

Universitat Politècnica de València

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)



GASIFICACIÓN CATALÍTICA DE BIOMASA PARA LA PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE HIDRÓGENO

Tesis Doctoral

Presentada por: María Consuelo Hernández Soto

Dirigida por: Dr. Antonio Chica Lara

Valencia, Septiembre 2019

Dr. ANTONIO CHICA LARA, científico titular del Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)

CERTIFICA que la presente tesis doctoral, titulada: “Gasificación catalítica de biomasa para la producción sostenible de H₂”, ha sido desarrollada por MARÍA CONSUELO HERNÁNDEZ SOTO, bajo su dirección, en el Instituto de Tecnología Química de la Universitat Politècnica de València.

Dr. Antonio Chica Lara

RESÚMENES

En este trabajo de Tesis Doctoral, se ha estudiado por primera vez el uso de biomasa procedente del cultivo del tabaco (*Nicotiana glauca*), como materia prima para la producción de H₂ a partir de su gasificación catalítica. Este trabajo se enmarca dentro del proyecto BioH₂ cuyo principal objetivo es desarrollar un proceso innovador para producir H₂ a partir de biomasa, y estudiar su viabilidad como tecnología alternativa para la generación de electricidad.

En primer lugar, se ha estudiado el efecto que ejercen dos pretratamientos (HTC y torrefacción), en la gasificación de tres tipos de biomásas diferentes: *Nicotiana glauca*, cáscara de almendra y orujillo de aceituna. Los resultados obtenidos muestran que el proceso de torrefacción es mucho más efectivo para la modificación de las características de la biomasa, con vistas a una gasificación más eficiente para la producción de hidrógeno. Además, se ha comprobado que la distinta naturaleza y composición de la biomasa, ejercen una gran influencia en la gasificación de la biomasa pretratada. En este sentido, los resultados revelan que el proceso de torrefacción consigue mejorar la producción de H₂ en la gasificación de las biomásas *Nicotiana glauca* y orujillo. En cambio, en el caso de la cáscara de almendra, el proceso HTC es el que proporciona los mejores resultados para obtener un producto gasificable con elevada producción de H₂.

En cuanto a los resultados obtenidos en la gasificación catalítica de *Nicotiana glauca*, demuestran que es posible conseguir elevadas producciones de H₂ empleando catalizadores basados en Ni sobre soportes naturales (dolomita, olivino y sepiolita). Estos catalizadores han sido capaces de eliminar por completo la presencia de productos no deseados como los alquitranes (TARs), debido a su gran capacidad para el reformado. Además, se ha comprobado que tanto la naturaleza del soporte como el porcentaje de Ni incorporado, tienen un efecto significativo sobre la distribución de productos gaseosos. En este sentido,

se ha observado que el catalizador basado en sepiolita con un 20% de Ni, ofrece unos excelentes resultados en cuanto a generación de H₂ y disminución de hidrocarburos ligeros (C2-C3). Adicionalmente, se ha podido comprobar la importancia de la temperatura de calcinación (antes y después de la incorporación del Ni), en la distribución de productos gaseosos utilizando un catalizador sintético basado en alúmina nanofibrada. Los resultados obtenidos han mostrado que para una temperatura de síntesis de la alúmina de 750 °C y una temperatura de calcinación después de la incorporación del Ni de 600 °C, se consigue un catalizador estable de alta actividad que maximiza la producción de H₂.

Finalmente, se ha estudiado la gasificación de otros tipos de biomasa (cáscara de almendra y orujillo) utilizando dos de las formulaciones catalíticas desarrolladas en la gasificación de *Nicotiana glauca*. Los resultados obtenidos muestran que los catalizadores seleccionados (20NiAlu_75_6 y 5NiOli) mejoran significativamente la cantidad de H₂ producido en las tres biomásas estudiadas. Dado los buenos resultados obtenidos con el catalizador 5NiOli, y su mayor resistencia a la abrasión y facilidad de conformado, se ha preparado 1 kg para su uso en la planta piloto que ha sido diseñada y construida en el marco del proyecto BioH₂.

En aquest treball de Tesi Doctoral, s'ha estudiat per primera vegada l'ús de biomassa procedent del cultiu del tabac (*Nicotiana glauca*), com a matèria primera per a la producció d'H₂ a partir de la seua gasificació catalítica. Aquest treball s'emmarca dins del projecte BioH2 el principal objectiu del qual és desenvolupar un procés innovador per a produir H₂ a partir de biomassa, i estudiar la seua viabilitat com a tecnologia alternativa per a la generació d'electricitat.

En primer lloc, s'ha estudiat l'efecte que exerceixen dos pretractaments (HTC i torrefacció), en la gasificació de tres tipus de biomasses diferents: *Nicotiana glauca*, corfa d'ametla i polpa seca d'oliva. Els resultats obtinguts mostren que el procés de torrefacció és molt més efectiu per a la modificació de les característiques de la biomassa, amb vista a una gasificació més eficient per a la producció d'hidrogen. A més, s'ha comprovat que la diferent naturalesa i composició de la biomassa, exerceixen una gran influència en la gasificació de la biomassa pretratada. En aquest sentit, els resultats revelen que el procés de torrefacció aconseguix millorar la producció d'H₂ en la gasificació de les biomasses *Nicotiana glauca* i polpa seca d'oliva. En canvi, en el cas de la corfa d'ametla, el procés HTC és el que proporciona els millors resultats per a obtenir un producte gasificable amb elevada producció d'H₂.

Quant als resultats obtinguts en la gasificació catalítica de *Nicotiana glauca*, demostren que és possible aconseguir elevades produccions d'H₂ emprant catalitzadors basats en Ni sobre suports naturals (dolomita, olivino i sepiolita). Aquests catalitzadors han sigut capaços d'eliminar per complet la presència de productes no desitjats com els quitrans (TARs), degut a la seua gran capacitat per al reformat. A més, s'ha comprovat que tant la naturalesa del suport com el percentatge de Ni incorporat, tenen un efecte significatiu sobre la distribució de

productes gasosos. En aquest sentit, s'ha observat que el catalitzador basat en sepiolita amb 20% de Ni, ofereix uns excel·lents resultats quant a generació d'H₂ i disminució d'hidrocarburs lleugers (C2-C3). Addicionalment, s'ha pogut comprovar la importància de la temperatura de calcinació (abans i després de la incorporació del Ni), en la distribució de productes gasosos utilitzant un catalitzador sintètic basat en alumina nanofibrada. Els resultats obtinguts han mostrat que per a una temperatura de síntesi de l'alumina de 750 °C i una temperatura de calcinació després de la incorporació del Ni de 600 °C, s'aconsegueix un catalitzador estable d'alta activitat que maximitza la producció d'H₂.

