de trigo [8]

Componente	Unidades	Valor medio	Valor mínimo	Valor máximo
Agua	Wt% b.h. ³	10,4	0	18
Volátiles	Wt% daf ⁴	81,2	76,5	87
Cenizas	Wt% b.s. ⁵	7,1	1,3	22,8
PCS	kJ·kg ⁻¹ daf	19555	16627	21742
PCI	kJ·kg ⁻¹ daf	18181	15202	20487
C	Wt% daf	49	46,5	52,6
H	Wt% daf	5,94	3,2	6,63
O	Wt% daf	43,7	39,4	50,1
N	Wt% daf	0,77	0,29	2,08
S	Wt% daf	0,17	0	0,46
Cl	Wt% daf	0,544	0,021	2,316
Celulosa	Wt% b.s.	37,8	28,8	51,5
Hemicelulosa	Wt% b.s.	26,5	10,5	39,1
Lignina	Wt% b.s.	17,5	5,4	30
Lípidos	Wt% b.s.	1,5	1,5	1,5
Proteínas	Wt% b.s.	4,3	3	6,3

³ Base húmeda

⁴ Dry and ash free – Base libre de cenizas y humedad

⁵ Base seca

En cuanto a la valorización de la paja de trigo, varios estudios estiman un rango de entre 50 y 110 millones de toneladas de paja seca de cebada y trigo producidas por año en la Unión Europea como potencialmente disponibles para fines energéticos [9]. El “Biomass Futures Project”, identifica para la EU-27 una producción potencial de paja de cereales⁶ destinada a usos energéticos de 122 millones de toneladas de materia seca en el año 2030 (Figura 1.4). Esta cifra equivale en energía a 47,49 Mtep, y supone un fuerte incremento frente a las 22,9 Mtep existentes para el año 2004 [10].

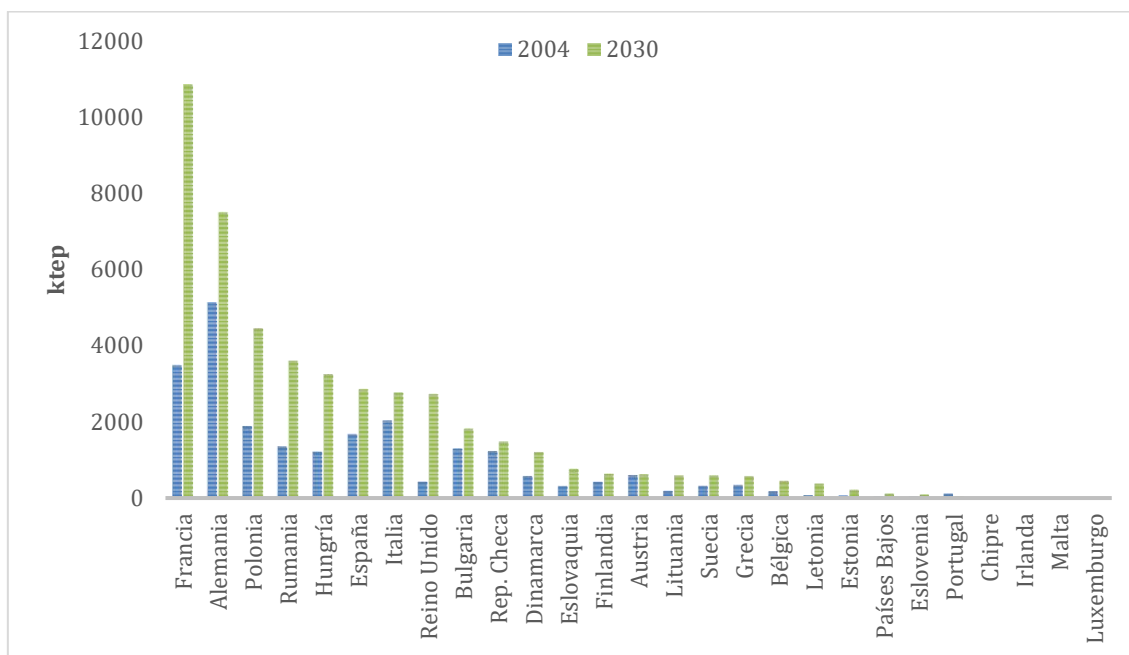


Figura 1.4. Producción potencial de paja de cereal UE-27 2030 [10]

A continuación se enumeran los principales usos convencionales aplicados a la paja de cereal [9]:

- Combustión directa: Para cocina y calefacción, en forma de pellets o briquetas.
- Materiales de construcción: Producción de adobe al mezclar paja con arcilla. También se usa en la producción de tableros a base de fibra y como aislante térmico de viviendas.
- Ganadería: Uso para alimentación animal y como lecho de cama para ganado.
- Compostaje: En combinación con otros residuos agrícolas y ganaderos, la paja es compostada y devuelta al sustrato.
- Incorporación directa al suelo: La paja se reincorpora al suelo mediante labores de labranza, se consigue el aporte de nutrientes y reducir la erosión.
- Horticultura: Usada como manto, la paja impide la congelación del suelo y los cultivos. También se usa como sustrato en el cultivo de hongos y como elemento protector de frutos, por ejemplo, en la producción de fresas.

⁶ Trigo, cebada, centeno, avena y otros cereales.

En relación con su valorización energética, varios países europeos operan centrales térmicas que usan paja de trigo como combustible primario. Existen además plantas de co-combustión con carbón vegetal. La quema en los cultivos es abundante en países subdesarrollados, no en la Unión Europea al no estar permitido en la mayoría de los estados miembros. Pese a los múltiples usos de la paja, en muchas regiones y países hay excedentes en su producción, lo que posibilita la búsqueda de otros procesos termoquímicos para su valorización [7].

1.2 Conversión termoquímica de biomasa

La valorización de los residuos agrícolas lignocelulósicos es posible a partir de una serie de procesos tecnológicos, de entre los cuales las alternativas termoquímicas más relevantes son [3]:

- Combustión de la biomasa agrícola en calderas para generar calor. En función del tipo y estado de biomasa resulta necesaria una etapa de secado previo para asegurar una buena combustión.
- Producción de electricidad y producción conjunta de calor y electricidad (cogeneración). El bajo poder calorífico y elevado porcentaje de humedad y volátiles de la biomasa implica el uso de calderas de gran tamaño, con inversiones elevadas y rendimientos menores a los obtenidos mediante combustibles fósiles. Además, la alta demanda de combustible requiere de un abastecimiento continuo, con un coste elevado de transporte por la baja densidad térmica de la biomasa.
- Co-combustión de biomasa con otro combustible como carbón. Aplicable en centrales térmicas ya instaladas, limitando los gastos de inversión a equipos de preparación de la biomasa para su inyección en la caldera de carbón.
- Gasificación de biomasa. Transformación de la biomasa en una serie de gases susceptibles de ser aprovechados en una caldera, turbina o motor a partir de un conjunto de reacciones termoquímicas producidas en un ambiente pobre en oxígeno.

Existen además una serie de alternativas bioquímicas para valorizar la biomasa residual:

- Digestión anaerobia. Microorganismos descomponen el material biodegradable en ausencia de oxígeno para producir biogás (CH_4 50-70%, CO_2 30-40%, H_2 y H_2S <5%) y compost. El biogás puede ser utilizado como combustible y el compost como fertilizante para suelos.
- Fermentación de biomasa lignocelulósica, azúcares y fécula para la producción de etanol. Fermentación de los azúcares extraídos y su posterior destilación para la obtención de etanol, siendo esta la principal dificultad al tratarse de una destilación azeotrópica que requiere de un alto aporte energético.
- Esterificación o transesterificación de lípidos para la producción de biodiesel.

Otra alternativa termoquímica interesante para la valorización de residuos agrícolas lignocelulósicos es la producción de carbón vegetal mediante pirólisis, alternativa escogida en el presente proyecto y que ha sido aplicada tradicionalmente para la obtención de carbón vegetal

mediante procesos de pirólisis lenta, en los que la biomasa se calienta a baja velocidad (por debajo de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) con un tiempo de residencia de la fase vapor relativamente elevado [11].

La pirólisis consiste en la descomposición físico-química de la materia orgánica bajo la acción de calor y en ausencia de un medio oxidante, proceso mediante el cual se obtienen tres fracciones (Figura 1.5): sólida (biochar), líquida (mezcla de agua y compuestos orgánicos) y gaseosa (gas de pirólisis). Se trata de un proceso termo-químico de conversión en el que se utiliza un material con alto contenido en carbono para producir compuestos más densos y de mayor poder calorífico, que pueden ser utilizados como combustibles [12].

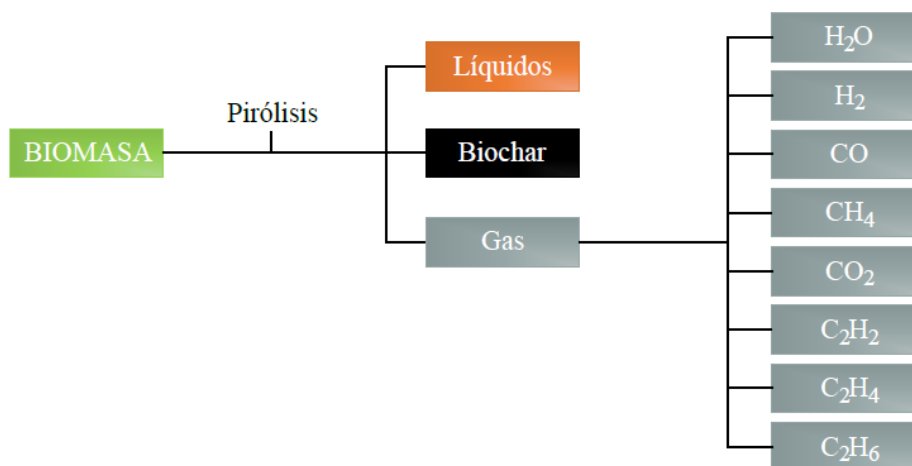


Figura 1.5. Productos obtenidos en la pirólisis de biomasa

La temperatura final de pirólisis, la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia de la biomasa y del gas son los principales factores que afectan al proceso y que determinan, tal y como se muestra en la Tabla 1.2, el porcentaje o rendimiento de cada una de las tres fracciones formadas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los datos de la tabla son muy aproximados, ya que los rendimientos finales van a depender en gran medida del tipo de biomasa procesada y de tipo de reactor utilizado.

Tabla 1.2. Rendimiento de las fases según el tipo de pirólisis [13], [14]

Proceso	Líquido	Sólido (biochar)	Gas
Pirólisis rápida Temperatura ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$) Tiempo de residencia del vapor corto ($< 2\text{ s}$)	75% (25% agua)	12%	13%
Pirólisis intermedia Temperatura ($450\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $<50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) Tiempo de residencia del vapor ($2\text{-}10\text{ min}$)	50% (50% agua)	25%	25%
Pirólisis lenta Temperatura ($400\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$) Tiempo de residencia del vapor largo ($15\text{-}120\text{ min}$)	30% (70% agua)	35%	35%

El presente trabajo se ha desarrollado en el marco de un proyecto cuya línea de investigación está basada en mejorar y maximizar la producción de biochar, para lo que la pirólisis lenta es la opción más favorable. Además, presenta la ventaja de admitir combustibles con una humedad elevada, de hasta aproximadamente el 40%, aspecto positivo en el caso de pretender procesar una biomasa húmeda, cuyo secado previo implica un alto coste energético.

Las propiedades del biochar, material recalcitrante rico en carbono, dependen de la materia prima y de las condiciones de pirólisis. Dichas condiciones determinan el contenido en carbono, composición y estabilidad del biochar, así como su contribución a la mitigación de las emisiones de efecto invernadero [15]. Para lograr un secuestro de carbono eficaz, en la pirólisis debe obtenerse un alto rendimiento a biochar, y éste ha de ser estable, con un alto contenido en carbono fijo y unos ratios molares H:C y O:C bajos.

Mediante pirólisis lenta, también se obtiene una fracción gas considerable, formada principalmente por CO, CO₂ y CH₄, y en menor cantidad hidrógeno y otros hidrocarburos ligeros. Tras un tratamiento adecuado (lavado, filtración, etc.), este gas puede quemarse directamente para suministrar calor, o puede usarse en equipos de conversión secundaria para producir electricidad [16]. El calor obtenido en la combustión del gas puede aprovecharse en el calentamiento del reactor pirolítico de biomasa, ya que la pirólisis es un proceso mayoritariamente endotérmico.

Respecto a la fracción líquida o condensable, en pirólisis lenta se obtiene una mezcla de agua y compuestos orgánicos. Esta mezcla puede ocasionalmente estar formada por dos fases: una fase acuosa y una fase orgánica o bio-oil. Sin embargo, la producción de bio-oil (biocombustible susceptible de ser aprovechado) en pirólisis lenta es muy reducida. A efectos prácticos, al conjunto de compuestos orgánicos presentes en la fracción líquida se le considera alquitrán (en inglés, *tar*) y suele ser un problema por la obturación de tubos tras su condensación. Por ello, es habitual que los alquitranes sean eliminados o extraídos del gas mediante algún tratamiento físico, oxidación parcial, o principalmente, procesos secundarios de craqueo térmico y/o catalítico [17].

1.3 El concepto de biochar

El carbón vegetal o biochar (Figura 1.6), según la definición aportada por la Iniciativa Internacional para el Biochar [18], es un material sólido obtenido de la carbonización de la biomasa y cuyas propiedades (elevado contenido en carbono fijo, resistencia a la descomposición microbiana y alta capacidad de retención de nutrientes y humedad) lo convierten en una alternativa interesante para el incremento de la fertilidad del suelo.



Figura 1.6. Biochar - paja de trigo pelletizada

En 2017, tras 3 años de estancamiento, las emisiones globales de CO₂ procedentes de los combustibles fósiles e industria aumentaron un 2% respecto al año anterior, alcanzando las 36,8 Gt de CO₂ anuales [19]. Una solución para disminuir hasta un 12% el incremento continuo de emisiones y el importante desequilibrio existente entre la liberación de carbono y la capacidad de absorción por parte del ecosistema terrestre, es la generación y aplicación de biochar a los suelos [20], posibilitando la valorización de un residuo y el secuestro de carbono a largo plazo [21].

Generar y aplicar este material carbonoso resulta en una estrategia interesante para la lucha contra el cambio climático al darse un ciclo negativo de carbono por la absorción de CO₂ durante la fotosíntesis de la biomasa (ciclo neutro) y por el posterior secuestro por parte del biochar [22]. Su aplicación al suelo también ayuda a mitigar las emisiones de otros gases de efecto invernadero; la pirólisis de los restos vegetales evita la descomposición de la biomasa a CH₄ y el biochar favorece su oxidación y retención en el suelo [20]. Las emisiones de N₂O, asociado al fertilizante con nitrógeno sintético, disminuyen en un promedio del 54% [23] al verse favorecidos mecanismos abióticos y bióticos de desnitrificación y fijación del nitrógeno [24].

Junto a su uso en agricultura, existe una gran variedad de aplicaciones entre las que destacan:

- Recuperación de suelos degradados: El biochar puede aumentar la fertilidad del sustrato y mejorar el crecimiento de la flora, además de regular la humedad y retener metales pesados y otros contaminantes impidiendo su lixiviación [25].
- Alimentación animal: Como suplemento alimentario, el biochar es capaz de adsorber toxinas y patógenos, actuando contra los síntomas diarreicos. En ganado bobino se ha determinado una disminución de las emisiones de CH₄ del 22% [26].
- Compostaje: Su mezclado con la materia orgánica disminuye el olor y las emisiones de NH₃, H₂S y N₂O [27].
- Combustión: El biochar como combustible sólido puede ser una solución al alto coste del transporte y baja capacidad de molienda asociada al uso directo de la biomasa como combustible [28].
- Producción de grafeno: Con un segundo tratamiento térmico y ácido a alta temperatura, es posible obtener grafeno a partir del biochar previamente formado [29].

Además, la posibilidad de mejorar la porosidad y modificar la funcionalidad de la superficie del biochar, lo convierte en un recurso prometedor en la síntesis de materiales destinados a los campos de la catálisis, eliminación de contaminantes, captura de CO₂ y almacenaje de energía, incluido su uso en supercondensadores y baterías de litio-azufre [30].

Como se representa en la Figura 1.7, el biochar puede someterse a procesos de aminación, oxidación y sulfonación para incorporar en superficie grupos amino; hidroxilo, carboxilo y carbonilo y sulfónicos; respectivamente. El biochar también admite recombinación con nanoestructuras en superficie (nanopartículas metálicas y nanoestructuras inorgánicas) y, por supuesto, procesos de activación físicos o químicos para incrementar su área superficial.

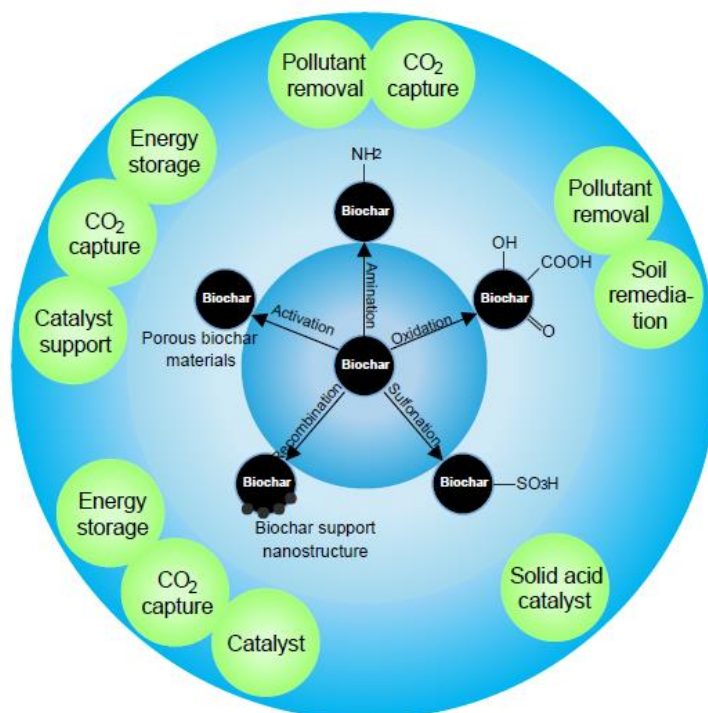


Figura 1.7. Aplicaciones potenciales de materiales sintetizados a partir de biochar [31].

1.4 Vapores de pirólisis

La fracción líquida de pirólisis está compuesta por moléculas derivadas de la despolimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Es una mezcla compleja de agua y compuestos orgánicos oxigenados, alifáticos y aromáticos, de aspecto viscoso y color marrón [32].

Los principales componentes son ácidos orgánicos, aldehídos, quetonas, alcoholes, ésteres, compuestos fenólicos, azúcares como levoglucosano y lignina pirolítica (guaiaacol y siringol). El líquido puede separarse en dos fases, una fase acuosa que contiene una amplia variedad de compuestos orgánicos oxigenados de bajo peso molecular, y una fase no acuosa que contiene compuestos orgánicos insolubles, mayormente aromáticos, de alto peso molecular [33].

La despolimerización térmica de la **celulosa y hemicelulosa** produce principalmente compuestos monoméricos volátiles solubles en agua, por lo que mayoritariamente se encuentran en la fase acuosa del líquido [34]. El proceso comienza con la descomposición térmica primaria y la despolimerización para formar varios azúcares anhidros, de los cuales el levoglucosano es el más prevalente, junto a hidroxiacetona, hidroxiacetaldehído y 5-hydroxymethyl-furfural [35].

Posteriormente, la descomposición secundaria de los azúcares anhidros forma una amplia gama de compuestos: aldehídos, alcoholes, acetal, furfural, formaldehído, furanos, compuestos aromáticos como benceno y fenol, metanol, pirualdehído, ácido propanoico, metano, quetonas y ácido acético [35]. No obstante, en el líquido final, los compuestos procedentes de la celulosa y hemicelulosa más abundantes son ácidos carboxílicos como el ácido acético y el ácido fórmico, seguidos de otros compuestos como hidroxialdehído, acetol o levoglucosano en proporciones variables [36], [37].

La descomposición de la **lignina** produce compuestos oligoméricos, principalmente presentes en la fase orgánica, con predominio de fenoles y furanos [34]. En la tabla 1.3 se recogen los principales grupos y compuestos presentes en los líquidos procedentes de la pirólisis de materiales lignocelulósicos.

Tabla 1.3. Principales grupos y compuestos presentes en los líquidos de pirólisis [38]

Grupo	Compuestos
Ácidos	Fórmico, acético, propanoico, hexanoico, benzoico, etc.
Ésteres	Metanoato de metilo, propanoato de metilo, butirrolactona, n-butanoato de metilo, valerolactona, etc.
Alcoholes	Metanol, etanol, 2-propen-1-ol, isobutano, etc.
Quetonas	Acetona, 2-butanona, 2-pentanona, 2-ciclopentanona, 2,3-pentanedione, 2-hexanona, ciclohexanona, etc.
Aldehídos	Formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído, pentanal, etanodial, etc.
Fenoles	fenol, fenoles con grupos metilo.
Alquenos	2-metil-propeno, dimetilciclopenteno, alfa-pireno, etc.,
Aromáticos	Benceno, tolueno, xileno, naftaleno, fenantreno, fluoranteno, criseno, etc.
Compuestos nitrogenados	Amoníaco, metilamina, piridina, metilpiridina, etc.
Furanos	Furano, 2-metil-furano, 2-furanona, furfural, alcohol-furfurílico, etc.
Guaiacoles	2-metoxifenol, 4-metil guaiacol, etil guaiacol, eugenol, etc.
Siringoles	Metil-siringol, 4-etil-siringol, 4-propyl-syringol, etc.
Azúcares	Levoglucosano, glucosa, fructosa, D-xilosa, D-arabinosa, etc.
Diversos oxigenados	Hidroxiacetaldehído, hidroxiacetona, dimetilacetil, acetal, metil-ciclopentenolona, etc.
Compuestos inorgánicos	Formados por Ca, Si, K, Fe, Al, Na, S, P, Mg, Ni, Cr, Zn, Li, Ti, Mn, Ba, Cl, etc.

En relación al aprovechamiento del líquido de pirólisis, la elevada cantidad de oxígeno, presente en más de 300 compuestos [39], incide negativamente en tres factores: acidez, poder calorífico y envejecimiento. Durante el almacenamiento, la presencia de oxígeno favorece las reacciones de polimerización en el líquido, con la formación de moléculas más complejas que favorecen la separación de fases y reducen la volatilidad [40]. Además, el carácter ácido generado por la presencia de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, obliga al uso de materiales resistentes a la corrosión, incrementando notablemente el coste de los equipos [37].

Los principales usos del líquido de pirólisis son la extracción de compuestos y su aplicación como combustible. Respecto a la alternativa química, pueden extraerse fenoles, usados en la industria de las resinas; levoglucosano, hidroxiacetaldehído y esteroides; y aditivos para la industria farmacéutica, alimentaria y de fertilizantes [41]. También puede usarse como aglutinante en la producción de pellets y briquetas de materiales orgánicos, conservante para la madera y fabricación de adhesivos [42].

Como combustible, puede usarse en calderas, motores diesel o turbinas de gas para la generación de calor y electricidad. Las propiedades del combustible (volatilidad pobre, alta viscosidad, formación de coque y corrosividad) pueden generar problemas en estos equipos diseñados para la combustión de derivados del petróleo [43]. Además, el poder calorífico del

líquido de pirólisis es mucho menor al de los combustibles fósiles por la ya mencionada presencia de compuestos oxigenados y agua.

Con el objetivo de convertirlo en un combustible líquido apto para almacenaje y combustión, el líquido puede someterse a varios procesos de mejora:

- Hidrodesoxigenación: Tratamiento a temperaturas moderadas (300 °C - 600 °C) con H₂ o CO a alta presión y en presencia de catalizadores heterogéneos para eliminar el oxígeno y formar enlaces C-C saturados. El oxígeno se elimina como H₂O y CO₂, disminuyendo la viscosidad e incremento la densidad energética y la estabilidad del combustible [41].
- Catálisis sobre zeolita: Proceso a temperaturas de entre 350 °C y 500 °C y a presión atmosférica, lo que reduce el coste de operación. El líquido se descompone catalíticamente en hidrocarburos, eliminando el oxígeno como H₂O, CO₂ y CO [44].
- Emulsificación con diesel: Pese a ser inmisible con los hidrocarburos, el líquido de pirólisis puede emulsionarse gracias a la ayuda de un surfactante. Es el método más sencillo para usar el líquido de pirólisis como combustible de transporte [43].

En el caso de los **vapores producidos en la pirólisis lenta de biomasa**, su bajo rendimiento y alto contenido en agua no hacen atractivo su aprovechamiento como combustible, y es considerado como “tar” o alquitrán, “material indeseado formado por una mezcla compleja de hidrocarburos condensables, que incluyen compuestos formados desde uno a múltiples anillos aromáticos, junto con otros hidrocarburos oxigenados que condensan fácilmente en condiciones ambientales” [45].

Con el objetivo de eliminar y valorizar los vapores de pirólisis, en este trabajo se ha optado por su craqueo y reformado, proceso mediante el cual se obtiene hidrógeno o gas de síntesis junto a otros gases combustibles y susceptibles de ser utilizados. Para ello se estudia la activación del biochar con el objetivo de incrementar su porosidad y área superficial y obtener un catalizador válido para el proceso al que se pretende someter a los vapores de pirólisis.

1.5 Producción de hidrógeno y gas de síntesis

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo conocido, constituyendo aproximadamente el 75% de la materia. No obstante, raramente se halla como H₂ gaseoso, sino que normalmente se encuentra combinado con carbono y/o oxígeno, formando parte del agua y de la mayor parte de los compuestos orgánicos.

Una de las principales ventajas que aporta su uso energético es la producción de agua al oxidarse, por lo que no incrementa el contenido de CO₂ atmosférico. Además, presenta una alta velocidad de quemado, alta densidad energética (120 MJ·kg⁻¹), elevado octanaje y no es tóxico ni genera ozono. Su rango de inflamabilidad en aire es mucho más amplio que el de la gasolina o el metano, y la mezcla hidrógeno-aire presenta una energía mínima de ignición muy baja de 0,02 mJ [46].

El hidrógeno contiene 2,6 veces más energía por unidad de masa que la gasolina; sin embargo, al ser un gas a temperatura ambiente (condensa a -253°C), requiere de 4 veces más volumen que la gasolina para almacenar dicha energía [47]. A diferencia de los combustibles fósiles, el hidrógeno no es un recurso natural, no se puede obtener de la naturaleza por actividades de minería o extracción. El hidrógeno es un vector energético y para producirlo es necesario partir de otras materias primas como agua, biomasa o recursos fósiles y consumir algún tipo de energía primaria.

La Agencia Internacional de la Energía estima que el hidrógeno y las celdas de combustible tienen el potencial de reducir las emisiones de CO_2 en el año 2050 hasta un 5% más que en un escenario donde se implantasen únicamente mejoras en eficiencia energética y uso de combustibles alternativos. Para ello, es necesaria la implantación de la denominada Economía del Hidrógeno (Figura 1.8), que ofrece la posibilidad de alcanzar un ciclo energético cerrado intrínsecamente limpio [48].

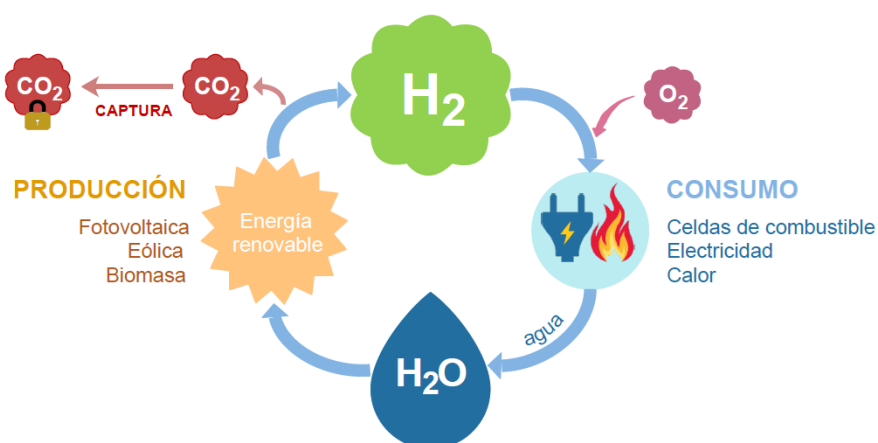


Figura 1.8. Ciclo del hidrógeno en la Economía del Hidrógeno.

El hidrógeno puede utilizarse como combustible para transporte, almacenarse para suministrar energía eléctrica o usarse como materia prima para la fabricación de productos químicos. En la actualidad, una de las aplicaciones más extendidas es el procesado (*upgrading*) de combustibles fósiles mediante hidrodealquilación, hidrodesulfuración e hidrocrackeo. También participa en la síntesis de químicos como amoníaco, ciclohexano y metanol, en la hidrogenación de grasas insaturadas de la industria alimentaria, en la soldadura de acero inoxidable, recocido y sinterizado de algunos metales y por último, por su carácter reductor, en la industria electrónica y del vidrio para prevenir la oxidación [49].

La tecnología más frecuente en la producción de H_2 es el reformado de metano con vapor (SMR^7), que supone el 48% de la producción mundial. Los siguientes procesos según la cantidad de hidrógeno generada son el reformado de aceites y naftas (30%), la gasificación de carbón (18%) y la electrólisis de agua (3,9%). En conjunto, el 96% de la producción de H_2 se obtiene a través de combustibles fósiles, fuentes de energía no renovables [50].

La reacción de reformado de metano con vapor se produce sobre un catalizador (Ec. 1.1), obteniendo como productos una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. La reacción es altamente endotérmica, por lo que se desarrolla a temperatura y presión elevadas ($800\text{-}1000^{\circ}\text{C}$

⁷ Steam methane reforming

y 20-35 bar). Tras la etapa principal se promueven varias etapas de $WGSR^8$ (Ec. 1.2) variando la temperatura de 200 a 400 °C para maximizar la producción de hidrógeno. Por último, para purificar el H_2 obtenido, se utiliza una etapa PSA (*Pressure Swing Adsorption*) donde se extrae el agua y el dióxido de carbono [51].



Otra opción interesante es la producción de gas de síntesis, formado principalmente por hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO). Es un gas muy versátil para la síntesis de una variedad de compuestos químicos como metanol, etanol, dimetiléter y combustibles derivados del proceso Fischer-Tropsch, que incluyen nafta y diesel. En la Figura 1.9 se recogen las distintas líneas de producción posibles a partir del gas de síntesis, incluida su valoración energética mediante combustión directa [52].

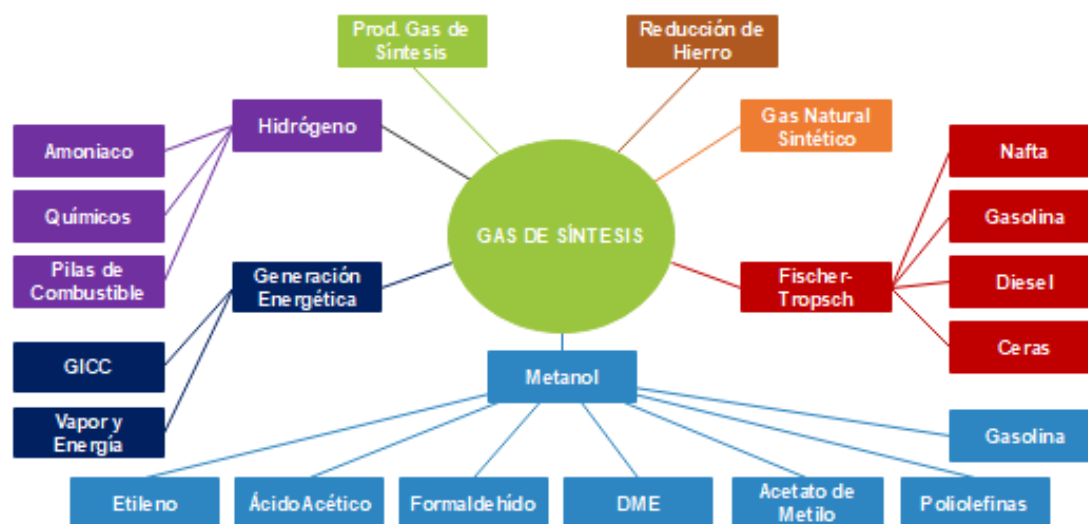


Figura 1.9. Aplicaciones del gas de síntesis [53]

Como se desprende de la Tabla 1.4, el uso de gas de síntesis como precursor para la producción de compuestos químicos se encuentra en crecimiento. El principal producto es el amoniaco, con 180 millones de toneladas generadas en 2016, mientras el proceso que más ha crecido en el periodo 2011-2016 es la producción de metanol, seguido de la producción de hidrógeno y de combustibles derivados del proceso Fischer-Tropsch.

Tabla 1.4. Mercado para los productos derivados del gas de síntesis [53]

Uso final	Tamaño de mercado en 2016 (millones de toneladas)	Tasa de crecimiento promedio anual 2011-2016
Amoniaco	180	2,0%
Metanol	85	9,3%
Hidrógeno	40	5,0%
Fischer-Tropsch	21	4,3%
Energía	~ 25	n/a
Gas natural sintético	~ 8	n/a

⁸ Water-gas-shift reaction

2. ANTECEDENTES

2.1 Rendimiento y propiedades de los productos de pirólisis

El mecanismo de la pirólisis lenta de biomasa consiste en dos grupos de reacciones, primarias y secundarias. Con el aumento de temperatura se libera la humedad presente en la materia prima, y posteriormente, se desprenden los vapores y gases de pirólisis mientras se forma el denominado char primario. Conforme se incrementa la temperatura, los compuestos volátiles desprendidos reaccionan con la matriz sólida, generando las reacciones secundarias (Figura 2.1). Estas reacciones constituyen procesos de repolimerización/recondensación en los que se generan más gases permanentes y char secundario [54].

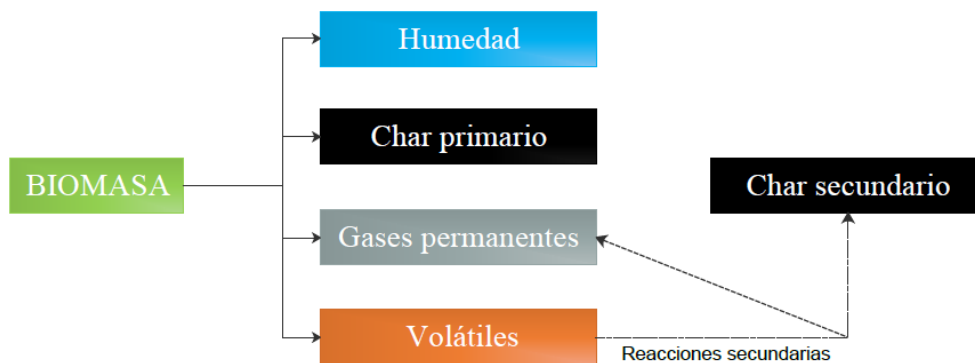


Figura 2.1. Mecanismo de pirólisis

2.1.1 Biochar

El primer parámetro a precisar es el rendimiento final a biochar (y_{char}), definido como el ratio entre la masa final de biochar obtenida (m_{char}) y la masa inicial de biomasa en base seca (m_{bio}). También resulta necesario definir el rendimiento a carbono fijo (y_{CF}), variable ligada a la estabilidad del producto, que expresa el porcentaje de carbono fijo presente en el biochar (x_{CF}) en relación con el carbono inicial presente en la muestra (Ec. 2.2), en base libre de cenizas [55].

$$y_{char} = \frac{m_{char}}{m_{bio}} \quad (Ec. 2.1)$$

$$y_{CF} = \left(\frac{m_{char}}{m_i} \right) \cdot \left(\frac{x_{CF}}{100 - \%cenizas} \right) \quad (Ec. 2.2)$$

Diversos factores influyen en la pirólisis y transformación de la biomasa en los productos sólidos, líquidos y gaseosos. Por su afeción en el rendimiento final a biochar, las variables de operación más relevantes son el tamaño de partícula, temperatura final, presión absoluta, tiempo de residencia de la fase vapor y contenido en humedad [56], [57].

El uso de tamaños de partícula grandes mejora el rendimiento a biochar y aumenta su contenido en carbono fijo. La limitación de la difusión interna favorece el contacto de los volátiles con el biochar, promoviendo las reacciones secundarias [58]. Además, en lo relativo a un sistema de pirólisis lenta a escala industrial, el uso de partículas grandes disminuye el coste del proceso al evitar operaciones básicas de adecuación del sólido.

En relación con la temperatura final de pirólisis, su incremento se traduce en una disminución notable del rendimiento a carbón [59]. No obstante, el aumento de la temperatura afecta a las propiedades del biochar, incrementando el rendimiento y la proporción de carbono fijo [55], especialmente en el rango entre 300 °C y 500 °C [60]. Altas temperaturas también incrementan la capacidad de adsorción de los carbones, por el efecto sobre el área superficial y la distribución de tamaño de poro [61].

Conjuntamente, la temperatura final de pirólisis está relacionada con el grado de aromaticidad en superficie, variable indicadora de la estabilidad final del biochar [62]. En un estudio realizado a partir de 18 tipos diferentes de biomasa, se observó una correlación entre el incremento de temperatura y el aumento del contenido de carbono aromático policíclico estable, con un óptimo a temperaturas de pirólisis de entre 500 °C y 700 °C [63].

Respecto a los efectos de la presión, varios estudios indican un menor rendimiento a líquidos y mayor rendimiento a biochar y gas [55], [64], [65]. Estos autores atribuyen dicho incremento a la formación adicional de carbono por reacciones secundarias de repolimerización de la materia volátil. No obstante, en estos estudios se trabaja con caudal de gas inerte constante y no a tiempos de residencia de la fase gas constantes.

En esta línea, otros autores reportan efectos negativos de la presión absoluta sobre el rendimiento a carbón. Manyà et al. [66]–[68], analiza el efecto de la presión absoluta (0,1-1,1 MPa) en las pirólisis de alperujo y sarmiento para un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio, observando una disminución en el rendimiento a biochar. Una posible explicación para este efecto de la presión es la promoción de reacciones de gasificación con vapor y la dilución de los volátiles de pirólisis, lo que reduce la concentración de volátiles en el interior del reactor y, por tanto, la cantidad de reacciones de carbonización secundarias.

Otro efecto de la presión puede ser la disminución de la porosidad del biochar por la obstrucción de poros [69]. No obstante, la pirólisis lenta a presión parece incrementar el contenido en carbono fijo de los biochars por el aumento del tiempo de residencia de la fase vapor en el interior de la matriz sólida y el fomento de las reacciones secundarias [70]. Cabe señalar, además, el beneficio de estas reacciones al tratarse de reacciones exotérmicas que reducen significativamente la cantidad de energía demandada por el proceso [60].

Por último, hacer hincapié en la estabilidad potencial del biochar, función de la fracción de carbono lábil (que descompone en CO₂), del ratio molar H:C (a menor ratio, mayor estabilidad) y, como se ha mencionado previamente, del porcentaje de carbono aromático. La Tabla 2.1, desarrollada por Enders et al. [71], permite determinar la capacidad de secuestro de carbono en función del porcentaje de materia volátil y ratios molares O:C y H:C.

Tabla 2.1. Capacidad de secuestro de CO₂ (Enders et al. [71])

% Materia volátil	O:C	H:C	Capacidad secuestro de CO ₂
>80%	-	-	Nula
<80%	>0,2	>0,4	Moderada
<80%	<0,2	<0,4	Alta

El aumento tanto de la presión como de la temperatura, provoca la reducción de los ratios molares O:C_{org} y H:C_{org}, favoreciendo por tanto el secuestro potencial de carbono por parte del biochar producido [68].

2.1.2 Líquido y gas de pirólisis

En este apartado se comenta brevemente la influencia de las variables temperatura y presión en los líquidos y gases de pirólisis. El aumento de la temperatura final favorece, cinética y termodinámicamente los procesos de craqueo térmico, lo que se traduce en una menor producción de líquido y mayor producción de gas, especialmente hidrógeno y metano [56].

Con el aumento de la presión absoluta, aumenta la presión de vapor de los precursores del “tar”, lo que provoca una mejora de las reacciones “cross-linking” y del rendimiento a gas, en detrimento de las especies condensables [72]. El aumento de presión favorece además la formación de metano según el principio de Le Chatelier (Tabla 2.2), aumento que conlleva un descenso en la producción de CO, probablemente debido al desplazamiento del equilibrio en la reacción de intercambio, por la formación de agua en las reacciones de metanización [73]. En la Tabla 2.2 se ilustran las reacciones más relevantes producidas en la pirólisis lenta de biomasa, tanto en fase heterogénea (reacciones sólido-gas) como en fase homogénea (fase gas).

Tabla 2.2. Reacciones secundarias en la pirólisis lenta de biomasa [73].

Nombre	Reacción	Carácter
Reformado húmedo	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	Endotérmico
Intercambio	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Exotérmico
Formación de carbono	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C(s)} + 2\text{H}_2$	Endotérmico
Boudouard	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C(s)}$	Exotérmico
Metanización I	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Exotérmico
Metanización II	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Exotérmico

En resumen, altas temperaturas y presiones favorecen el proceso de gasificación y por tanto los rendimientos del gas, incrementados a expensas de la fracción líquida o condensable.

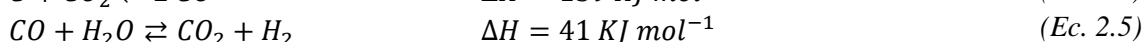
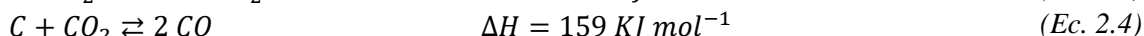
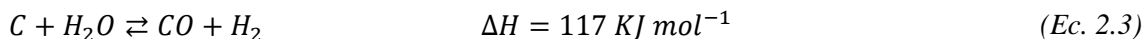
2.2 Carbones activados a partir de biochar

El carbón activado es un material con alta porosidad y superficie específica, ampliamente usado como adsorbente en procesos de separación y purificación de sistemas gaseosos y acuosos, aunque también como catalizador o soporte catalítico. Puede producirse a partir de carbones de origen fósil o a partir del biochar producido en la pirólisis de biomasa [74].

Los métodos para preparar el carbón activado pueden dividirse en dos categorías: activación física y activación química. En la activación física, la materia prima, carbonizada en atmósfera inerte, es activada con dióxido de carbono o vapor de agua a alta temperatura. En la activación química se impregna un reactivo y luego se somete a un tratamiento térmico en atmósfera inerte [74]. En ambos casos, las temperaturas adecuadas para lograr un buen desarrollo de la porosidad oscilan entre 600 °C y 900 °C [75]. Además, con el objetivo de evitar cualquier modificación estructural durante su uso, el carbón debe activarse a temperaturas no inferiores a las alcanzadas en la aplicación final del carbón activado [76].

2.2.1 Activación física

Se denomina activación física al proceso en el que el desarrollo de la porosidad se consigue mediante gasificación controlada con un agente oxidante como CO₂ o vapor de agua. Los átomos de carbono presentes en la superficie son transformados en especies gaseosas, causando una pérdida de peso en el biochar, la formación de una estructura porosa y el incremento del área superficial [77]. La activación con CO₂ y H₂O según las Ecuaciones 2.3-2.5 [78], genera una estructura microporosa en el carbón, además de un cierto desarrollo mesoporoso, si se usa CO₂ como agente de activación [79].



El grado de gasificación se expresa mediante el índice de “*Burn-off*”, definido en la Ecuación 2.6 a partir de los parámetros w_0 y w_f (peso inicial y peso final del biochar, respectivamente). A mayor *Burn-off*, mayor conversión del biochar hacia CO y mayor área superficial generada [80]. Debido al carácter endotérmico de las reacciones, se necesita de altas temperaturas para mejorar la conversión de los reactivos. A mayor temperatura de reacción, mayor desarrollo de la estructura porosa por la apertura de poros bloqueados y desarrollo/ensanchamiento de la microporosidad, así como menor tiempo necesario para alcanzar el mismo *Burn-off* [79].

$$\text{Burn off } \% = \frac{w_0 - w_f}{w_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Dependiendo de las condiciones de operación y de las propiedades del biochar de partida, con este tipo de activación es posible alcanzar altos valores de área superficial. En la Tabla 2.3 se recogen algunos resultados obtenidos en literatura, siendo 800-1200 m²·g⁻¹ el rango de valores típicos en las áreas superficiales de carbones activados comerciales [81].

Tabla 2.3. Revisión bibliográfica sobre activaciones físicas de biochar

Biomasa	Agente	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	A ₀ ⁹ (m ² ·g ⁻¹)	A _r (m ² ·g ⁻¹)	Ref.
Hueso de aceituna	CO ₂	800	120	43	1079	[82]
Cáscara de almendra	CO ₂	700	/	21	1090	[83]
Madera de roble	CO ₂	900	120	107	1126	[84]
Cáscara de coco	CO ₂	800	60	/	720	[85]
Cáscara de cacahuete	CO ₂	900	120	7	1308	[80]

2.2.2 Activación química

La activación química ha demostrado ser un método eficiente para obtener carbonos con alta área superficial y una distribución estrecha de microporos. La activación predominante, con bases, consiste en reacciones sólido-sólido o sólido-líquido que generan la reducción del grupo hidróxido y la oxidación del carbono para generar porosidad [86].

⁹ Ver nomenclatura (apartado 8).

Son posibles dos tipos de activación química, en uno o dos pasos: (1) impregnación de la biomasa original con un agente químico, seguida del proceso de pirólisis para obtener el biochar activado, o (2) pirólisis para producir biochar, posteriormente impregnado y calentado en atmósfera inerte. Aunque el mecanismo de activación no se comprende en profundidad, para el caso de activación con KOH, las reacciones descritas en las Ecuaciones 2.7-2.10 generan los siguientes efectos [30]:

- Reacción del KOH con la matriz carbonosa, liberando CO y H₂.
- Reacción del CO₂ y H₂O resultantes de la degradación térmica del biochar con KOH para producir K₂CO₃, que a su vez reacciona con el carbón para producir más especies gaseosas.
- El potasio metálico producido *in situ* puede intercalarse en la matriz del biochar, posibilitando la formación de poros.



Los compuestos químicos usados con mayor frecuencia son ZnCl₂, H₃PO₄, KOH y NaOH. No obstante, los hidróxidos KOH y NaOH son peligrosos, caros y corrosivos [87] y la completa eliminación o recuperación de los agentes de activación presenta dificultades [88], generando el uso de ZnCl₂ y H₃PO₄ riesgos sustanciales para el medio ambiente [89], [90]. Por todo ello, es necesario el uso de químicos benignos como el K₂CO₃, compuesto barato y no peligroso usado frecuentemente como aditivo alimentario [86], y que presenta, según algunos estudios, mayor efectividad que el KOH en el desarrollo de la porosidad [91]. En la tabla 2.4 se muestran las áreas superficiales obtenidas en algunos ensayos con activación química.

Tabla 2.4. Revisión bibliográfica sobre activación química de biochar

Biomasa	Agente	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	A _r (m ² ·g ⁻¹)	Ref.
Cáscara de palma	K ₂ CO ₃	800	120	1170	[86]
Tortas de aceite de soja	KOH	800	60	618	[91]
Semilla de cártamo	ZnCl ₂	900	60	802	[92]
Hueso de melocotón	H ₃ PO ₄	800	60	1393	[93]
Hueso de albaricoque	NaOH	400	60	2335	[94]

Respecto a las condiciones de activación, mayor temperatura incrementa el volumen total de poro, siendo 800 °C la temperatura a la que se obtiene la máxima área superficial específica [74]. Otro factor influyente es el ratio de impregnación, ya que en función de la cantidad de reactivo se pueden obtener distintas distribuciones del tamaño de poro. Un ratio excesivo reactivo/precursor (por ej. mayor que 5) puede provocar un desarrollo excesivo de la macroporosidad en perjuicio de la microporosidad [85].

Una vez activado el biochar, este todavía contiene parte de los reactivos o sus derivados, compuestos que pueden obturar los poros o alterar su acidez. Es necesaria una etapa de lavado, generalmente con una disolución ácida, aunque en el caso del K₂CO₃, al tratarse de un compuesto soluble en agua, es suficiente con usar agua caliente [74], [86].

2.3 Conversión catalítica de los vapores de pirólisis

Los principales procesos catalíticos para convertir los vapores de pirólisis en gases de interés desde el punto de vista energético son craqueo térmico, reformado seco y reformado húmedo. Los vapores de pirólisis son más reactivos que los hidrocarburos por la presencia de enlaces carbono-oxígeno. No obstante, a temperaturas elevadas, tienen tendencia a formar depósitos carbonosos a causa del largo tamaño e inestabilidad térmica de sus moléculas, especialmente de los carbohidratos, furanos y fenoles [95].

Su composición compleja dificulta la obtención de mecanismos y cinéticas de reacción, por lo que muchos autores usan compuestos modelo. El más utilizado es el ácido acético, compuesto representativo de la fracción acuosa [96]–[103], pero también se usan otros compuestos como fenol [37], [104], eugenol [105], [106], acetona [107], etanol [37], [108], tolueno [76], [109]–[111] y naftaleno [112]–[116]. Otros autores usan líquidos de pirólisis reales [113], [117]–[120] o mezclas de varios compuestos modelo.

Este es el caso de un estudio en el que se lleva a cabo el reformado húmedo de una mezcla de ácido acético, hidroxiacetona, metanol y agua como compuestos modelo de la fracción ácida, quetónica/aldehídica, alcohólica y acuosa respectivamente [121]. Otro estudio analiza el reformado seco con CO₂ de una mezcla similar, formada por ácido acético, acetona, etanol y fenol, este último compuesto modelo de los derivados de la lignina [122].

Respecto al uso de catalizadores, se han llevado a cabo estudios con dolomitas [109], [115], níquel [98]–[104], [111], [119], [120], [122], [123], catalizadores FCC [97], hierro [121] y otros elementos metálicos [76], [113]. También se ha estudiado el potencial catalítico del biochar, sin activar [76], [114], [124], activado [116] y dopado con níquel, hierro u otros elementos metálicos [97], [110], [117], [118].

2.3.1 Craqueo térmico

Davidian et al. [125], propone que los vapores de pirólisis se descomponen térmicamente en fase gas y a pequeños hidrocarburos, óxidos de carbono y vapor. Posteriormente, los hidrocarburos formados pueden reaccionar con vapor o CO₂ sobre el catalizador y formar CO y H₂. En la Figura 2.2, se representa el rendimiento a productos para el craqueo de ácido acético como compuesto modelo de los vapores de pirólisis. Los rendimientos varían con la temperatura de acuerdo con el equilibrio termodinámico de las reacciones involucradas.

Mientras a temperaturas inferiores a 500 °C se forman principalmente depósitos carbonosos, con el incremento de temperatura, la producción de hidrógeno y monóxido de carbono aumenta progresivamente. La producción de metano es alta a bajas temperaturas (300-500 °C), pero disminuye a temperaturas superiores al favorecerse su reformado [96].

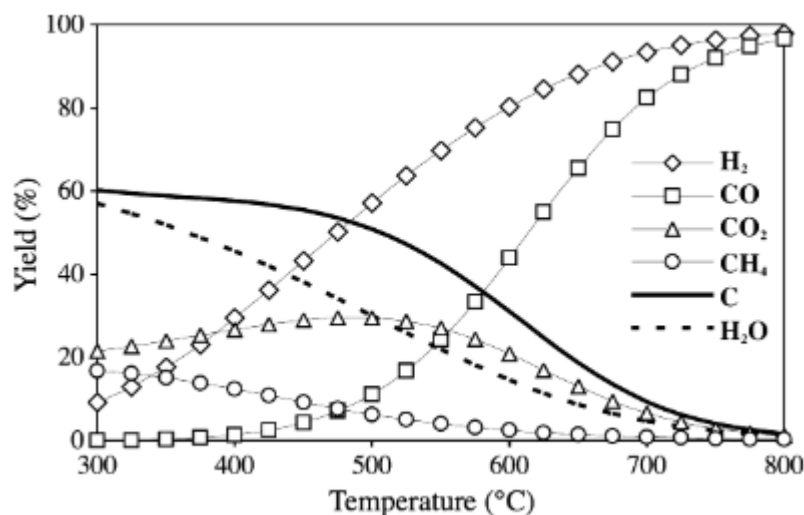


Figura 2.2. Rendimiento a productos en el craqueo térmico de ácido acético [96].

Las principales reacciones implicadas en el craqueo del ácido acético son las de descomposición (Ec. 2.11-2.13), quetonización (Ec. 2.14) y reformado húmedo de metano (Ec. 2.15), esta última también aplicable a los demás hidrocarburos generados. También influyen ecuaciones secundarias como el reformado seco de metano (Ec. 2.16), water-gas-shift (Ec. 2.17), metanación (Ec. 2.18-2.19) y gasificación del coque (Ec. 2.20-2.22).

<i>Descomposición</i>	$CH_3COOH \rightarrow 2CO + 2H_2$	(Ec. 2.11)
	$CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4$	(Ec. 2.12)
	$CH_3COOH \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6 + \text{coque} ..$	(Ec. 2.13)
<i>Quetonización</i>	$CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$	(Ec. 2.14)
<i>Reformado húmedo</i>	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	(Ec. 2.15)
<i>Reformado seco</i>	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	(Ec. 2.16)
<i>Water gas-shift</i>	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	(Ec. 2.17)
<i>Metanación</i>	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	(Ec. 2.18)
	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	(Ec. 2.19)
<i>Gasificación de coque</i>	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	(Ec. 2.20)
	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	(Ec. 2.21)
	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	(Ec. 2.22)

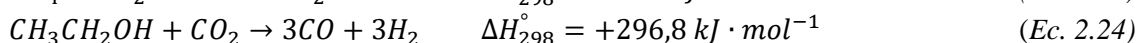
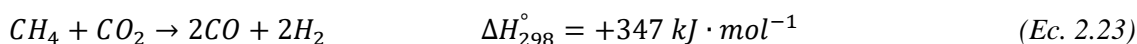
La revisión bibliográfica muestra como catalizadores basados en biochar son capaces de craquear los vapores de pirólisis gracias a su tamaño de poro, área superficial y contenido mineral en metales alcalinos (Na, Ca y K) y Fe [124]. Nestler et al. [116], observó una elevada actividad catalítica de varios biochars activados físicamente y procedentes de la pirólisis de madera para la descomposición de naftaleno a 850°C. Sin embargo, el uso de biochar sin activar apenas mejoró el craqueo del compuesto modelo.

También queda constatada la desactivación del biochar por deposición de coque en los sitios activos de la superficie del poro interno del carbón [116]. Zhang et al. [114], observó una disminución en el área superficial específica desde 262 a 4,6 m²/g en 5 minutos para el craqueo a 800 °C de naftaleno sobre un biochar procedente de la pirólisis de paja de trigo.

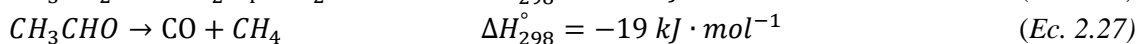
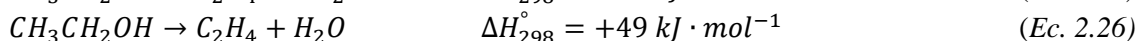
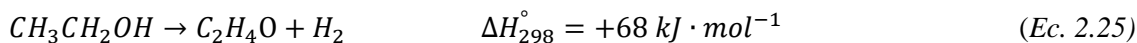
En cuanto al uso del biochar como soporte catalítico, su impregnación con níquel o hierro genera catalizadores con mayor capacidad de degradación del ácido acético de la obtenida con el catalizador FCC [97]. La impregnación con hierro también mejora la conversión de tolueno, reduciendo la energía de activación un 47% con respecto al biochar no impregnado y obteniendo una conversión cercana al 100% en su craqueo a 800 °C [110]. Resultados similares se obtienen con la impregnación del biochar con potasio, logrando una conversión para el tar procedente de la pirólisis de mazorcas de maíz de hasta el 95,8 % en su craqueo a 700 °C [117].

2.3.2 Reformado seco

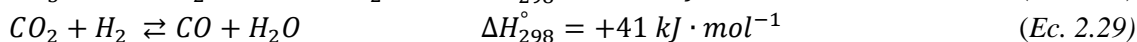
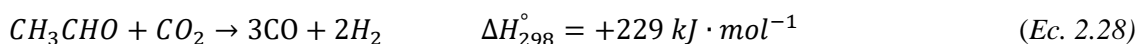
El reformado seco de metano consiste en su reacción con dióxido de carbono para formar monóxido e hidrógeno (Ec. 2.23). El reformado seco o “*dry reforming*” puede aplicarse a otros hidrocarburos y compuestos orgánicos presentes en los vapores y gases de pirólisis. Es el caso del etanol, compuesto modelo expuesto a continuación (Ec. 2.24) [108].



Zhao et al. [126] estudiaron el reformado seco de etanol sobre un catalizador Rh/CeO₂, rodio soportado sobre óxido de cerio (Figura 2.3). La conversión de etanol aumentó con la temperatura, pero por debajo de 550 °C, la conversión de CO₂ fue negativa, indicando una baja intensidad del reformado seco. A estas temperaturas, el etanol se deshidrogena a acetaldehído, se deshidrata a etileno y el acetaldehído se descompone en H₂ y CO (Ec. 2.25 -2.27).



A partir de 550 °C, la conversión de CO₂ aumenta y la formación de productos secundarios se reduce drásticamente a causa del reformado del metano, etanol y acetaldehído (Ec. 2.23, 2.24 y 2.28), reacciones termodinámicamente favorecidas. También es relevante la mayor producción de CO respecto a la de H₂ a causa de la reacción “*reverse water gas shift*” (Ec. 2.29).



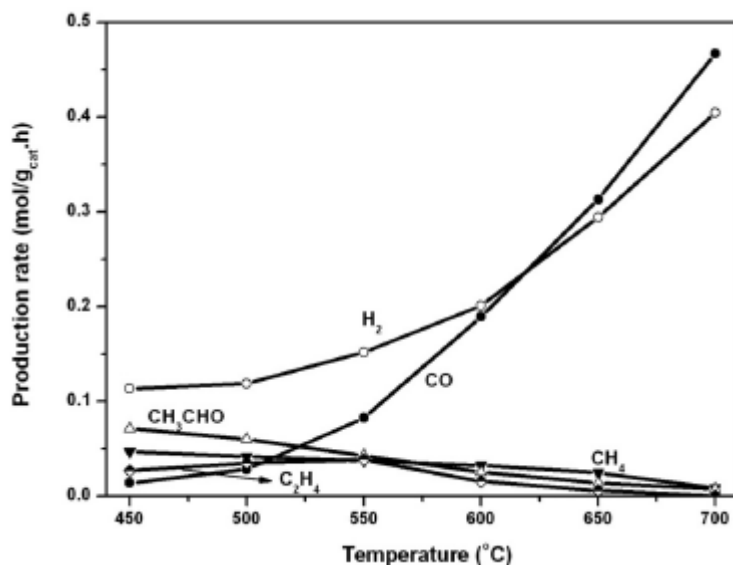


Figura 2.3. Ref. seco de etanol - Ratio de gases producidos frente a temperatura [108].

Otro estudio [122] reflejó mostrar tendencias similares usando Ni/Al₂O₃ como catalizador y una mezcla modelo de líquido de pirólisis formada por ácido acético, fenol, etanol y acetona con ratio másico 1:1:1:1 (Figura 2.4). Los resultados experimentales mostraron como óptima una temperatura de reacción de 700 °C y un ratio molar CO₂/mezcla de 0,75; obteniendo bajo esas condiciones una conversión del 96,87% y un ratio molar H₂/CO de 1,08.

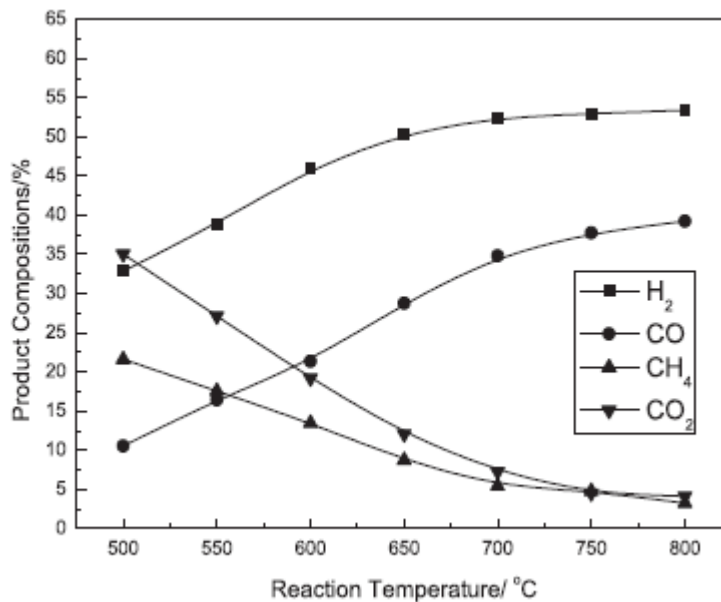
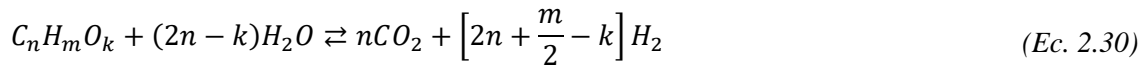


Figura 2.4. Composición del gas producto en el reformado seco de la mezcla modelo [122].

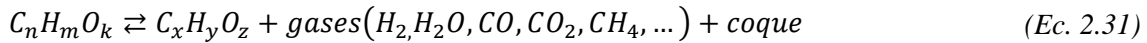
2.3.3 Reformado húmedo

Gran parte de los estudios relativos a la conversión de los vapores de pirólisis se centran en el reformado húmedo “SR - steam reforming”, por ser la tecnología más utilizada en la producción de hidrógeno y por la presencia de agua en los propios vapores de pirólisis. El

reformado húmedo completo de un compuesto oxigenado queda descrito según la Ecuación 2.30, donde el rendimiento a hidrógeno se ve influenciado por la reacción *water gas shift* (Ec. 2.17) [113]:



Además, debido a las altas temperaturas de reacción, es usual que simultáneamente ocurran reacciones de descomposición térmica (Ec. 2.31) y reacciones de formación de coque como la reacción de Boudouard (Ec. 2.32).



El reformado húmedo de compuestos oxigenados es un proceso endotérmico, por lo que se ve favorecido a altas temperaturas; también a bajas presiones según el principio de Le Châtelier. A modo de ejemplo, en la Figura 2.5 se ilustra la distribución de productos en el reformado húmedo de etanol. A temperaturas inferiores a 400 °C, la conversión es principalmente a CH₄ y CO₂; mientras un incremento de la temperatura aumenta notablemente el rendimiento a H₂ y CO. Destacar la importancia de la reacción *water gas shift* sobre los 700 °C, reacción que genera una disminución de la concentración de H₂ y CO₂ [37].

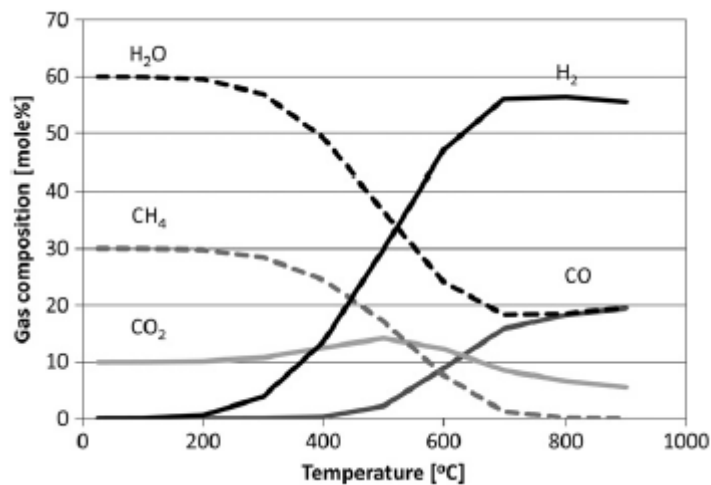


Figura 2.5. Composición en el equilibrio del gas de salida frente a temperatura en el reformado húmedo de etanol (1 bar y ratio S/C=1,5) [37]

No obstante, el reformado húmedo de compuestos orgánicos a altas temperaturas es un proceso complejo en el que se dan multitud de reacciones y numerosos compuestos intermedios o secundarios. En las Tablas 2.5 y 2.6 se muestran las posibles reacciones presentes durante el reformado húmedo de los compuestos modelo ácido acético y acetona respectivamente.

Tabla 2.5. Posibles reacciones en el reformado húmedo de ácido acético [37]

Reacción	Nombre	Esquema de reacción
1	SR	$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 4H_2$
2	Quetonización	$2CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$
3	SR acetona	$CH_3COCH_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO + 6H_2$
4	Descomposición 1	$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$
5	Descomposición 2	$CH_3COOH \rightarrow 2H_2 + CO_2 + C$
6	Deshidratación	$CH_3COOH \rightarrow CH_2CO + H_2O$
7	SR cetena	$CH_2CO + H_2O \rightarrow 2CO + 2H_2$
8	Acoplamiento de cetas	$2CH_2CO \rightarrow C_2H_4 + 2CO$
9	Acetona 1	$2CH_3COCH_3 \rightarrow H_2O + (CH_3)_2CCHCOCH_3$
10	Acetona 2	$(CH_3)_2CCHCOCH_3 + CH_3COCH_3 \rightarrow C_9H_{12} + 2H_2O$
11	Acetona 3	$C_9H_{12} \rightarrow Coque$

Tabla 2.6. Posibles reacciones en el reformado húmedo de acetona [37]

Reacción	Nombre	Esquema de reacción
1	SR etanol	$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$
1a	SR etanol sin WGS	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$
2	Deshidrogenación	$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$
3	Deshidratación	$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2CH_2 + H_2O$
3a	Descomposición de etileno	$CH_2CH_2 \rightarrow 2C + 2H_2$
4	Descarbonilación	$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$
5	Oxidación	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + H_2$
6	Descomposición	$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$
7	Recombinación	$2CH_3CHO \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + H_2$
8	SR acetona	$CH_3COCH_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO + 6H_2$
9	SR ácido acético	$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 4H_2$

La temperatura necesaria para la conversión de los compuestos oxigenados depende del tamaño y del tipo de compuesto. A mayor tamaño y mayor aromaticidad, mayor temperatura necesaria para alcanzar la conversión completa. Lo mismo ocurre con la formación de coque; la deposición de carbono es mayor en moléculas aromáticas y de gran tamaño (azúcares), en comparación con moléculas lineales y pequeñas como la acetona o ácido acético [107]. En esta línea, la conversión de compuestos fenólicos se ha investigado con varios metales y soportes catalíticos, pero pese a trabajar con altos ratios S/C¹⁰, raramente se consigue una conversión completa [37].

Un índice interesante para el reformado húmedo es el **rendimiento a hidrógeno** (Ec. 2.33), definido como el ratio entre los moles de hidrógeno presentes en el efluente de gas y los moles de hidrógeno teóricos que pueden obtenerse con el reformado completo (Ec. 2.30) [113].

$$Rend. H_2 \% = \frac{\text{moles de } H_2 \text{ obtenidos}}{\left(2n + \frac{m}{2} - k\right) \cdot \text{moles de C en alimentación}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.33})$$

¹⁰ Steam/carbón = ratio molar vapor/carbón

El rendimiento tiende a ser inferior al ideal, ya que las reacciones de reformado húmedo y *water gas shift* son reversibles y se produce monóxido de carbono y metano en el gas. Además, el craqueo térmico ocurre en paralelo y produce depósitos carbonosos que desactivan el catalizador [95]. No obstante, en comparación con el craqueo térmico, el rendimiento a hidrógeno es mayor y la formación de coque menor por la gasificación con vapor de los residuos carbonosos [125].

En cuanto al reformado de la fracción acuosa de los líquidos de pirólisis, al poseer un ratio S/C aproximado de 4 en peso y 6-8 en base molar, no es necesaria la adición de agua. Las reacciones que ocurren son una combinación de las expuestas para el ácido acético y el acetona, donde el reformado húmedo y la descomposición térmica son probablemente las reacciones más relevantes. Con el uso de catalizadores metálicos, especialmente de níquel, y temperaturas entre 600 °C y 800 °C, la conversión del bio-oil ronda el 100% y el rendimiento a hidrógeno se sitúa entre el 60 y el 100% [37].

Un estudio sobre el reformado húmedo de ácido acético, hidroxiacetona y fenol como compuestos modelo de los vapores de pirólisis, sobre un catalizador de Ni/Al₂O₃, muestra una alta actividad de reformado para los tres compuestos a 700 °C; con unas conversiones del 98%, 99% y 84%; y rendimientos a hidrógeno del 87%, 97% y 69%; respectivamente [104].

2.3.4 Reformado seco y húmedo

Otra opción, estudiada para el metano, es el reformado combinado con vapor de agua y dióxido de carbono. Choudhary et al. [127] observó una deposición de coque sobre el catalizador muy rápida durante el reformado seco de metano sobre un catalizador de NiO-CaO a 700-850 °C. Sin embargo, cuando se lleva a cabo reformado seco y húmedo simultáneamente, la deposición de coque se reduce drásticamente. Además, el ratio H₂/CO en el gas producto puede modificarse manipulando la concentración relativa de vapor y CO₂ en la alimentación [128].

Con el reformado húmedo de metano, el ratio H₂/CO obtenido es superior a 3, valor excesivo para el proceso Fischer-Tropsch y la síntesis de metanol. El reformado combinado con vapor y dióxido de carbono, gracias a la manipulación de la concentración relativa de vapor y CO₂ en la alimentación, permite ajustar el ratio H₂/CO del gas producido para cumplir con los requisitos de la síntesis química posterior, entre valores de 0,9 y 3,3. En ensayos con catalizadores a base de níquel, un ratio H₂/CO óptimo de 2 se obtuvo con un ratio en la alimentación CO₂/H₂O de 0,45 [127], [129].

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este Trabajo Fin de Máster es estudiar la capacidad del biochar como catalizador en las reacciones de craqueo y reformado de los vapores de pirólisis. Para su consecución es necesario alcanzar una serie de objetivos específicos:

- Producir biochar mediante pirólisis lenta de paja de trigo en un reactor de lecho fijo y determinar el efecto de la presión absoluta (0,1 – 0,5 MPa) en sus propiedades.
- Seleccionar una serie de biochars y activarlos mediante procesos de activación física (con CO₂) y química (con K₂CO₃).
- Evaluar la actividad catalítica (conversión y selectividad a gases) de los distintos biochars para el craqueo y el reformado, tanto de compuestos modelo, como de líquido de pirólisis real.
- Producir un gas con un ratio H₂/CO adecuado para el proceso Fischer-Tropsch y la síntesis de metanol.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se detallan los aspectos relacionados con la metodología experimental adoptada para la consecución de los objetivos planteados.

4.1 Caracterización de la materia prima



Figura 4.1. Pellets de paja de trigo

La paja de trigo (*Triticum* spp.) ha sido suministrada por la Universidad de Gante como parte del proyecto europeo GreenCarbon (H2020 MSCA-ITN-2016 721991). Procede de cultivos belgas y se encuentra en forma de pellets de diámetro 8 mm y longitud 11 mm (ver Figura 4.1). Es interesante destacar que los pellets están compuestos únicamente de paja de trigo, sin presencia de ningún agente aglomerante.

La caracterización de la materia prima ha consistido en el análisis inmediato para determinar la cantidad de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo; y en el análisis elemental para determinar el contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno (ver apartado 4.4).

4.2 Sistema experimental

En este apartado se describen las tres plantas utilizadas para la realización de los experimentos: pirólisis, activación y catálisis.

4.2.1 Planta de pirólisis a presión

La Figura 4.2 muestra el diagrama de flujo del proceso de pirólisis llevado a cabo en el presente trabajo. Los sistemas principales que conforman la planta son: reactor de alta presión y temperatura (a), horno radiante de alta temperatura (b), sistema de limpieza del gas (c) y sistema de análisis (d).

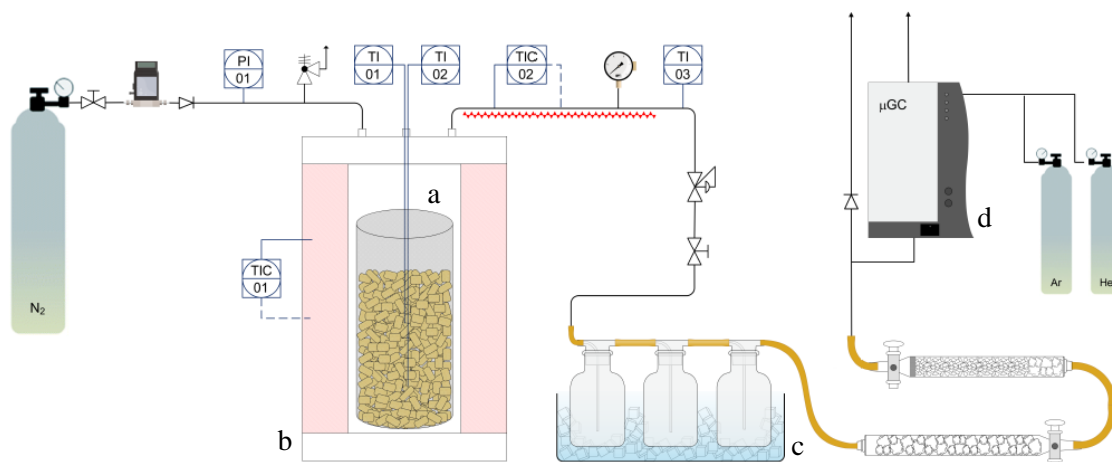


Figura 4.2. Diagrama de flujo de la planta de pirólisis

Los pellets de paja de trigo son pirolizados en un reactor de lecho fijo, donde permanece el biochar generado. Los gases y vapores de pirólisis abandonan el reactor y atraviesan tres trampas de condensado, donde el agua y la fracción líquida quedan atrapadas. A su salida, el gas atraviesa un filtro de algodón para retener los aerosoles y un filtro de cloruro de calcio para impedir la entrada de humedad al micro-cromatógrafo, unidad donde se analiza los gases generados. La descripción detallada de los componentes de la planta se agrega en el Anexo I.

4.2.2 Planta de activación

La Figura 4.3 ilustra el diagrama de flujo para el proceso de activación de biochar. Las principales unidades de la planta son un reactor tubular de cuarzo (a) y un horno radiante de alta temperatura (b), descritos en el apartado 2 del Anexo I.

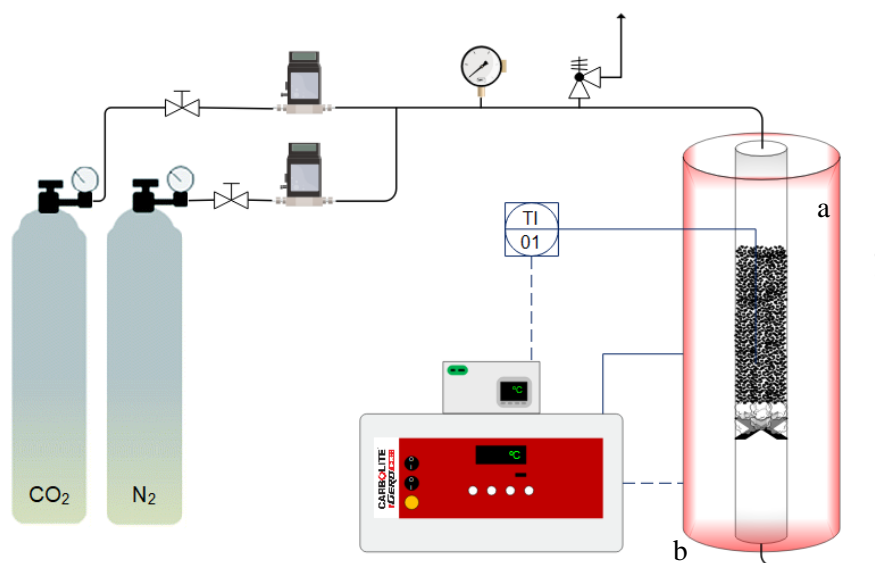


Figura 4.3. Diagrama de flujo de la planta de activación

4.2.3 Planta de craqueo y reformado

La Figura 4.4 muestra el diagrama de flujo para la planta de craqueo y reformado de vapores de pirólisis. Los equipos instalados son el sistema de dosificación (a) y evaporación (b) del líquido, sistema de control y precalentamiento de gases (c), reactor de procesos catalíticos (d), sistema de control y monitorización central, y sistema de limpieza (e) y análisis (f) del gas.

El líquido a tratar, colocado en una probeta con agitación, se introduce al sistema con una bomba dosificadora HPLC de alta presión (a) y atraviesa un evaporador (b) donde es volatilizado y sobrecalentado. Posteriormente es mezclado con la corriente gaseosa, proveniente del precalentador de gases (c), e introducido en el reactor de lecho fijo. A su salida, los vapores son separados de los gases permanentes en una serie de trampas y filtros análogos a los descritos para la planta de pirólisis (e). La composición de los gases se determina en continuo en el equipo ABB y a intervalos de aproximadamente 3 minutos en el cromatógrafo (f). Los componentes de la planta de craqueo y reformado se describen detalladamente en el punto 3 del Anexo I.

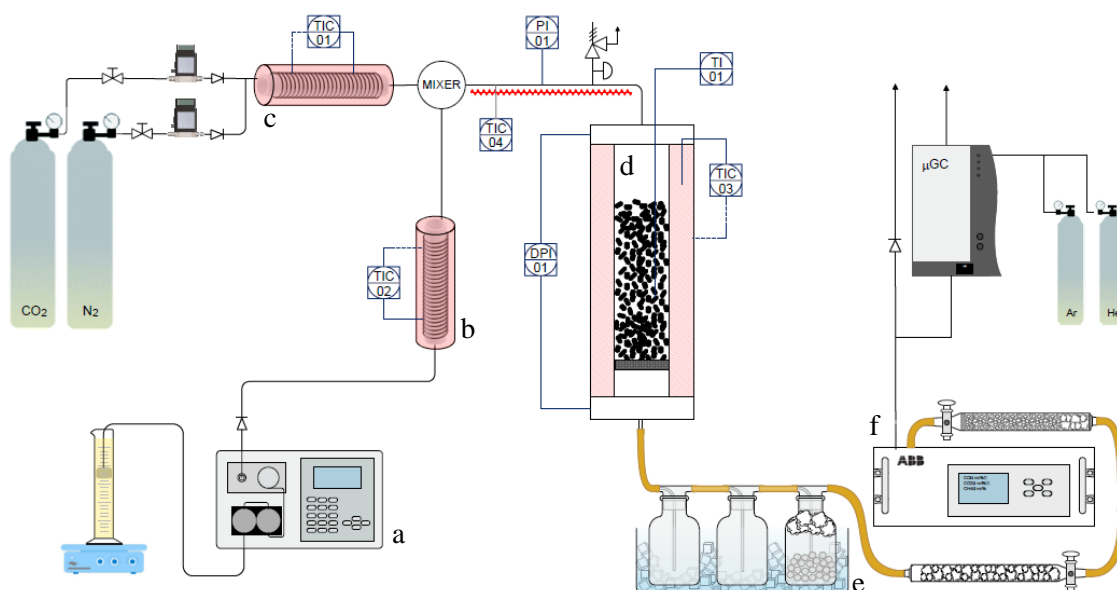


Figura 4.4. Diagrama de flujo de la planta de craqueo y reformado

4.3 Procedimiento experimental

En este apartado se describe la sistemática llevada a cabo para la realización de los experimentos en cada una de las tres plantas.

4.3.1 Producción de biochar

Los pellets de paja de trigo son directamente pirolizados sin necesidad de triturado y tamizado, ya que como se argumenta en el apartado de antecedentes, el uso de partículas grandes favorece la eficiencia de carbonización y el contenido de carbono fijo en el biochar [58]. Asimismo, la temperatura se ha fijado en 500 °C para optimizar el compromiso entre cantidad de biochar y estabilidad del mismo [59], [63]. El procedimiento experimental seguido para los ensayos en la planta de pirólisis se especifica en el Anexo II.

Se han llevado a cabo 2 experimentos con el objetivo de comprobar la influencia de la presión durante el proceso de pirólisis, tal y como se recoge en la Tabla 4.1. El biochar y líquido de pirólisis obtenidos serán posteriormente utilizados en las plantas de activación y catálisis.

Tabla 4.1. Experimentos en planta de pirólisis

Muestra	Masa (g)	Temperatura final (°C)	Presión (MPa)	Caudal N ₂ (NL·min ⁻¹)	Tiempo de residencia N ₂ en reactor (s)
Paja de trigo	400	500	0,1	1	100
Paja de trigo	400	500	0,5	5,7	100

4.3.2 Activación de biochar

El biochar, una vez triturado con la ayuda de un rodillo, es sometido a un proceso de tamizado para obtener partículas de diámetro entre 0,24 mm y 1,41 mm. Con base bibliográfica, la temperatura de activación escogida es 800 °C [74], [130]–[133], válida para el posterior uso del biochar a las temperaturas usuales de craqueo y reformado (600-800 °C). El procedimiento

experimental detallado seguido en los ensayos de activación física con CO₂ y química con K₂CO₃ queda descrito en el segundo apartado del Anexo II.