Finalment, s'ha estudiat la gasificació d'altres tipus de biomassa (corfa d'ametla i polpa seca d'oliva) utilitzant dos de les formulacions catalítiques desenvolupades en la gasificació de *Nicotiana glauca*. Els resultats obtinguts mostren que els catalitzadors seleccionats (20NiAlu_75_6 i 5NiOli) milloren significativament la quantitat d'H₂ produït en les tres biomasses estudiades. Donat els bons resultats obtinguts amb el catalitzador 5NiOli, i la seua major resistència a l'abració i facilitat de conformat, s'ha preparat 1 kg per al seu ús en la planta pilot dissenyada i construïda en el marc del projecte BioH2.

In this thesis, the use of biomass from tobacco cultivation (*Nicotiana glauca*) has been studied for the first time as the raw material for H₂ production from its catalytic gasification. This work is part of the BioH₂ project whose main objective is to develop an innovative process to produce H₂ from biomass, and study its viability as an alternative technology for the generation of electricity.

Firstly, the effect of two pretreatments (HTC and torrefaction) was studied on the gasification of three different types of biomass: *Nicotiana glauca*, almond shell and olive "orujillo". The results obtained show that the torrefaction process is much more effective for the modification of the characteristics of the biomass, achieving more efficient gasification for the production of hydrogen. In addition, it has been proven that the different nature and composition of the biomass exert a great influence on the gasification of the pre-treated biomass. In this sense, the results reveal that the torrefaction process manages to improve the H₂ production in the gasification of the *Nicotiana glauca* and olive "orujillo" biomass. In contrast, in the case of almond shell, the HTC process provides the best results to obtain a gasifiable product with high H₂ production.

Regarding the results obtained in the catalytic gasification of *Nicotiana glauca*, they show that it is possible to achieve high H₂ production using Ni-based catalysts on natural supports (dolomite, olivine and sepiolite). These catalysts have been able to completely eliminate the presence of unwanted products such as TARs, due to their great capacity for reforming. In addition, it has been demonstrated that both the nature of the support and the percentage of Ni incorporated, have a significant effect on the distribution of gaseous products. In this sense, it has been observed that the catalyst based on sepiolite with 20% Ni offers excellent results in terms of H₂ generation and reduction of light hydrocarbons (C₂-C₃). Additionally, it has been possible to verify the importance

of the calcination temperature (before and after the incorporation of Ni), in the distribution of gaseous products using a synthetic catalyst based on nanofiber alumina. The results obtained have shown that for a synthesis temperature of the alumina of 750 °C and a calcination temperature after the Ni incorporation of 600 °C, a stable high activity catalyst is obtained that maximizes the H₂ production.

Finally, the gasification of other types of biomass (almond shell and olive “orujillo”) has been studied using two different catalytic formulations developed in the gasification of *Nicotiana glauca*. The results obtained show that the selected catalysts (20NiAlu_75_6 and 5NiOli) significantly improve the amount of H₂ produced in the three biomasses studied. Given the good results obtained with the 5NiOli catalyst, its high resistance to abrasion and ease of pelletization, 1 kg of this catalyst has been prepared to be used in the pilot plant designed and built in BioH2 project.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

| | |
|--|----|
| PREÁMBULO..... | 14 |
| CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN..... | 17 |
| 1.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL Y LEGISLACIÓN VIGENTE. | 18 |
| 1.2. HIDRÓGENO. | 23 |
| 1.2.1. El hidrógeno como combustible alternativo..... | 25 |
| 1.2.2. Producción de hidrógeno..... | 28 |
| 1.3. LA BIOMASA. | 33 |
| 1.3.1. Fuentes de biomasa. | 35 |
| 1.3.2. Composición de la biomasa..... | 38 |
| 1.3.3. Características fisicoquímicas de la biomasa. | 42 |
| 1.3.3.1. Características físicas | 42 |
| 1.3.3.2. Características químicas..... | 43 |
| 1.3.3.3. Características energéticas. | 46 |
| 1.3.4. Pretratamiento de la biomasa..... | 47 |
| 1.3.5. Ventajas e inconvenientes del uso de biomasa. | 49 |
| 1.3.6. Procesos de conversión de la biomasa. | 51 |
| 1.4. GASIFICACIÓN DE BIOMASA..... | 53 |
| 1.4.1. Etapas de la gasificación..... | 56 |
| 1.4.1.1. Pretratamiento..... | 57 |
| 1.4.1.1.1. Carbonización hidrotermal (HTC)..... | 57 |
| 1.4.1.1.2. Torrefacción. | 58 |

| | |
|--|-----|
| 1.4.2. Reactores de gasificación (gasificadores)..... | 58 |
| 1.4.3. La formación de los alquitranes o <i>TARs</i> | 59 |
| 1.4.4. Gasificación catalítica de biomasa. | 62 |
| 1.4.4.1 Gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno. | 66 |
| 1.5. REFERENCIAS..... | 73 |
| CAPÍTULO 2: OBJETIVOS..... | 82 |
| CAPÍTULO 3: MÉTODO EXPERIMENTAL..... | 85 |
| 3.1. REACTIVOS..... | 86 |
| 3.1.1. Gases. | 86 |
| 3.1.2. Líquidos. | 87 |
| 3.1.3. Sólidos. | 87 |
| 3.2. TIPOS DE BIOMASAS..... | 88 |
| 3.2.1. Caracterización de las biomosas seleccionadas. | 93 |
| 3.3. CATALIZADORES. | 96 |
| 3.3.1. Incorporación del metal por impregnación a humedad incipiente. | 103 |
| 3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES. | 106 |
| 3.4.1. Análisis químico..... | 106 |
| 3.4.2. Difracción de rayos X..... | 106 |
| 3.4.3. Adsorción/desorción de N ₂ | 107 |
| 3.4.4. Análisis elemental. | 108 |
| 3.4.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). | 109 |

| | |
|---|-----|
| 3.4.6. Reducción a temperatura programada (TPR). | 109 |
| 3.4.7. Quimisorción de hidrógeno..... | 110 |
| 3.4.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)..... | 110 |
| 3.5. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS. | 112 |
| 3.6. SISTEMAS DE REACCIÓN..... | 113 |
| 3.6.1. Pretratamiento por torrefacción..... | 113 |
| 3.6.2. Pretratamiento por HTC..... | 114 |
| 3.6.3. Sistema de reacción de gasificación..... | 116 |
| 3.7. REFERENCIAS..... | 119 |
| CAPÍTULO 4: INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO..... | 120 |
| 4.1. INTRODUCCIÓN. | 121 |
| 4.2. TORREFACCIÓN. | 125 |
| 4.2.1. Características de las biomásas torrefactadas. | 125 |
| 4.3. CARBONIZACIÓN HIDROTERMAL (HTC). | 137 |
| 4.3.1 Características de las biomásas después del proceso HTC. | 137 |
| 4.4. INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO EN LA GASIFICACIÓN. | 147 |
| 4.5. CONCLUSIONES. | 151 |
| 4.6. REFERENCIAS..... | 152 |
| CAPÍTULO 5: GASIFICACIÓN CATALÍTICA..... | 154 |
| 5.1. INFLUENCIA DEL SOPORTE. | 156 |
| 5.1.1. Caracterización de los catalizadores. | 158 |
| 5.1.2. Actividad catalítica. | 168 |

| | |
|---|-----|
| 5.1.3. Conclusiones. | 174 |
| 5.1.4. Referencias. | 176 |
| 5.2. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE NIQUEL. | 179 |
| 5.2.1. Caracterización de los catalizadores. | 181 |
| 5.2.2. Actividad catalítica. | 190 |
| 5.2.3. Conclusiones. | 196 |
| 5.3.4. Referencias. | 198 |
| 5.3. CATALIZADORES BASADOS EN ALÚMINA DE SÍNTESIS. | 200 |
| 5.3.1 Caracterización de los catalizadores. | 202 |
| 5.3.2. Actividad catalítica. | 217 |
| 5.3.4. Conclusiones. | 222 |
| 5.3.5. Referencias. | 225 |
| 5.4. GASIFICACIÓN CATALÍTICA DE OTROS TIPOS DE BIOMASA. | 227 |
| 5.4.1. Caracterización inicial de las biomásas estudiadas. | 230 |
| 5.4.2. Actividad catalítica. | 237 |
| 5.4.3. Conclusiones. | 240 |
| 5.4.4. Referencias. | 242 |
| CONCLUSIONES GENERALES | 244 |
| ANEXO I | 247 |
| ANEXO II | 253 |
| ANEXO III | 257 |
| ANEXO IV | 264 |

PREÁMBULO

La presente Tesis Doctoral se engloba dentro del proyecto BioH2 financiado dentro del Programa INNPACTO de 2011. El principal objetivo de este proyecto es desarrollar un proceso innovador para producir H₂ a partir de biomasa y estudiar su viabilidad como tecnología alternativa para la generación de electricidad. Dicho proyecto está dividido en 5 etapas (**Figura 1.1.**) que comprenden los siguientes aspectos:

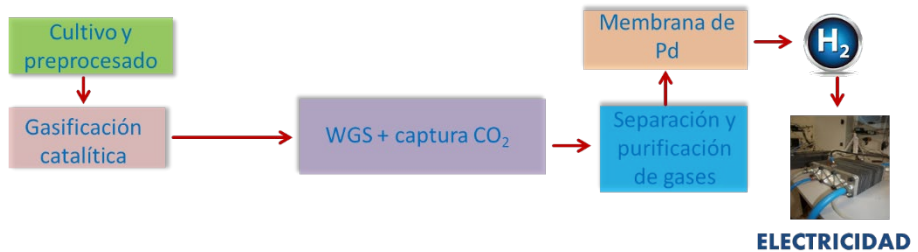


Figura 1.1. Etapas del proyecto BioH2.

- El cultivo y preprocesado de la biomasa.
- La gasificación catalítica de la biomasa procesada.
- El enriquecimiento en H₂ de la corriente procedente de gasificación mediante la reacción de WGS.
- La captura del CO₂ producido en la reacción anterior para evitar su emisión a la atmósfera.
- La separación y purificación de los gases mediante una membrana de paladio para su uso en una pila de combustible.

Además de estas etapas que constituyen las actividades principales del proyecto, se ha llevado a cabo el diseño y puesta en marcha de una planta piloto de gasificación de biomasa donde se ha probado la actividad catalítica de algunos de los materiales estudiados en la presente Tesis Doctoral.

En este proyecto han participado diferentes socios (**Tabla 1.1.**) que van desde empresas a centros de investigación de nivel nacional. Nuestro grupo ha participado en las 4 primeras de etapas del proyecto, relativas al preprocesado de la biomasa, la gasificación catalítica, el enriquecimiento de la corriente en H₂, y la captura de CO₂. Fuera del ámbito de esta Tesis, cabe destacar como novedad que nuestro grupo ha llegado a desarrollar catalizadores bifuncionales con centros de adsorción de CO₂ y de reacción para *Water Gas Shift*, capaces de resistir el envenenamiento por azufre. Finalmente indicar que los resultados obtenidos en las dos primeras etapas del proyecto BioH₂, son los que conforman el grueso de trabajo de investigación que se recoge en la presente Tesis Doctoral.

Tabla 1.1. Socios participantes en el proyecto BioH2.

| Centro/Empresa | Descripción |
|-------------------------------------|--|
| AIJU | Instituto Tecnológico del Juguete |
| CIEMAT | Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas |
| Azahar Energy | Empresa especializada en la explotación de cultivos con fines energéticos |
| JAP Energéticas medioambientales | Consultoría medioambiental |
| ITQ | Instituto de Tecnología Química |

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL Y LEGISLACIÓN VIGENTE.

Las principales fuentes de energía empleadas a lo largo de la historia a partir de la revolución industrial, han sido los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), que suponen una fuente de energía susceptible de agotarse y que además se encuentran distribuidos de manera focalizada en diversas zonas geográficas del planeta.

En los últimos años, las economías emergentes (China e India, principalmente) han sido las principales responsables del incremento del consumo energético mundial, a pesar de los problemas derivados de la reciente crisis económica, estimándose que para 2030 la demanda energética mundial habrá aumentado en un 60% respecto al consumo de finales del siglo XX ^[1].

En la **Figura 1.2.** se muestran los datos de consumo de energía primaria a nivel mundial y en el caso concreto de España en el año 2016 ^[2]. Puede observarse como en ambos casos el petróleo sigue siendo el combustible predominante seguido del gas natural, y que a nivel mundial más del 80% de la demanda energética se sigue abasteciendo mediante combustibles fósiles.