Durante la activación física, el biochar es calentado en atmósfera inerte (0,6 NL·min⁻¹ de N₂) hasta 800 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C·min⁻¹, obteniendo así el biochar desvolatilizado. Posteriormente se introduce CO₂ en las condiciones descritas en la Tabla 4.2 para obtener el *Burn-off* deseado. Para la activación química, una vez impregnado el biochar, se introduce en el reactor durante una hora con un caudal de N₂ de 0,6 NL·min⁻¹.

Tabla 4.2. Condiciones para la activación física tras la desvolatilización

Burn-off (%) ¹¹	Caudal N₂ (NL·min ⁻¹)	Caudal CO₂ (NL·min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Duración (h)
15	0,36	0,24	800	1
30	0,15	0,45	800	1
40	0	0,6	800	1

4.3.3 Craqueo y reformado

Previo a la realización de experimentos de catálisis, con el objetivo de trabajar en condiciones de régimen laminar, es necesario determinar varios parámetros para conocer la porosidad del lecho. Al disponer de medición de presión diferencial y, por tanto, conocer la pérdida de carga en el lecho, la fracción de huecos en el lecho (ϵ) se calcula con la ecuación de Ergun. Los cálculos realizados, junto con el procedimiento experimental desarrollado para los experimentos de craqueo y reformado, se detallan en el tercer apartado del Anexo II.

Las condiciones de partida seleccionadas han sido una temperatura de 700 °C [96], [108], [122] y un tiempo de residencia de la fase gas de 0,5 s [118].

Para analizar y comparar distintos catalizadores y condiciones experimentales se han llevado a cabo 7 fases de ensayos. En las seis primeras, el líquido procesado ha sido una mezcla de compuestos modelo de vapores de pirólisis, formada por ácido acético, acetona, etanol y eugenol con ratio másico 1:1:1:1. Los compuestos representan cuatro de los grandes grupos de sustancias presentes en los vapores de pirólisis: ácidos, quetonas, alcoholes y compuestos fenólicos; respectivamente.

Una vez determinadas las mejores condiciones experimentales para el craqueo y reformado de la mezcla modelo, en la fase 7 se aplican estas condiciones a la fracción acuosa del líquido obtenido de la pirólisis de paja de trigo. A continuación, se describen los ensayos realizados en cada una de las fases.

Fase 1: Craqueo – Selección del biochar de partida

De este primer grupo se selecciona uno de los dos biochars de partida, biochar pirolizado a 0,1 o 0,5 MPa de presión. Se realizan dos blancos, uno con el reactor vacío y otro con un lecho de arena silíceo previamente calcinada y de igual tamaño de partícula al de los biochars.

¹¹ La pérdida de peso total es el porcentaje de Burn-off más la pérdida de masa producida en la desvolatilización (13%).

Posteriormente, se efectúan experimentos con biochar desvolatilizado y con biochar activado físicamente (*Burn-off* del 15%) para ambos precursores (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Experimentos de craqueo – selección del biochar de partida

Catalizador	Caudal N ₂ (NL· min ⁻¹)	Caudal CO ₂ (NL· min ⁻¹)	Tiempo de residencia (s)	Temperatura (°C)
Reactor vacío	0,5	0	0,5	700
Arena	0,5	0	0,5	700
WS_500_0.1_desvolatilizado ¹²	0,5	0	0,5	700
WS_500_0.5_desvolatilizado	0,5	0	0,5	700
WS_500_0.1_Boff-15%	0,5	0	0,5	700
WS_500_0.5_Boff-15%	0,5	0	0,5	700

Fase 2. Craqueo – Selección del mejor catalizador

Para el precursor seleccionado en el grupo 1 (biochar generado a 0,1 o 0,5 MPa) se efectúan ensayos de craqueo con biochar activado físicamente (*Burn-off* del 30 y 40%) y con biochar activado químicamente con impregnación de K₂CO₃ (ver Tabla 4.4). En función de los resultados se selecciona el catalizador a usar en los ensayos restantes (fases 3-7).

Tabla 4.4. Experimentos de craqueo – selección del mejor catalizador

Catalizador	Caudal N ₂ (NL· min ⁻¹)	Caudal CO ₂ (NL· min ⁻¹)	Tiempo de residencia (s)	Temperatura (°C)
Mejor precursor (<i>Burn-off</i> 30%)	0,5	0	0,5	700
Mejor precursor (<i>Burn-off</i> 40%)	0,5	0	0,5	700
Mejor precursor K ₂ CO ₃	0,5	0	0,5	700

Fase 3. Reformado seco

En primer lugar, se realizan tres experimentos con arena para testar los ratios CO₂/N₂ óptimos, manteniendo un tiempo de residencia para la fase gas de 0,5 s. El flujo de CO₂ escogido como punto de partida fue 0,1 NL·min⁻¹, equivalente a un ratio molar CO₂/líquido igual a la unidad [111], [120]. Una vez determinado el mejor ratio CO₂/N₂ para la mezcla modelo, se lleva a cabo el experimento con el catalizador basado en biochar (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Experimentos de reformado seco

Catalizador	Caudal N ₂ (NL· min ⁻¹)	Caudal CO ₂ (NL· min ⁻¹)	Tiempo de residencia (s)	Temperatura (°C)
Arena	0,45	0,05	0,5	700
Arena	0,4	0,1	0,5	700
Arena	0,35	0,15	0,5	700
Mejor BC activado (Fase 2)	Mejor caudal	Mejor caudal	0,5	700

¹² Ver nomenclatura (apartado 8).

Fase 4. Reformado húmedo – estudio de tiempo de residencia

En los ensayos de reformado húmedo, el agua se bombea junto con la mezcla de compuestos modelo, en una disolución al 50% en peso. Se llevan a cabo 4 experimentos con 4 tiempos de residencia diferentes (Tabla 4.6) para determinar su efecto en el proceso de reformado.

Tabla 4.6. Experimentos de reformado húmedo – estudio de tiempo de residencia

Catalizador	Caudal N₂ (NL· min⁻¹)	Caudal CO₂ (NL· min⁻¹)	Tiempo de residencia (s)	Temperatura (°C)
Mejor BC activado (Fase 2)	0,99	0	0,25	700
	0,5	0	0,5	700
	0,33	0	0,75	700
	0,25	0	1	700

Fase 5. Reformado húmedo – estudio de temperatura

Una vez seleccionado el mejor tiempo de residencia, se estudia el efecto de la temperatura con dos experimentos a 650 °C y 750 °C (Tabla 4.7).

Tabla 4.7. Reformado húmedo – estudio de temperatura

Catalizador	Caudal N₂ (NL· min⁻¹)	Caudal CO₂ (NL· min⁻¹)	Tiempo de residencia (s)	Temperatura (°C)
Mejor BC activado (Fase 2)	0,35	0	Mejor en Fase 4	650
	0,31	0		750

Fase 6. Reformado húmedo + reformado seco (ratio H₂/CO)

Con la temperatura y el tiempo de residencia fijados, se estudia la adición de CO₂ al reformado húmedo para optimizar el ratio molar H₂/CO del gas producto hasta un valor de 2 (Tabla 4.8). El caudal de partida de dióxido de carbono, se calcula a partir de un ratio CO₂/H₂O de 0,45 [127], resultando en 0,06 NL· min⁻¹.

Tabla 4.8. Reformado húmedo + reformado seco – Modificar ratio H₂/CO

Catalizador	Caudal N₂ (NL· min⁻¹)	Caudal CO₂ (NL· min⁻¹)	Tiempo de residencia (s)	Temperatura (°C)
Mejor BC activado (Fase 2)	0,28	0,03	Mejor en Fase 4	Mejor en Fase 5
	0,25	0,06		
	0,22	0,09		

Fase 7. Reformado húmedo + reformado seco de la fracción acuosa

Finalizado el estudio para la mezcla de compuestos modelo, las mejores condiciones de operación se aplican a la fracción acuosa, previo filtrado, del líquido generado en la pirólisis de paja de trigo a 500 °C y 0,1 MPa de presión (Tabla 4.9).

Tabla 4.9. Reformado húmedo + reformado seco de la fracción acuosa

Catalizador	Caudal N ₂ (NL· min ⁻¹)	Caudal CO ₂ (NL· min ⁻¹)	Tiempo de residencia (s)	Temperatura (°C)
Mejor BC activado (Fase 2)	0,25	0,06	Mejor en	Mejor en
	0,25	0,09	Fase 4	Fase 5

4.4 Métodos de caracterización

En este apartado se describen los métodos utilizados para el análisis de los materiales carbonosos, líquidos y gases producidos en los procesos de pirólisis, activación y catálisis.

4.4.1 Análisis de materiales sólidos

4.4.1.1. Análisis inmediato

El análisis inmediato “*proximate analysis*” indica la cantidad de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo de una muestra de biomasa. El contenido de humedad (como porcentaje en peso), muestra la cantidad de agua presente, mientras el contenido de ceniza muestra el residuo sólido una vez la muestra de biomasa está completamente quemada. La materia volátil consiste en el vapor condensable junto con los gases permanentes (excluyendo el vapor de agua) liberados de la biomasa durante su calentamiento, mientras el carbono fijo, calculado con la Ec. 4.1, es el residuo combustible sólido que queda una vez la biomasa se calienta y la materia volátil es expulsada [134]. En el Anexo III se detalla el procedimiento seguido para el análisis.

$$\text{Carbono fijo} = 1 - \text{Humedad} - \text{Cenizas} - \text{Materia Volátil} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

4.4.1.2. Análisis elemental

El análisis elemental o CHNX es una técnica que permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y heteroátomos como azufre o halógenos de una muestra. El procedimiento, llevado a cabo en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), se especifica en el Anexo III.

4.4.1.3. Porosidad

La porosidad se ha determinado a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono realizadas por la Dra. María Dolores Marqués del Laboratorio de Sólidos Porosos, perteneciente a los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga, con un equipo Micromeritics ASAP 2020. A partir de las isothermas se han calculado volúmenes y superficies de poro gracias al software MicroActive (v. 4.03), procedimiento detallado en el Anexo III.

4.4.2 Análisis de líquido

4.4.2.1. Determinación del contenido en agua

La determinación del contenido en agua de los líquidos se ha llevado a cabo mediante el instrumento volumétrico Karl Fischer V-20 de la marca Mettler Toledo. El procedimiento Karl

Fischer es un método de titulación utilizado para la determinación cuantitativa del contenido de agua en líquidos, procedimiento definido en el apartado 2 del Anexo III.

4.4.3 Análisis de gas

4.4.3.1. Cromatografía

Las corrientes gaseosas generadas en los experimentos de pirólisis y catálisis han sido analizadas mediante un micro cromatógrafo de gases (μ -CG) Varian CP-490 conectado en línea. Mediante el procedimiento desarrollado en el apartado 3 del Anexo III, se ha determinado la concentración de CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , C_3H_8 , H_2 , N_2 , CH_4 y CO .

4.4.3.2. Detector ABB

Además de la cuantificación mediante cromatografía, la concentración de CO , CO_2 y CH_4 en el gas ha sido analizada en continuo mediante la unidad EasyLine EL3020 de la compañía ABB. El principio de medición, basado en la absorción de radiación infrarroja por parte de las moléculas, queda definido en el tercer apartado del Anexo III.

5. RESULTADOS

5.1 Resultados de la caracterización de los pellets de paja de trigo

Los resultados obtenidos en el análisis inmediato de la paja de trigo, a partir de cinco réplicas, se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Análisis inmediato de paja de trigo (% en masa)

	Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo
Media	7,60	74,79	4,23	13,34
Desviación estándar	0,11	0,87	0,28	1,17

En cuanto al análisis elemental, los resultados quedan plasmados en la Tabla 5.2. Se han efectuado tres réplicas y los datos se expresan en porcentaje másico y en base libre de cenizas.

Tabla 5.2. Análisis elemental de paja de trigo (% masa en base seca y libre de cenizas)

	C	H	N	O ¹³
Media	44,65	6,88	0,63	43,61
Desviación estándar	1,10	1,02	0,02	2,14

5.2 Resultados de la planta de pirólisis

Los resultados experimentales obtenidos en los experimentos de pirólisis se detallan en el Anexo IV. A continuación, se exponen y discuten los resultados considerados más significativos. En la Tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos para los rendimientos y propiedades de los productos de pirólisis.

Tabla 5.3. Rendimientos a productos en la pirólisis de paja de trigo

	0,1 MPa	0,5 MPa
y_{char}	0,280	0,291
y_{CF}	0,210	0,240
x_{CF}	71,24	70,07
H:C	0,539	0,468
O:C	0,032	0,045
y_{gas}	0,253	0,334
y_{liq}	0,467	0,375

Como se deduce de la tabla anterior, el rendimiento a biochar (y_{char}) no se ve influenciado por la presión, en desacuerdo con estudios previos [54], [67], en los que un aumento de la presión bajo una atmósfera de N₂, para tiempos de residencia constantes de la fase gas, redujo la producción de biochar al disminuir la cantidad de reacciones secundarias de carbonización. No obstante, la presión 0,5 MPa es inferior a la utilizada en estos trabajos, por lo que su efecto podría resultar insignificante sobre el rendimiento a biochar.

¹³ Calculado por diferencia teniendo en cuenta el contenido de cenizas

La estabilidad potencial (i.e., secuestro potencial de carbono) es relativamente alta para los dos biochars producidos, con valores de contenido en carbono fijo (x_{CF}) de aproximadamente el 70% y bajos ratios molares H:C y O:C de 0,5 y 0,04; respectivamente.

Con el aumento de presión, el rendimiento a gas (y_{gas}) aumenta a expensas de la producción de líquido (y_{liq}), efecto atribuido, según lo expuesto en el apartado de antecedentes, al fomento de reacciones secundarias de los vapores de pirólisis. En la Figura 5.1 se representa la producción de gases y evolución de la temperatura en el interior del reactor frente al tiempo. En el caso de operar a presión (0,5 MPa), el pico de producción de gas coincide con una mayor carácter exotérmico (mayor aumento de la temperatura con respecto a la pirólisis atmosférica), como consecuencia de la promoción de reacciones secundarias de vapores (craqueo y/o repolimerización).

A 0,5 MPa, también se observa un mayor descenso de la temperatura una vez transcurrido el pico de gases. Este hecho puede ser debido a: (1) una promoción de reacciones (tanto heterogéneas sólido-gas como homogéneas en fase gas) de carácter mayoritariamente endotérmico y/o (2) un efecto asociado a la acción del controlador del horno, que ante la subida súbita de temperatura inmediatamente anterior, interrumpa o disminuya temporalmente la potencia suministrada al horno.

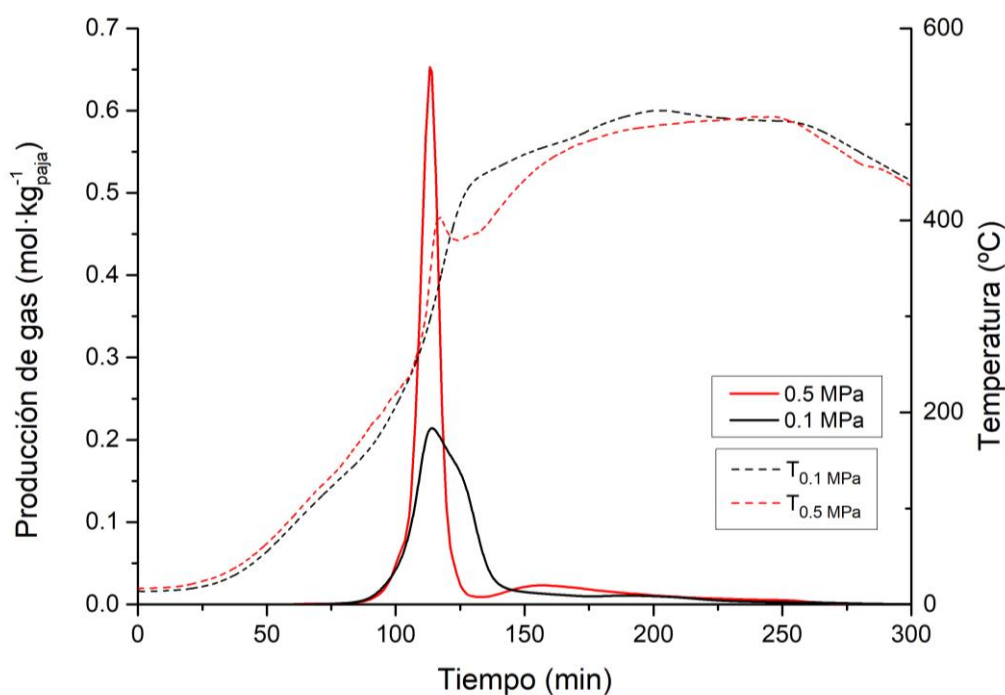


Figura 5.1. Producción de moles totales de gas y evolución de la temperatura frente al tiempo.

En la Tabla 5.4 se observa cómo, con el aumento de presión, los moles de gas producidos por kilogramo de paja se incrementan de 6,427 a 8,177. La promoción de las reacciones de Boudouard, reformado seco y metanización explican la mayor producción de metano y dióxido de carbono, mientras el aumento en la velocidad de la reacción “*Water Gas Shift*” favorece la producción de hidrógeno. Además, la presión favorece cinéticamente la reacción de reformado húmedo, lo que genera una mayor producción de monóxido de carbono e hidrógeno.

Tabla 5.4. mol de gas producido por kg de paja pirolizado

	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO	Total
0,1 MPa	3,823	0,044	0,136	0,361	0,651	1,412	6,427
0,5 MPa	4,047	0,056	0,190	0,503	1,019	2,360	8,174

En las tablas IV.1 y IV.2 del anexo IV se recogen todos los resultados relativos a los experimentos realizados a 0,1 MPa y 0,5 MPa. Cabe destacar el PCI del gas producido: 8,79 y 10,68 MJ·Nm⁻³, respectivamente. También se adjuntan figuras con la evolución de la composición molar del gas (Figs. IV.2 y IV.4) y con la composición volumétrica del total de gas generado (Figs. IV.1 y IV.3).

5.3 Resultados de la planta de activación

Los análisis de porosidad para los biochars activados, plasmados en la Tabla V.1 del Anexo V, evidencian su desarrollo respecto al biochar no activado (NA). En la Figura 5.2, relativa a los carbones generados a partir de biochar WS_0,1MPa, se observa un incremento de la superficie BET (S_{BET}) con la activación física, condicionado por el *Burn-off* aplicado y con valor máximo de 815 m²·g⁻¹ para *Burn-off* de 40%. El aumento de la superficie BET (eje Y izquierdo) es coherente con el aumento de volumen de poro (eje Y derecho), expresado como volumen de mesoporo (V_{meso}), microporo (V_{micro}) y total (V_{total}), valores extraídos de la isoterma de adsorción de N₂.

Respecto a la activación química (K₂CO₃_1:1), los resultados indican una superficie BET inferior a la alcanzada con la activación física, con una superficie de poro de 89 m²·g⁻¹. Lo mismo ocurre con el volumen de mesoporo y microporo.

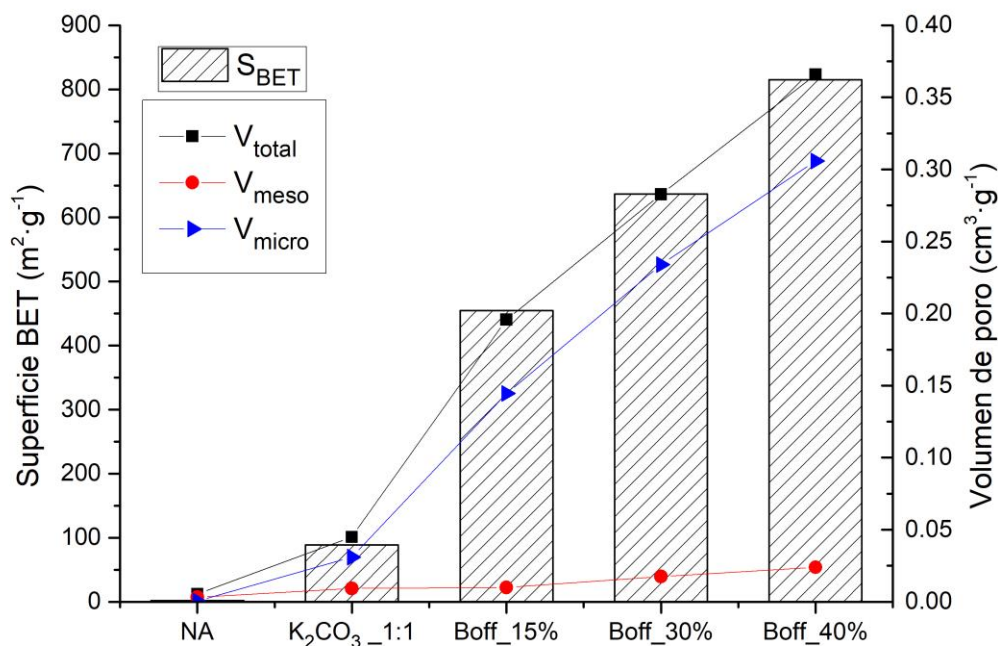


Figura 5.2. Porosidad de los biochars WS_0.01MPa activados - isoterma de N₂

En relación con la ultramicroporosidad (Figura 5.3), en los carbones activados físicamente se observa un aumento de la S_{BET} de CO_2 con el incremento de *Burn-off*, si bien menor al reflejado en la S_{BET} de N_2 . Referente a la activación química, a diferencia de lo mencionado para tamaños de poro superiores, se logra un buen desarrollo de la microporosidad, con valores S_{BET} de CO_2 de $291 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, frente a los $330\text{-}439 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ obtenidos con la activación física.

En la Figura V.1, se muestra la generación de CO , CO_2 y CH_4 durante la desvolatilización del biochar. En la composición volumétrica del gas, obtenida con el equipo ABB, se observa como al superar la temperatura de producción del biochar ($500 \text{ }^\circ\text{C}$), acontece un proceso de liberación de volátiles y pirólisis de los mismos, con un pico en la producción de metano y monóxido de carbono. Por último, en las Tablas V.2 y V.3 se recogen los resultados del análisis elemental de los biochars activados, mostrando una reducción del contenido en carbono conforme aumenta el *Burn-off*, por una mayor gasificación del carbón a través de la reacción inversa de Boudouard.

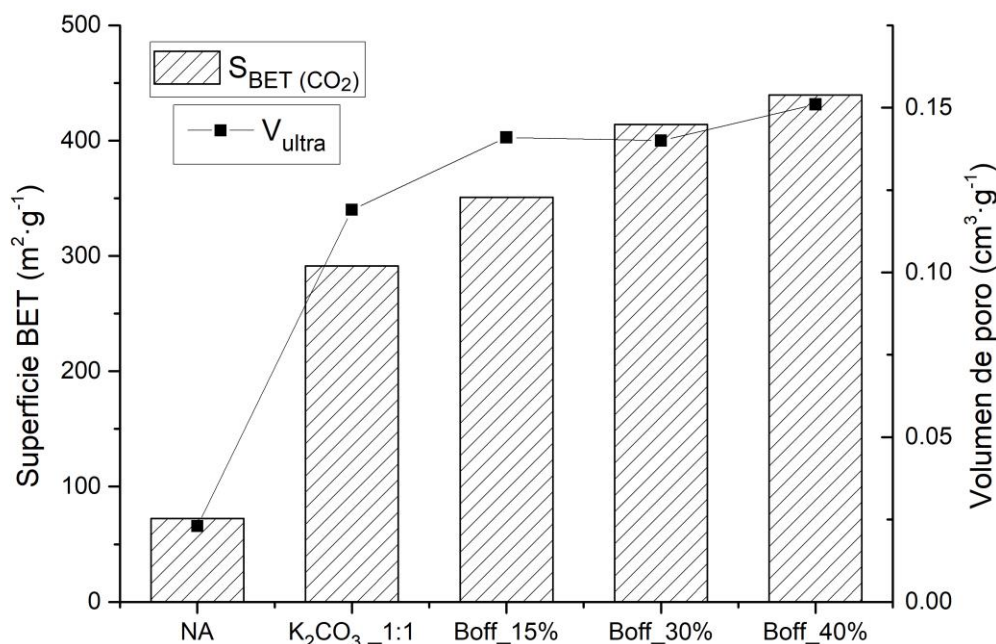


Figura 5.3. Porosidad de los biochars $\text{WS}_{0.01\text{MPa}}$ activados - isoterma de CO_2

5.4 Resultados de la planta de craqueo y reformado

En el presente apartado se exponen los resultados relativos al craqueo y reformado de líquidos de pirólisis y sus compuestos modelo, según las siete fases descritas en el apartado 4.3. Los datos y resultados experimentales, así como la evolución de los gases producidos quedan recogidos en las Tablas VII.2-VII.25 y Figuras VII.10-VII.33.

Durante el testeo de las trampas de condensado, con un ensayo de evaporación/condensación de la mezcla modelo, se detectó una considerable pérdida entre la masa de líquido bombeada y la masa de líquido recogida. Gracias a una simulación realizada con Aspen Plus (Anexo VI), se ha comprobado cómo, por los altos valores de presión de vapor del ácido acético, acetona y etanol, parte de los vapores no condensan en las trampas y abandonan el sistema experimental junto con el gas por psicrometría.

En el ensayo, de una hora de duración, del total de gramos de mezcla introducidos (13,85 g) se recogieron 8,17 g en las trampas de condensado. Este valor es coincidente con el arrojado por la simulación de Aspen Plus (8,28 g) y confirma una pérdida de volátiles con el gas de aproximadamente 5,6 g por hora. La pérdida con el gas, de parte de los componentes de la mezcla modelo, dificulta el cierre de los balances de materia, de modo que en este proyecto se trabajará principalmente con la conversión del líquido a compuestos gaseosos permanentes.

Fase 1. Craqueo – Selección del biochar de partida

Los resultados de la primera fase quedan plasmados en la Figura 5.4, con la producción de milimoles de hidrógeno por gramo de mezcla durante los experimentos de craqueo. Frente a los ensayos sin lecho y con lecho de arena silíceo, el uso de catalizadores basados en biochar aumenta la producción de hidrógeno, aumento concordante con el desarrollo de porosidad del carbón descrito en el apartado 5.3.

La caída en la actividad catalítica, por deposición de coque, es notable en todos los casos, con un brusco descenso tanto en la producción de hidrógeno como del resto de gases (Figura VII.1), que tiende a estabilizarse en un valor similar y constante, correspondiente al biochar una vez su estructura porosa ha quedado bloqueada.

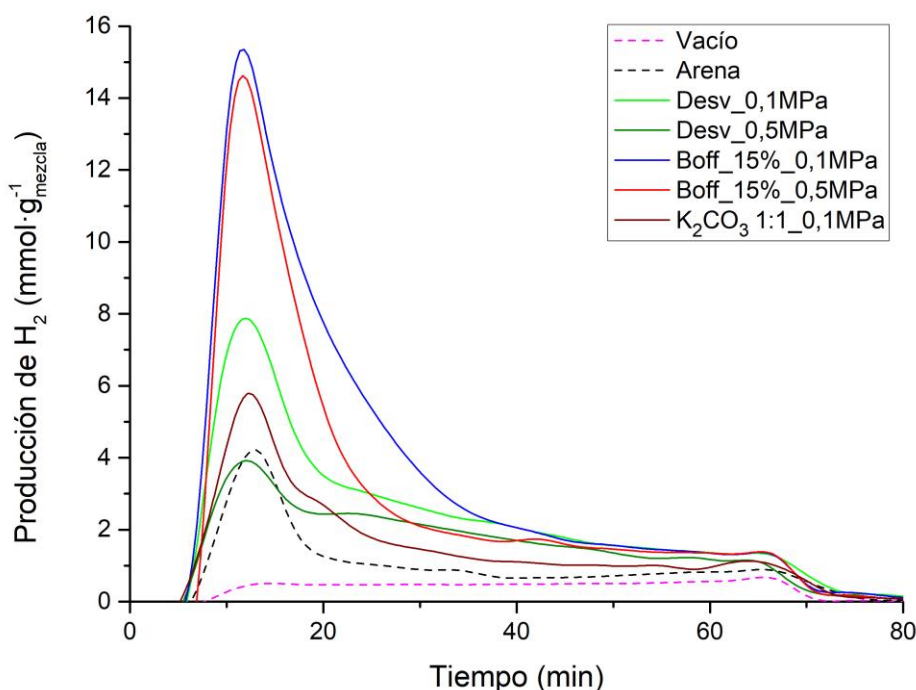


Figura 5.4. Evolución de la producción de hidrógeno - craqueo fase 1 ($T_{700}^{\circ}\text{C}$; $\tau_{0,5} \text{ s}$)

De entre los dos tipos de activación, el biochar activado con K_2CO_3 muestra menor actividad frente a los activados físicamente, tanto en la producción de hidrógeno como en la conversión de la mezcla modelo a gases (Figura VII.2). En cuanto al biochar precursor, la conversión a hidrógeno y gas con el producido a 0,1 MPa es superior a la obtenida con el producido a 0,5 MPa, tanto en estado desvolatilizado como activado con *Burn-off* del 15%. Por lo anterior, y con la ventaja de no trabajar a presión, el biochar seleccionado como carbón precursor es el generado a 0,1 MPa.

Fase 2. Craqueo – Selección del mejor catalizador

En esta fase se corrobora la relación directa entre el grado de *Burn-off* de los biochars activados, la producción de hidrógeno (Figura 5.5) y la conversión de la mezcla modelo a gases (Figura VII.3). Con un *Burn-off* del 40%, se logra una conversión a gas del 47%, con máximos previo a la desactivación del 64%; frente a una conversión del 27% y máximo del 30% con el uso de biochar desvolatilizado (Figura VII.4).

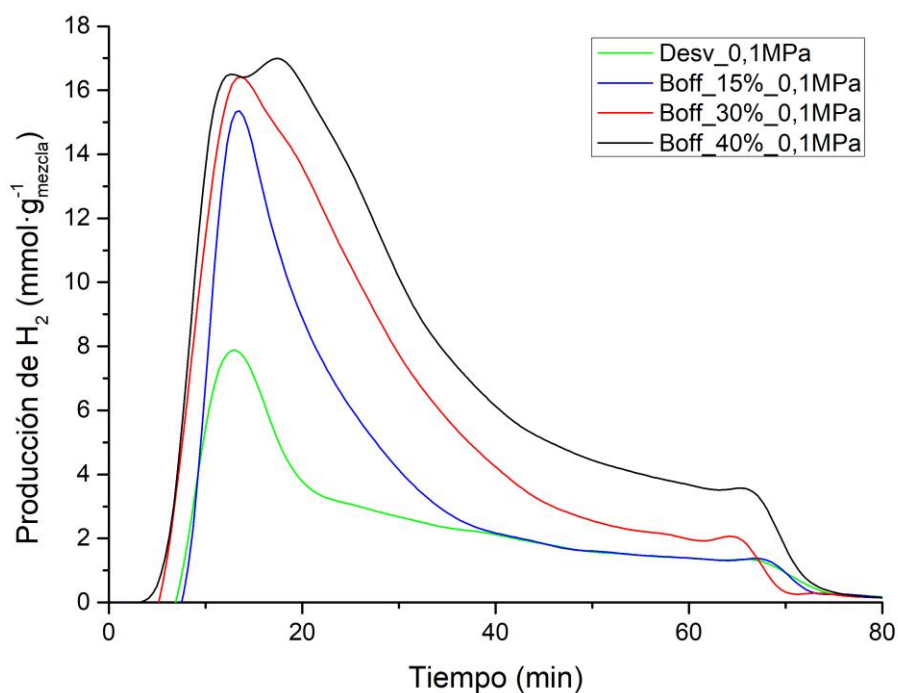


Figura 5.5. Evolución de la producción de hidrógeno - craqueo fase 2 ($T_{700} \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau_{0,5} \text{ s}$)

En relación con el análisis de gases del instrumento ABB, se observa cómo, mientras el volumen de monóxido y dióxido de carbono detectado coincide con el determinado mediante cromatografía, para el metano existen diferencias (Figura VII.5). Se ha comprobado cómo la presencia de eugenol interfiere en la medición del gas e incrementa el porcentaje volumétrico de metano arrojado por el ABB. Atendiendo al grado de diferencia entre las dos mediciones, se observa un aumento de la conversión de eugenol con el incremento del *Burn-off*. En consecuencia, con los resultados de la fase 2, el catalizador seleccionado para el resto de experimentos es el biochar activado físicamente con *Burn-off* del 40%.

Fase 3. Reformado seco.

Con los experimentos realizados en lecho de arena, se seleccionó un caudal de $0,1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ como caudal óptimo de CO_2 para el reformado seco de la mezcla modelo, por presentar un máximo en la conversión del líquido a gases (ver Figura 5.6). Por lo tanto, el experimento de reformado seco con el mejor biochar (fase 2) se realizó con caudales de N_2 y CO_2 de $0,4$ y $0,1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$; respectivamente.

El reformado seco de la mezcla, sobre el catalizador basado en biochar, disminuye la producción de metano y del resto de hidrocarburos obtenidos con el craqueo, por su reformado a monóxido de carbono (ver Figura 5.7). También reduce la producción de hidrógeno por la

promoción de la reacción *inversa* WGS, dando lugar a ratios molares H_2/CO inferiores a la unidad. El reformado seco no impide la deposición de coque y la consiguiente desactivación del catalizador, dando lugar a conversiones a gas ligeramente inferiores a las obtenidas en los ensayos de craqueo (Tabla VII.14 y Figura VII.22).

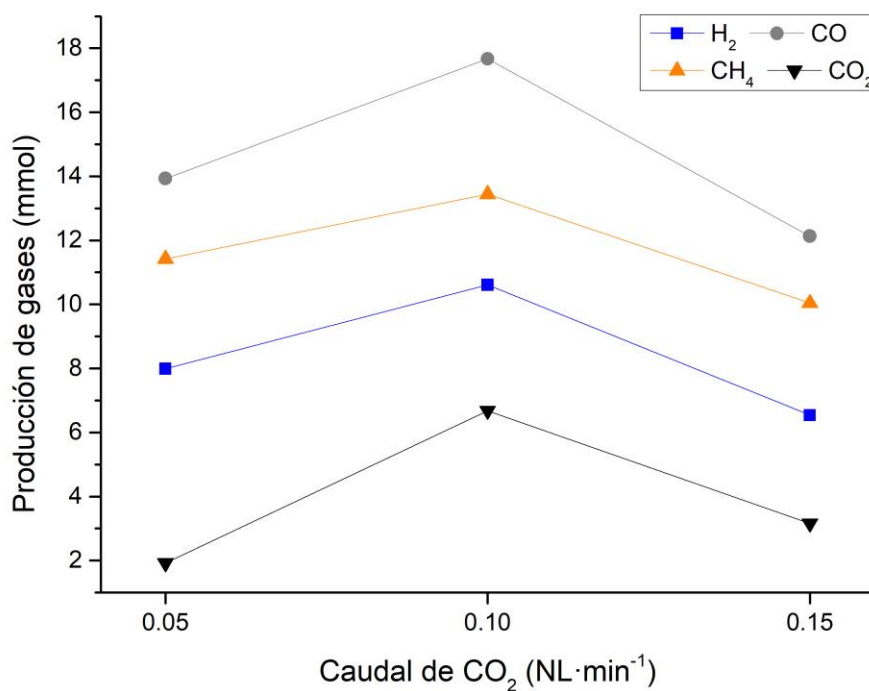


Figura 5.6. Producción de gases según caudal de CO_2 – reformado seco con lecho de arena ($T_700\text{ }^\circ C$; $\tau_0,5\text{ s}$).

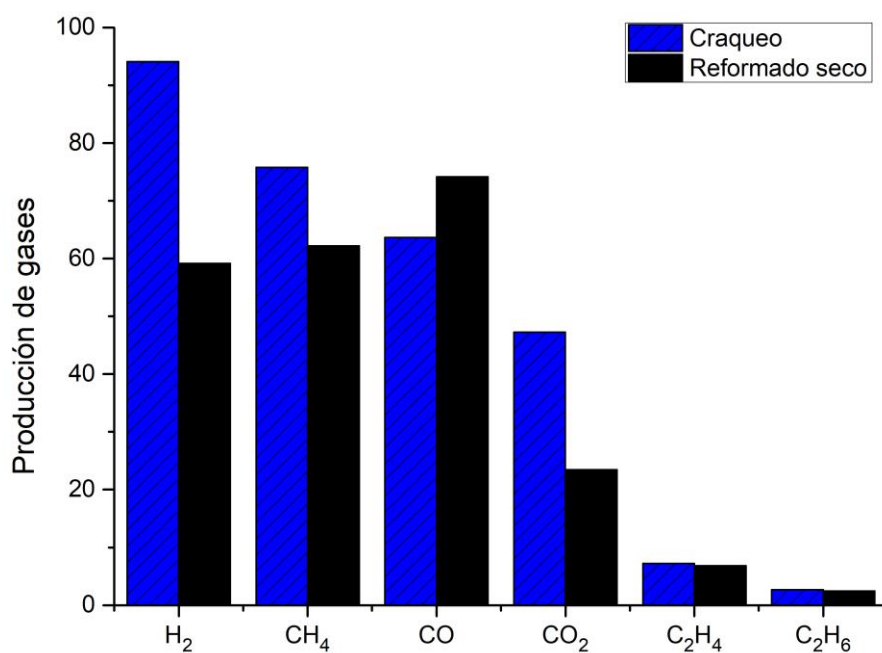


Figura 5.7. Comparación moles producidos por craqueo y reformado seco ($T_700\text{ }^\circ C$; $\tau_0,5\text{ s}$).

Fase 4. Reformado húmedo – estudio de tiempo de residencia

De los cuatro tiempos de residencia estudiados para el reformado húmedo de la mezcla modelo (cuyos resultados se muestran en la Figura 5.8), 0,75 segundos es el seleccionado como óptimo, por darse bajo esta condición la mayor producción de hidrógeno (137 mmol) y la mayor conversión de líquido en base seca a gas (74,5%). Además, durante el experimento, la desactivación y caída de la producción de hidrógeno es menor en relación con la observada en los experimentos de craqueo y reformado seco, especialmente para el ensayo con el tiempo de residencia escogido (Figura VII.25).

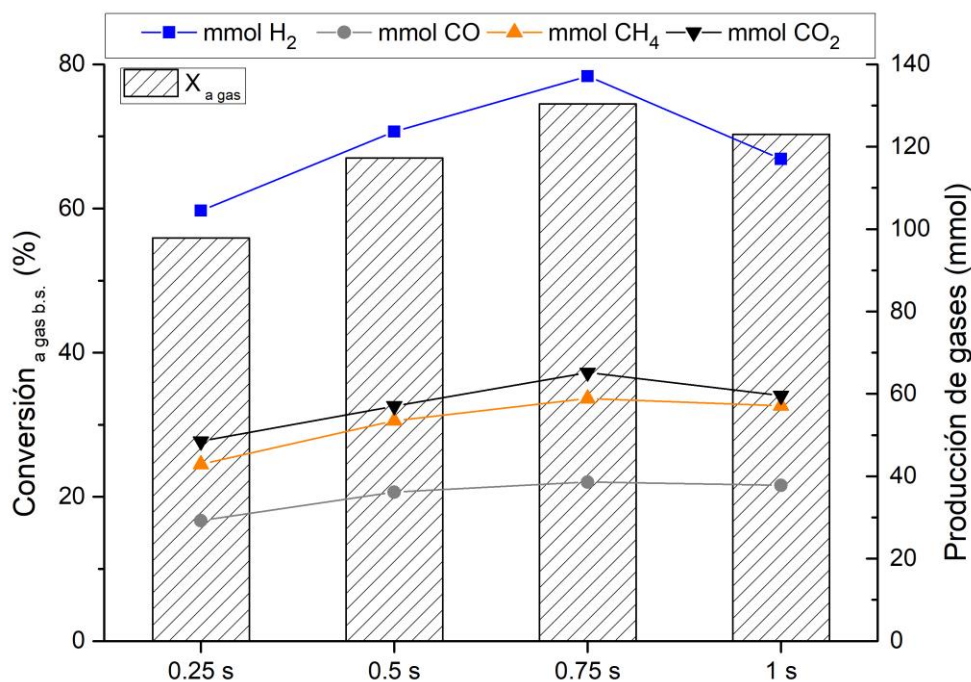


Figura 5.8. Ref. húmedo – estudio tiempo de residencia ($T_{700}^{\circ}\text{C}$).

La menor desactivación del catalizador puede explicarse por la gasificación con vapor de agua del coque formado. En la Figura VII.8 se representa la pérdida de carga en el lecho catalítico durante los experimentos de craqueo, reformado seco y reformado húmedo, en condiciones de temperatura y tiempo de residencia de 700 °C y 0,5 s. Con el reformado húmedo, la oscilación en la pérdida de carga es mayor, lo que puede deberse a los posibles ciclos de generación y gasificación posterior de coque.