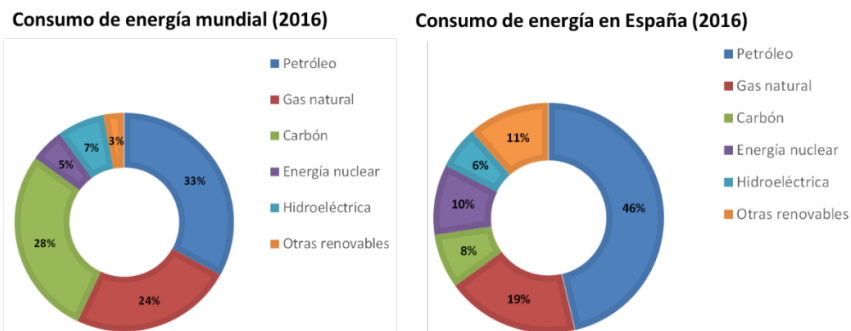


Figura 1.2. Consumo de energía a nivel mundial y en España durante 2016 [2].

La dependencia energética de estos combustibles fósiles tiene una serie de consecuencias económicas y medioambientales que es necesario considerar.

Desde el punto de vista económico, el previsible agotamiento y la reducción de estas materias primas unido a su producción centralizada en un número reducido de países, ha hecho que en los últimos años los precios del barril de Brent hayan sufrido una gran incertidumbre como se observa en la **Figura 1.3.** [3].

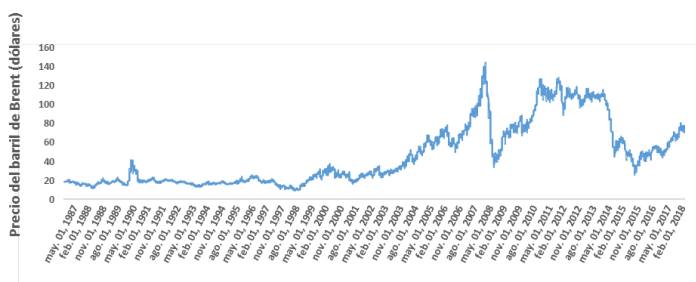


Figura 1.3. Evolución del precio del barril de Brent en Europa.

Por otro lado, como puede observarse en la **Figura 1.4.**, casi la mitad de la producción mundial de petróleo se localiza en los países miembros de la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo), la mayoría de los cuales se encuentra en zonas de elevada inestabilidad política, lo que también contribuye a la variación del precio del crudo ^[4].

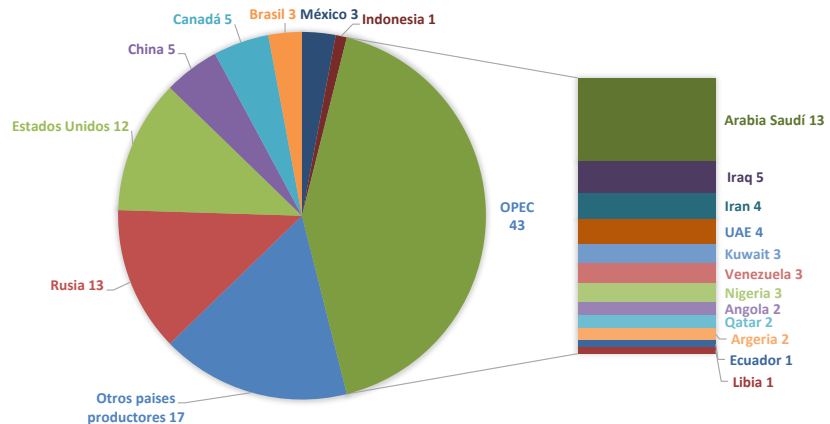


Figura 1.4. Países productores de petróleo.

Desde el punto de vista medioambiental, el empleo de combustibles fósiles conlleva la generación de compuestos contaminantes que son emitidos a la atmósfera. Estos contaminantes son en su mayoría, CO₂, CO, CH₄, NO_x, SO₂ y VOCs (compuestos orgánicos volátiles) (**Figura 1.5.**), algunos de los cuales han sido identificados como responsables del efecto invernadero y por tanto del calentamiento global del planeta ^[5]. Aunque algunos de estos gases como el CO₂ se encuentran de forma natural en la atmósfera, actividades humanas principalmente las de origen industrial y la deforestación de los bosques han contribuido a su incremento agravando el problema medioambiental.

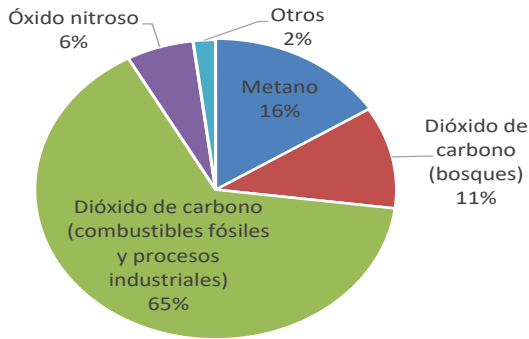


Figura 1.5. Principales gases de efecto invernadero.

De hecho en los últimos años las emisiones de CO₂ a nivel mundial ^[6] han ido incrementando hasta tal punto que se han superado valores de más de 33.000 millones de toneladas por año, desde el año 2013 (**Figura 1.6.**) .

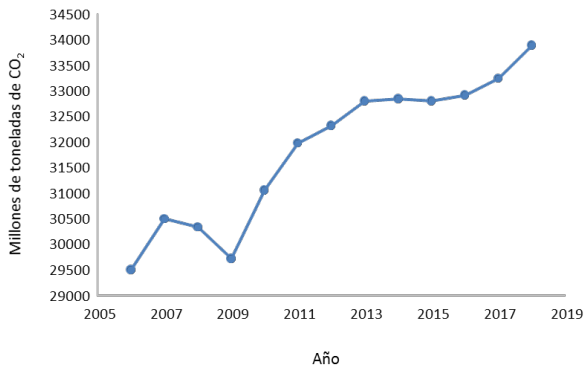


Figura 1.6. Millones de toneladas de CO₂ emitidas a nivel mundial.

Todo ello, unido al aumento de la demanda energética mundial y al desarrollo tecnológico, ha hecho que durante los últimos años haya crecido el interés por encontrar materias primas alternativas que sean renovables y más

respetuosas con el medio ambiente. En los años 70 empezó a considerarse a las fuentes de energía renovable (principalmente, eólica y solar) como una alternativa a las fuentes de energía tradicionales. En este sentido, los países desarrollados han tratado de orientar sus políticas energéticas para conseguir unos objetivos mínimos de seguridad en el ámbito del campo energético potenciando el empleo de estas energías alternativas.