Fase 5. Reformado húmedo – estudio de temperatura

Fijado el tiempo de residencia en 0,75 segundos, durante la realización de los ensayos de la fase 5 se apreció un efecto positivo de la temperatura para la conversión a gas, especialmente hacia hidrógeno (Figura 5.9). A 750°C, máxima temperatura estudiada, la conversión a gas alcanza el 97,6% y la producción de hidrógeno los 209 mmol. Además, no se aprecia con claridad una caída de la producción de hidrógeno (Figura VII.28), al contrario que en los ensayos a menor temperatura.

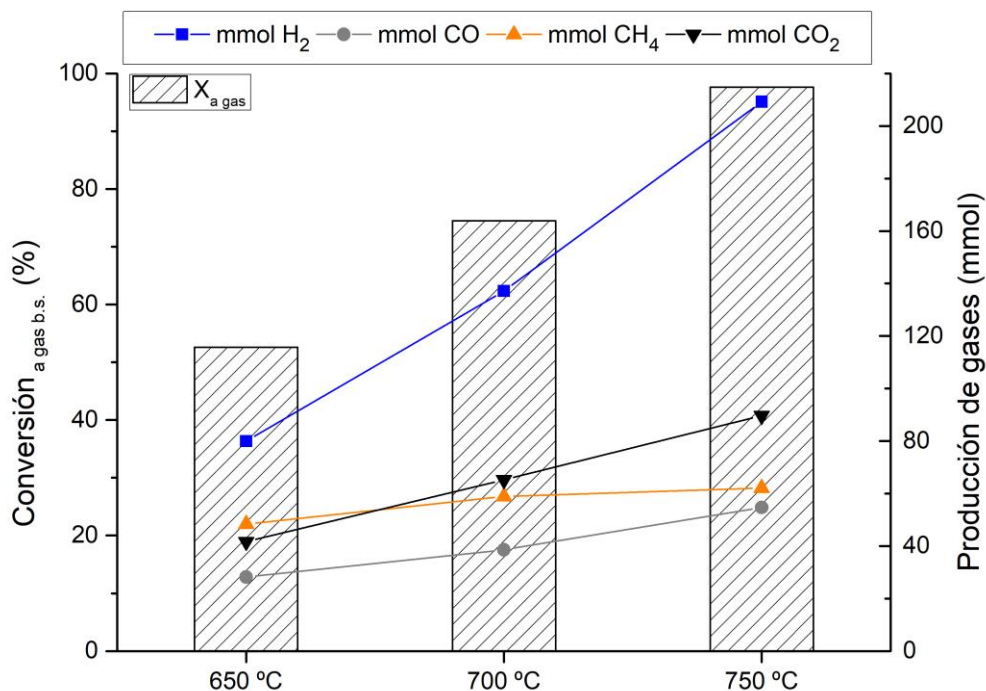


Figura 5.9. Ref. húmedo – estudio de temperatura ($\tau_{0,75}$ s).

Para los experimentos de reformado húmedo a 700 y 750 °C, se ha determinado la porosidad del biochar tras haber sido usado como catalizador y se ha comparado con su porosidad inicial (Figura 5.10). En ambos casos se observa cómo la porosidad disminuye, si bien la pérdida de superficie específica es inferior con el reformado a 750 °C. Este resultado es coherente con la hipótesis anterior, al achacar la menor pérdida de superficie específica a la mejora en la gasificación del coque.

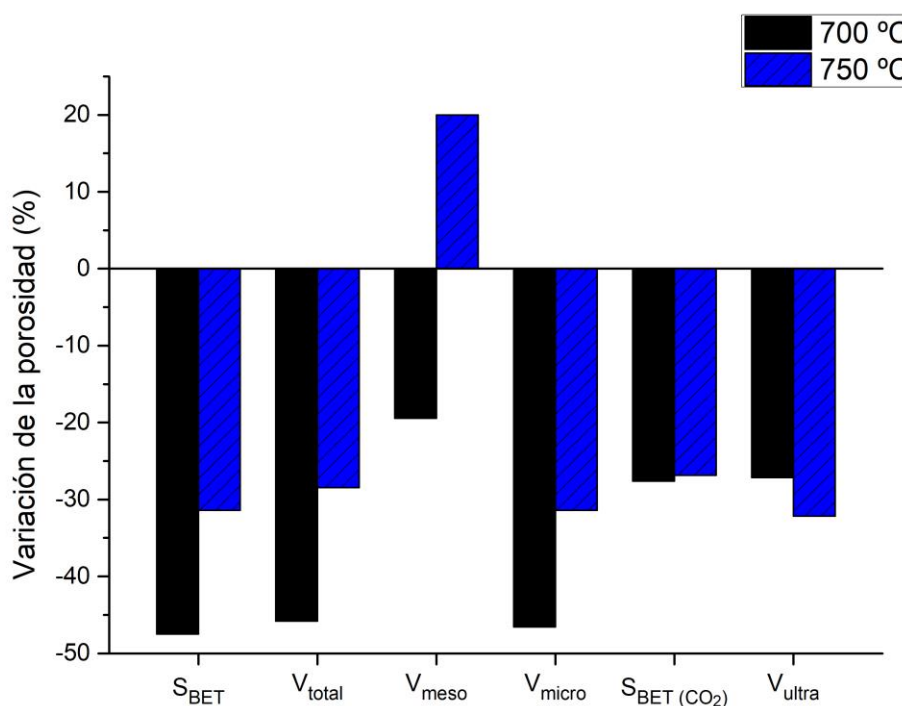


Figura 5.10. Variación porosidad del biochar durante el reformado húmedo ($\tau_{0,75}$ s).

El efecto de la temperatura sobre la gasificación queda patente en un aumento del volumen de mesoporos tras el reformado húmedo a 750 °C. Las estructuras mesoporosas facilitan el transporte de las moléculas reactivas hasta la superficie interna del catalizador, jugando un papel importante en la conversión de hidrocarburos pesados a fracciones más ligeras, además de restringir la formación de coque [135]. Por tanto, contribuye a la menor desactivación observada en el reformado húmedo a 750 °C, con especial atención al eugenol, molécula de mayor tamaño alimentada (ver Figura VII.9).

Por último, con relación al “rendimiento a H₂” mencionado en el apartado de antecedentes, en todos los ensayos fue inferior al 30% (Figura VII.6 y Tabla VII.1). Los bajos valores obtenidos, pese a la alta conversión del compuesto modelo, se deben a la baja selectividad hacia hidrógeno por la formación de metano y otros hidrocarburos.

Fase 6. Reformado húmedo + reformado seco (ratio H₂/CO)

A causa del elevado ratio molar H₂/CO obtenido en el reformado húmedo a 750 °C (3,83), se estudia la adición de CO₂ para su reducción hasta un valor óptimo de 2. Se ha comprobado la posibilidad de ajustar el ratio H₂/CO (ver Figura 5.11), que alcanzó un valor de 1,97 utilizando un caudal de 0,06 NL·min⁻¹ de CO₂.

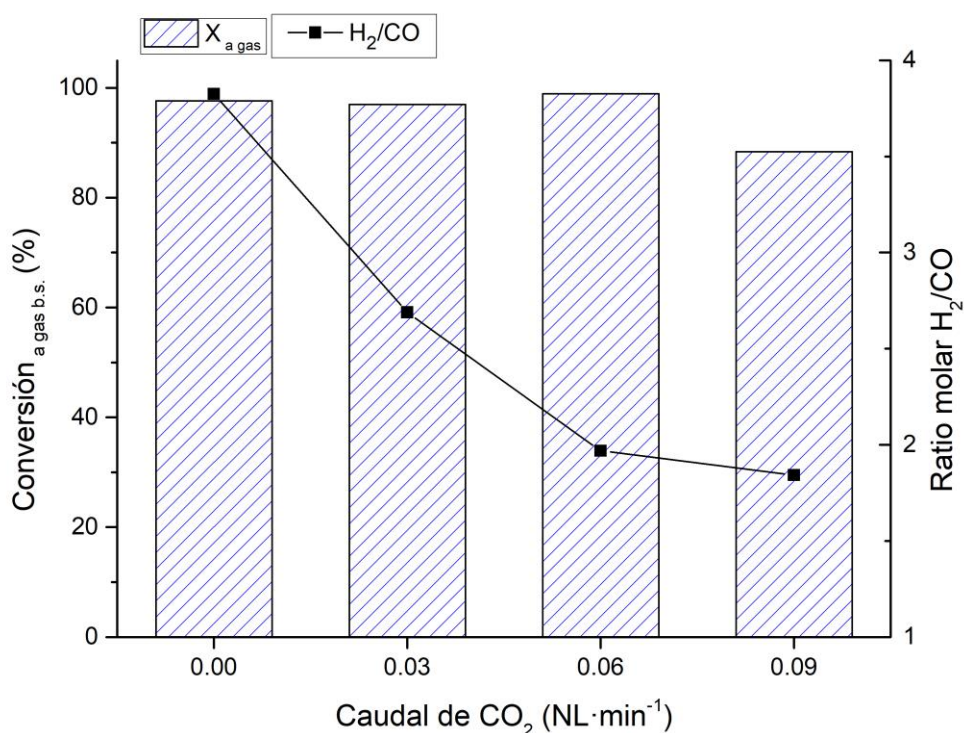


Figura 5.11. Evolución del ratio molar H₂/CO (T_{750} °C; $\tau_{0,75}$ s)

En los ensayos con adición de 0,03 y 0,06 NL·min⁻¹ de CO₂, el ratio H₂/CO disminuye por un incremento de la producción de CO, mientras la cantidad de hidrógeno generada permanece aproximadamente constante. Sin embargo, cuando la cantidad de CO₂ introducida aumenta hasta 0,09 NL·min⁻¹, la producción de hidrógeno decrece, y con ello se reduce la generación de gas de síntesis (ver Figura VII.7).

Para finalizar con los resultados relativos al craqueo y reformado de la mezcla modelo, en la Tabla 5.5 se indica el contenido en agua de los líquidos recogidos. Cabe destacar la elevada cantidad de agua obtenida en el reformado húmedo, con y sin adición de CO_2 . En ambos casos el porcentaje másico de agua es de aproximadamente el 97%, frente al 50% presente en la alimentación, porcentaje concordante con la alta conversión a gases mencionada anteriormente.

Tabla 5.5. Contenido en agua del líquido tras craqueo/reformado de la mezcla modelo

	Craqueo	Ref. seco	Ref. húmedo	Ref. húmedo + 0,06 NL(CO ₂)·min ⁻¹
% (masa)	63,3	36,9	97,5	97,2
Desv. estándar	0,4	0,7	1,0	1,6

Fase 7. Reformado húmedo + reformado seco de la fracción acuosa de líquido real de pirólisis

A partir del estudio realizado con la mezcla modelo, se ha seleccionado como mejor proceso el reformado húmedo con adición de $0,06 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ de CO_2 , a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ y $0,75$ segundos de tiempo de residencia de la fase gas. En la fase 7 se aplican estas condiciones al reformado de la fracción acuosa del líquido procedente de la pirólisis de paja de trigo a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y $0,1 \text{ MPa}$. Como resultado, se obtiene una producción de hidrógeno de $36 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (b.s.), superior a los $30 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (b.s) alcanzados en el reformado de la mezcla modelo. La mayor cantidad de agua alimentada, 75% en masa, disminuye la desactivación del catalizador, imperceptible en la Figura 5.12, pero genera un ratio H_2/CO mayor (2,97).

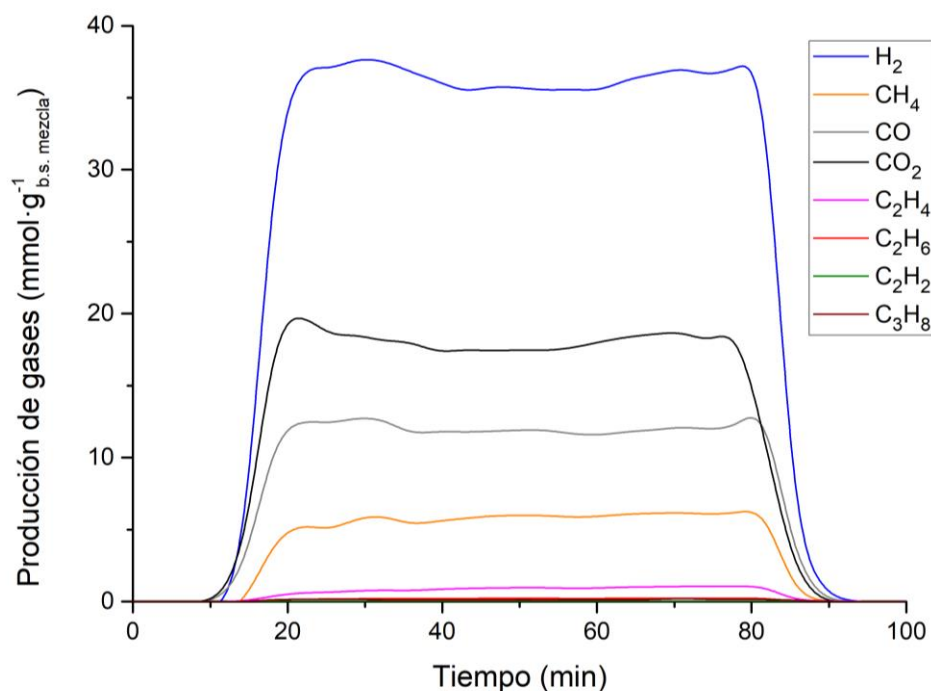


Figura 5.12. Evolución gases fracción acuosa - ref. húm.+seco (0,06) - WS_0,1MPa_Boff-40% ($T_{750} \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau_{0,75} \text{ s}$)

Con el objetivo de comprobar si este ratio puede reducirse, se repitió el experimento con caudal CO_2 de $0,09 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$, obteniendo un ratio molar 2,4; también sin signos de desactivación y con una producción de hidrógeno superior a $30 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (b.s). (ver Figura 5.13).

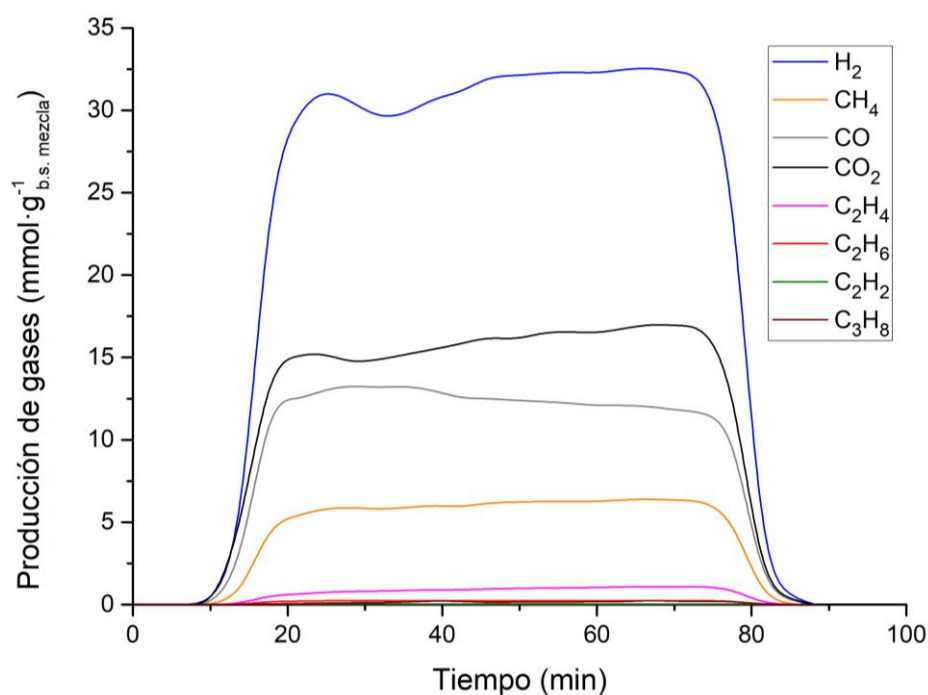


Figura 5.13. Evolución gases fracción acuosa - ref. húm.+seco (0,09) - WS_0,1MPa_Boff-40% ($T_{750} \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau_{0,75} \text{ s}$)

Por último, se ha analizado el contenido de agua en el líquido obtenido con el reformado de la fracción acuosa y la adición de $0,09 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 (ver Tabla 5.6). Presenta un elevado porcentaje másico, de casi el 97% e indica una buena conversión de los volátiles, también patente en el cambio de apariencia entre el líquido de pirólisis introducido y el fluido condensado tras su reformado (Figura 5.14).

Tabla 5.6. Contenido en agua del líquido tras reformado de la fracción acuosa

	Fracción acuosa	Ref. húmedo + 0,09 $\text{NL}(\text{CO}_2)\cdot\text{min}^{-1}$
% (masa)	75,6	96,8
Desv.	0,9	1,4



Figura 5.14. Fracción acuosa previo (izq) y tras (der) ref. húmedo+0,09 $\text{NL}(\text{CO}_2)\cdot\text{min}^{-1}$

6. CONCLUSIONES

Realizados los experimentos y analizados los resultados, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- 1) La presión estudiada (0,5 MPa) no afecta a la eficiencia de carbonización (rendimiento a carbono fijo) ni a las propiedades relacionadas con la estabilidad potencial del biochar. La pirólisis a presión resulta interesante de cara a la producción de gases combustibles, con mayor poder calorífico y una menor generación de alquitranes; pero no para la producción de biochar, al no mejorar su rendimiento ni su porosidad.
- 2) La activación química con K_2CO_3 , en las condiciones estudiadas, fomenta principalmente la ultramicroporosidad del biochar, generando un catalizador no atractivo para el craqueo y reformado de líquidos de pirólisis por la necesidad de un mayor volumen de micro y mesoporo.
- 3) La activación física con CO_2 aumenta notablemente la micro y mesoporosidad del biochar, alcanzando con el 40% de *Burn-off* una superficie BET de $815 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, comparable con la superficie específica de un carbón activado comercial.
- 4) El craqueo de la mezcla modelo no resulta atractivo por la rápida desactivación del catalizador. Lo mismo ocurre con el reformado seco, donde el CO_2 no es capaz de gasificar el coque formado.
- 5) Con el reformado húmedo y las condiciones de operación seleccionadas (0,75 s y $750 \text{ }^\circ\text{C}$), la producción de hidrógeno aumenta considerablemente y, a diferencia de los casos anteriores, no se observa prácticamente pérdida de la actividad catalítica durante la hora de experimento. De cara a su uso como tecnología para la producción renovable de hidrógeno debe aumentarse su selectividad, reduciendo las reacciones de metanación.
- 6) Se ha comprobado como la adición de CO_2 , técnica hasta ahora aplicada al reformado húmedo de metano, permite ajustar el ratio molar H_2/CO del gas generado durante el reformado de la mezcla modelo. De este modo se consigue un gas de síntesis con ratio 2, óptimo para el proceso Fischer-Tropsch.
- 7) Se valida la mezcla acético-acetona-etanol-eugenol como modelo representativo de la fracción acuosa del líquido de pirólisis, al obtenerse resultados similares en sus respectivos reformados.
- 8) El uso de biochar activado en el reformado catalítico de la fracción acuosa del líquido de pirólisis genera resultados satisfactorios, con un elevado rendimiento del líquido a gas y agua. Se considera una vía a explorar para la eliminación de los alquitranes generados durante la pirólisis lenta de biomasa y su valorización como gas combustible o de síntesis.

Como trabajos futuros se contempla:

1. Estudio de biochars generados bajo otras condiciones de pirólisis (temperatura, presión, atmósfera de reacción, etc.) y a partir de otros materiales lignocelulósicos.

2. Ejecución de un diseño experimental que permita validar estadísticamente lo observado en el presente estudio.
3. Modificación del biochar con adición de elementos metálicos (Fe y Ni) - Estudio del aumento de selectividad del reformado hacia la producción de hidrógeno.
4. Evaluación de la desactivación del biochar en experimentos de reformado de mayor duración, análisis del biochar resultante mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) y estudio de la porosidad.
5. Implementar ciclos de gasificación para regenerar el catalizador durante los experimentos de reformado.
6. Análisis y cuantificación de los líquidos generados mediante cromatografía de gases – espectrometría de masas (MS/GC).

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] CEN/TS14588, *Especificación técnica sobre biocombustibles sólidos – Terminología, definiciones y descripciones*. Comité Europeo de Normalización. 2003.
- [2] Parlamento Europeo y Consejo, “Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CEle,” *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, no. 140, 5 de junio, 2009.
- [3] Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, “Energía de la biomasa,” *Manuales energías Renov.*, 2007.
- [4] International Energy Agency, “Key World Energy statistics,” *Int. Energy Agency*, 2017.
- [5] Eurostat, “Figure 3-Primary production of energy from renewable sources EU-28 1990-2016,” *Renewable energy statistics*, 2018. [Online]. Available: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=File:Figure_3-Primary_production_of_energy_from_renewable_sources_EU-28_1990-2016.png. [Accessed: 10-Jul-2018].
- [6] Food and Agriculture Organization, “World cereal production prospects trimmed and stocks heading sharply lower in 2018/19,” *FAO Cereal Supply and Demand Brief*, 2018. [Online]. Available: <http://www.fao.org/worldfoodsituation/csdb/en/>. [Accessed: 10-Jul-2018].
- [7] R. Bakker, W. Elbersen, R. Poppens, and J. P. Lesschen, “Rice straw and wheat straw. potential feedstocks for the biobased economy potential feedstocks for the biobased economy,” *Netherlands Program. Sustain. Biomass*, p. 31, 2013.
- [8] Energy research Centre of the Netherlands, “Wheat straw,” *Phyllis 2 - Database for biomass and waste*, 2003. [Online]. Available: <https://www.ecn.nl/phyllis2>. [Accessed: 10-Jul-2018].
- [9] B. Kretschmer, B. Allen, and K. Hart, “Mobilising cereal straw in the EU to feed advanced biofuel production,” *Inst. Eur. Environ. Policy*, no. May, 2012.
- [10] B. Elbersen, I. Startisky, G. Hengeveld, M.-J. Schelhaas, H. Naeff, and H. Bottcher, “Atlas of EU biomass potentials,” *Biomass Futur.*, 2012.
- [11] A. Zhang *et al.*, “Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China,” *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 139, no. 4, pp. 469–475, 2010.
- [12] E. F. Castillo M., “Potencial del proceso de pirólisis como alternativa para la valorización de los residuos de cosecha en el sector azucarero colombiano,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [13] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review,” *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848–889, 2006.
- [14] International Energy Agency, “Bioenergy Project Development & Biomass Supply,” *Good Pract. Guidel.*, p. 66, 2007.
- [15] R. Calvelo Pereira *et al.*, “Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon,” *Org. Geochem.*, vol. 42, no. 11, pp. 1331–1342, 2011.
- [16] S. Karekezi, K. Lata, and S. Teixeira Coelho, “Traditional biomass energy: Improving its use and moving to modern energy use,” in *International Conference for Renewable Energies*, 2012, no. January, pp. 230–261.
- [17] J. Fjellerup, J. Ahrenfeldt, U. Henriksen, and B. Gøbel, *Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in Gasification*. Denmark, Europe, 2005.
- [18] International Biochar Initiative, “What is biochar?,” *List of frequently asked questions*, 2015. [Online]. Available: <https://www.biochar-international.org/faqs/>. [Accessed: 10-Jul-2018].
- [19] Global Carbon Budget, “Global Carbon Budget 2017,” vol. 1, no. November 2017, 2018.
- [20] D. Woolf, J. E. Amonette, F. A. Street-Perrott, J. Lehmann, and S. Joseph, “Sustainable

- biochar to mitigate global climate change,” *Nat. Commun.*, vol. 156, 2010.
- [21] T. Whitman, C. F. Nicholson, D. Torres, and J. Lehmann, “Climate change impact of biochar cook stoves in western kenyan farm households: System dynamics model analysis,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 8, pp. 3687–3694, 2011.
- [22] J. Gaunt, J. Lehmann, and J. Lehmann, “Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production Energy Balance and Emissions Associated with Biochar Sequestration and Pyrolysis Bioenergy Production,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. July 2015, pp. 4152–4158, 2008.
- [23] M. L. Cayuela, L. van Zwieten, B. P. Singh, S. Jeffery, A. Roig, and M. A. Sánchez-Monedero, “Biochar’s role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis,” *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 191, pp. 5–16, 2014.
- [24] J. Harter *et al.*, “Linking N₂O emissions from biochar-amended soil to the structure and function of the N-cycling microbial community,” *ISME J.*, vol. 8, no. 3, pp. 660–674, 2014.
- [25] H.-P. Schmidt and K. Wilson, “55 Uses of Biochar.,” *Permac. Act.*, no. 92, p. 9, 2014.
- [26] S. Inthapanya, R. A. Leng, and T. R. Preston, “Biochar reduces enteric methane and improves growth and feed conversion in local ‘Yellow’ cattle fed cassava root chips and fresh cassava foliage,” *Livest. Res. Rural Dev.*, vol. 24, no. 11, Nov. 2012.
- [27] J. Ma, K. Wilson, Q. Zhao, G. Yorgey, and C. Frear, *Odor in Commercial Scale Compost: Literature Review and Critical Analysis*, no. 13. 2013.
- [28] H. Abdullah and H. Wu, “Biochar as a fuel: 1. Properties and grindability of biochars produced from the pyrolysis of mallee wood under slow-heating conditions,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 8, pp. 4174–4181, 2009.
- [29] Y.-J. Liou and W.-J. Huang, “A process for preparing high graphene sheet content carbon materials from biochar materials,” in *Electroplating of nanostructures*, vol. 1, M. Aliofkhaezraei, Ed. 2015, p. 308.
- [30] J. Wang and S. Kaskel, “KOH activation of carbon-based materials for energy storage,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 45, pp. 23710–23725, 2012.
- [31] W. J. Liu, H. Jiang, and H. Q. Yu, “Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 22, pp. 12251–12285, 2015.
- [32] S. Yaman, “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 5, pp. 651–671, 2004.
- [33] M. Balat, M. Balat, E. Kirtay, and H. Balat, “Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 12, pp. 3147–3157, 2009.
- [34] P. N. Kechagiopoulos, S. S. Voutetakis, A. A. Lemonidou, and I. A. Vasalos, “Hydrogen production via steam reforming of the aqueous phase of bio-oil in a fixed bed reactor,” *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 5, pp. 2155–2163, 2006.
- [35] W. N. R. W. Isahak, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo, and T. Y. Yun Hin, “A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 5910–5923, 2012.
- [36] K. Sipilä, E. Kuoppala, L. Fagernäs, and A. Oasmaa, “Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 14, no. 2, pp. 103–113, 1998.
- [37] R. Trane, S. Dahl, M. S. Skjøth-Rasmussen, and A. D. Jensen, “Catalytic steam reforming of bio-oil,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 8, pp. 6447–6472, 2012.
- [38] J. P. Diebold, “A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils.” National Renewable Energy Laboratory (U.S.), 1999.
- [39] E. J. Soltes and T. J. Elder, “Pyrolysis. In organic chemicals from biomass,” *CRC Press*, pp. 63–95, 1981.
- [40] A. Demirbas, “Competitive liquid biofuels from biomass,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 1, pp. 17–28, 2011.
- [41] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, and Y. Xu, “Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 1, pp. 87–92, 2007.
- [42] H. B. Goyal, D. Seal, and R. C. Saxena, “Bio-fuels from thermochemical conversion of

- renewable resources: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 2, pp. 504–517, 2008.
- [43] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, “Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering,” *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006.
- [44] J. Corella, A. Orío, and J.-M. Toledo, “Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Exhaustive Tar Elimination with Commercial Steam Reforming Catalysts,” *Energy & Fuels*, vol. 13, no. 3, pp. 702–709, May 1999.
- [45] T. Phuphuakrat, T. Namioka, and K. Yoshikawa, “Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption,” *Appl. Energy*, vol. 87, no. 7, pp. 2203–2211, 2010.
- [46] S. Ayalur Chattanathan, S. Adhikari, and N. Abdoulmoumine, “A review on current status of hydrogen production from bio-oil,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 2366–2372, 2012.
- [47] M. Balat and E. Kirtay, “Major Technical Barriers to a ‘Hydrogen Economy,’” *ENERGY SOURCES PART A Recover. Util. Environ. Eff. VO - 32*, no. 9, p. 863, 2010.
- [48] D. Gielen and G. Simbolotti, “Prospects for hydrogen and fuel cells,” *Int. Energy Agency*, pp. 70–74, 2005.
- [49] J. Aabakken, *Power Technologies Energy Data Book*, 4th ed. United States, North America: National Renewable Energy Laboratory (U.S.), 2006.
- [50] B. C. R. Ewan and R. W. K. Allen, “A figure of merit assessment of the routes to hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 8, pp. 809–819, 2005.
- [51] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, and J. K. Noerskov, “Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO₂ Reforming.,” *ChemInform*, vol. 34, no. 17, p. no, Apr. 2003.
- [52] L. Chen, P. Gangadharan, and H. H. Lou, “Sustainability assessment of combined steam and dry reforming versus tri - reforming of methane for syngas production,” *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, vol. 13, 2018.
- [53] R. Hands, “Market drives for the syngas industry,” in *Gasification and Technologies Conference, Colorado*, 2017, no. Nitrogen+Syngas BCInsight Ltd.
- [54] J. J. Manyà, M. A. Ortigosa, S. Laguarda, and J. A. Manso, “Experimental study on the effect of pyrolysis pressure, peak temperature, and particle size on the potential stability of vine shoots-derived biochar,” *Fuel*, vol. 133, pp. 163–172, 2014.
- [55] M. J. Antal, S. G. Allen, X. Dai, B. Shimizu, M. S. Tam, and M. Grønli, “Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 11, pp. 4024–4031, 2000.
- [56] C. Di Blasi, G. Signorelli, C. Di Russo, and G. Rea, “Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 6, pp. 2216–2224, 1999.
- [57] J. A. Conesa, A. Marcilla, J. A. Caballero, and R. Font, “Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 58–59, pp. 617–633, 2001.
- [58] O. Mašek, P. Brownsort, A. Cross, and S. Sohi, “Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar,” in *Fuel*, 2013, vol. 103, pp. 151–155.
- [59] J. W. Gaskin, C. Steiner, K. Harris, K. C. Das, and B. Bibens, “Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use,” *Transactions of the ASABE*, vol. 51, no. 6. 2008.
- [60] J. J. Manyà, “Pyrolysis for biochar purposes: A review to establish current knowledge gaps and research needs,” *Environmental Science and Technology*, vol. 46, no. 15. pp. 7939–7954, 2012.
- [61] L. B. Khalil, “Porosity characteristics of chars derived from different lignocellulosic materials,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 9, pp. 729–739, 1999.
- [62] B. T. Nguyen, J. Lehmann, W. C. Hockaday, S. Joseph, and C. A. Masiello, “Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 9, pp. 3324–3331, 2010.
- [63] A. V. McBeath, C. M. Wurster, and M. I. Bird, “Influence of feedstock properties and

- pyrolysis conditions on biochar carbon stability as determined by hydrogen pyrolysis,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 73, pp. 155–173, 2015.
- [64] P. Rousset, C. Figueiredo, M. De Souza, and W. Quirino, “Pressure effect on the quality of eucalyptus wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 10, pp. 1890–1897, 2011.
- [65] J. Recari, C. Berrueco, S. Abelló, D. Montané, and X. Farriol, “Effect of temperature and pressure on characteristics and reactivity of biomass-derived chars,” *Bioresour. Technol.*, vol. 170, pp. 204–210, 2014.
- [66] J. J. Manyà, F. X. Roca, and J. F. Perales, “TGA study examining the effect of pressure and peak temperature on biochar yield during pyrolysis of two-phase olive mill waste,” in *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 103, pp. 86–95.
- [67] M. Azuara, E. Sáiz, J. A. Manso, F. J. García-Ramos, and J. J. Manyà, “Study on the effects of using a carbon dioxide atmosphere on the properties of vine shoots-derived biochar,” *Anal. Applied Pyrolysis*, vol. 124, pp. 719–725, 2017.
- [68] J. J. Manyà, S. Laguarda, M. A. Ortigosa, and J. A. Manso, “Biochar from slow pyrolysis of two-phase olive mill waste: Effect of pressure and peak temperature on its potential stability,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 5, pp. 3271–3280, 2014.
- [69] F. Melligan, R. Auccaise, E. H. Novotny, J. J. Leahy, M. H. B. Hayes, and W. Kwapinski, “Pressurised pyrolysis of *Miscanthus* using a fixed bed reactor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 3, pp. 3466–3470, 2011.
- [70] L. Wang, M. Trninc, O. Skreiberg, M. Gronli, G. P. Specht, and M. J. Antal, “Is elevated pressure required to achieve a high fixed-carbon yield of charcoal from biomass? Part 2: The importance of particle size,” *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 4, pp. 2146–2156, 2013.
- [71] A. Enders, K. Hanley, A. Whitman, S. Joseph, and J. Lehmann, “Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance,” *Bioresour. Technol.*, vol. 114, pp. 644–653, 2012.
- [72] R. Ragucci, P. Giudicianni, and A. Cavaliere, “Cellulose slow pyrolysis products in a pressurized steam flow reactor,” *Fuel*, vol. 107, pp. 122–130, 2013.
- [73] C. E. Efika, C. Wu, and P. T. Williams, “Syngas production from pyrolysis-catalytic steam reforming of waste biomass in a continuous screw kiln reactor,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 95, pp. 87–94, 2012.
- [74] J. Hayashi, T. Horikawa, I. Takeda, K. Muroyama, and F. Nasir Ani, “Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 ,” *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 13, pp. 2381–2386, 2002.
- [75] S. Shahkarami, A. K. Dalai, J. Soltan, Y. Hu, and D. Wang, “Selective CO_2 capture by activated carbons: Evaluation of the effects of precursors and pyrolysis process,” *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 11, pp. 7433–7440, 2015.
- [76] S. Mani, J. R. Kastner, and A. Juneja, “Catalytic decomposition of toluene using a biomass derived catalyst,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 114, pp. 118–125, 2013.
- [77] F. Rodríguez-Reinoso and M. Molina-Sabio, “Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview,” *Carbon N. Y.*, vol. 30, no. 7, pp. 1111–1118, 1992.
- [78] C. J. van Oss, *A review of: “Active Carbon.”*, vol. 11, no. 3. Taylor & Francis, 1990.
- [79] C. F. Chang, C. Y. Chang, and W. T. Tsai, “Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO_2 and steam,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 232, no. 1, pp. 45–49, 2000.
- [80] J. Fang, B. Gao, A. R. Zimmerman, K. S. Ro, and J. Chen, “Physically (CO_2) activated hydrochars from hickory and peanut hull: Preparation, characterization, and sorption of methylene blue, lead, copper, and cadmium,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 30, pp. 24906–24911, 2016.
- [81] K. Thomauske, C. Weber, A. Hornung, and E. Schro, “Experiments on the generation of activated carbon from biomass,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 79, pp. 106–111, 2007.
- [82] M. G. Plaza *et al.*, “Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO_2 capture,” *Fuel*, vol. 88, no. 12, pp. 2442–2447, 2009.

- [83] M. G. Plaza, C. Pevida, C. F. Martín, J. Feroso, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Developing almond shell-derived activated carbons as CO₂ adsorbents," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 71, no. 1, pp. 102–106, 2010.
- [84] S. H. Jung and J. S. Kim, "Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO₂," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 107, pp. 116–122, 2014.
- [85] J. Laine and A. Calafat, "Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalized by potassium," *Carbon N. Y.*, vol. 29, no. 7, pp. 949–953, 1991.
- [86] D. Adinata, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, "Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K₂CO₃," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 1, pp. 145–149, 2007.
- [87] M. A. Lillo-Ródenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, "About reactions occurring during chemical activation with hydroxides," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 7, pp. 1365–1369, 2004.
- [88] W. T. Tsai, C. Y. Chang, S. Y. Wang, C. F. Chang, S. F. Chien, and H. F. Sun, "Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO₂," *Bior.*, vol. 78, pp. 203–208, 2001.
- [89] J. Guo and A. C. Lua, "Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 254, no. 2, pp. 227–233, 2002.
- [90] H. Jankowska, A. Swiatkowski, and J. Choma, "Active carbon. By Ellis Horwood, West Sussex, England, and Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991, 280 pp.," *AIChE J.*, vol. 38, no. 12, 1991.
- [91] T. Tay, S. Ucar, and S. Karagöz, "Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass," *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 481–485, 2009.
- [92] D. Angin, E. Altintig, and T. E. Köse, "Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation," *Bioresour. Technol.*, vol. 148, pp. 542–549, 2013.
- [93] A. A. Attia, B. S. Girgis, and N. A. Fathy, "Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies," *Dye. Pigment.*, vol. 76, no. 1, pp. 282–289, 2008.
- [94] B. Xu, Y. Chen, G. Wei, G. Cao, H. Zhang, and Y. Yang, "Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 1, pp. 504–509, 2010.
- [95] S. Czernik, R. French, C. Feik, and E. Chornet, "Biomass Thermoconversion Processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, pp. 4209–4215, 2002.
- [96] T. Davidian, N. Guilhaume, C. Daniel, and C. Mirodatos, "Continuous hydrogen production by sequential catalytic cracking of acetic acid. Part I. Investigation of reaction conditions and application to two parallel reactors operated cyclically," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 335, no. 1, pp. 64–73, 2008.
- [97] L. A. Poggi and K. Singh, "Thermal degradation capabilities of modified bio-chars and fluid cracking catalyst (FCC) for acetic acid," *Biomass and Bioenergy*, vol. 90, pp. 243–251, 2016.
- [98] X. Hu and G. Lu, "Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni-Co metal catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 261, no. 1, pp. 43–48, 2007.
- [99] F. Cheng and V. Dupont, "Nickel catalyst auto-reduction during steam reforming of bio-oil model compound acetic acid," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 35, pp. 15160–15172, 2013.
- [100] Y. Xue, C. Yan, X. Zhao, S. Huang, and C. Guo, "Ni/La₂O₃-ZrO₂ catalyst for hydrogen production from steam reforming of acetic acid as a model compound of bio-oil," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 2, pp. 305–313, 2017.
- [101] F. G. E. Nogueira, P. G. M. Assaf, H. W. P. Carvalho, and E. M. Assaf, "Catalytic steam reforming of acetic acid as a model compound of bio-oil," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 160–161, no. 1, pp. 188–199, 2014.
- [102] P. G. M. Assaf, F. G. E. Nogueira, and E. M. Assaf, "Ni and Co catalysts supported on

- alumina applied to steam reforming of acetic acid: Representative compound for the aqueous phase of bio-oil derived from biomass,” *Catal. Today*, vol. 213, pp. 2–8, 2013.
- [103] M. Wang, F. Zhang, and S. Wang, “Effect of La₂O₃ replacement on γ -Al₂O₃ supported nickel catalysts for acetic acid steam reforming,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 32, pp. 20540–20548, 2017.
- [104] S. Wang, Q. Cai, F. Zhang, X. Li, L. Zhang, and Z. Luo, “Hydrogen production via catalytic reforming of the bio-oil model compounds: Acetic acid, phenol and hydroxyacetone,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 32, pp. 18675–18687, 2014.
- [105] E. B. Ledesma *et al.*, “Unimolecular decomposition pathway for the vapor-phase cracking of eugenol, a biomass tar compound,” *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 11, pp. 6839–6846, 2013.
- [106] E. B. Ledesma *et al.*, “Vapor-phase cracking of eugenol: Distribution of tar products as functions of temperature and residence time,” *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 2, pp. 868–878, 2013.
- [107] X. Hu and G. Lu, “Environmental Investigation of the steam reforming of a series of model compounds derived from bio-oil for hydrogen production,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, pp. 376–385, 2009.
- [108] S. Zhao, W. Cai, Y. Li, H. Yu, S. Zhang, and L. Cui, “Syngas production from ethanol dry reforming over Rh/CeO₂ catalyst,” *J. Saudi Chem. Soc.*, pp. 58–65, 2017.
- [109] P. Liang, A. Wei, Y. Liu, Y. Zhang, and J. Wu, “Effect of additives on dolomite-supported Ni catalysts for coal tar cracking,” *Mater. Res. Innov.*, vol. 19, no. sup8, pp. S8-306-S8-311, 2015.
- [110] J. R. Kastner, S. Mani, and A. Juneja, “Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 130, no. C, pp. 31–37, 2015.
- [111] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Charojrochkul, and S. Assabumrungrat, “Development of Ni-Fe bimetallic based catalysts for biomass tar cracking/reforming: Effects of catalyst support and co-fed reactants on tar conversion characteristics,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 127, pp. 26–32, 2014.
- [112] A. Warsita, K. A. Al-attab, and Z. A. Zainal, “Effect of water addition in a microwave assisted thermal cracking of biomass tar models,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 113, pp. 722–730, 2017.
- [113] C. Rioche, S. Kulkarni, F. C. Meunier, J. P. Breen, and R. Burch, “Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 61, pp. 130–139, 2005.
- [114] Y. L. Zhang, Y. H. Luo, W. G. Wu, S. H. Zhao, and Y. F. Long, “Heterogeneous cracking reaction of tar over biomass char, using naphthalene as model biomass tar,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 5, pp. 3129–3137, 2014.
- [115] Y. Sun *et al.*, “Development of a bimetallic dolomite based tar cracking catalyst,” *Catal. Commun.*, vol. 20, pp. 36–40, 2012.
- [116] F. Nestler, L. Burhenne, M. J. Amtenbrink, and T. Aicher, “Catalytic decomposition of biomass tars: The impact of wood char surface characteristics on the catalytic performance for naphthalene removal,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 145, pp. 31–41, 2016.
- [117] F. Guo, Y. Liu, Y. Liu, and C. Guo, “Catalytic reforming of tar using corncob char and char-supported potassium catalysts,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 130, no. 3, pp. 1297–1306, 2017.
- [118] M. Hu, M. Laghari, B. Cui, B. Xiao, B. Zhang, and D. Guo, “Catalytic cracking of biomass tar over char supported nickel catalyst,” *Energy*, vol. 145, pp. 228–237, 2018.
- [119] F. Bimbela, J. Ábrego, R. Puerta, L. García, and J. Arauzo, “Catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using Ni-Ce/Mg-Al catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, pp. 346–357, 2017.
- [120] T. Chen *et al.*, “CO₂ reforming of toluene as model compound of biomass tar on Ni/Palygorskite,” *Fuel*, vol. 107, pp. 699–705, 2013.
- [121] J. Plou, J. Lachén, P. Durán, J. Herguido, and J. A. Peña, “Pure hydrogen from lighter fractions of bio-oil by steam-iron process: Effect of composition of bio-oil, temperature

- and number of cycles,” *Fuel*, vol. 203, pp. 452–459, 2017.
- [122] M. Fu, W. Qi, Q. Xu, S. Zhang, and Y. Yan, “Hydrogen production from bio-oil model compounds dry (CO₂) reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 3, pp. 1494–1501, 2016.
- [123] L. Yanmei, F. Peng, Y. Weiming, and B. Xueyuan, “Hydrogen production by steam reforming of acetic acid and bio-oil using Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts,” *Int J Agric Biol Eng Open Access <http://www.ijabe.org>*, vol. 8, no. 6, pp. 69–76, 2015.
- [124] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, and G. Brem, “Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction,” *Fuel*, vol. 87, no. 10–11, pp. 2243–2252, 2008.
- [125] T. Davidian, N. Guilhaume, E. Iojoiu, and C. Mirodatos, “Hydrogen production from crude pyrolysis oil by a sequential catalytic process,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 73, pp. 116–127, 2007.
- [126] X. Zhao *et al.*, “Promoted activity of porous silica coated Ni/CeO₂/ZrO₂ catalyst for steam reforming of acetic acid,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 21677–21685, 2017.
- [127] V. R. Choudhary and A. M. Rajput, “Simultaneous carbon dioxide and steam reforming of methane to syngas over NiO-CaO catalyst,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 11, pp. 3934–3939, 1996.
- [128] A. Álvarez M, M. Á. Centeno, and J. A. Odriozola, “Ru-Ni Catalyst in the Combined Dry-Steam Reforming of Methane: The Importance in the Metal Order Addition,” *Top. Catal.*, vol. 59, no. 2–4, pp. 303–313, 2016.
- [129] H. S. Roh *et al.*, “Combined reforming of methane over supported Ni catalysts,” *Catal. Letters*, vol. 117, no. 1–2, pp. 85–90, 2007.
- [130] A. Ahmadpour and D. D. Do, “The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation,” *Carbon N. Y.*, vol. 34, no. 4, pp. 471–479, 1996.
- [131] J. M. V. Nabais, C. Laginhas, P. J. M. Carrott, and M. M. L. R. Carrott, “Thermal conversion of a novel biomass agricultural residue (vine shoots) into activated carbon using activation with CO₂,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 87, no. 1, pp. 8–13, 2010.
- [132] W. Hao, E. Björkman, M. Lilliestråle, and N. Hedin, “Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂,” *Appl. Energy*, vol. 112, pp. 526–532, 2013.
- [133] A. S. González, M. G. Plaza, F. Rubiera, and C. Pevida, “Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO₂ capture,” *Chem. Eng. J.*, vol. 230, pp. 456–465, 2013.
- [134] J. Cai *et al.*, “Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, no. March, pp. 309–322, 2017.
- [135] Y. Shen, “Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 281–295, 2015.
- [136] D. Geldart, *Gas fluidization technology*. Chichester; New York: Wiley, 1986.
- [137] A. Luckos and A. Koekemoer, “On the sphericity of coal and char particles,” *South African J. Chem. Eng.*, vol. 19, no. 3, pp. 62–71, 2014.
- [138] J. Rouquerol, P. Llewellyn, and F. Rouquerol, “Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 160, pp. 49–56, 2007.
- [139] K. C. Kim, T. U. Yoon, and Y. S. Bae, “Applicability of using CO₂ adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 224, pp. 294–301, 2016.
- [140] Mettler Toledo, “Karl Fischer Titrators V20/V30 - Operating instructions.” 2008.
- [141] W. Rüdiger, C. Rathke, M. Ohland, and M. Crevatin, “High-technology workhorse,” *Spec. Rep. Instrum. Anal. ABB Rev.*
- [142] J. H. Jensen and J. C. Kromann, “The molecula calculator: a web application for fast quantum mechanics-based estimation of molecular properties,” *J. Chem. Educ.*, vol. 90, no. 8, pp. 1093–1095, 2013.
- [143] T. Waldheim, L. Nilsson, “Heating value of gases from biomass gasification,” *Rep. Prep. IEA Bioenergy Agreement, Task 2 - Therm. Gasif. biomass*, 2001.

8. NOMENCLATURA

8.1 Variables

A_0	Área superficial inicial (previo activación)
A_f	Área superficial final (tras activación)
B_{off}	Burn-off
$C:H$	Ratio molar carbono - hidrógeno
D_e	Diámetro equivalente
D_{esv}	Desviación
D_{i1}	Distancia entre dos alambres consecutivos del tamiz
$H:C$	Ratio molar hidrógeno - carbono
L	Longitud de lecho
m_{bio}	Masa inicial de biomasa en base seca
m_{char}	Masa de char (biochar) en base seca
$O:C$	Ratio molar oxígeno - carbono
Q	Caudal volumétrico
Re_p^*	Número Reynolds de partícula modificado
$S_{BET}(CO_2)$	Superficie BET a partir de la isoterma de CO_2
S_{BET}	Superficie BET
u_0	Velocidad superficial
V_{mes}	Volumen de mesoporo
V_{mic}	Volumen de microporo
V_t	Volumen total
V_{ultra}	Volumen de ultramicroporo
$Wt\%$	Porcentaje en masa
w_0	Masa inicial
w_f	Masa final
x_{CF}	Porcentaje de carbono fijo en el biochar
y_{CF}	Rendimiento a carbono fijo
y_{char}	Rendimiento a char (biochar)
y_{gas}	Rendimiento a gas
y_{liq}	Rendimiento a líquido
ΔP	Pérdida de presión
ε	Fracción de huecos en el lecho
μ	Viscosidad dinámica del fluido
ρ_f	Densidad del fluido
τ	Tiempo espacial
ϕ	Esfericidad del sólido

8.2 Acrónimos

<i>ABB</i>	Asea Brown Boveri
<i>AIE</i>	Agencia Internacional de la Energía
<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Materials

<i>b.h.</i>	Base húmeda
<i>b.s.</i>	Base seca
<i>BC</i>	Biochar
<i>CHN</i>	Analizador elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno
<i>daf</i>	Dry ash free – Base libre de cenizas y humedad
<i>Der</i>	Derecja
<i>DFT</i>	Density functional theory – Teoría del funcional de la densidad
<i>DPI</i>	Differential pressure indicator – Indicador diferencial de presión
<i>Ec.</i>	Ecuación
<i>EJ</i>	Exajulio
<i>FCC</i>	Fluid catalytic cracking – Craqueo catalítico
<i>Figs.</i>	<i>Figuras</i>
<i>H2020</i>	Horizonte 2020 (UE)
<i>HPLC</i>	High performance liquid chromatography – Cromatografía líquida de alta eficacia
<i>Izq</i>	Izquierda
<i>KF</i>	Karl Fischer
<i>M</i>	Molar
<i>MSCA-ITN</i>	Marie Skłodowska-Curie Innovative Training Networks
<i>Mtep</i>	Millón de toneladas equivalentes de petróleo
<i>n/a</i>	Not available – no disponible
<i>NA</i>	No activado
<i>NL</i>	Litros en condiciones normales
<i>NLDFT</i>	Non localized density functional theory - Teoría del funcional de la densidad no localizado
<i>PCI</i>	Poder calorífico inferior
<i>PCS</i>	Poder calorífico superior
<i>PI</i>	Pressure indicator – Indicador de presión
<i>PLC</i>	Programmable logic controller - Controlador Lógico Programable
<i>PSA</i>	Pressure swing adsorption
<i>PSD</i>	Pore size distribution – Distribución de tamaños de poros
<i>Ref.</i>	Reformado
<i>S/C</i>	Steam/carbón – Ratio molar vapor de agua/carbón
<i>SD</i>	Secure digital (tarjeta)
<i>SMR</i>	Steam methane reforming – Reformado húmedo de metano
<i>SR</i>	Steam reforming – Reformado húmedo
<i>STSA</i>	Statistical thickness method - Área superficial por espesor estadístico
<i>Syngas</i>	Gas de síntesis
<i>TI</i>	Temperature indicator – Indicador de temperatura
<i>TIC</i>	Temperature indicator controller – Controlador de temperatura
<i>WGSR</i>	Water gas shift reaction
<i>WS_500_0,1</i>	Biochar de Wheat Straw (Paja de trigo) a 500 °C y 0,1 MPa
<i>WS_500_0,5</i>	Biochar de Wheat Straw (Paja de trigo) a 500 °C y 0,5 MPa
<i>μ-CG</i>	Micro cromatógrafo de gases

ANEXOS

ANEXO I. DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS

1. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA DE PIRÓLISIS

Los sistemas principales que conforman la planta de pirólisis son: reactor de alta presión y temperatura (a), horno radiante de alta temperatura (b), sistema de limpieza (c) y sistema de control y monitorización central (d).

a) Reactor de alta presión y temperatura

El reactor, de condiciones de diseño y operación máximas 3,0 MPa y 900 °C, se compone de un cuerpo cilíndrico con fondo semiesférico construido en aleación AVESTA 253MA y diseñado acorde al código ASME. El volumen del reactor cubica en torno a 6 litros totales y cuenta con una cesta de soporte para el material a pirolizar de 4 litros de capacidad, construida en malla de acero inoxidable AISI 316-L.

En la tapa, el reactor cuenta con una entrada (de 8 mm de diámetro exterior) para la línea de ingreso, donde se ubica el sensor de presión, disco de ruptura tarado a 4,0 MPa y válvula de seguridad tarada a 3,2 MPa. La tapa también cuenta con una salida de tubo de 10 mm y un termopozo para la inserción de termopares¹⁴ que permiten determinar la temperatura en el interior del reactor, habiéndose colocado cuatro tal y como se muestra en la Tabla I.1.

Por último, el cierre del reactor cuenta con sistema embridado atornillado mediante junta de grafito de alta pureza, reforzada con láminas de acero. Además, para evitar pérdidas de calor a través de la tapa se coloca una camisa aislante en la misma.

b) Horno radiante de alta temperatura

El equipo de calentamiento para el reactor consta de un horno radiante construido con fibras Watlow de temperatura máxima de operación 1000 °C en superficie. Dichas fibras se están montadas y ensambladas en el horno, construido en acero inoxidable y con aislamientos térmicos y eléctricos de alta temperatura.

El horno radiante contiene dos aperturas, una superior, de 200 mm para el paso del reactor; y una inferior de 125 mm para el paso del tubo cerámico que hace de apoyo al reactor. Además, cuenta con un sistema de control de temperatura basado en controlador PID¹⁵ programable, de un punto de lectura de la temperatura de la superficie en el interior del horno y de salida proporcional para relé estático de control de potencia del horno en lazo cerrado. El controlador

¹⁴ Un termopar es un transductor formado por la unión de dos metales distintos que produce un voltaje (efecto Seebeck), que es función de la diferencia de temperatura entre uno de los extremos denominado "punto caliente" o unión caliente o de medida y el otro denominado "punto frío" o unión fría o de referencia. Los termopares utilizados en este caso son de tipo K y cromo/aluminio.

¹⁵ Un PID (Proporcional Integral Derivativo) es un mecanismo de control por realimentación que calcula la desviación o error entre un valor medido y el valor que se quiere obtener, para aplicar una acción correctora que ajuste el proceso. Se disponen de varios controladores desde el reactor hasta la salida, todos ellos ajustados mediante un proceso previo de auto-tuning, que consiste en la realización de varios ciclos de calentamiento para que el dispositivo ajuste los parámetros de control.

de temperatura permite la configuración de rampas de temperatura a diferente velocidad de calentamiento.

En todos los experimentos se mide la temperatura en el lecho con cuatro termopares situados a distintas alturas, referenciadas en la Tabla I.1 respecto a la base del reactor. Los termopares T₀ y T₁ indican la temperatura en el interior del lecho, T₃ la temperatura de la fracción vapor, y T₂ la temperatura de la interfase sólido-gas.

Tabla I.1. Altura de los termopares de medición en el interior del reactor

	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃
Altura respecto a la base del reactor (cm)	1	6	10	26

c) Sistema de limpieza del gas

Los gases, a la salida del reactor, circulan por varias trampas de condensación colocadas en el interior de un vaso Dewar con hielo, de modo que el agua y la fracción líquida condensable o alquitranes quedan atrapadas. A su salida, el gas atraviesa un filtro de algodón para retener los aerosoles y es evacuado hacia el cromatógrafo de gases y a una campana extractora.

d) Sistema de control y monitorización central

Sistema basado en PLC con interfaz táctil para actuación y supervisión directa. Permite la programación de la rampa de calentamiento del horno, el control de caudal del gas inerte, y el monitoreo y adquisición de datos de temperatura y presión. Además, el cuadro de control cuenta con un pulsador para parada de emergencia.

Junto a estos componentes, se incorporan los componentes auxiliares descritos a continuación:

Controladores de caudal másico (mass flow controller, MFC): Se utilizan dos unidades independientes: una para controlar el caudal de gas de nitrógeno en entrada y otra para medir el caudal de los gases de salida.

Regulador de presión aguas arriba (Back Pressure Regulator, BPR): se trata de una válvula de alivio utilizada para controlar la presión a la que está sometido el sistema.

Analizador de CO: Como elemento de seguridad existe un detector de monóxido de carbono MSA Ultima XE con rango de medición 0-100 ppmv, funcionando las 24 horas del día.

2. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA DE ACTIVACIÓN

Las principales unidades de la planta de activación son un reactor tubular de cuarzo (a) y un horno radiante de alta temperatura (b).

a) Reactor tubular de cuarzo

Se trata de un reactor tubular de cuarzo con las dimensiones indicadas en la Figura I.1 y de espesor 1.5 mm. Cuenta con un soporte en forma de cruz sobre el que se coloca una capa de lana de vidrio para soportar el biochar a activar en la zona homogénea de calentamiento.

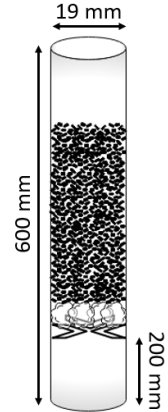


Figura I.1. Reactor de activación

b) Horno radiante de alta temperatura

El equipo de calentamiento es el horno Carbolite EVA 12/300 con temperatura máxima de operación de 1200 °C y zona de calentamiento de 300 mm y calentamiento homogéneo de 185 mm. Está formado por fibras metálicas aisladas mediante vacío de alta calidad que consiguen un rápido calentamiento, uniformidad de temperatura y tiempo de enfriamiento corto. La unidad está conectada al controlador PID digital Carbolite 301 que mediante pantalla digital permite introducir una rampa de calentamiento, setpoint y temporizador de proceso.

Además de los componentes descritos, la planta cuenta con dos controladores de caudal másico marca Sigma para el CO₂ y el N₂, una válvula de alivio para evitar problemas de sobrepresión y un termopar conectado a un panel para visualizar la temperatura en el punto central del lecho de biochar.

3. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA DE CRAQUEO Y REFORMADO

Los componentes de la planta de craqueo y reformado son el sistema de dosificación y evaporación del líquido (a), sistema de control y precalentamiento de gases (b), presión y seguridad (c), reactor de procesos catalíticos (d), sistema de control y monitorización central (e), y sistema de limpieza y análisis del gas (f).

a) Sistema de dosificación y evaporación del líquido

El equipo consiste en una bomba dosificadora HPLC de alta presión para el líquido, modelo 521 de la compañía Analytical Scientifics Instrumentes, conectada al sistema de control central. Soporta una presión máxima de 7 psi y trabaja en el rango de flujo de $5 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ – $10 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. El fluido a bombear se encuentra en una probeta colocada sobre un agitador magnético para asegurar una buena mezcla y evitar separación de fases cuando se trabaja con mezclas. Además, el líquido atraviesa un filtro antes de entrar a la bomba para impedir el paso de sólidos.

Una vez bombeado, el fluido atraviesa el evaporador, donde es volatilizado y sobrecalentado hasta un máximo de 400°C . El dispositivo consiste en un tubo de 1/8 de pulgada de diámetro exterior y 3 m de longitud, colocado en espiral sobre una resistencia de cartucho de 1250 W de potencia, con control de temperatura acoplado al sistema central (TIC 02).

b) Sistema de control y precalentamiento de gases

La planta cuenta con dos líneas de alta presión para N_2 y CO_2 operadas mediante dos controladores de flujo másico Brooks SLA 5850, con rango de caudal $0\text{-}5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ y conectados al sistema de control central. Cada línea cuenta con válvula de aislamiento (válvula de bola Swagelok SS-4P4T), filtro de entrada de tamaño de poro 7 micrones (Swagelok SS-4F-7), antirretorno de salida (Swagelok SS-4C-25) y mezclador estático de gas.

El precalentador de gases consiste en un tubo de 1/8 de pulgada (diámetro exterior) y 3 m de longitud en espiral sobre una resistencia de cartucho con temperatura máxima de 500°C , 630 W de potencia y control de temperatura desde el sistema central (TIC 01). Una vez calentados, los gases (N_2 y/o CO_2) entran en el mezclador (mixer), desde donde junto con el líquido vaporizado avanzan por un tubo de 1/4", calorifugado por una resistencia externa con control de temperatura (TIC 04), hasta llegar al reactor.

c) Presión y seguridad

Con relación a la medición y control de la presión existen 3 componentes en la planta:

- **Sensor de presión:** Modelo A-10 de la compañía Wika conectado al sistema central y con rango de presión de 0 a 60bar (PI 01).
- **Sensor diferencial de presión:** De la marca Kobold, mide la diferencia de presión entre la entrada y salida del reactor para obtener la pérdida de carga generada en el lecho (DPI 01). Soporta un rango de presión de 0 a 500 mbar y una presión máxima de 4500 psig.

- **Válvula de alivio:** Modelo SS-4R3A de Swagelok está tarda a 55 bares e impide, por seguridad, superar esa presión en el sistema.

d) Reactor de procesos catalíticos

Reactor construido en Hastelloy C276 y diseñado para operar hasta 15 bar de presión y 700 °C. Con cierres metálicos cónicos en base y cabeza y estanco mediante cierre con racor de compresión, cuenta con unas dimensiones nominales de 10 mm de diámetro interno y 300 mm de longitud útil.

Está termostatzado mediante horno eléctrico radiante con potencia de 850 W y temperatura máxima de 800 °C, controlada por el lazo TIC 03. La carcasa es de acero inoxidable SS304 y puede abrirse gracias a dos bisagras y dos cierres de palanca. Los cierres superior e inferior del horno son de fibra cerámica rígida de 25 mm.

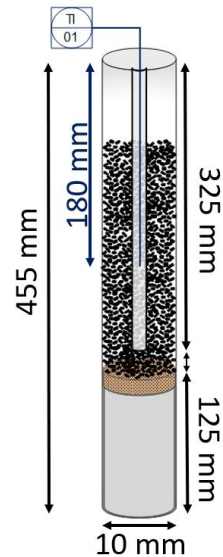


Figura I.2. Reactor de procesos catalíticos

El reactor cuenta con conexiones de entrada y salida Swagelok y conexión para un termopozo de 3 mm de diámetro interno mediante el que colocar el termopar TI 01 en el punto central del lecho. El termopar TC-Direct es de tipo K y soporta una temperatura máxima de 1100 °C.

El biochar, introducido en los 300 mm de longitud útil del reactor, se sostiene sobre una placa perforada situada en el extremo de un tubo hueco de 125 mm de longitud. Este tubo está colocado en el interior del reactor (Figura I.2), de modo que el biochar y los sólidos generados quedan retenidos, mientras los gases abandonan el reactor a través de los orificios de la placa.

e) Sistema de control y monitorización central

El equipo de control y monitorización cuenta con un sistema de control central basado en PLC de la marca Unitronics UniStream y pantalla táctil de 7" para planta piloto. Está instalado en un cuadro de maniobra y permite la monitorización y control de las dos líneas de gas, caudal de líquido, temperatura de evaporación de líquido, temperatura de calentamiento de gases, temperatura de horno, temperatura de lecho, presión de reacción, pérdida de carga del reactor y concentración de gases medidos en continuo por la unidad ABB EL3020.

El sistema cuenta con conexión Ethernet para su operación remota en red y descarga de datos a formato Excel o compatible. También permite la adquisición automática de datos en tarjeta SD.

f) Sistema de limpieza y análisis del gas

El sistema de limpieza del gas está compuesto por 5 unidades colocadas en serie con el objetivo de recoger la fracción líquida condensable y los aerosoles. Las tres primeras unidades son trampas de condensado sumergidas en recipientes con agua y hielo. Como se observa en la figura 4.4, la tercera contiene en su base esferas de vidrio y en la parte superior una capa de algodón para aumentar el contacto y el tiempo de residencia del gas.

La cuarta unidad consiste en un filtro de algodón en el que retener los aerosoles y líquidos más difíciles de condensar, y la quinta en un filtro relleno de cloruro de calcio para retener la humedad y evitar daños en los dispositivos de análisis de gases. El cloruro se encuentra mezclado con bolas de vidrio para impedir su compactación y el aumento de la pérdida de carga. Una vez libre de volátiles, el gas es analizado por el dispositivo ABB y por el micro cromatógrafo de gases.

ANEXO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. PLANTA DE PIRÓLISIS

El procedimiento experimental seguido en los ensayos de la planta de pirólisis consiste en los siguientes pasos:

- Pesado de la cestilla, así como de la cantidad de muestra utilizada. Se introducen 400 g de pellets de paja de trigo.
- Se acopla el sistema de condensación de los gases de pirólisis y se conecta el microcromatógrafo de gases (μ -CG) para analizar la composición de los gases no condensables.
- Cierre de reactor y conexión de la entrada y salida de gases con los tubos flexibles. Colocación de los cuatro termopares en el termopozo y prueba de estanqueidad.
- Calentamiento del reactor según la rampa descrita en la Figura II.1, y en su caso presurización del sistema.
- Una vez la temperatura de la biomasa alcanza los 150 °C, se analizan los gases de salida a intervalos de unos 3 minutos. Alcanzada la temperatura final, se mantiene ésta durante una hora y se procede al enfriamiento del sistema en atmósfera inerte.
- Terminado el experimento, se realiza el pesaje de los líquidos condensados y del biochar formado.

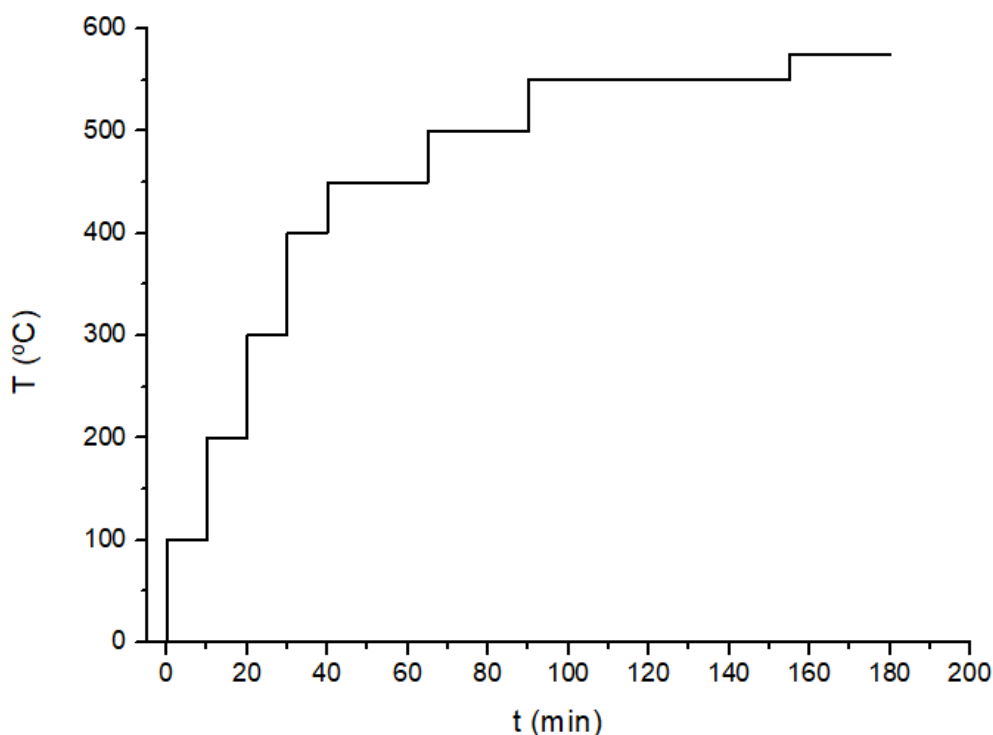


Figura II.1. Rampa de calentamiento para los ensayos en reactor de pirólisis

2. PLANTA DE ACTIVACIÓN

El procedimiento experimental seguido en los ensayos de activación física con CO₂ radica en las siguientes acciones:

- Pesaje de 12 g de biochar y su introducción en el reactor tubular de cuarzo, una vez colocada la lana de vidrio a modo de soporte.
- Introducción del reactor en el horno y acoplado de los conectores de entrada y salida, así como del termopar.
- Calentamiento en atmósfera inerte (0,6 NL·min⁻¹ de N₂) hasta 800 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C·min⁻¹. Se obtiene así el biochar desvolatilizado.
- Una vez desvolatilizado, el biochar se activa en función del “Burn-off” requerido, manteniendo la temperatura de 800 °C y con los caudales reflejados en la tabla 4.2.
- Al transcurso de 1 hora, el biochar activado se enfría en atmósfera inerte de nitrógeno y se procede al pesaje del biochar resultante, calculando el “Burn-off” según la Ecuación 2.6.

El procedimiento experimental para la activación química con K₂CO₃ consiste en:

- Preparación de una disolución 2 M de K₂CO₃.
- Con el biochar a activar en un vaso, se añade la cantidad de disolución necesaria para alcanzar el ratio másico BC:K₂CO₃ deseado (1:1).
- La disolución de carbonato y biochar se coloca en un agitador magnético a 50 °C durante dos horas y posteriormente se seca en estufa a 100 °C durante una noche.
- El biochar se introduce en el reactor de activación durante 1 hora con un caudal de 0,6NL·min⁻¹ de N₂ y temperatura de 800 °C.
- Se procede al lavado del biochar activado con agua caliente para extraer el carbonato residual, hasta obtener un material con pH neutro.

3. PLANTA DE CATÁLISIS

Con el objetivo de trabajar en condiciones de régimen laminar, es necesario determinar una serie de parámetros para calcular el número de Reynolds. Una vez determinada la pérdida de carga en el lecho, gracias a la medición de presión diferencial entre la entrada y salida del reactor, se calcula la fracción de huecos en el lecho (ε) con la ecuación de Ergun (Ecuación II.1). Los valores utilizados para los parámetros quedan recogidos en la Tabla II.1.

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu}{(\phi D_e)^2} u_0 + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_f}{\phi D_e} u_0^2 \quad (\text{Ec. II.1})$$

Tabla II.1. Parámetros para la ecuación de Ergun

Parámetro	Valor	Unidades	Origen
ΔP	1450	Pa	Medido
L	0,204	m	Calculado ¹⁶
μ	1,78E-05	kg/ms	Valor teórico para N ₂
D_e	5,82E-04	m	Calculado ¹⁷
u_0	1,018	m/s	Calculado ¹⁸
ρ_f	1,145	kg/m ³	Valor teórico para N ₂
ϕ	0,750	-	Valor bibliográfico para carbón molido [136], [137]
ε	0,7	-	Calculado por iteración

El caudal de nitrógeno debe satisfacer las condiciones de operación fijadas, es decir, un tiempo espacial τ para el gas de 0,5 s (velocidad espacial de 7255 h⁻¹) a una temperatura en el interior del reactor de 700 °C. Con τ definido en la ecuación II.2 y un volumen de lecho catalítico de 1,47E-05 m³, el caudal de nitrógeno que debe atravesar el lecho es de 2,96E-05 m³/s. En condiciones normales este caudal equivale a 0,5NL·min⁻¹ de nitrógeno, valor a introducir en el controlador de flujo másico.

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (\text{Ec. II.2})$$

Una vez conocida la fracción de huecos y el caudal de nitrógeno, se calcula el número de Reynolds de partícula modificado (Ec. II.3). El valor obtenido para el número de Reynolds es 6,18, por lo que en las condiciones descritas se opera en régimen laminar.

$$Re_p^* = \frac{D_e \rho_f u_0}{\mu(1-\varepsilon)} \quad (\text{Ec. II.3})$$

En cuanto a la cantidad de líquido a procesar, se pretende operar en condiciones similares a las que se darían si se procesara *in situ* la corriente de salida de un reactor de pirólisis lenta, donde

¹⁶ Longitud real del lecho (contemplando el volumen del termopozo) correspondiente a la introducción de 15mL de biochar.

¹⁷ $D_e = \sqrt{D_{i1} \cdot D_{i2}}$

¹⁸ $u_0 = Q/\text{Sección}$

el gas de arrastre de los vapores es el gas producido en la descomposición de la biomasa. Suponiendo que en la pirólisis de biomasa se produce la misma cantidad de vapores de pirólisis que de gas de pirólisis (rendimiento de $0,35 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{biomasa}}^{-1}$) y un contenido en agua para los vapores de pirólisis del 65% (60-70%); conocido el caudal de nitrógeno a alimentar, el flujo másico requerido de compuesto modelo es de $3.79\text{E}-06 \text{ kg/s}$. La densidad de la mezcla, determinada experimentalmente, es de 923 kg/m^3 , por lo que el caudal de líquido a bombear es de $0,250 \text{ ml/min}$.

El procedimiento experimental para los ensayos de catálisis (craqueo y reformado) es el siguiente:

- Se pesa un volumen de 15 ml de catalizador y se introduce en el reactor. Posteriormente se cierra, pesa y se acopa el reactor a la planta de catálisis.
- Preparación y pesaje de las trampas de condensado, filtros y tubos plásticos de unión. Ensamblaje de los tubos de silicona entre las trampas, la salida del reactor y la entrada al ABB.
- Purga de la bomba HPLC de alta presión con el líquido a bombear durante el experimento.
- Calentamiento del evaporador de líquido, precalentador de gases y resistencia del tubo de entrada al reactor a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y $300 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente.
- Calentamiento del reactor en atmósfera inerte de N_2 hasta la temperatura de experimento.
- Encendido y purga del cromatógrafo de gases.
- Una vez todas las temperaturas han alcanzado su consigna, se activa la adquisición de datos y comienza el experimento de 1 hora de duración con el bombeo de $0,250 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ de líquido y los caudales de N_2 y CO_2 fijados para el experimento.
- Alcanzada la hora de duración, cesa el bombeo de líquido y el experimento prosigue durante media hora para lograr la salida del sistema de todo el líquido introducido.
- Tras desactivar la adquisición de datos, comienza el enfriamiento de la planta con N_2 para evitar la presencia de oxígeno y la combustión del biochar y del coque formado. Tras pesar las trampas de condensado y filtrado, el líquido se almacena en un vial.
- Por último, con la planta fría se pesa el reactor y los productos carbonosos presentes en su interior.

ANEXO III. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

1. PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE MATERIALES SÓLIDOS

a) Análisis inmediato

El contenido de humedad de la biomasa se determina mediante el procedimiento establecido en la norma ASTM E1756-08. Una muestra, previamente pesada, se calienta en estufa a 105 ± 3 °C durante al menos 3 h, pero no más de 72 h y se pesa tras ser enfriada. Para asegurar el completo secado de la muestra, el proceso se repite hasta que su peso permanece inalterado.

El contenido de ceniza de la biomasa, de acuerdo con el estándar ASTM E1755-01, se mide quemando la muestra de biomasa seca en un horno de mufla a 575 ± 25 °C durante 3 h. Se enfría y pesa, seguida de 1 hora adicional a 575 ± 25 °C hasta que la masa de la muestra varíe menos de 0,3 mg respecto al pesaje anterior.

La determinación del contenido de materia volátil se rige por el estándar ASTM E872-82. La muestra de biomasa seca se coloca en un crisol cubierto para evitar contacto con el aire durante la desvolatilización y se introduce en un horno a 950 °C durante 7 min. Se extrae el crisol, se enfría en un desecador y se pesa, siendo la pérdida de peso derivada de la desvolatilización el contenido de materia volátil.

b) Análisis elemental

El análisis elemental se ha realizado en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), donde se dispone de un analizador elemental CHN de la marca LECO. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión (CO₂, H₂O y NO₂) son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas, para luego ser desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

c) Porosidad

La porosidad se ha determinado a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono realizadas por la Dra. María Dolores Marqués del Laboratorio de Sólidos Porosos, perteneciente al Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga. El equipo utilizado ha sido el Micromeritics ASAP 2020 y las muestras carbonosas han sido sometidas a un proceso previo de desgasificación en condiciones de vacío dinámico a peso constante y una temperatura de 150 °C durante 4 horas. No se ha desgasificado a 300 °C, temperatura habitual, para evitar procesos pirolíticos en la muestra. Todos los cálculos realizados a partir de las isothermas de adsorción de N₂ y CO₂ y descritos a continuación se han realizado gracias al software MicroActive (v. 4.03) suministrado por Micromeritics Instrument Corp.

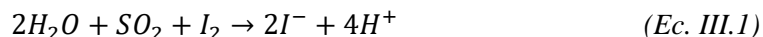
El área superficial específica (S_{BET}) se ha calculado con el modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET) a pequeñas presiones relativas ($P/P_0 = 0,01 - 0,15$). El volumen total de poro (V_t) se ha determinado a partir del volumen específico de N_2 adsorbido a una presión relativa de 0,98 - 0,99. El método t-plot (*carbon black STSA thickness equation*) se ha utilizado para estimar el volumen de microporos (V_{mic} , para tamaños de poro inferiores a 2 nm). La distribución del Tamaño de Poro (PSD) se ha estimado a partir de un método de Teoría del Funcional de la Densidad No Localizado (NLDFT), asumiendo geometría *slit-pore*. El volumen de mesoporos (V_{mes}) se ha calculado posteriormente como la diferencia entre el volumen acumulado de poro para un ancho de poro de entre 50 nm y el V_{mic} .

Las distribuciones de tamaño de ultramicroporo (tamaños de poro inferiores a 0,7 nm) y el volumen de ultramicroporo de los carbones (V_{ultra}) se han estimado a partir de las isotermas de adsorción de CO_2 a 0 °C; medidas con el mismo analizador descrito anteriormente y en las mismas condiciones experimentales. Se ha utilizado un método de Teoría Funcional de la Densidad (DFT) asumiendo la geometría *slit-pore*.

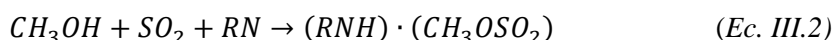
Dado que algunos carbones pueden contener principalmente ultramicroporosidad, especialmente los biocharres no activados, los valores S_{BET} también se han determinado a partir de los datos de adsorción de CO_2 a 0 °C para una región lineal apropiada de la gráfica BET, seleccionada según dos criterios de consistencia [138]: (1) la transformada de Rouquerol debe aumentar con la presión relativa para el rango de datos seleccionado, y (2) la intersección en y de la región lineal debe ser positiva para generar un valor significativo del parámetro c ($c > 0$). Recientemente, Kim et al. [139] indica como las áreas superficiales específicas BET de la adsorción de CO_2 a 0 °C pueden considerarse aproximaciones razonables para materiales altamente ultramicroporosos.

2. PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE LÍQUIDO

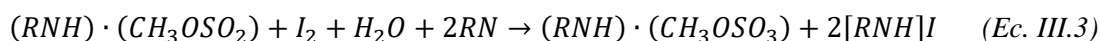
El procedimiento Karl Fischer es un método de titulación utilizado para la determinación cuantitativa del contenido de agua en líquidos, basado en la reacción del dióxido de azufre y el agua con el yodo [140]:



La adición de alcohol (por ejemplo, metanol o etanol) provoca una reacción preliminar en la que el dióxido de azufre forma un éster ácido, que luego es neutralizado con la adición de una base (por ejemplo, imidazol, referido como "RN"):



En presencia de agua, el anión alquil-sulfito se oxida a alquil-sulfato por el yodo. Este proceso reduce el yodo amarillo-marrón a yoduro incoloro:



La reacción general procede de la siguiente forma:



En la determinación volumétrica de Karl Fischer (KF), se agrega gradualmente yodo a la muestra que contiene agua, hasta que el agua se desplaza completamente y se puede detectar el yodo libre en la disolución. El punto final de la valoración se registra por voltametría con un electrodo de platino. La valoración volumétrica de Karl Fischer es adecuada para muestras con un contenido de agua en el rango de 100 ppm a 100% y para un análisis óptimo el pH de la disolución debe estar en el rango entre 4 y 8. Los dos reactivos utilizados para la valoración de Karl Fischer han sido *Honeywell HydranalTM – Composite 5K*, compuesto de yodo, imidazol y 2-metilimidazol y *Honeywell HydranalTM – Medium K* compuesto por cloroformo, 1-metoxipropan-2-ol y 2,2,2-trifluoroetanol.

3. PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE GAS

a) Cromatografía

Las corrientes gaseosas generadas en los experimentos de pirólisis y catálisis han sido analizadas mediante un micro cromatógrafo de gases (μ -CG) Varian CP-490 conectado en línea. El equipo cuenta con dos canales en paralelo dotados de sendos detectores de conductividad térmica (TCD), y consta de los elementos reflejados en la Figura III.1.

El primer canal usa helio como gas portador e incorpora una columna PPQ 10, indicada para la separación de los gases dióxido de carbono (CO_2), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2) y propano (C_3H_8). El segundo canal usa argón como gas portador e incluye una columna de tamices moleculares (molsieve 5A), indicada para separar hidrogeno (H_2), nitrógeno (N_2), metano (CH_4) y monóxido de carbono (CO).

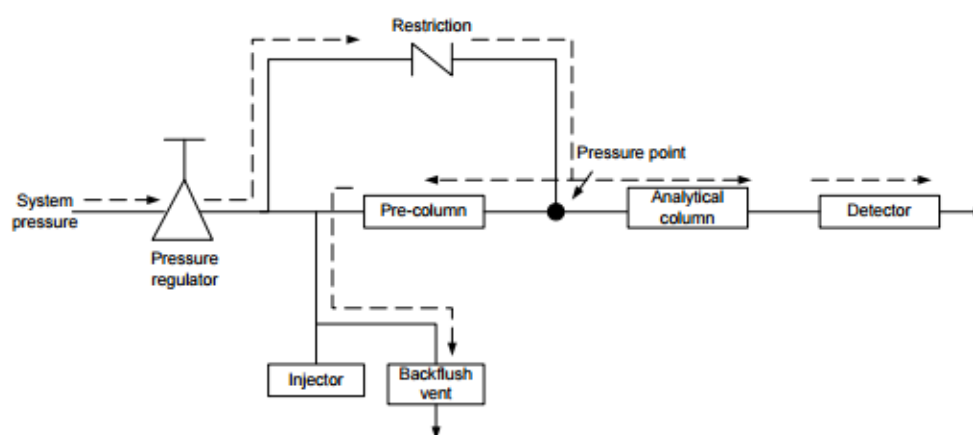


Figura III.1. Esquema del μ CG

La cromatografía de gases se basa en el intercambio de las moléculas del analito, en estado gaseoso, entre una fase móvil (gas portador) y una fase estacionaria (sólido o líquido). El gas portador debe ser inerte, es decir, no ha de reaccionar con las sustancias a introducir en el cromatógrafo, por lo que se suele usar nitrógeno, helio o argón. El cromatógrafo absorbe gas de la línea durante 30 segundos y lo retiene en el loop como etapa previa a su inyección, momento en el cual la muestra es transportada por el gas portador a una presión constante durante el tiempo de inyección (60 ms). Es muy importante que la presión sea constante, ya que una variación en la misma provocaría alteraciones en los picos de analitos obtenidos. Junto al inyector se encuentra el horno, donde se calienta la muestra de gas hasta la temperatura deseada.