- En 1997 en Kioto (Japón) tuvo lugar la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. En ella, los 55 países participantes acordaron una serie de medidas para tratar de reducir las emisiones de los principales gases responsables del efecto invernadero: CO₂, CH₄, NO_x, HFCs, PFCs y SF₆. Actualmente, este acuerdo lo firman un total de 193 países, siendo su objetivo principal la reducción de la emisión de estos gases a niveles por debajo de los fijados en los años 90.^[7]
- El Parlamento Europeo estableció en 2008 el Plan Horizonte 2020 ^[8] donde se incluyeron una serie de propósitos para tratar de paliar los efectos del cambio climático mediante el establecimiento de un paquete de medidas energéticas. Entre estos propósitos, destaca el control de energía en Europa que permite garantizar el suministro energético a todos los países, además de proveer a los consumidores de una energía lo más segura y sostenible posible. Por otro lado, se acordó la reducción de los gases de efecto invernadero a un 20% respecto a las emisiones de los años 90 (como ya ocurría en el Protocolo de Kioto) y el aumento del uso de energías que procedieran de fuentes renovables a un 20% en 2020.

- En España, la legislación que regula el uso de energías renovables se encuentra reflejada en el Plan de Energías Renovables (PER) 2011 – 2020 ^[9] que fue aprobado en el Consejo de Ministros del 11 de Noviembre de 2011. Dicho plan recoge entre otros los objetivos marcados en el Plan Horizonte 2020. Teniendo en cuenta que España tiene una elevada dependencia energética, la promoción del ahorro energético y de la eficiencia energética supone una gran mejora en esta línea. Otro de los objetivos principales de este plan es el fomento del uso de energía eléctrica procedente de fuentes renovables mediante la concesión de incentivos económicos para las instalaciones que empleen materias primas renovables.

Además de las consecuencias económicas y medioambientales, existen otras que podríamos clasificar como consecuencias socio-estratégicas. En el caso de España, por ejemplo, que no cuenta con reservas de petróleo ni de gas natural, ha de importar de otros países más del 50% de la energía que consume en forma de combustibles fósiles. Por este motivo, la promoción del desarrollo de energías renovables basadas en las características propias de cada región permitiría mejorar la independencia energética y supondría un importante impulso de las economías locales, promoviendo la creación de puestos de trabajo asociados a la generación de energía.

1.2. HIDRÓGENO.

Entre las diferentes alternativas al uso de combustibles fósiles, la utilización de hidrógeno como combustible ^[10] está siendo una de las alternativas más estudiadas, ya que presenta numerosas ventajas como son su elevado

contenido energético por unidad de peso y su bajo impacto ambiental, ya que no produce contaminantes y puede obtenerse a partir de fuentes de energía renovables.

El hidrógeno en condiciones normales es un gas incoloro, inodoro, insípido, y además no tóxico; también se considera el elemento químico más ligero que existe.

En la **Tabla 1.2.** se muestran sus principales propiedades.

Tabla 1.2. Propiedades del hidrógeno.

| Nombre | H ₂ |
|----------------------------|----------------|
| Masa atómica (g/mol) | 1,0078 |
| Densidad (g/ml) | 0,071 |
| Punto de fusión (°C) | -259,2 |
| Punto de ebullición (°C) | -252,7 |
| Energía de enlace (kJ/mol) | 435,5 |

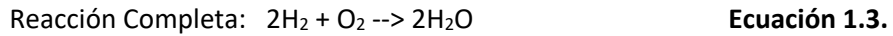
Aunque el hidrógeno es el elemento más abundante del universo, en la tierra no se encuentra como elemento aislado, sino que está combinado con otros elementos como el carbono o el oxígeno formando compuestos como el agua y toda la materia orgánica. Por esta razón, se considera que el hidrógeno no es una fuente de energía primaria sino un vector energético, ya que es necesario obtenerlo a partir de otras fuentes que lo contengan.

1.2.1. El hidrógeno como combustible alternativo.

En la actualidad el hidrógeno se emplea principalmente en la síntesis de productos orgánicos como el amoníaco o el metanol, y en el refino de petróleo (hidrocraqueo, hidrodesulfuración, hidroisomerización, etc). Otras industrias que también emplean hidrógeno, aunque en menor medida, son las industrias electrónica y metalúrgica, que lo emplean para fabricar determinados componentes y para generar atmósferas antioxidantes, respectivamente. Una de las alternativas más prometedoras para el hidrógeno es su uso como combustible, ya sea en motores de combustión, turbinas o en pilas de combustible. Además, el único subproducto que se genera en su combustión es vapor de agua, lo que permite considerar al hidrógeno como un combustible “limpio” desde el punto de vista de las emisiones generadas. Ya en los años 60, la Agencia Espacial de los Estados Unidos (NASA) lo utilizó por primera vez con éxito como parte del programa Apolo, donde fue utilizado en forma líquida para alimentar pilas de combustible generando electricidad y agua ^[11].

Las pilas de combustible representan una alternativa prometedora en el sector energético principalmente para la industria del transporte dado que presentan una elevada eficiencia energética. Su empleo en la industria del transporte, podría suponer un 70% en la reducción de las emisiones de CO₂, comparándolo con las emisiones producidas por un motor de combustión interna. El funcionamiento de estos dispositivos se basa en el uso de dos electrodos (un ánodo y un cátodo) que están separados por un electrolito (conductor de iones) que actúa como barrera para impedir que el combustible y el oxidante se mezclen directamente.

La energía de la reacción química que se produce se transforma directamente en energía eléctrica. Las reacciones químicas que tienen lugar en los electrodos, se muestra en las ecuaciones **1.1.**, **1.2.**, y **1.3.**:



En la **Figura 1.7.** se muestra una representación del funcionamiento de una pila de combustible alimentada con hidrógeno ^[12]. Como se observa en la figura, está constituida principalmente por un ánodo (electrodo negativo), donde se lleva a cabo la reacción de oxidación del combustible, y un cátodo (electrodo positivo), en el que se lleva a cabo la reducción del oxidante.

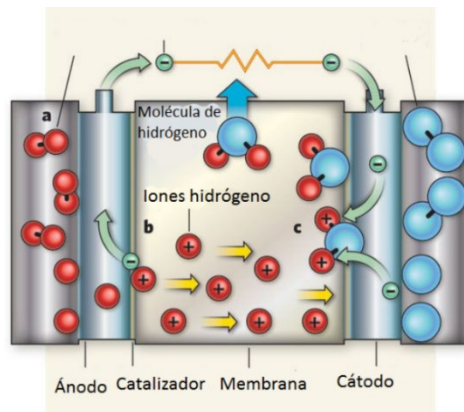


Figura 1.7. Pila de combustible (figura adaptada de ^[12]).

Las pilas de combustible pueden clasificarse en base a diferentes criterios como la temperatura de trabajo, el tipo de electrolito utilizado, etc. En la **Tabla 1.3.** se enumeran los diferentes tipos de pilas así como las características más relevantes de cada una de ellas ^[13].

Tabla 1.3. Principales tipos de pilas de combustible (tabla adaptada de ^[13]).

| Tipo de pila | Electrolito | Temperatura | Eficiencia | Aplicaciones |
|--------------|---------------------|-------------|------------|----------------------|
| PEMFC | Membrana polimérica | 50-100 °C | 60% | Transporte |
| DMFC | Membrana polimérica | 0-60 °C | 40% | Portátiles |
| AFC | KOH | 50-200 °C | 60% | Espaciales |
| PAFC | Ácido fosfórico | 150-220 °C | 55% | Automoción |
| MCFC | Carbonatos | 600-700 °C | 65% | Generación eléctrica |
| SOFC | Sólidos cerámicos | 700-1000 °C | 65% | Generación eléctrica |

A pesar de que en los últimos años las publicaciones científicas han aumentado considerablemente, llegándose a más de 900.000 publicaciones en el año 2016, las pilas de combustible siguen siendo caras ^[14]. Esto ha provocado que en muchos casos la investigación se haya centrado en tratar de disminuir los costes de fabricación y de inversión. Por ejemplo, se está estudiando la posibilidad de sustituir el catalizador de platino en las pilas tipo PEMFC, por

catalizadores basados en hierro o cobalto para así reducir los costes del catalizador ^[15].

Por otro lado, diversas empresas de automoción (Honda, Toyota o Hyundai) están comenzando a comercializar vehículos basados en pilas de combustible ^[16]. Cabe destacar, que a pesar de que en España no han empezado a comercializarse, en 2016 salieron a la venta en el resto de Europa dos modelos de coches con pilas tipo PEMFC de las marcas Toyota y Honda que son capaces de recorrer hasta 500 km.

El mercado de las pilas de combustible en aplicaciones portátiles como móviles, ordenadores o *tablets*, también está experimentando un gran desarrollo. La multinacional Apple ha desarrollado varias patentes sobre el uso de pilas de combustible para alimentar este tipo de dispositivos informáticos ^[17].

1.2.2. Producción de hidrógeno.

Actualmente la mayor parte del hidrógeno (aproximadamente el 96% de su producción mundial) se obtiene a partir de materias primas de origen fósil ^[18], principalmente a partir del reformado con vapor de agua de gas natural a alta temperatura (**Figura 1.8.**). Esta forma de obtener hidrógeno supone un incremento de las emisiones de CO₂ a la atmósfera, contribuyendo así al calentamiento global, y a la dependencia de los combustibles fósiles. Por ello, se hace imprescindible buscar materias primas alternativas para la obtención de hidrógeno que sean renovables y que permitan que el proceso de producción sea sostenible y medioambientalmente amigable.

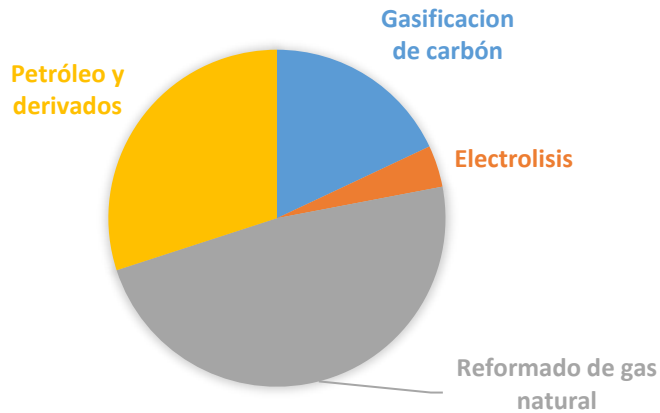
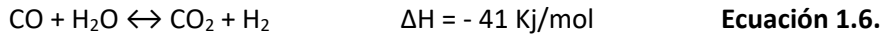
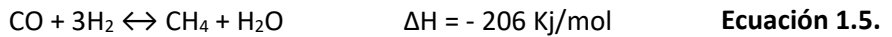


Figura 1.8. Principales métodos de producción de hidrógeno. Adaptado de ^[18].

A continuación se describen algunos de los procesos más estudiados en la producción de hidrógeno:

- Reformado de hidrocarburos con vapor: se trata de un proceso fuertemente endotérmico en el que el hidrocarburo reacciona con vapor de agua formando CO e H₂ (**Ecuación 1.4.**). La distribución de productos viene dada por los equilibrios termodinámicos de las **Ecuaciones 1.5.** y **1.6.**, que representan las reacciones de metanación y de *Water Gas Shift* ^[19]. Se trata de una tecnología muy económica y que ofrece una elevada eficiencia, y es por ello que se utiliza a nivel industrial para la producción de hidrógeno. Entre las materias primas más utilizadas para esta reacción, se encuentra el gas natural por su fácil manejo y su disponibilidad, aunque también pueden emplearse otros compuestos como hidrocarburos líquidos o alcoholes.



En esta reacción, los catalizadores más utilizados tanto a nivel industrial como a nivel académico, han sido los elementos del grupo VIII de la tabla periódica, principalmente el níquel por su bajo coste y su gran estabilidad ^{[20] [21]}.

- Oxidación parcial de hidrocarburos: es una reacción exotérmica en la que el combustible reacciona con una cantidad de oxígeno inferior a la necesaria para que se produzca la combustión completa. Esta reacción tienen lugar con oxígeno puro o aire a temperaturas superiores a los 800 °C y en presencia de catalizadores. Aunque la tecnología de esta técnica está muy desarrollada, sus instalaciones requieren elevados costes de inversión y la concentración de hidrógeno en el gas final es inferior al 50%.



- Electrólisis del agua: este proceso tiene lugar en el interior de los electrolizadores, que emplean electricidad para separar las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno (**Figura 1.9.**). Aunque mediante esta técnica se obtiene un hidrógeno de elevada pureza y sin emisiones de CO₂, sus instalaciones requieren elevadas inversiones de capital y además, existe una gran incertidumbre sobre el desarrollo de esta tecnología ^[22]. Sin embargo, en la actualidad aproximadamente el 4%

del hidrógeno producido a nivel mundial, se obtienen por este método. A continuación, se muestran las reacciones que tienen lugar en los electrodos y una imagen de un sistema de electrólisis:

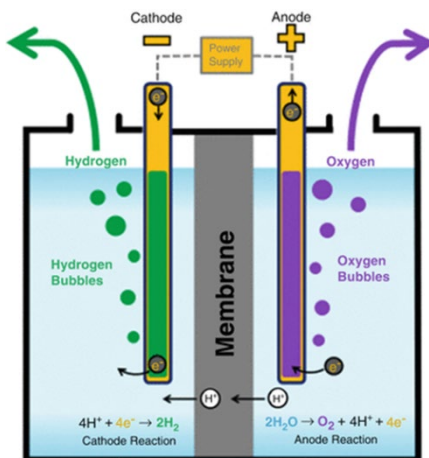
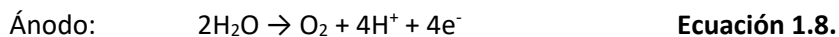


Figura 1.9. Sistema de electrólisis del agua [23].