Antes de comenzar con los experimentos se realizó una calibración del equipo con un gas patrón que contenía diferentes concentraciones de los gases a cuantificar. Con los resultados obtenidos de la calibración se determinó el factor de respuesta para cada compuesto, así como los correspondientes tiempos de retención. Los resultados de la calibración con gas patrón se encuentran en la Tabla III.1.

Se realizaron distintas inyecciones hasta que el área de los picos de los distintos gases se mantuvo estable con un valor bajo de desviación estándar, y a continuación, se realizaron

pruebas en condiciones de backflush¹⁹, sistema finalmente establecido, ya que las variaciones entre las áreas de los picos resultaron menores y el ensuciamiento de la columna de tamices moleculares es sensiblemente menor.

Tabla III.1. Calibrado del cromatograma

Especie	Concentración (%Volumen)	Gas portador	Tiempo de retención (min)	Factor de respuesta
CO ₂	5	Helio	0,544	7,552E-07
C ₂ H ₂	0,5	Helio	0,631	8,528E-07
C ₂ H ₄	0,5	Helio	0,638	7,364E-07
C ₂ H ₆	0,5	Helio	0,685	7,152E-07
C ₃ H ₈	5	Helio	1,102	5,694E-07
H ₂	5	Argón	0,438	5,419E-07
N ₂	78,5	Argón	0,666	6,230E-06
CH ₄	5	Argón	1,018	2,258E-06
CO	5	Argón	1,291	6,460E-06

En la Tabla III.2 se muestra la temperatura y presión de trabajo para los dos canales del cromatógrafo de gases. En las Figuras III.2 y III.3 se observa el orden de los picos a obtener por cada uno de los canales del cromatógrafo, lo que ha ayudado a determinar los tiempos de retención de cada gas.

Tabla III.2 Condiciones de trabajo del microCG

Columna	T ^a columna (°C)	T ^a inyector (°C)	Presión (kPa)
Helio	80	110	150
Argón	110	110	150

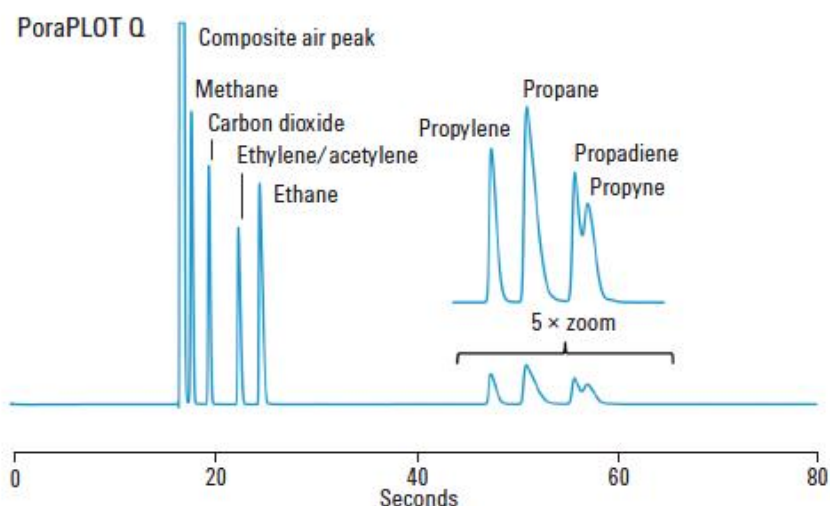


Figura III.2. Distribución de picos para el canal A.

¹⁹ Backflush es una tecnología por la cual los compuestos introducidos en un cromatógrafo de gases que son retenidos fuertemente y no quieren ser determinados pueden ser eliminados por el inyector. Durante el análisis, después de que los compuestos de interés son detectados, el sistema backflush elimina las sustancias residuales de la columna revirtiendo el flujo del gas portador y haciéndolas salir del puerto de inyección. Esto mejora la productividad al reducir el tiempo de análisis. Asimismo, reduce el nivel de contaminación en la columna al eliminar de manera eficiente las sustancias de alto punto de ebullición.

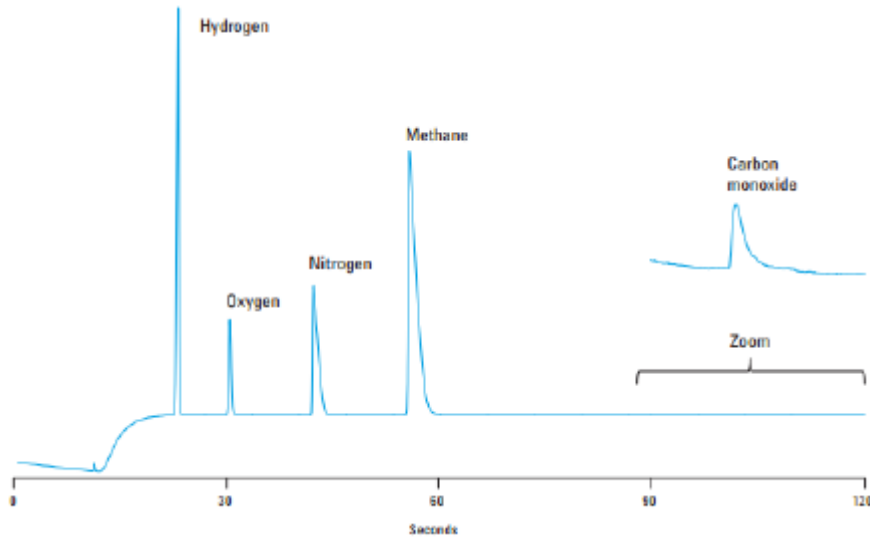


Figura III.3. Distribución de picos para el canal B

b) Detector ABB

Junto a la cuantificación mediante cromatografía, la concentración de algunos componentes del gas ha sido analizada en continuo mediante la unidad EasyLine EL3020 de la compañía ABB. El módulo de análisis acoplado a la unidad y encargado de la medición de las concentraciones es el fotómetro de infrarrojo no dispersivo Uras26. El principio de medición del detector se basa en la capacidad de las moléculas de gas para absorber de forma específica la radiación infrarroja (IR), es decir, la cantidad de energía que se elimina de un haz de luz en un determinado rango de frecuencia en función de la concentración del gas.

Mayoritariamente se usan fotodetectores para detectar este efecto; sin embargo, el módulo Uras26 contiene detectores optoneumáticos llenos del gas a medir, de modo que la energía radiante absorbida por el gas de relleno causa un cambio en su temperatura y el consecuente cambio de presión en el detector. Este cambio de presión genera una señal eléctrica a través de un condensador de membrana. Además, para disminuir el “nivel de ruido” se lleva a cabo una modulación periódica de la fuente de radiación IR con un disco de interrupción “chopper wheel” y la posterior amplificación selectiva de la frecuencia y fase [141].

Mediante esta tecnología, la correlación entre el gas del detector y el gas de la muestra proporciona una alta sensibilidad selectiva para gases como CO, CO₂, SO₂, NO, CH₄ y N₂O, aunque en este caso, el módulo consta de 3 detectores en serie para CO, CO₂ y CH₄. Previo a su uso se ha procedido al calibrado automático del equipo mediante la utilización de un gas patrón.

En la Figura III.4 se representa la estructura óptica del Uras en donde se distingue: a) lámpara infrarroja; b) chopper Wheel; c) celda de muestra; d) celda de calibrado; e) detector optoneumático.

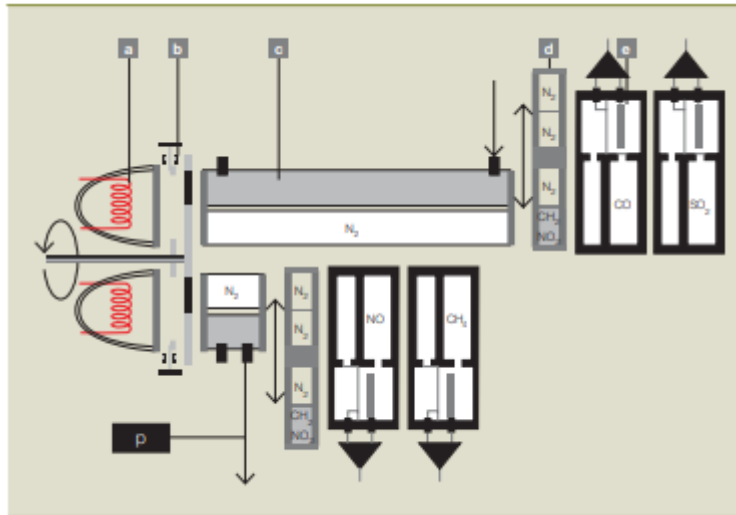


Figura III.4. Diagrama del módulo Uras26 del ABB EL3020

ANEXO IV. RESULTADOS EXPERIMENTOS DE PIRÓLISIS

Tabla IV.1. Experimento WS_0,1MPa

Presión absoluta		0,1MPa	Caudal N₂		1 NL·min ⁻¹		
Temperatura final (°C)		500 °C	Masa inicial		400 g		
Distribución %masa			Base daf				
Char		29,7	y _{char}	0,276	y _{CF}	0,136	
Líquido	Agua	39,4	y _{agua}	0,365	x _{CF}	71,24	
	Orgánicos	8,6	y _{orgánicos}	0,096	H:C	0,539	
Gas		22,4	y _{gas}	0,263	O:C	0,032	
Total		100,1					
Análisis inmediato (%másico)							
		Volátiles	Cenizas		Carbono fijo		
		23,94 ± 1,30	12,17 ± 0,09		59,29 ± 0,84		
Análisis elemental (%másico)							
		C	H	N	O		
		79,22 ± 0,04	3,56 ± 0,06	1,67 ± 0,02	3,38 ± 0,01		
Composición media gas (% vol. base libre de N₂)							
CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO	PCI ²⁰ (MJ·Nm ⁻³)
59,48	0	0,69	2,12	5,62	10,13	21,97	8,79
Análisis del líquido							
H ₂ O							
82,02 % masa							

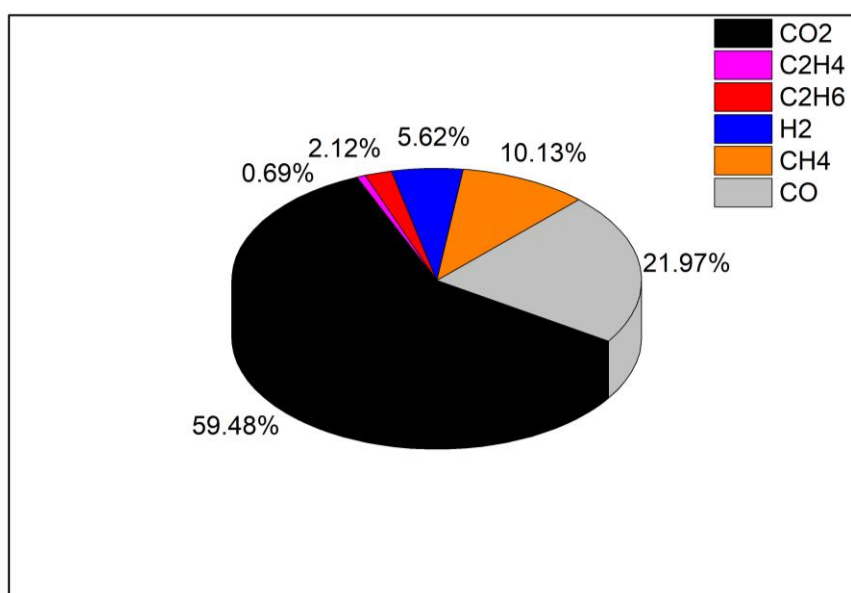


Figura IV.1. Composición % volumen del gas producido – WS_0,1MPa

²⁰ PCI (MJ·Nm⁻³) = y_{H₂} · 10,783 + y_{CO} · 12,633 + y_{CH₄} · 35,883 + y_{C₂H₆} · 64,345 + y_{C₂H₄} · 59,457 + y_{C₂H₂} · 56,078 + y_{C₃H₈} · 93,215 [143].

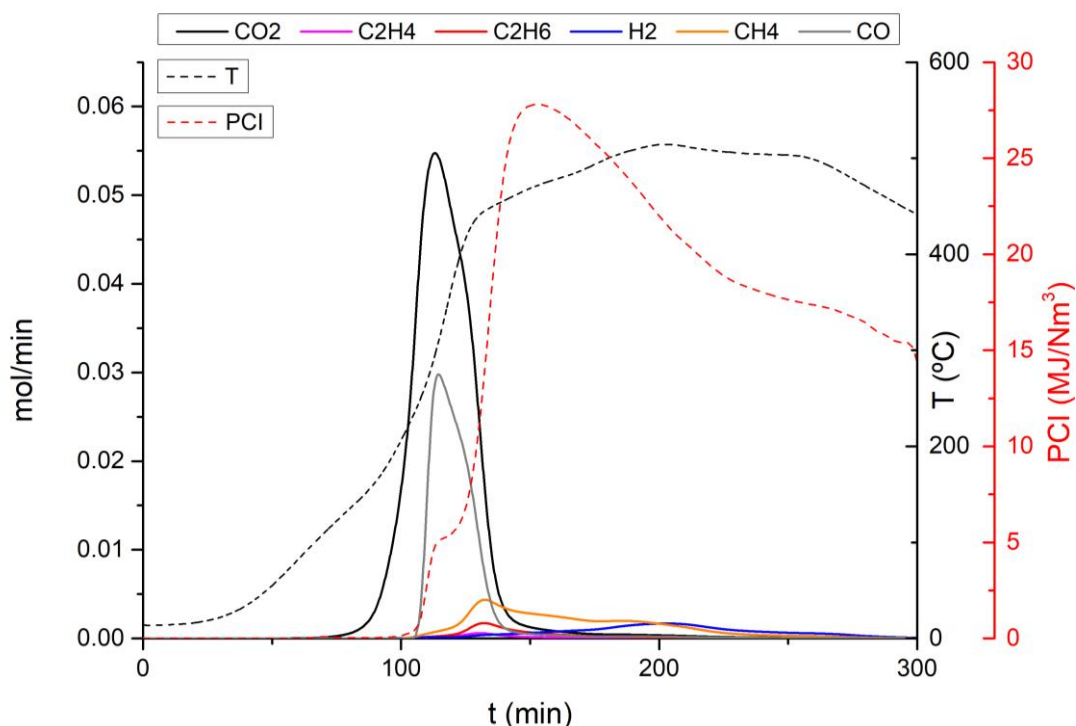


Figura IV.2. Evolución composición del gas – WS_0,1MPa

Tabla IV.2. Experimento WS_0,5MPa

Presión absoluta	0,5 MPa	Caudal N₂	5,7 NL·min ⁻¹				
Temperatura final (°C)	500 °C	Masa inicial	400 g				
Distribución %masa		Base daf					
Char	29,6	y _{char}	0,292	y _{CF}	0,232		
Líquido	Agua	26,4	y _{agua}	0,221	x _{CF}	79,37	
	Orgánicos	10,8	y _{orgánicos}	0,121	H:C	0,468	
Gas	26,9	y _{gas}	0,367	O:C	0,045		
Total	93,7						
Análisis inmediato (%másico)							
	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo				
	18,46 ± 0,34	11,71 ± 0,14	70,08 ± 0,48				
Análisis elemental (%másico)							
	C	H	N	O			
	78,76 ± 0,27	3,07 ± 0,31	1,75 ± 0,02	4,70 ± 0,59			
Composición media gas (% vol. base libre de N₂)							
CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO	PCI (MJ·Nm ⁻³)
49,51	0	0,68	2,33	6,16	12,46	28,87	10,68
Análisis del líquido							
% H ₂ O							
70,93							

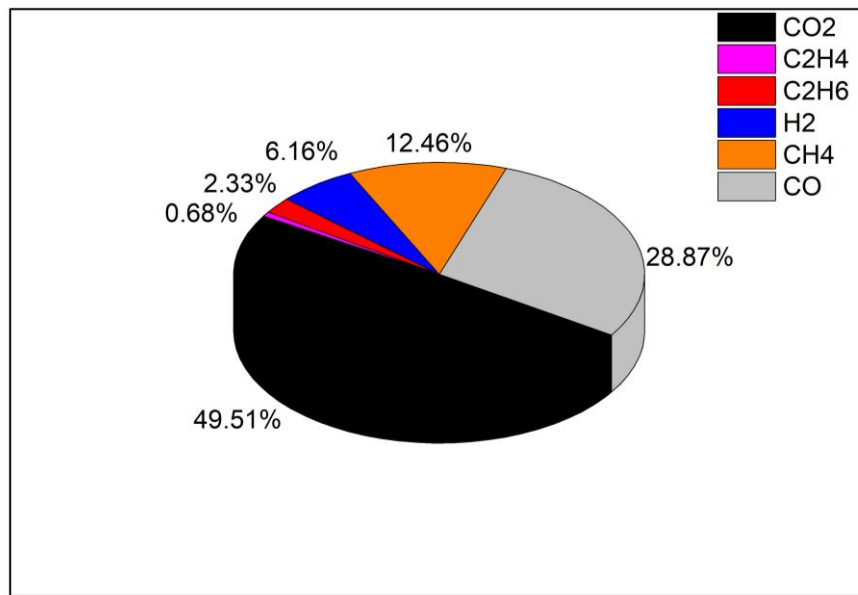


Figura IV.3. Composición % volumen del gas producido – WS_0,5MPa

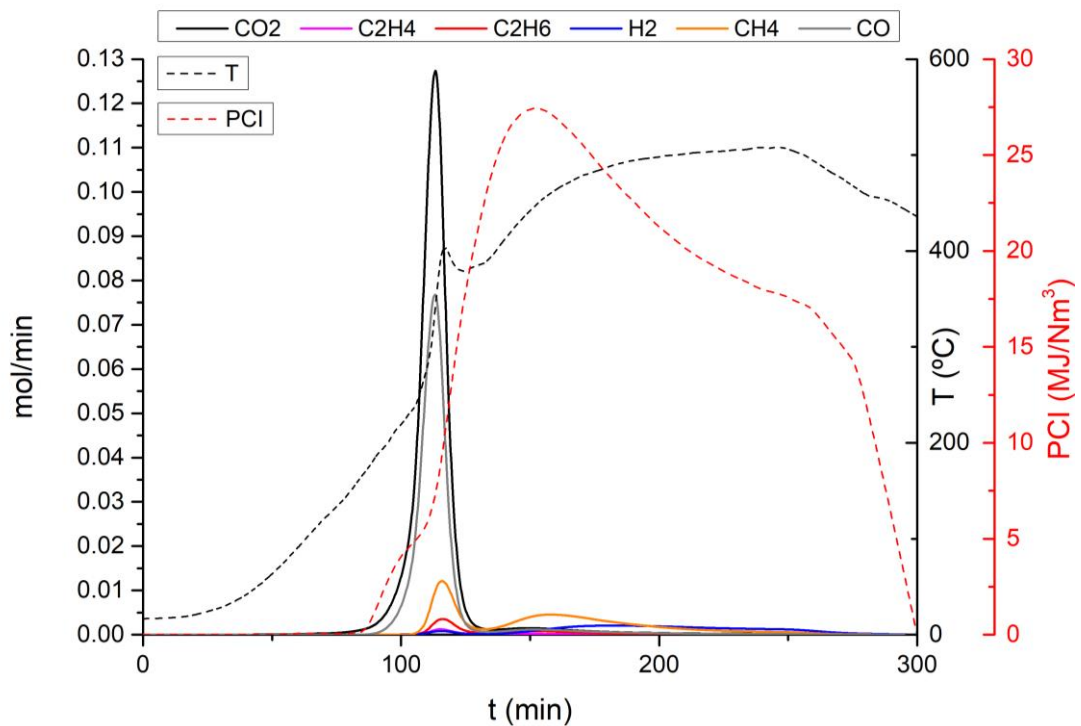


Figura IV.4. Evolución composición del gas – WS_05MPa

ANEXO V. RESULTADOS EXPERIMENTOS DE ACTIVACIÓN

Tabla V.1. Resultados análisis de porosidad de los biochars activados

	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{mic}	V _{mes}	S _{BET} (CO ₂)	V _{ultra}
0.1MPa_NA	1,68	0,005	0,001	0,003	72,44	0,023
0.5MPa_NA	-	0,004	-	0,002	239,00	0,102
0.1MPa_Boff-15%	454,76	0,196	0,145	0,010	350,97	0,141
0.5MPa_Boff-15%	381,93	0,167	0,141	0,158	330,46	0,129
0.1MPa_Boff-30%	636,67	0,283	0,234	0,018	414,13	0,140
0.1MPa_Boff-40%	815,19	0,366	0,306	0,024	439,59	0,151
0.1MPa_K₂CO₃-1:1	88,98	0,045	0,031	0,009	291,28	0,119

Tabla V.2. Resultados análisis elemental biochars WS_0.01MPa activados

	Desvolatilizado			Boff-15%			Boff-30%			K ₂ CO ₃ :1:1		
	N	C	H	N	C	H	N	C	H	N	C	H
\bar{X} (%)	2,11	84,39	1,15	1,87	77,56	1,34	2,67	76,23	0,69	2,16	85,74	1,47
σ	0,28	0,65	0,07	0,13	0,39	0,00	0,07	0,25	0,05	0,12	0,11	0,03

Tabla V.3. Resultados análisis elemental biochars WS_0.05MPa activados

	Desvolatilizado			Boff-15%		
	N	C	H	N	C	H
\bar{X} (%)	1,85	79,83	1,69	2,10	78,82	1,15
σ	0,19	0,96	0,17	0,09	0,05	0,01

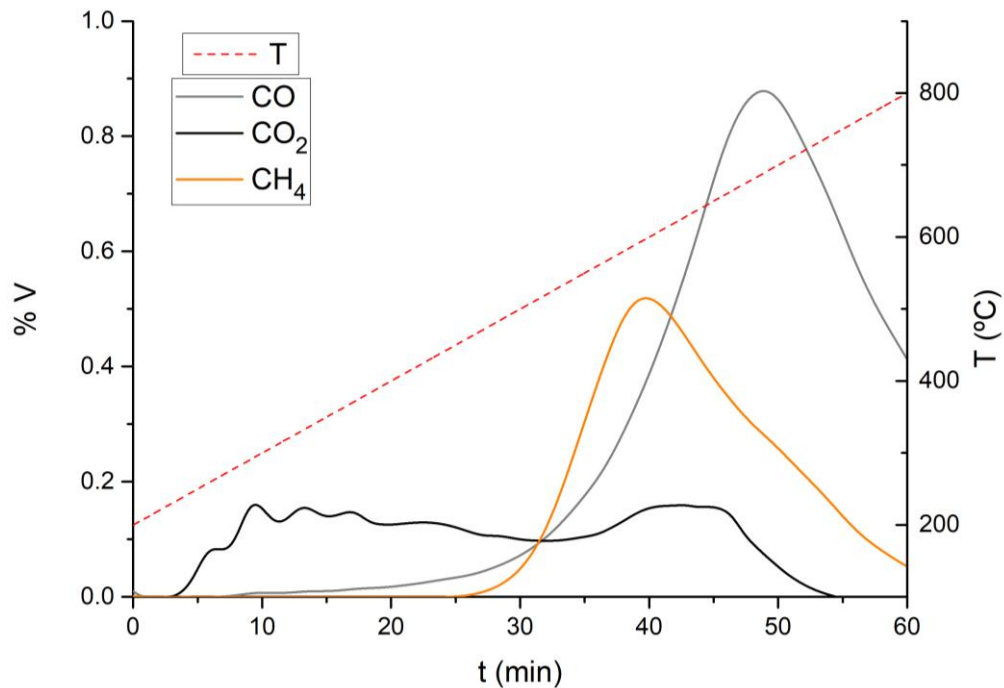


Figura V.1. Composición gases generados durante desvolatilización de biochar WS_0.01MP

ANEXO VI. RESULTADOS SIMULACIÓN PSICROMETRÍA

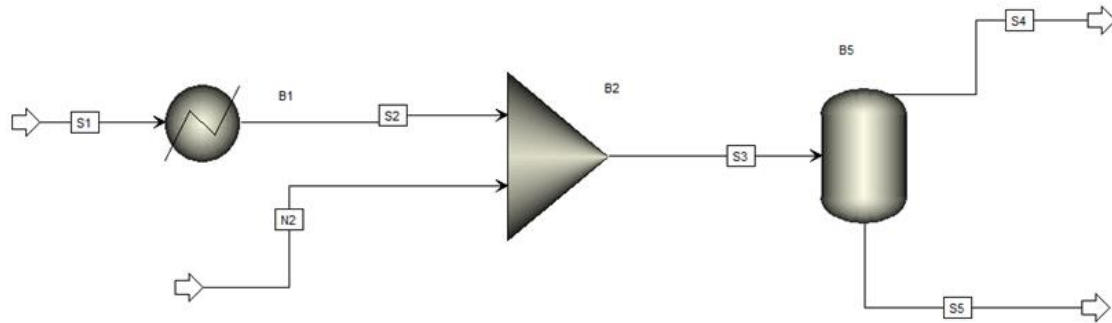


Figura VI.1. Diagrama simulación psicrometría en Aspen plus

Tabla VI.1. Resultados simulación psicrometría en Aspen plus

STREAM ID	N2	S1	S2	S3	S4	S5
FROM :	----	----	B1	B2	B5	B5
TO :	B2	B1	B2	B5	----	----
SUBSTREAM: MIXED						
PHASE :	VAPOR	LIQUID	VAPOR	MIXED	VAPOR	LIQUID
COMPONENTS: KMOL/HR						
ACETI-01	0.0	5.6532-05	5.6532-05	5.6532-05	1.1816-05	4.4716-05
ETHAN-01	0.0	7.3691-05	7.3691-05	7.3691-05	3.8284-05	3.5408-05
ACETO-01	0.0	5.8452-05	5.8452-05	5.8452-05	4.8764-05	9.6881-06
EUGENOL	0.0	2.0675-05	2.0675-05	2.0675-05	4.5374-09	2.0671-05
NITRO-01	1.3392-03	0.0	0.0	1.3392-03	1.3391-03	1.0678-07
COMPONENTS: MOLE FRAC						
ACETI-01	0.0	0.2700	0.2700	3.6506-02	8.2173-03	0.4043
ETHAN-01	0.0	0.3520	0.3520	4.7587-02	2.6624-02	0.3202
ACETO-01	0.0	0.2792	0.2792	3.7746-02	3.3912-02	8.7605-02
EUGENOL	0.0	9.8759-02	9.8759-02	1.3351-02	3.1554-06	0.1869
NITRO-01	1.0000	0.0	0.0	0.8648	0.9312	9.6553-04
COMPONENTS: KG/HR						
ACETI-01	0.0	3.3949-03	3.3949-03	3.3949-03	7.0959-04	2.6853-03
ETHAN-01	0.0	3.3949-03	3.3949-03	3.3949-03	1.7637-03	1.6312-03
ACETO-01	0.0	3.3949-03	3.3949-03	3.3949-03	2.8322-03	5.6269-04
EUGENOL	0.0	3.3949-03	3.3949-03	3.3949-03	7.4504-07	3.3941-03
NITRO-01	3.7516-02	0.0	0.0	3.7516-02	3.7513-02	2.9912-06
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	1.3392-03	2.0935-04	2.0935-04	1.5486-03	1.4380-03	1.1059-04
KG/HR	3.7516-02	1.3580-02	1.3580-02	5.1095-02	4.2819-02	8.2763-03
L/MIN	0.5533	2.4382-04	0.1322	0.7891	0.5941	1.3785-04
STATE VARIABLES:						
TEMP C	25.0000	20.0000	182.7120	98.8984	25.0000	25.0000
PRES BAR	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
VFRAC	1.0000	0.0	1.0000	0.9883	1.0000	0.0
LFRAC	0.0	1.0000	0.0	1.1695-02	0.0	1.0000
SFRAC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ENTHALPY:						
CAL/MOL	0.0	-7.0918+04	-5.8402+04	-7895.4322	-4090.5733	-7.3530+04
CAL/GM	0.0	-1093.3197	-900.3599	-239.2881	-137.3713	-982.5112
CAL/SEC	0.0	-4.1241	-3.3962	-3.3962	-1.6339	-2.2588
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	2.6140-02	-66.4730	-33.5787	-3.4969	-2.9078	-60.1337
CAL/GM-K	9.3311-04	-1.0248	-0.5177	-0.1060	-9.7652-02	-0.8035
DENSITY:						
MOL/CC	4.0340-05	1.4311-02	2.6384-05	3.2708-05	4.0340-05	1.3370-02
GM/CC	1.1301-03	0.9283	1.7114-03	1.0792-03	1.2012-03	1.0006
AVG MW	28.0135	64.8652	64.8652	32.9955	29.7775	74.8384

ANEXO VII. RESULTADOS EXPERIMENTOS DE CATÁLISIS

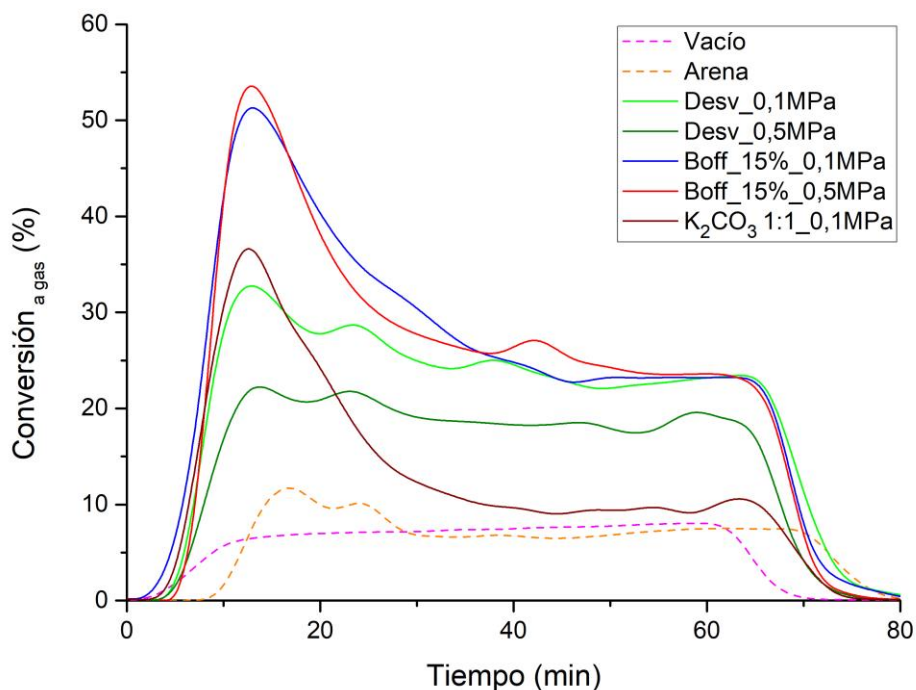


Figura VII.1. Evolución de conversión másica a gas (%) - craqueo fase I ($T_{700} \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau_{0,5} \text{ s}$).

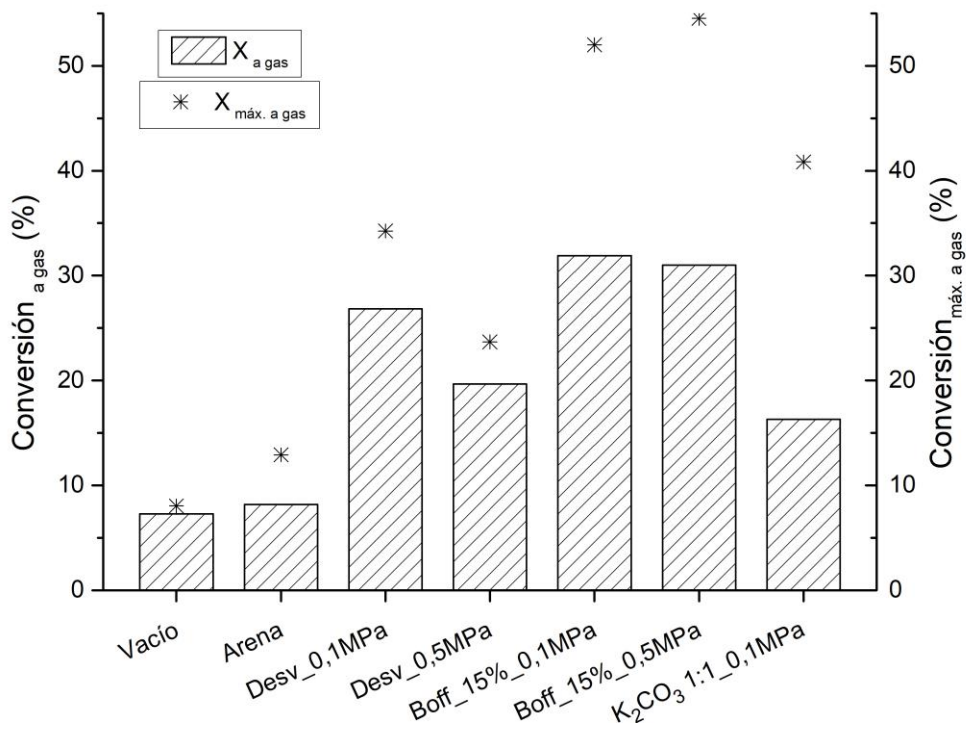


Figura VII.2. Conversión másica a gas (%) - craqueo fase I ($T_{700} \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau_{0,5} \text{ s}$).

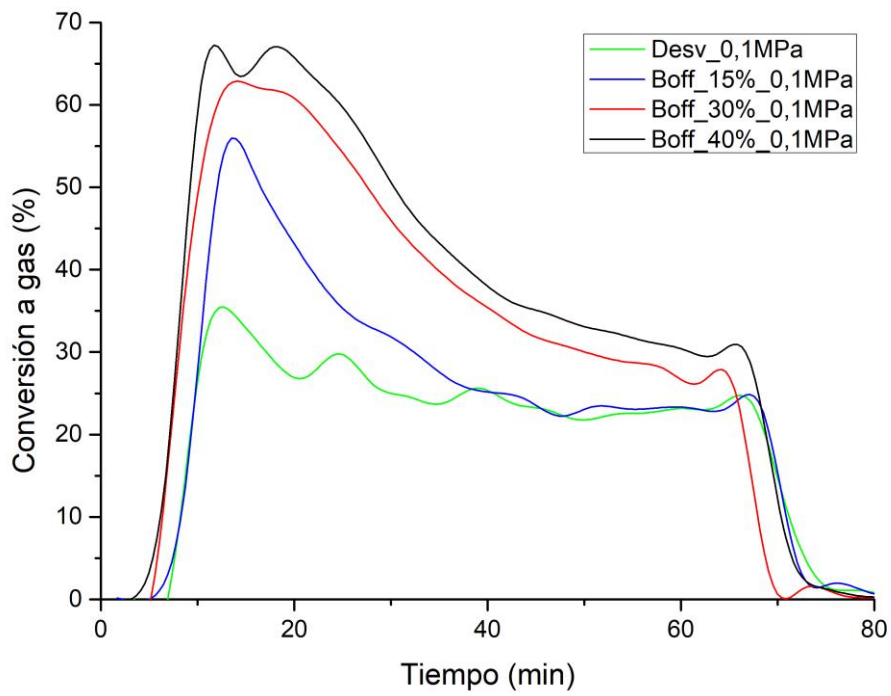


Figura VII.3. Evolución de conversión másica a gas (%) - craqueo fase 2 ($T_{700}^{\circ}\text{C}$; $\tau_{0,5}\text{ s}$).

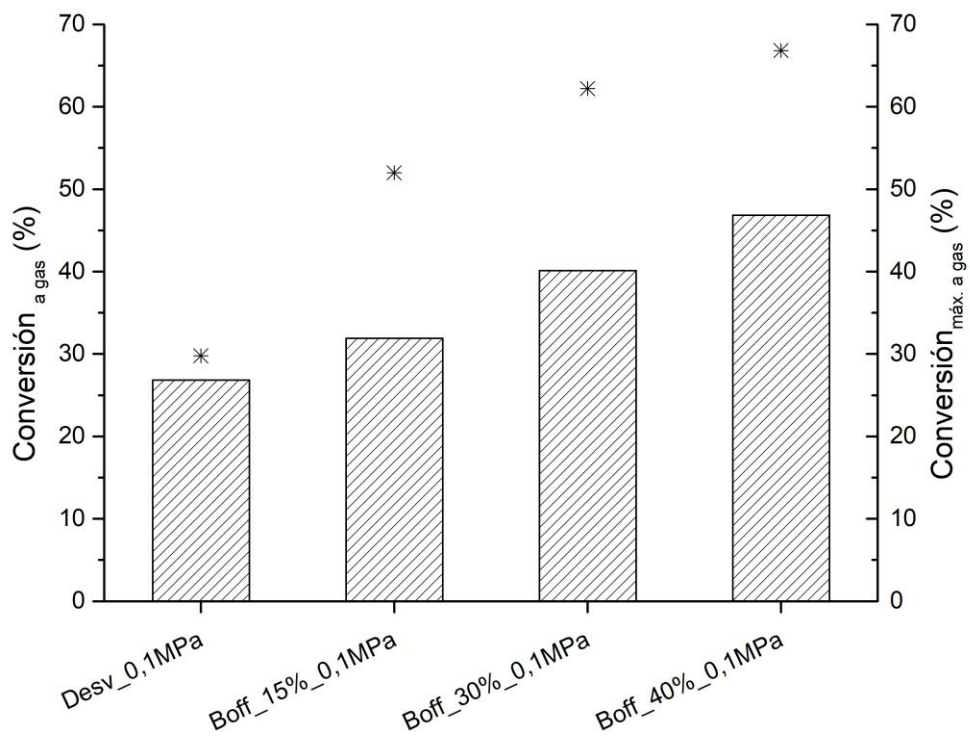


Figura VII.4. Conversión másica a gas (%) - craqueo fase 1 ($T_{700}^{\circ}\text{C}$; $\tau_{0,5}\text{ s}$).

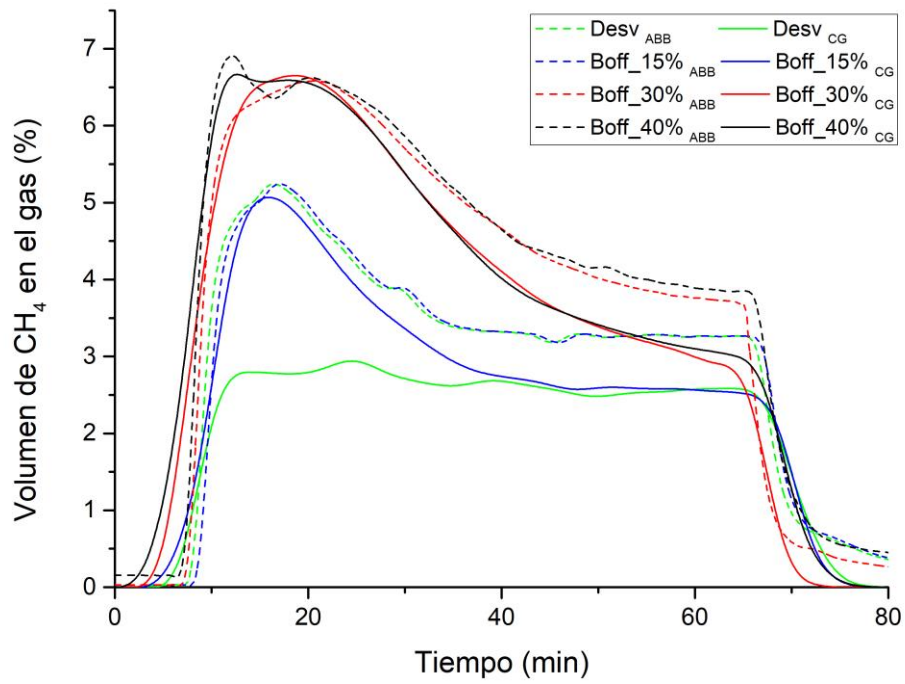


Figura VII.5. % Volumen de metano en el gas de salida – ABB frente a CG – craqueo fase 2 ($T_{700}^{\circ}\text{C}$; $\tau_{0,5}\text{ s}$).