- Termólisis directa del agua: esta técnica se basa en la producción de hidrógeno a partir de la descomposición térmica del agua [24], utilizando elevadas temperaturas (2000 – 5000 °C). El reactor necesario para este proceso debe contener materiales refractarios capaces de soportar un ambiente químicamente activo temperaturas muy altas. Esta tecnología se encuentra en vías de desarrollo y requiere elevados costes de

inversión. Dado la complejidad de las instalaciones por las altas temperaturas necesarias para llevar a cabo la descomposición, existen muchos problemas técnicos que dificultan el desarrollo de esta tecnología ^[23].

- Fermentación anaerobia: consiste en la digestión de un material orgánico por medio de microorganismos como por ejemplo la *Escherichia coli* o la *Clostridial*, en ausencia de oxígeno. En este proceso, las bacterias fermentativas consumen durante la digestión anaerobia carbohidratos generando hidrógeno y ácidos de bajo peso molecular. Algunas de las principales ventajas de esta metodología son que el diseño de los reactores es sencillo y que se pueden emplear cualquier tipo de residuo rico en carbohidratos como materia prima ^[25].
- Granjas de algas: otra forma de obtener hidrógeno es a través de procesos fotolíticos. Uno de estos métodos es la producción de hidrógeno mediante el cultivo de ciertas algas que en presencia de luz solar son capaces de llevar a cabo procesos de fotólisis permitiendo separar el agua en hidrógeno y oxígeno ^[26].
- Pirólisis: este proceso termoquímico, consiste en un calentamiento del combustible a altas temperaturas, en ausencia de oxígeno. A pesar de que la mayor parte de procesos pirolíticos están diseñados para obtener biocombustibles o bio-oil, es posible obtener hidrógeno a partir de pirólisis si se trabaja a una temperatura elevada, y con un tiempo de residencia de la fase volátil suficiente ^[27].
- Gasificación: a diferencia de la pirólisis, en la gasificación el combustible (carbón o biomasa), se transforma en un gas combustible (CO, CO₂, CH₄ e H₂) en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno o vapor de

agua), mediante una oxidación parcial a alta temperatura. El proceso de gasificación se puede dividir en 4 etapas: secado, pirólisis o descomposición térmica, combustión parcial y gasificación. La gasificación ha sido ampliamente utilizada para la producción de gas de síntesis (CO e H₂) que se emplea posteriormente la producir electricidad, en la síntesis de productos químicos o en el proceso *Fischer-Tropsch* para la obtención de combustibles. La producción de hidrógeno a partir de gasificación de biomasa, presenta la ventaja de que como las fuentes de biomasa consumen CO₂ durante su crecimiento, las emisiones netas de gases de efecto invernadero podrían considerarse nulas.

1.3. LA BIOMASA.

El término biomasa se usa generalmente para definir toda aquella materia orgánica de origen vegetal o animal (incluyendo residuos y desechos orgánicos), que es susceptible de ser utilizada como fuente de energía. Por otro lado, la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), emplea la definición dada por la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 para definir la biomasa como: *todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización.*

Como se ha comentado en el punto anterior, el principal inconveniente del uso de hidrógeno como combustible es que actualmente más del 95% de su producción mundial proviene del reformado con vapor de agua de hidrocarburos fósiles, por tanto se hace necesaria la búsqueda de nuevas alternativas que permitan producirlo a partir de materias primas renovables, con el fin de mejorar la sostenibilidad y disminuir el impacto ambiental de sus

procesos de producción. Una de las alternativas al uso de fuentes fósiles como materia prima para la obtención de hidrógeno podría ser el empleo de biomasa y sus derivados ^[28]. De esta forma, se podría llevar a cabo la obtención de un hidrógeno renovable que llevaría asociado un balance neto de CO₂ neutro (o claramente disminuido respecto a los procesos actuales de producción), ya que el CO₂ emitido durante el proceso de producción será de nuevo consumido durante el crecimiento de la biomasa.

Además, la utilización de biomasa como materia prima, supondría un beneficio importante para los países que no son productores de petróleo, contribuyendo a la reducción de su dependencia energética y generando puestos de trabajo en sectores como el agrícola y el forestal.

Desde siempre la humanidad ha empleado la biomasa como fuente de energía, pero a principios del siglo XIX con la llegada de la revolución industrial empezó a ser sustituida por los combustibles fósiles. Sin embargo, en los últimos años la biomasa ha vuelto a ganar relevancia como fuente de energía debido a su carácter renovable y no contaminante (en términos de emisiones de CO₂).

Ya en el año 2005, la Comisión Europea presentó el Plan de Acción de la Biomasa (PAB) con el fin de incrementar la demanda en el uso de biomasa y mejorar su oferta así como desarrollar su investigación. Se estima que para el año 2050, la contribución de la biomasa al modelo energético global estará comprendida entre 100 y 400 EJ/año, lo que la convertiría en una de las principales fuentes de energía primaria ^[29].

1.3.1. Fuentes de biomasa.

Las fuentes de biomasa son muy diversas, abarcando desde huesos de frutas a ramas obtenidas en la limpieza de bosques, restos de podas agrícolas, residuos sólidos urbanos o residuos procedentes de determinados tipos de industrias. La biomasa puede clasificarse dependiendo de la fuente de procedencia en: residuos agrícolas y forestales, cultivos energéticos, residuos animales, residuos de origen industrial y residuos sólidos urbanos (RSU).