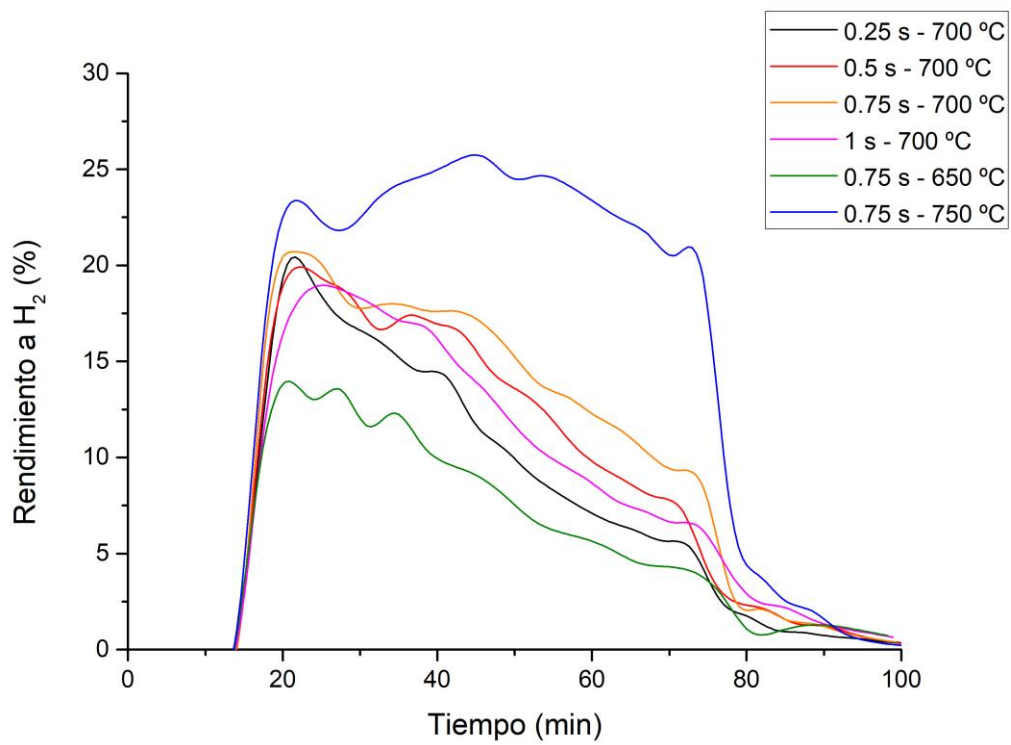


Figura VII.6. Rendimiento a H₂ en los experimentos de ref. húmedo

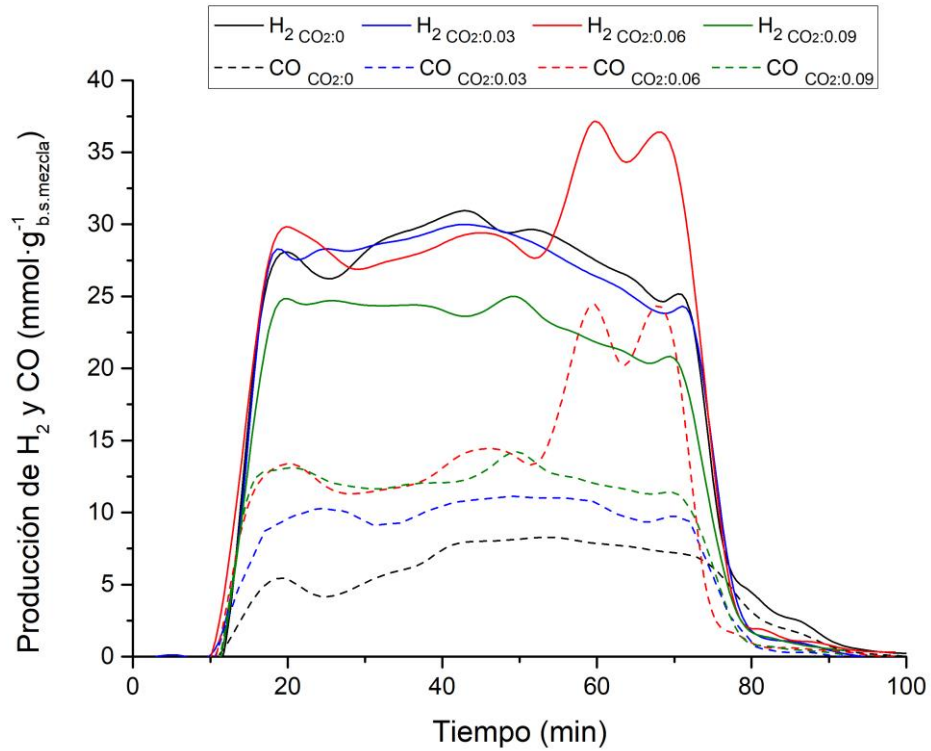


Figura VII.7. Producción de H_2 y CO con el ref. húmedo + seco ($T_{750} \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau_{0,75} \text{ s}$)

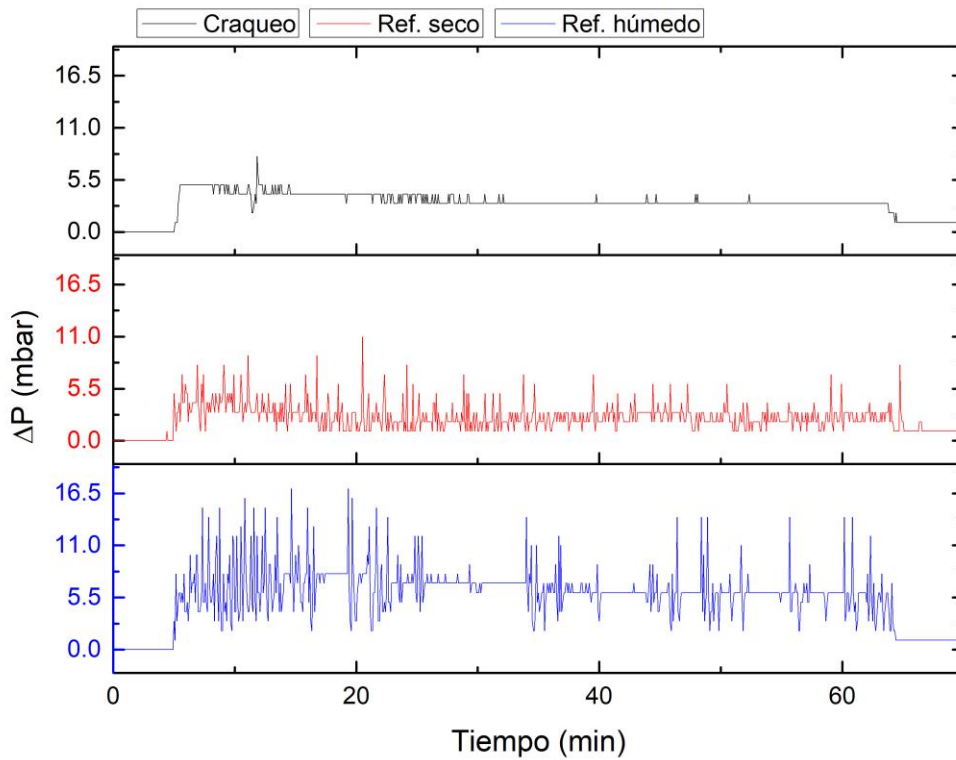


Figura VII.8. Pérdida de carga en experimentos de craqueo y reformado ($T_{700} \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau_{0,5} \text{ s}$)

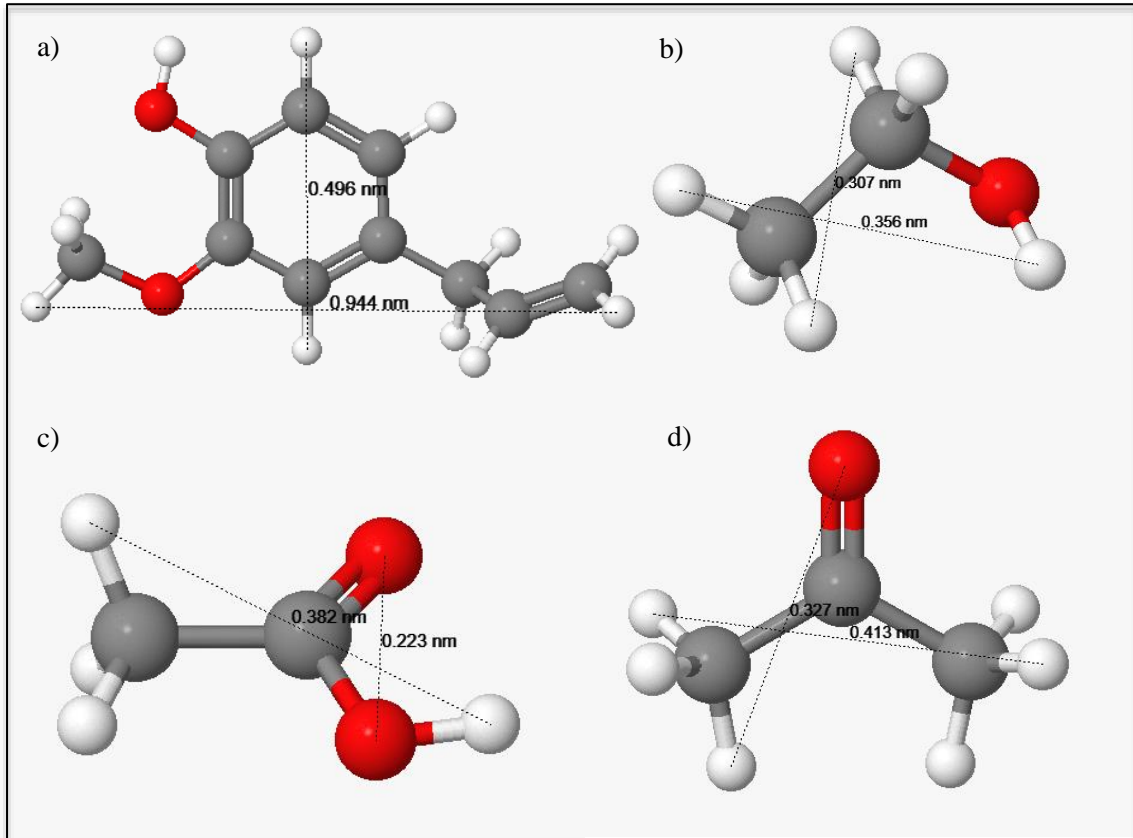


Figura VII.9. Tamaño moléculas de (a)eugenol, (b)etanol, (c)ác. acético, (d)acetona [142].

Tabla VII.1. Reacciones de ref. húmedo para los compuestos modelo

Compuesto	Reacción de reformado húmedo completo
Ácido Acético	$CH_3COOH + 2H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 4H_2$
Acetona	$CH_3COCH_3 + 5H_2O \leftrightarrow 3CO_2 + 8H_2$
Etanol	$CH_3CH_2OH + 3H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2$
Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2 + 18H_2O \leftrightarrow 10CO_2 + 24H_2$

FASE 1. CRAQUEO – SELECCIÓN DEL BIOCHAR DE PARTIDA

Tabla VII.2. Experimento craqueo – vacío (T_{700} °C)

Temperatura (°C)	700 °C	Caudal N ₂	0,5 NL·min ⁻¹				
Tiempo de residencia (°C)	-	Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹				
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa)					
Masa de gas (g)	1,006	% Gas	7,27				
Masa de líquido (g)	8,960	% Líquido	64,717				
mmol de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	PCI (MJ·Nm ⁻³)
7,134	12,985	14,313	3,561	6,953	0,950	0,091	26,167
Gramos de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
0,014	0,208	0,401	0,157	0,195	0,029	0,002	
Composición del gas (% Volumen)							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
15,514	28,236	31,125	7,743	15,120	2,066	0,197	

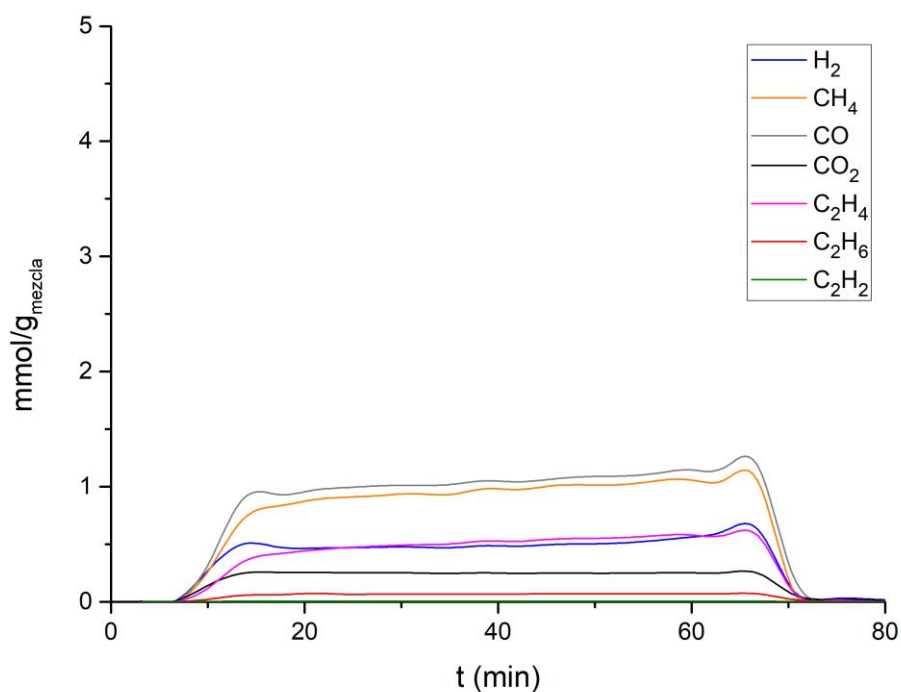
Figura VII.10. Evolución gases - experimento craqueo - vacío (T_{700} °C)

Tabla VII.3. Experimento craqueo - arena ($T_{700} \text{ } ^\circ\text{C}$)

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	700 $^\circ\text{C}$		Caudal N_2	0,5 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$			
Tiempo de residencia ($^\circ\text{C}$)	-		Caudal líquido	0,250 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$			
Distribución de productos			Rendimiento (% en masa)				
Masa de gas (g)	1,132		% Gas	8,179			
Masa de líquido (g)	6,620		% Líquido	47,815			
mmol de gas							
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	PCI ($\text{MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$)
17,930	13,380	19,350	3,240	5,980	0,918	0,063	21,953
Gramos de gas							
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	
0,036	0,215	0,542	0,143	0,168	0,028	0,002	
Composición del gas (% Volumen)							
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	
29,460	21,984	31,793	5,324	9,826	1,509	0,104	

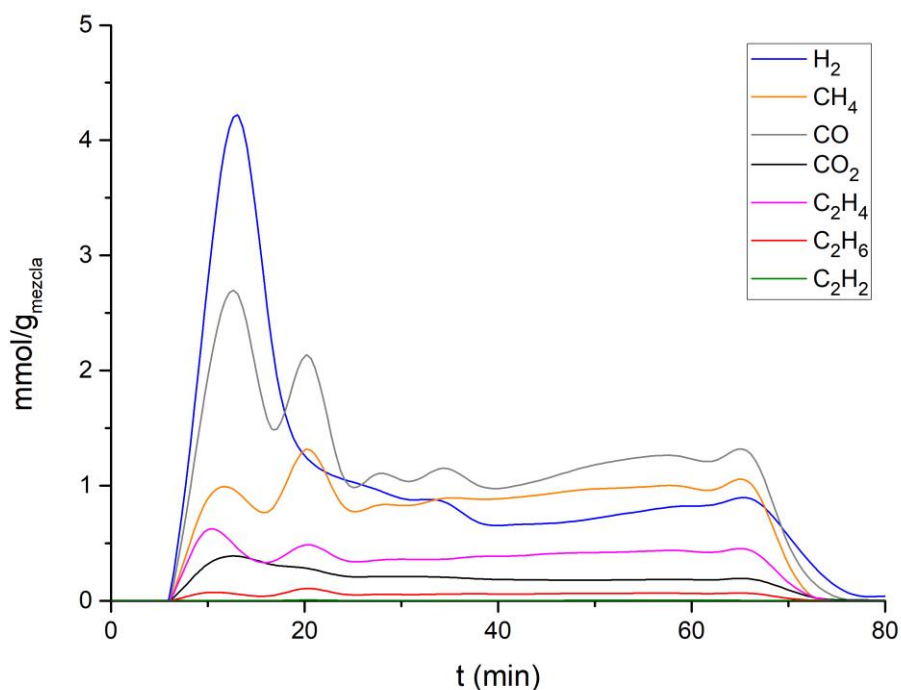
Figura VII.11. Evolución gases - experimento craqueo - arena ($T_{700} \text{ } ^\circ\text{C}$)

Tabla VII.4. Experimento craqueo - WS_0,1MPa_desvolatilizado (T_{700} °C; $\tau_{0,5}$ s)

Temperatura (°C)	700 °C		Caudal N ₂	0,5 NL·min ⁻¹			
Tiempo de residencia (°C)	0,5 s		Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹			
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa)					
Masa de gas (g)	3,714		% Gas	26,825			
Masa de líquido (g)	3,620		% Líquido	26,147			
mmol de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	PCI (MJ·Nm ⁻³)
40,663	42,703	36,066	39,182	6,012	1,344	0,123	17,323
Gramos de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
0,082	0,685	1,010	1,724	0,169	0,040	0,003	
Composición del gas (% Volumen)							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
24,482	25,710	21,714	23,591	3,620	0,809	0,074	

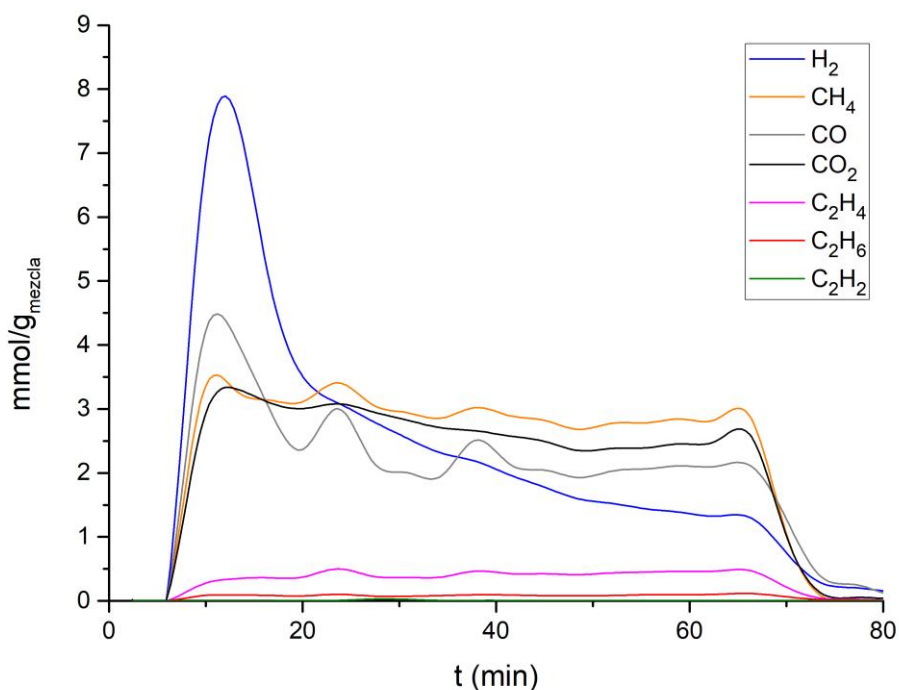


Figura VII.12. Evolución gases - craqueo - WS_0,1MPa_desvolatilizado (T_{700} °C; $\tau_{0,5}$ s)

Tabla VII.5. Experimento craqueo - WS_0,5MPa_ desvolatilizado (T 700 °C; τ 0,5 s)

Temperatura (°C)	700 °C		Caudal N ₂	0,5 NL·min ⁻¹			
Tiempo de residencia (°C)	0,5 s		Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹			
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa)					
Masa de gas (g)	2,721		% Gas	19,655			
Masa de líquido (g)	4,180		% Líquido	30,191			
mmol de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	PCI (MJ·Nm ⁻³)
28,150	31,050	27,010	27,670	5,560	1,130	0,082	17,959
Gramos de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
0,057	0,498	0,757	1,218	0,156	0,034	0,002	
Composición del gas (% Volumen)							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
23,332	25,735	22,387	22,934	4,608	0,937	0,068	

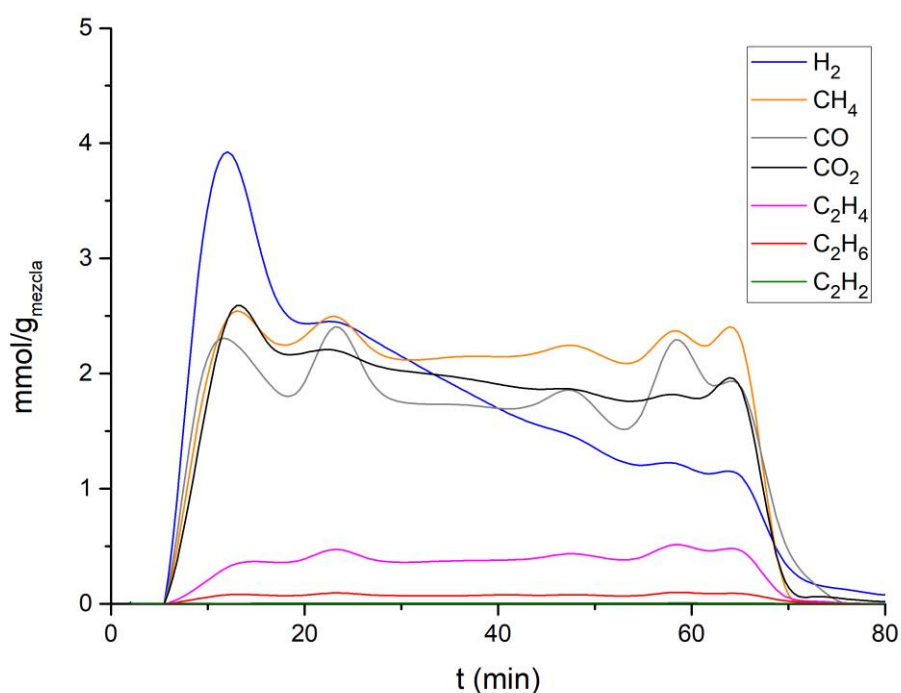
Figura VII.13. Evolución gases - craqueo - WS_0,5MPa_ desvolatilizado (T 700 °C; τ 0,5 s)

Tabla VII.6. Experimento craqueo - WS_0,1MPa_Boff-15% (T_{700} °C; $\tau_{0,5}$ s)

Temperatura (°C)	700 °C		Caudal N ₂	0,5 NL·min ⁻¹			
Tiempo de residencia (°C)	0,5 s		Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹			
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa)					
Masa de gas (g)	4,417		% Gas	31,902			
Masa de líquido (g)	4,227		% Líquido	30,531			
mmol de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	PCI (MJ·Nm ⁻³)
63,090	54,240	41,330	46,030	6,310	1,890	0,080	17,138
Gramos de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
0,127	0,870	1,158	2,026	0,177	0,057	0,002	
Composición del gas (% Volumen)							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
29,624	25,468	19,406	21,613	2,963	0,887	0,038	

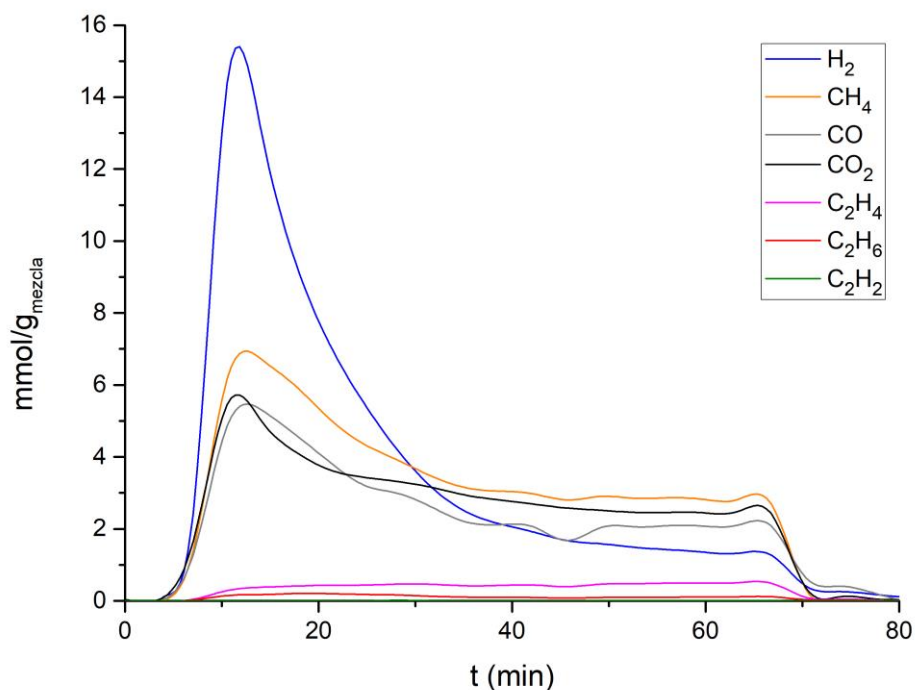


Figura VII.14. Evolución gases - craqueo - WS_0,1MPa_Boff-15% (T_{700} °C; $\tau_{0,5}$ s)

Tabla VII.7. Experimento craqueo - WS_0,5MPa_Boff-15% (T_{700} °C; $\tau_{0,5}$ s)

Temperatura (°C)	700 °C		Caudal N ₂	0,5 NL·min ⁻¹			
Tiempo de residencia (°C)	0,5 s		Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹			
Distribución de productos			Rendimiento (% en masa)				
Masa de gas (g)	4,291		% Gas	30,991			
Masa de líquido (g)	2,690		% Líquido	19,429			
mmol de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	PCI (MJ·Nm ⁻³)
50,420	55,450	46,090	40,000	6,760	1,830	0,133	18,152
Gramos de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
0,102	0,889	1,291	1,760	0,190	0,055	0,003	
Composición del gas (% Volumen)							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
25,124	27,631	22,967	19,932	3,369	0,912	0,066	

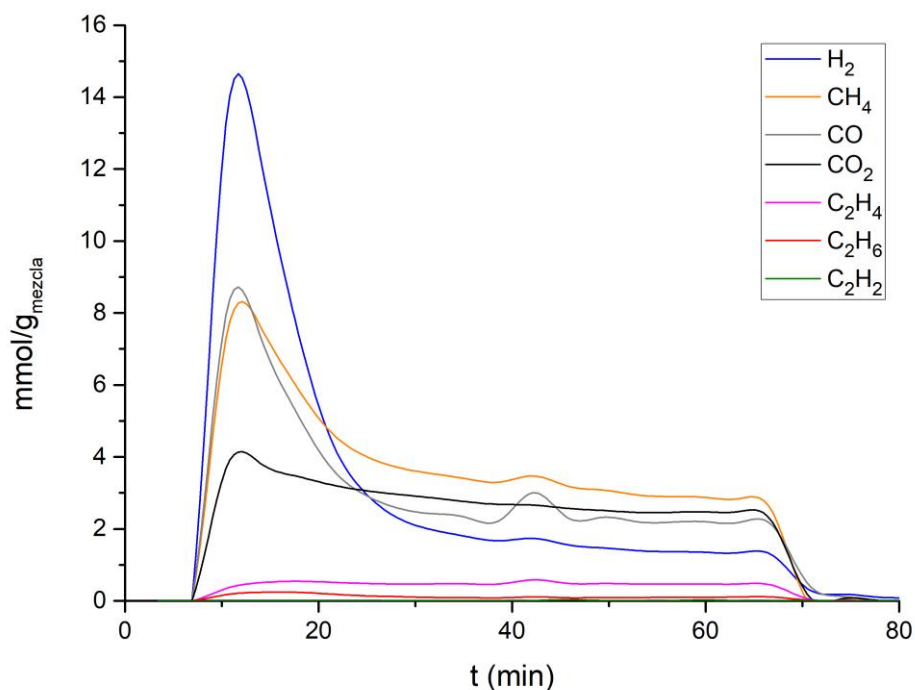
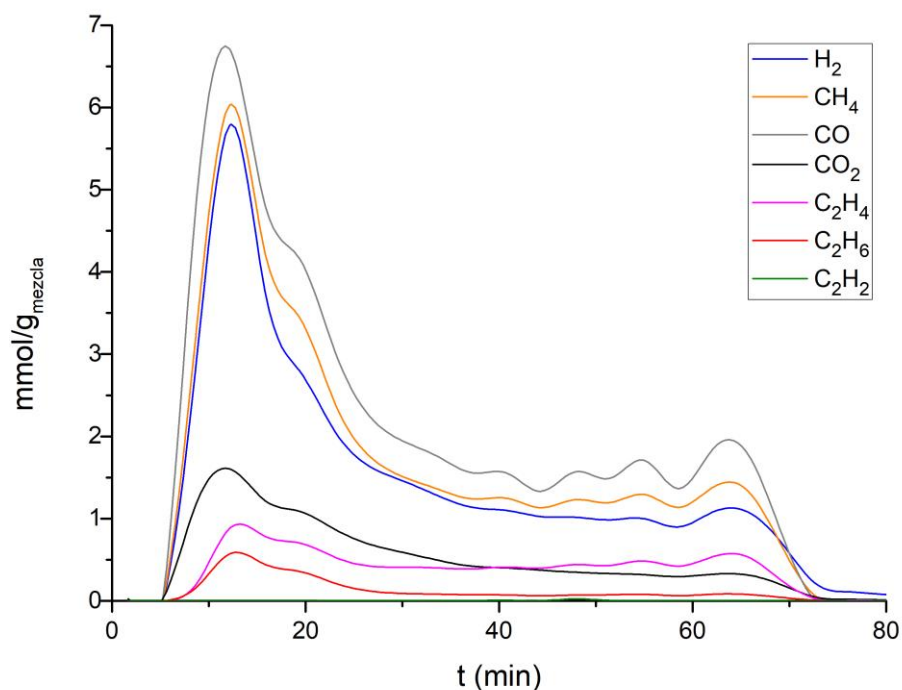


Figura VII.15. Evolución gases - craqueo - WS_0,5MPa_Boff-15% (T_{700} °C; $\tau_{0,5}$ s)

Tabla VII.8. Experimento craqueo - WS_0,1MPa_K₂CO₃-1:1 (T_700 °C; τ_0,5 s)

Temperatura (°C)	700 °C		Caudal N ₂	0,5 NL·min ⁻¹			
Tiempo de residencia (°C)	0,5 s		Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹			
Distribución de productos			Rendimiento (% en masa)				
Masa de gas (g)	2,257		% Gas	16,299			
Masa de líquido (g)	5,890		% Líquido	42,542			
mmol de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	PCI (MJ·Nm ⁻³)
26,694	29,752	37,081	9,405	7,205	2,292	0,070	21,366
Gramos de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
0,054	0,477	1,039	0,414	0,202	0,069	0,002	
Composición del gas (% Volumen)							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
23,728	26,447	32,961	8,360	6,405	2,037	0,062	

Figura VII.16. Evolución gases - craqueo - WS_0,1MPa_K₂CO₃-1:1 (T_700 °C; τ_0,5 s)

FASE 2. CRAQUEO – SELECCIÓN DEL MEJOR CATALIZADOR

Tabla VII.9. Experimento craqueo - WS_0,1MPa_Boff-30% (T _700 °C; τ _0,5 s)

Temperatura (°C)	700 °C	Caudal N ₂	0,5 NL·min ⁻¹				
Tiempo de residencia (°C)	0,5 s	Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹				
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa)					
Masa de gas (g)	0,190	% Gas	40,116				
Masa de líquido (g)	1,740	% Líquido	12,568				
mmol de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	PCI (MJ·Nm ⁻³)
94,077	75,800	63,650	47,250	7,230	2,670	0,108	17,697
Gramos de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
0,190	1,216	1,783	2,079	0,203	0,080	0,003	
Composición del gas (% Volumen)							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
32,353	26,067	21,889	16,249	2,486	0,918	0,037	

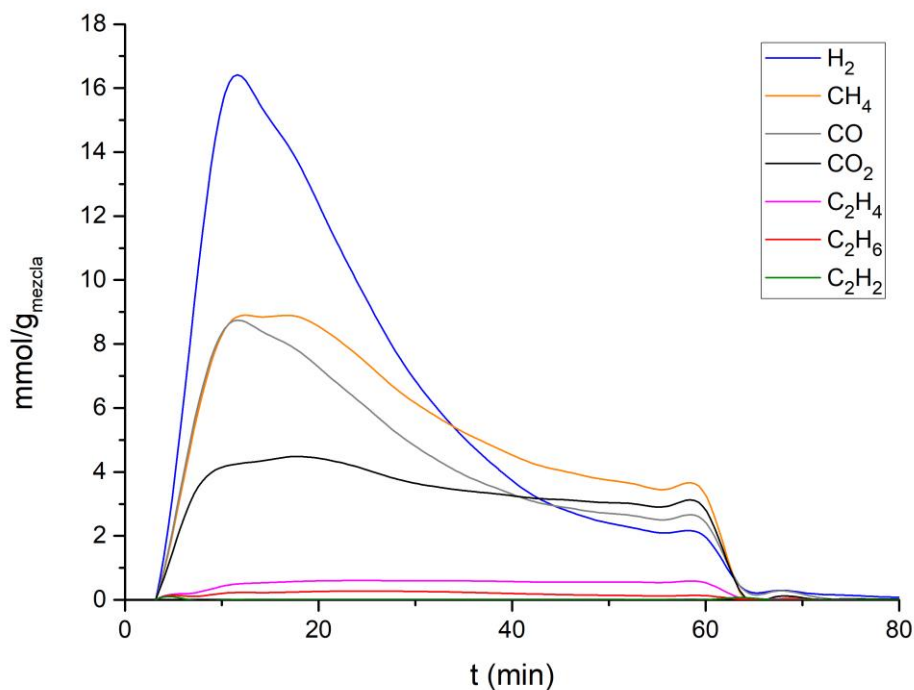
Figura VII.17. Evolución gases - craqueo - WS_0,1MPa_Boff-30% (T _700 °C; τ _0,5 s)

Tabla VII.10. Experimento craqueo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; $\tau_0,5$ s)

Temperatura (°C)	700 °C		Caudal N ₂	0,5 NL·min ⁻¹			
Tiempo de residencia (°C)	0,5 s		Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹			
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa)					
Masa de gas (g)	6,488		% Gas	46,861			
Masa de líquido (g)	2,900		% Líquido	20,946			
mmol de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	PCI (MJ·Nm ⁻³)
124,780	84,270	79,730	53,780	7,190	2,680	0,071	16,966
Gramos de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
0,252	1,352	2,233	2,367	0,202	0,081	0,002	
Composición del gas (% Volumen)							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
35,398	23,906	22,618	15,257	2,040	0,760	0,020	

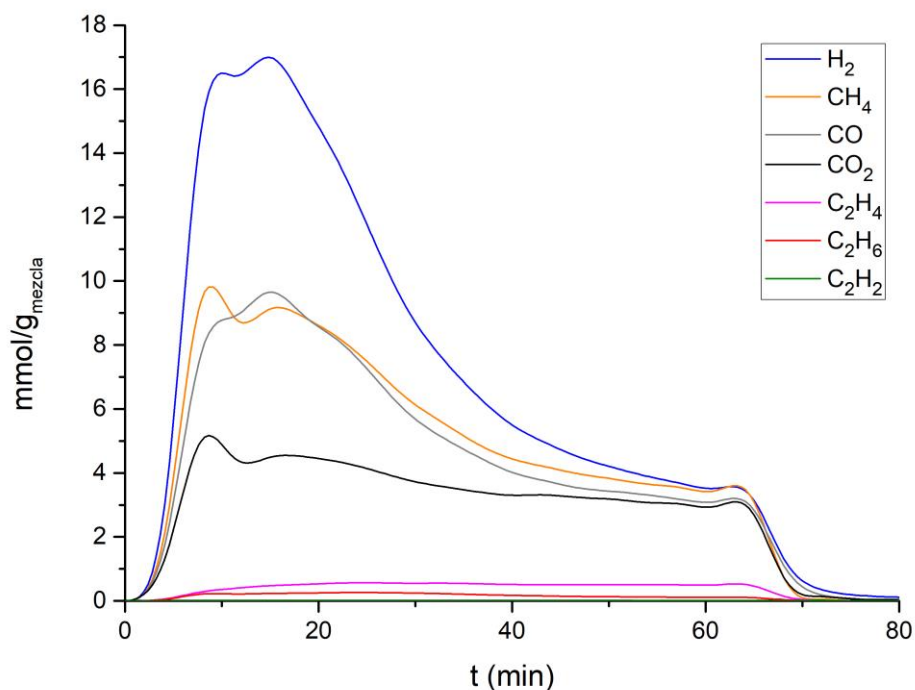


Figura VII.18. Evolución gases - craqueo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; $\tau_0,5$ s)

FASE 3. REFORMADO SECO

Tabla VII.11. Experimento ref. seco - arena - $0,05\text{NL}(\text{CO}_2)\cdot\text{min}^{-1}$ ($T_700\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau_0,5\text{ s}$)

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	700 $^\circ\text{C}$	Caudal N_2	0,45 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$				
Tiempo de residencia ($^\circ\text{C}$)	0,5 s	Caudal CO_2	0,05 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$				
		Caudal líquido	0,250 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$				
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa)					
Masa de gas (g)	0,855	% Gas	6,174				
Masa de líquido (g)	7,500	% Líquido	54,171				
mmol de gas							
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	PCI ($\text{MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$)
7,990	11,420	13,930	1,920	5,470	0,854	0,065	25,349
Gramos de gas							
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	
0,016	0,183	0,390	0,084	0,153	0,026	0,002	
Composición del gas (% Volumen)							
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	
19,184	27,419	33,446	4,610	13,134	2,051	0,156	

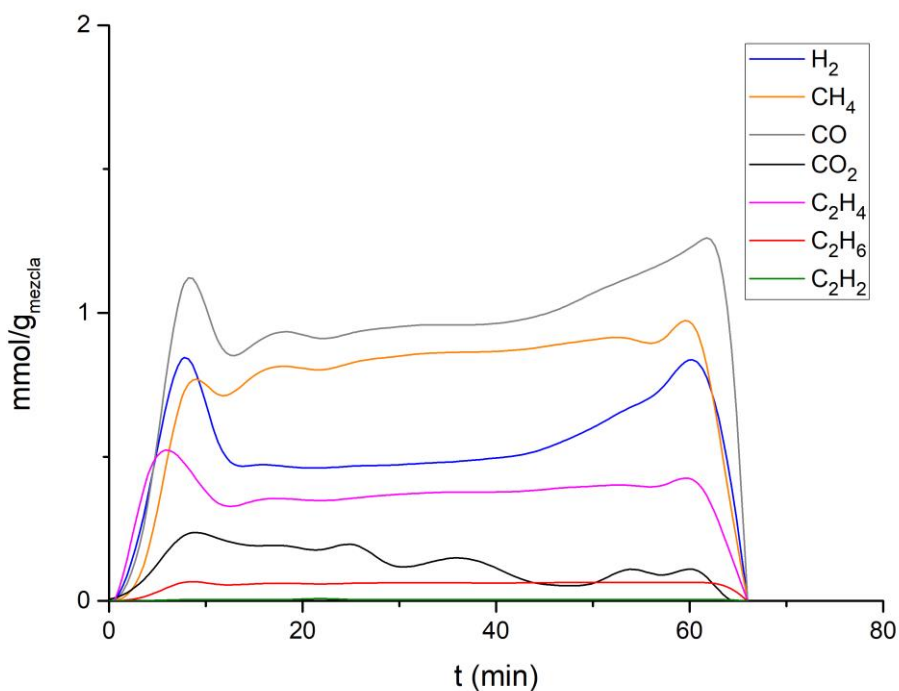


Figura VII.19. Evolución gases - ref. seco - arena - $0,05\text{NL}(\text{CO}_2)\cdot\text{min}^{-1}$ ($T_700\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau_0,5\text{ s}$)

ANEXO VII. RESULTADOS EXPERIMENTOS DE CATÁLISIS

Tabla VII.12. Experimento ref. seco - arena - $0,1\text{NL}(\text{CO}_2)\cdot\text{min}^{-1}$ ($T_700\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau_0,5\text{ s}$)

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	700 $^\circ\text{C}$		Caudal N_2	$0,4\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$			
Tiempo de residencia ($^\circ\text{C}$)	0,5 s		Caudal CO_2	$0,1\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$			
			Caudal líquido	$0,250\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$			
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa)					
Masa de gas (g)	1,211		% Gas	8,746			
Masa de líquido (g)	6,540		% Líquido	47,237			
mmol de gas							
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	PCI ($\text{MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$)
10,610	13,440	17,670	6,680	5,470	0,996	0,059	22,076
Gramos de gas							
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	
0,021	0,216	0,495	0,294	0,153	0,030	0,002	
Composición del gas (% Volumen)							
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	
19,317	24,470	32,171	12,162	9,959	1,813	0,108	

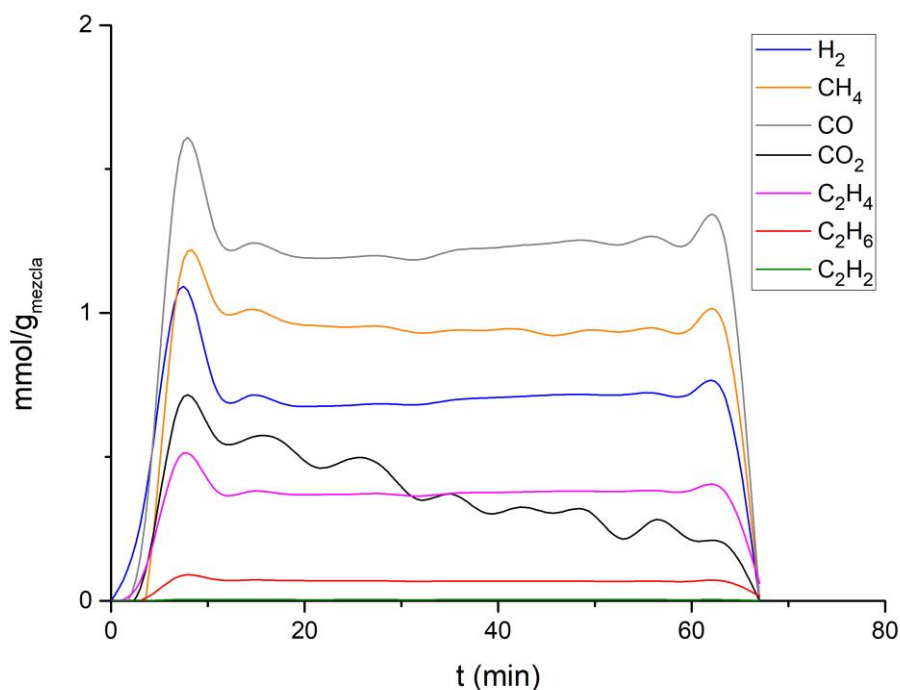


Figura VII.20. Evolución gases - ref. seco - arena - $0,1\text{NL}(\text{CO}_2)\cdot\text{min}^{-1}$ ($T_700\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau_0,5\text{ s}$)

ANEXO VII. RESULTADOS EXPERIMENTOS DE CATÁLISIS

Tabla VII.13. Experimento ref. seco - arena - $0,15\text{NL}(\text{CO}_2)\cdot\text{min}^{-1}$ ($T_700\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau_0,5\text{ s}$)

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	700 $^\circ\text{C}$		Caudal N_2	$0,35\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$			
Tiempo de residencia ($^\circ\text{C}$)	0,5 s		Caudal CO_2	$0,15\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$			
			Caudal líquido	$0,250\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$			
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa)					
Masa de gas (g)	0,818		% Gas	5,910			
Masa de líquido (g)	8,670		% Líquido	62,622			
mmol de gas							
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	PCI ($\text{MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$)
6,540	10,040	12,130	3,160	4,950	0,824	0,059	24,791
Gramos de gas							
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	
0,013	0,161	0,340	0,139	0,139	0,025	0,002	
Composición del gas (% Volumen)							
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	
17,346	26,629	32,172	8,381	13,129	2,186	0,158	

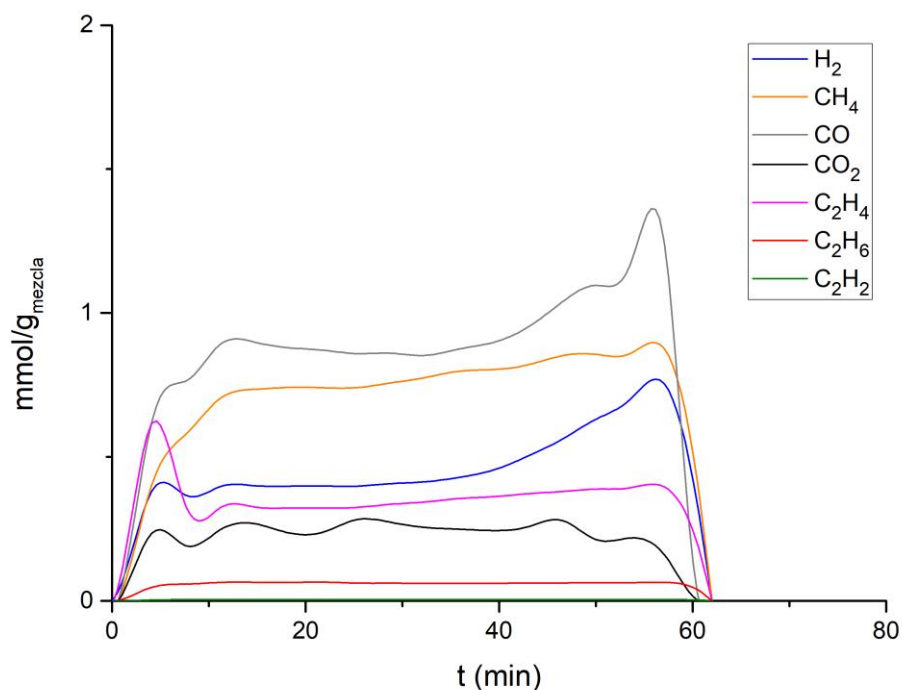
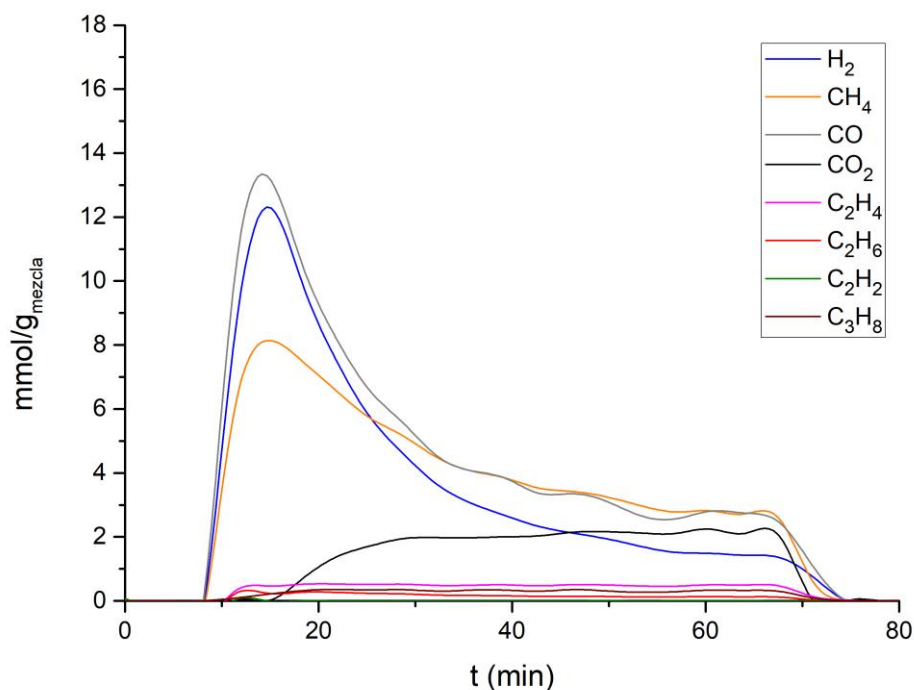


Figura VII.21. Evolución gases - ref. seco - arena - $0,15\text{NL}(\text{CO}_2)\cdot\text{min}^{-1}$ ($T_700\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau_0,5\text{ s}$)

Tabla VII.14. Experimento ref. seco - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ _0,5 s)

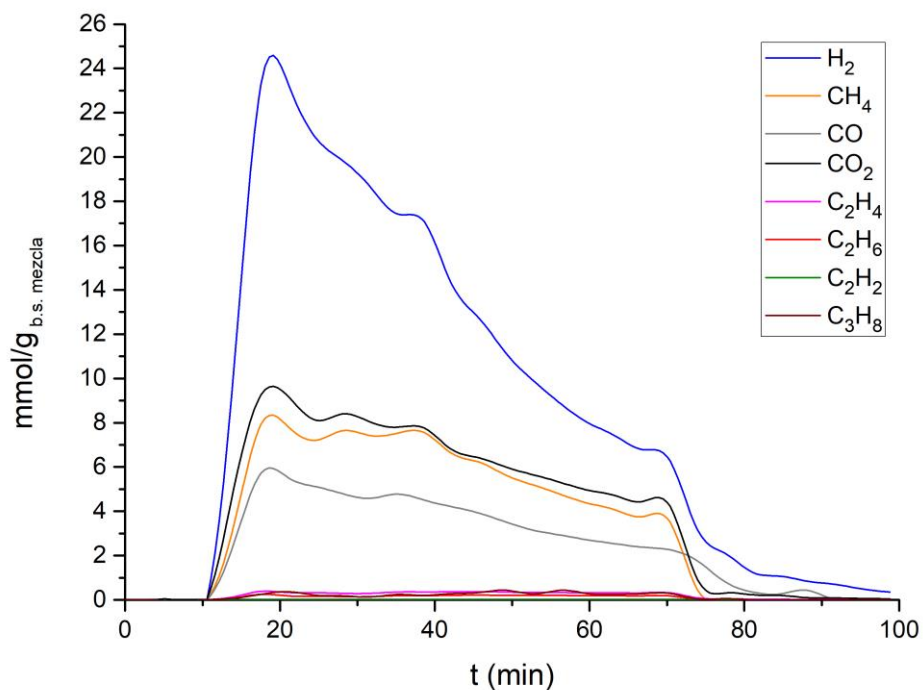
Temperatura (°C)	700 °C		Caudal N ₂	0,4 NL·min ⁻¹			
Tiempo de residencia (°C)	0,5 s		Caudal CO ₂	0,1 NL·min ⁻¹			
			Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹			
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa)					
Masa de gas (g)	4,686		% Gas	33,843			
Masa de líquido (g)	2,460		% Líquido	17,768			
mmol de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	PCI (MJ·Nm ⁻³)
59,180	62,220	74,170	23,470	6,830	2,470	0,062	19,160
Gramos de gas							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
0,120	0,998	2,078	1,033	0,192	0,074	0,002	
Composición del gas (% Volumen)							
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
25,910	27,241	32,473	10,276	2,990	1,081	0,027	

Figura VII.22. Evolución gases - ref. seco - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ _0,5 s)

FASE 4. REFORMADO HÚMEDO – ESTUDIO DE TIEMPO DE RESIDENCIA

Tabla VII.15. Experimento ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ _0,25 s)

Temperatura (°C)	700 °C	Caudal N ₂	0,99 NL·min ⁻¹					
Tiempo de residencia (°C)	0,25 s	Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹					
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa b.s.)						
Masa de gas (g)	4,048	% Gas	55,920					
Masa de líquido (g)	7,390							
mmol de gas								
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	PCI (MJ·Nm ⁻³)
104,500	42,910	29,220	48,480	2,440	1,350	0,028	1,970	14,954
Gramos de gas								
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	
0,211	0,688	0,818	2,134	0,068	0,041	0,001	0,087	
Composición del gas (% Volumen)								
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	
45,258	18,584	12,655	20,996	1,057	0,585	0,012	0,853	

Figura VII.23. Evolución gases - ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ _0,25 s)

ANEXO VII. RESULTADOS EXPERIMENTOS DE CATÁLISIS

Tabla VII.16. Experimento ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s)

Temperatura (°C)	700 °C		Caudal N ₂	0,5 NL·min ⁻¹					
Tiempo de residencia (°C)	0,5 s		Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹					
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa b.s.)							
Masa de gas (g)	4,850		% Gas	67,003					
Masa de líquido (g)	6,650								
mmol de gas									
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	PCI (MJ·Nm ⁻³)	
123,663	53,484	36,145	57,034	2,895	1,429	0,015	2,169	15,086	
Gramos de gas									
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈		
0,250	0,858	1,012	2,510	0,081	0,043	0,000	0,096		
Composición del gas (% Volumen)									
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈		
44,670	19,320	13,056	20,602	1,046	0,516	0,006	0,783		

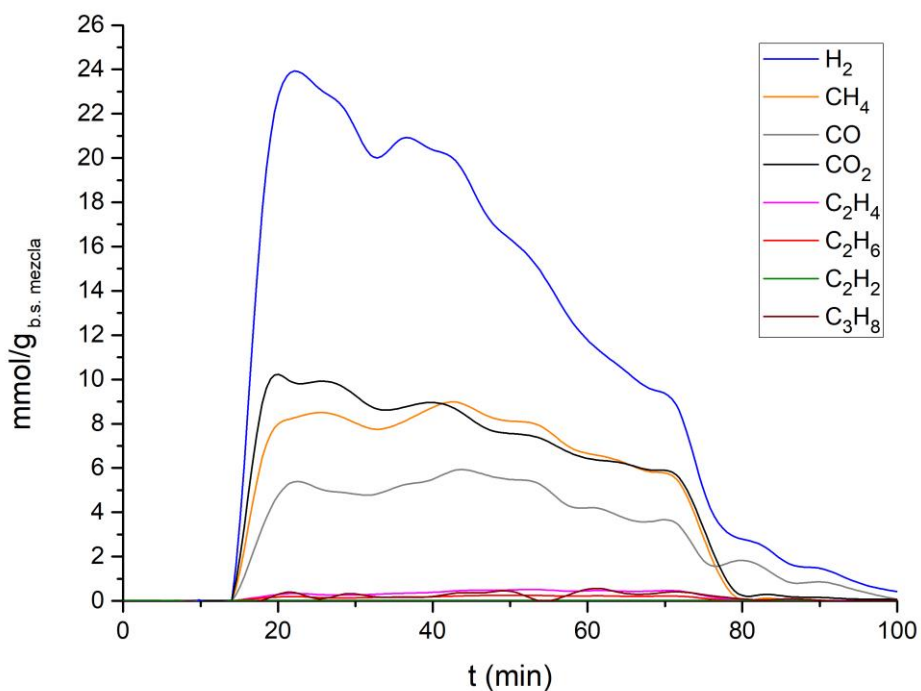


Figura VII.24. Evolución gases - ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; $\tau_{0,5}$ s)

ANEXO VII. RESULTADOS EXPERIMENTOS DE CATÁLISIS

Tabla VII.17. Experimento ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; $\tau_{0,75}$ s)

Temperatura (°C)	700 °C		Caudal N ₂	0,33 NL·min ⁻¹					
Tiempo de residencia (°C)	0,75 s		Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹					
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa b.s.)							
Masa de gas (g)	5,394	% Gas	74,517						
Masa de líquido (g)	6,850								
mmol de gas									
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	PCI (MJ·Nm ⁻³)	
137,150	58,870	38,590	65,200	3,140	1,380	0,015	2,100	14,851	
Gramos de gas									
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈		
0,277	0,944	1,081	2,869	0,088	0,041	0,000	0,093		
Composición del gas (% Volumen)									
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈		
44,755	19,211	12,593	21,276	1,025	0,450	0,005	0,685		

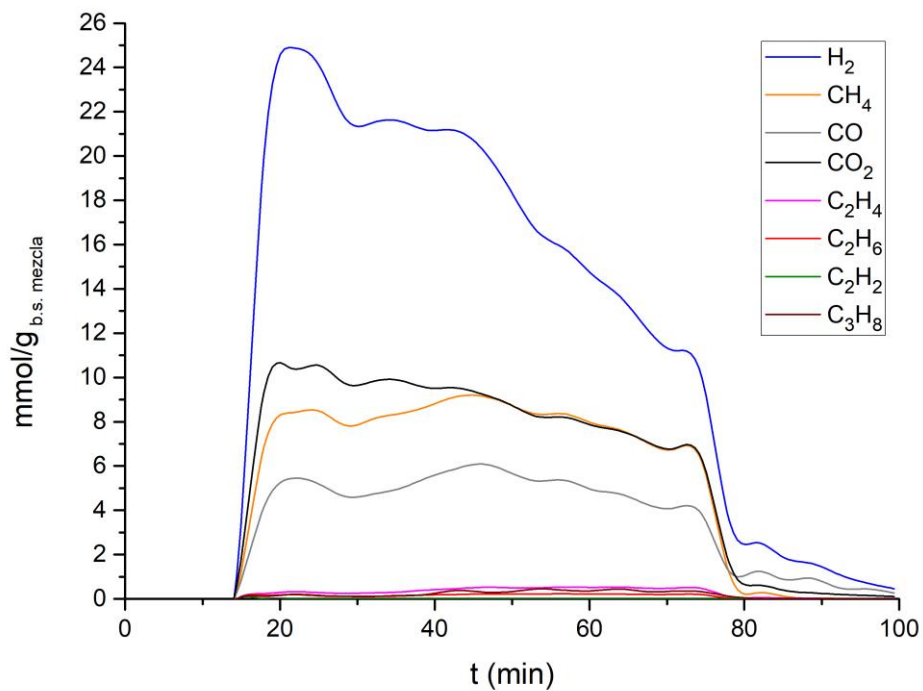


Figura VII.25. Evolución gases - ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; $\tau_{0,75}$ s)

ANEXO VII. RESULTADOS EXPERIMENTOS DE CATÁLISIS

Tabla VII.18. Experimento ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ_1 s)

Temperatura (°C)	700 °C		Caudal N ₂	0,25 NL·min ⁻¹					
Tiempo de residencia (°C)	1 s		Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹					
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa b.s.)							
Masa de gas (g)	5,087		% Gas	70,279					
Masa de líquido (g)	7,240								
mmol de gas									
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	PCI (MJ·Nm ⁻³)	
117,050	57,130	37,790	59,550	4,020	1,600	0,022	2,130	15,508	
Gramos de gas									
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈		
0,236	0,916	1,058	2,621	0,113	0,048	0,001	0,094		
Composición del gas (% Volumen)									
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈		
41,910	20,455	13,531	21,322	1,439	0,573	0,008	0,763		

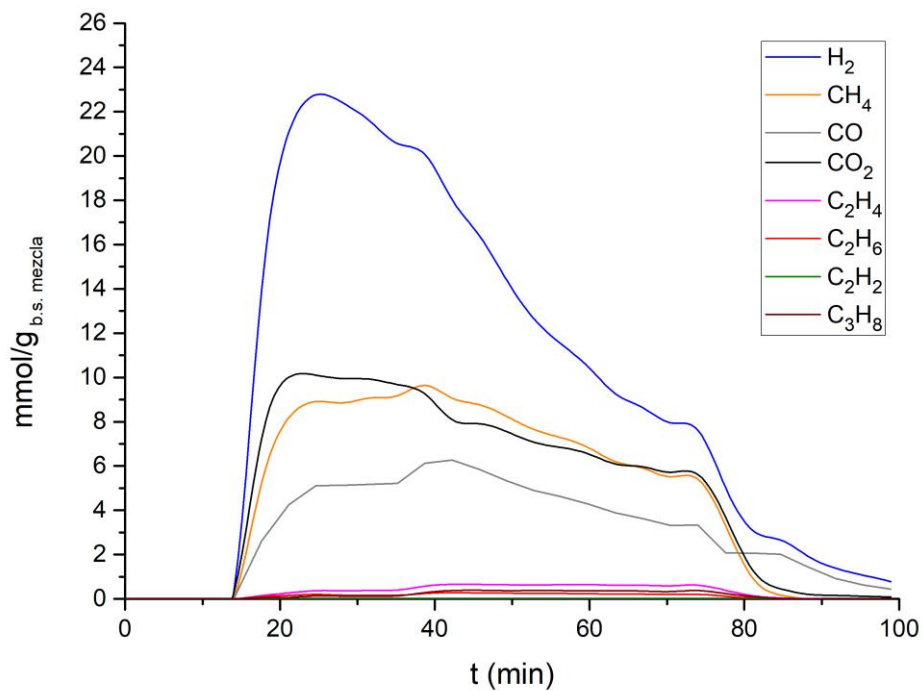


Figura VII.26. Evolución gases - ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_700 °C; τ_1 s)

FASE 5. REFORMADO HÚMEDO – ESTUDIO DE TEMPERATURA

Tabla VII.19. Experimento ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_650 °C; τ _0,75 s)

Temperatura (°C)	650 °C			Caudal N ₂	0,35 NL·min ⁻¹			
Tiempo de residencia (°C)	0,75 s			Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹			
Distribución de productos					Rendimiento (% en masa b.s.)			
Masa de gas (g)	3,807			% Gas	52,585			
Masa de líquido (g)	-							
mmol de gas								
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	PCI (MJ·Nm ⁻³)
79,970	48,400	28,210	41,620	2,470	2,190	0,006	2,530	16,940
Gramos de gas								
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	
0,162	0,776	0,790	1,832	0,069	0,066	0,000	0,112	
Composición del gas (% Volumen)								
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	
38,935	23,564	13,734	20,263	1,203	1,066	0,003	1,232	

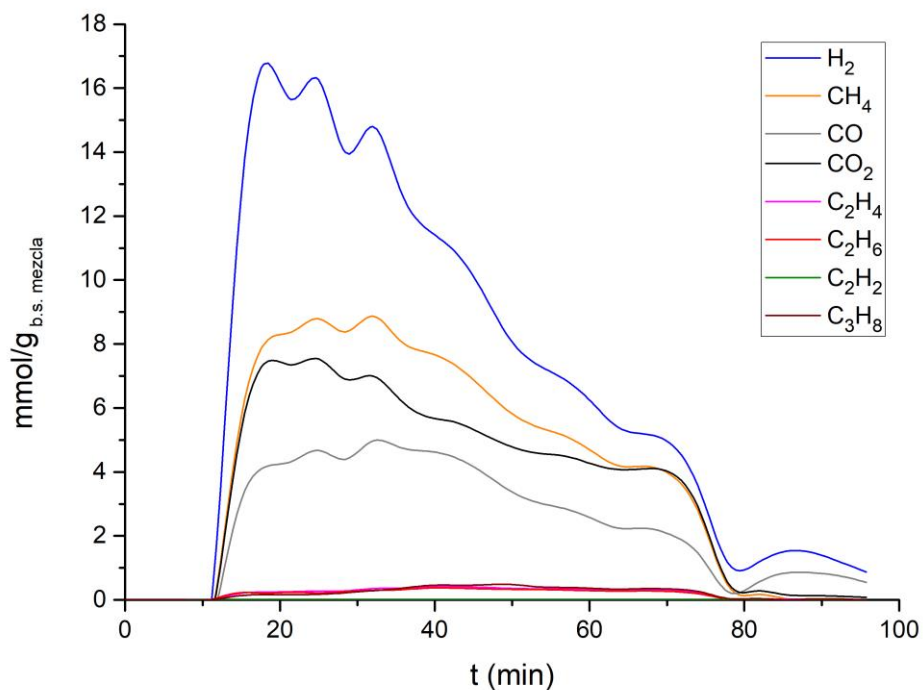
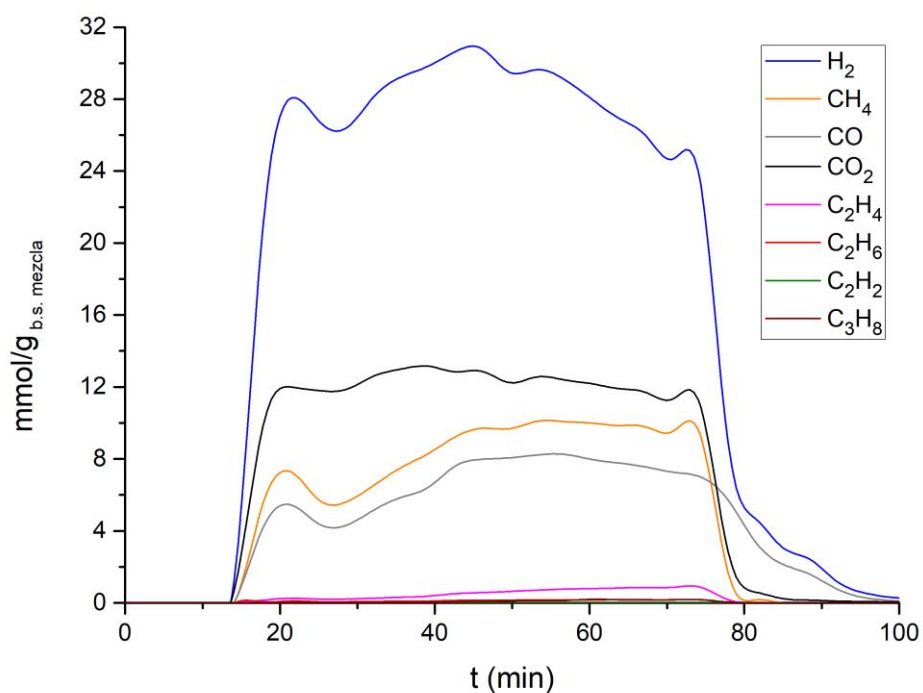
Figura VII.27. Evolución gases - ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_650 °C; τ _0,75 s)

Tabla VII.20. Experimento ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; $\tau_{0,75}$ s)

Temperatura (°C)	750 °C		Caudal N ₂	0,31 NL·min ⁻¹					
Tiempo de residencia (°C)	0,75 s		Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹					
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa b.s.)							
Masa de gas (g)	7,067		% Gas	97,628					
Masa de líquido (g)	6,410								
mmol de gas									
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	PCI (MJ·Nm ⁻³)	
209,240	62,070	54,700	89,650	4,000	0,959	0,010	0,682	13,145	
Gramos de gas									
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈		
0,423	0,996	1,532	3,945	0,112	0,029	0,000	0,030		
Composición del gas (% Volumen)									
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈		
49,664	14,733	12,983	21,279	0,949	0,228	0,002	0,162		

Figura VII.28. Evolución gases - ref. húmedo - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; $\tau_{0,75}$ s)

FASE 6. REFORMADO HÚMEDO + REFORMADO SECO (RATIO H₂/CO)

Tabla VII.21. Experimento ref. húm.+seco (0,03) - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; τ_0,75 s)

Temperatura (°C)	750 °C	Caudal N ₂	0,28 NL·min ⁻¹					
Tiempo de residencia (°C)	0,75 s	Caudal CO ₂	0,03 NL·min ⁻¹					
		Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹					
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa b.s.)						
Masa de gas (g)	7,840	% Gas	96,989					
Masa de líquido (g)	-							
mmol de gas								
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	PCI (MJ·Nm ⁻³)
206,180	75,380	76,680	86,730	5,800	1,500	0,011	0,946	14,180
Gramos de gas								
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	
0,416	1,209	2,148	3,817	0,163	0,045	0,000	0,042	
Composición del gas (% Volumen)								
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	
45,492	16,632	16,919	19,136	1,280	0,331	0,002	0,209	

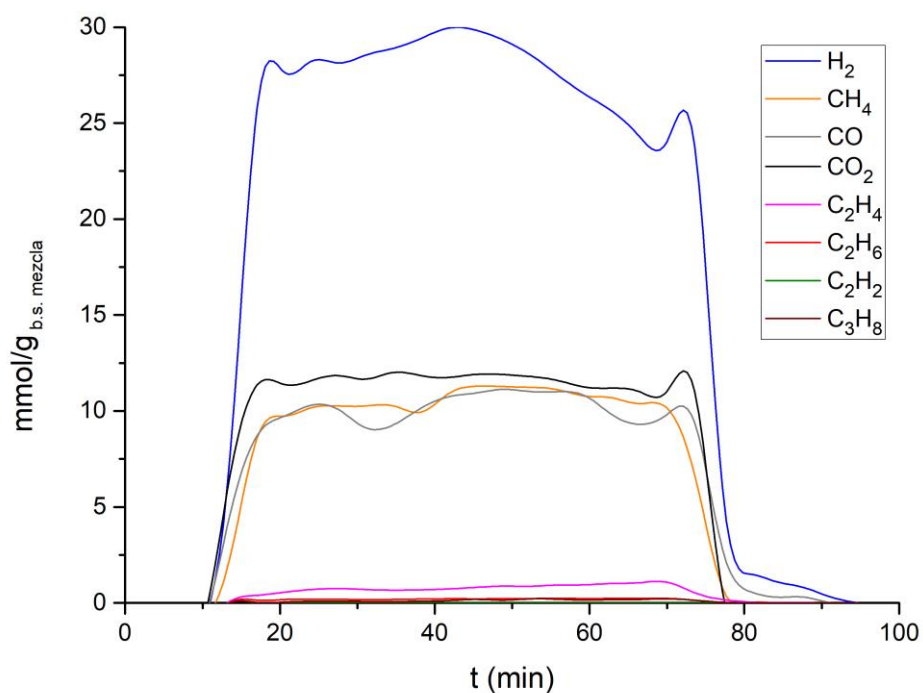


Figura VII.29. Evolución gases ref. húm.+seco (0,03) - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; τ_0,75 s)

Tabla VII.22. Experimento ref. húm.+seco (0,06) - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; τ _0,75 s)

Temperatura (°C)	750 °C		Caudal N ₂	0,25 NL·min ⁻¹				
Tiempo de residencia (°C)	0,75 s		Caudal CO ₂	0,06 NL·min ⁻¹				
			Caudal líquido	0,250 mL·min ⁻¹				
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa b.s.)						
Masa de gas (g)	7,997	% Gas	98,924					
Masa de líquido (g)	-							
mmol de gas								
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	PCI (MJ·Nm ⁻³)
224,440	55,280	114,01	73,370	5,350	1,220	0,004	1,070	13,356
Gramos de gas								
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	
0,453	0,887	3,193	3,229	0,150	0,037	0,000	0,047	
Composición del gas (% Volumen)								
H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	
47,276	11,644	24,015	15,455	1,127	0,257	0,001	0,225	

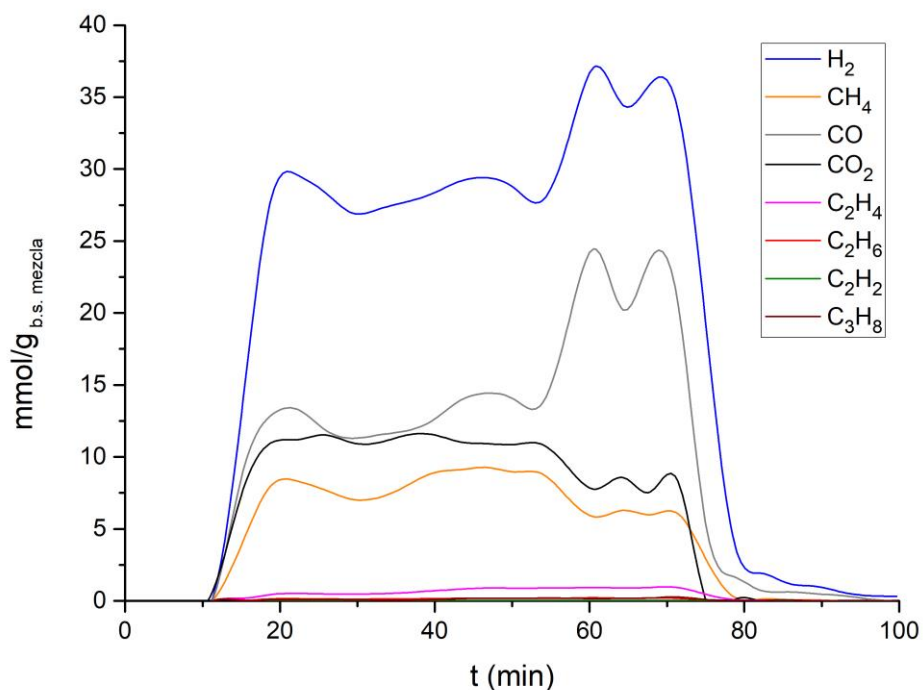


Figura VII.30. Evolución gases ref. húm.+seco (0,06) - WS_0,1MPa_Boff-40% (T_750 °C; τ _0,75 s)

ANEXO VII. RESULTADOS EXPERIMENTOS DE CATÁLISIS

Tabla VII.23. Experimento ref. húm. +seco (0,09) - WS_0,1MPa_Boff-40%
($T_{750} \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{0,75} \text{ s}$)

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	750 $^{\circ}\text{C}$	Caudal N_2	0,22 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$					
Tiempo de residencia ($^{\circ}\text{C}$)	0,75 s	Caudal CO_2	0,09 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$					
		Caudal líquido	0,250 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$					
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa _{b.s.})						
Masa de gas (g)	7,143	% Gas	88,370					
Masa de líquido (g)	6,730							
mmol de gas								
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	PCI ($\text{MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$)
170,820	60,750	92,700	67,890	5,440	1,160	0,020	1,170	14,255
Gramos de gas								
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	
0,345	0,974	2,597	2,988	0,153	0,035	0,001	0,052	
Composición del gas (% Volumen)								
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	
42,710	15,189	23,178	16,975	1,360	0,290	0,005	0,293	

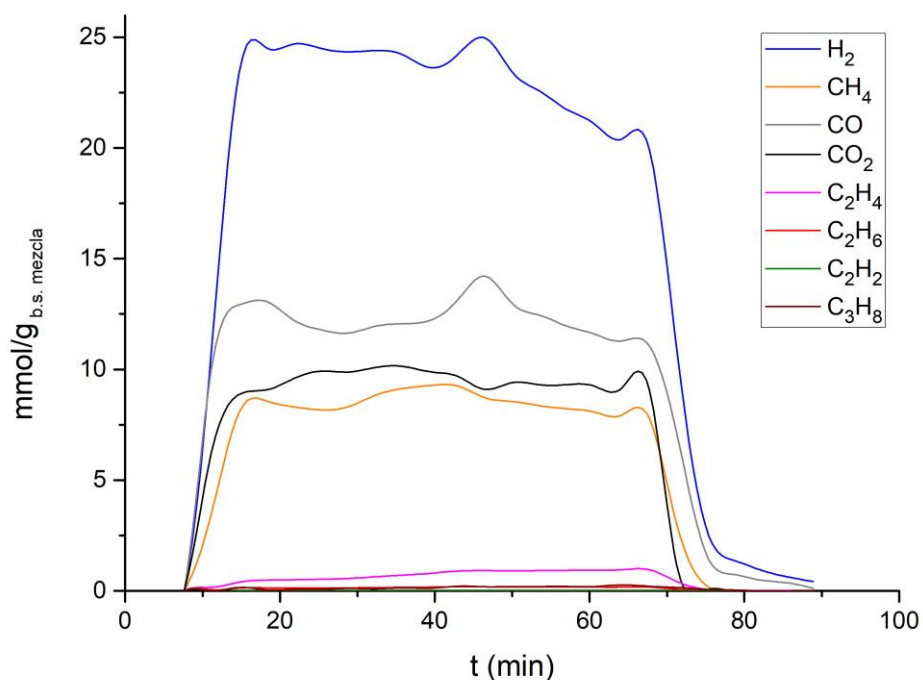


Figura VII.31. Evolución gases ref. húmedo+seco (0,09) - WS_0,1MPa_Boff-40%
($T_{750} \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{0,75} \text{ s}$)

FASE 7. REFORMADO HÚMEDO + REFORMADO SECO DE LA FRACCIÓN ACUOSA

Tabla VII.24. Fracción acuosa ref. húm.+seco (0,06) -WS_0,1MPa_Boff-40%
($T_{750} \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau_{0,75} \text{ s}$)

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	750 $^\circ\text{C}$		Caudal N_2	0,25 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$				
Tiempo de residencia ($^\circ\text{C}$)	0,75 s		Caudal CO_2	0,06 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$				
			Caudal líquido	0,250 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$				
Distribución de productos		Rendimiento (% en masa_{b.s.})						
Masa de gas (g)	5,624	% Gas	129,688					
Masa de líquido (g)	11,300							
mmol de gas								
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	PCI ($\text{MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$)
152,990	24,190	51,590	75,540	3,700	0,874	0,000	0,620	11,320
Gramos de gas								
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	
0,309	0,388	1,445	3,325	0,104	0,026	0,000	0,027	
Composición del gas (% Volumen)								
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	
49,431	7,816	16,669	24,407	1,195	0,282	0,000	0,200	

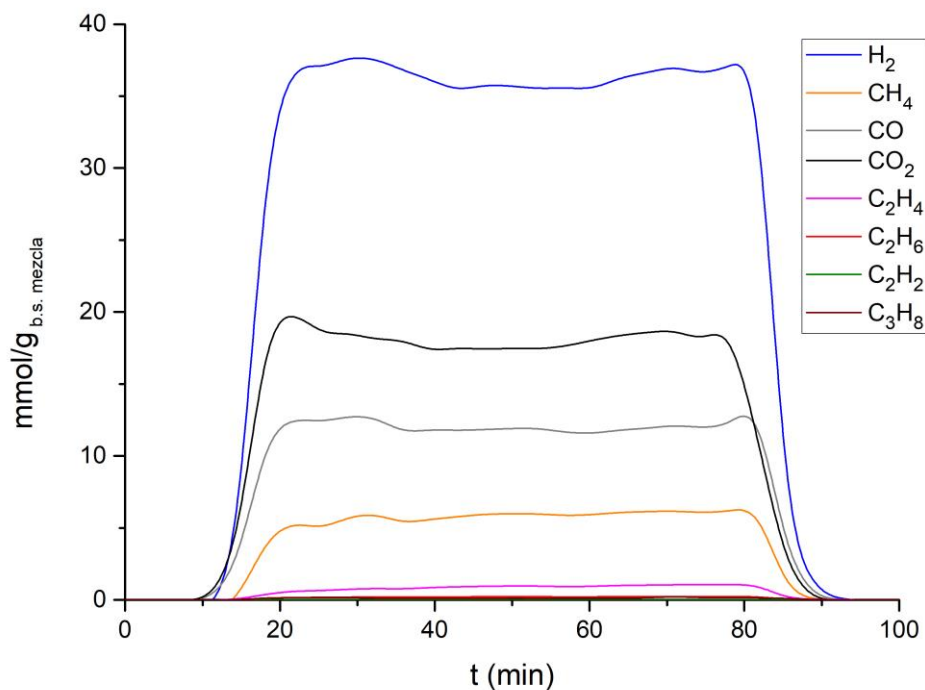


Figura VII.32. Evolución gases fracción acuosa- ref. húm.+seco (0,06)- WS_0,1MPa_Boff-40%
($T_{750} \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau_{0,75} \text{ s}$)

Tabla VII.25. Fracción acuosa- ref. húm.+seco (0,09)- WS_0,1MPa_Boff-40%
($T_{750} \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau_{0,75} \text{ s}$)

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	750 $^\circ\text{C}$		Caudal N_2	0,22 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$				
Tiempo de residencia ($^\circ\text{C}$)	0,75 s		Caudal CO_2	0,09 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$				
			Caudal líquido	0,250 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$				
Distribución de productos			Rendimiento (% en masa _{b.s.})					
Masa de gas (g)	4,976		% Gas	127,496				
Masa de líquido (g)	11,480							
mmol de gas								
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	PCI ($\text{MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$)
122,980	23,760	49,690	63,550	3,640	0,930	0,000	0,630	11,846
Gramos de gas								
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	
0,248	0,381	1,392	2,797	0,102	0,028	0,000	0,028	
Composición del gas (% Volumen)								
H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	
46,376	8,960	18,738	23,965	1,373	0,351	0,000	0,238	

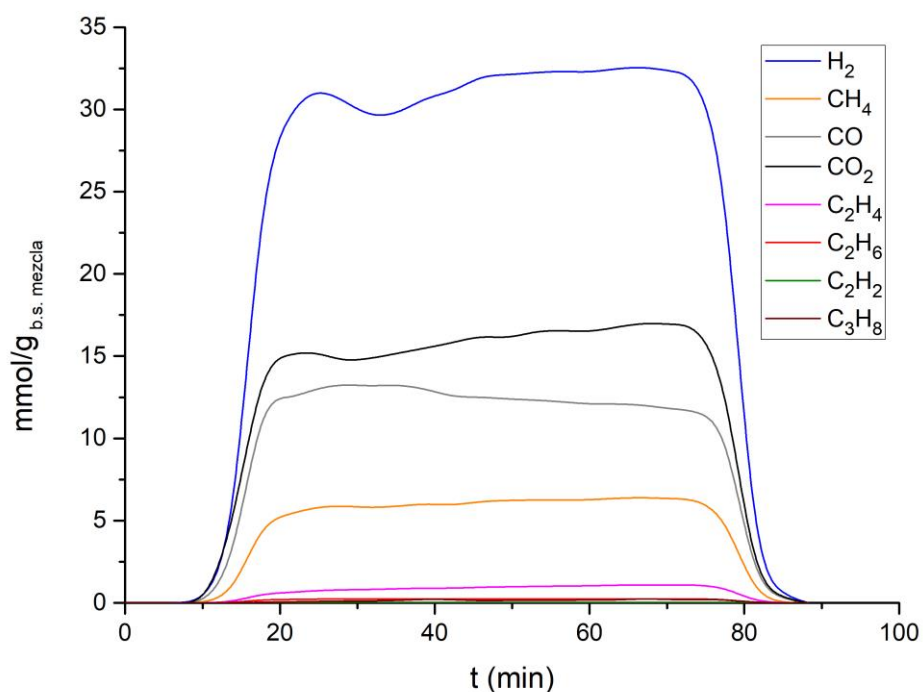


Figura VII.33. Evolución gases fracción acuosa- ref. húm.+seco (0,09)- WS_0,1MPa_Boff-40%
($T_{750} \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau_{0,75} \text{ s}$)