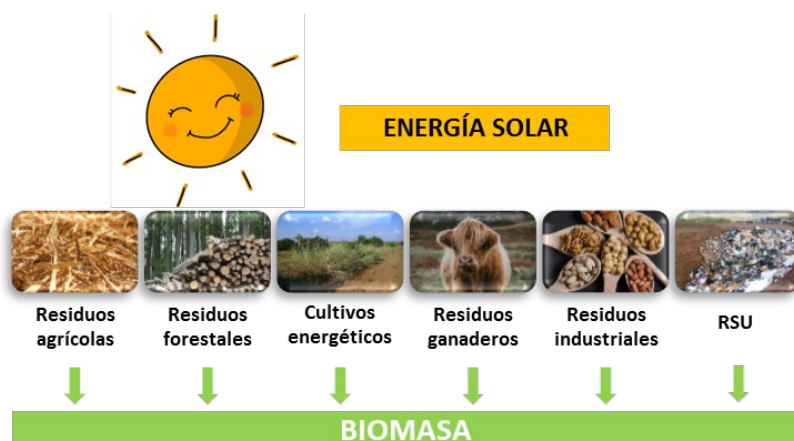


Figura 1.10. Tipos de biomasa (elaboración propia).

- Biomasa de origen agrícola: comprende todas las partes de los cultivos que no son consumibles o comercializables. En este grupo estarían los restos de podas, restos de cultivos, etc. Este tipo de biomasa puede dividirse en 2 tipos: residuos agrícolas leñosos (podas de olivos, viñedos, etc.) y herbáceos (paja de cereales). España es el segundo país de la Unión Europea en superficie agrícola total, lo que se traduce en que al año se generan alrededor de 27 millones de toneladas de residuos en

este sector ^[30] Una gran cantidad de estos residuos permanecen en las zonas de cultivos, utilizándose como abono o como alimento para el ganado.

- Biomasa de origen forestal: son los restos procedentes de la limpieza de los bosques, cortafuegos, incendios forestales, etc. En la producción de madera se considera que por cada árbol que se tala, sólo se aprovecha alrededor de un 20% quedando un 40% en las zonas donde son talados y desaprovechando un material con un elevado potencial energético. Entre los inconvenientes de este tipo de biomasa destaca la presencia de impurezas, el elevado grado de humedad o la dificultad de acceder a determinados terrenos. Por otro lado, el uso de biomasa de origen forestal disminuye el riesgo de plagas e incendios, mejora la calidad del arbolado y posibilidad su crecimiento. España cuenta con una superficie forestal de más 27 millones de hectáreas, lo que equivale a más del 50% de su territorio ^[30]. Este hecho hace que la biomasa de origen forestal tenga un gran potencial en España.
- Cultivos energéticos: son aquellos que han sido cultivados con el fin específico de generar energía a partir de la biomasa obtenida. El uso de estos cultivos empezó a estudiarse en la década de los setenta debido a la primera crisis energética. Este tipo de cultivos supone la reactivación del desarrollo económico en zonas rurales, revalorizando las tierras y contribuyendo al desarrollo de zonas marginadas. En España, la implantación de estos cultivos tiene una gran potencial debido a la gran disponibilidad de superficie agrícola ^[30]. Los cultivos energéticos deben cumplir una serie de requisitos para que su cultivo sea rentable:
 - Facilidad e interés para el agricultor.

- Buena adaptación a la zona donde se va a cultivar.
 - Calidad del combustible obtenido.
 - Respeto al medio ambiente.
 - Crecimiento rápido.
 - Fácil mantenimiento.
 - Posibilidad de cultivarse en tierras que no son aptas para producir alimentos.
 - Ayudan a controlar la erosión y degradación del suelo.
- Residuos animales: principalmente son el estiércol y los purines que generan los animales (vacas, cerdos, pollos, etc.). Aunque tradicionalmente este tipo de residuos se empleaban como fertilizante en suelos agrícolas, la aparición de los fertilizantes industriales y la separación de la agricultura y la ganadería ha hecho que dejen de utilizarse. En España, casi la mitad del estiércol producido procede del ganado bovino, y junto con el ganado porcino suponen prácticamente el 90% del total generado ^[30].
 - Biomasa de origen industrial: son principalmente residuos procedentes de industrias agro-alimentarias, como por ejemplo: industria de frutos secos, vitivinícola, conservas, aceite de oliva, y de industrias dedicadas a la transformación de madera y papel. Estos residuos se caracterizan por tener una elevada humedad y por destinarse generalmente a fines ganaderos. La cantidad de estos residuos que se genera en España es de alrededor de 5 millones de toneladas anuales, siendo la mayor parte de estos residuos (más del 70%) procedente de la industria de los frutos secos.

- Residuos sólidos urbanos (RSU): se considera residuo urbano, aquello que se genera en los hogares como consecuencia de las actividades domésticas. En los últimos años ha aumentado considerablemente la generación de residuos urbanos debido al desarrollo de las ciudades y al aumento del consumo. Estos residuos suponen además del impacto ambiental derivado de la emisión de gases de efecto invernadero (CH₄, CO₂, etc.), un importante coste relacionado con su gestión y eliminación. Dentro de este grupo residuos estarían entre otros restos de comida, papeles, plásticos, latas y vidrios. En el año 2015 por ejemplo, se recogieron en España más de 400 kg de residuos urbanos por habitante [30].

En España, en el año 2017 se generaron más de 1200 ktep de energía en instalaciones que empleaban biomasa como materia prima, correspondiendo aproximadamente un 70% a biomasa residual y el resto a cultivos energéticos. Cabe destacar que la mayor parte de estas instalaciones se encuentran situadas en Andalucía, Castilla y León y Cataluña, alcanzando entre las 3 comunidades, los 500.000 kW de potencia (casi la mitad de toda la potencia generada a partir de biomasa en España) [31].

1.3.2. Composición de la biomasa.

La biomasa está compuesta principalmente por tres biopolímeros, la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, que son sus componentes estructurales y suponen entre el 90-95% del total de la biomasa.

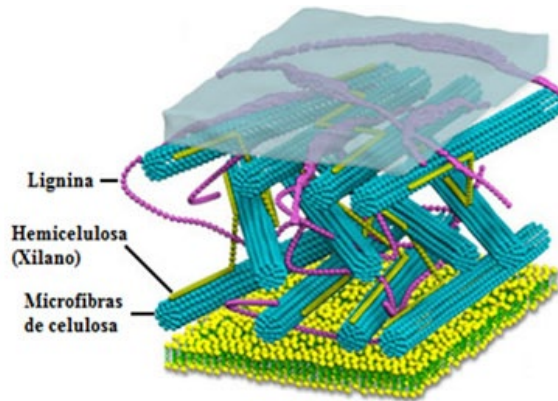


Figura 1.11. Estructura de la biomasa [32].

- Celulosa: es el componente mayoritario de la biomasa y el que le confiere la fuerza y estabilidad química. La celulosa es un homopolímero lineal compuesto por unidades de β -glucosa con elevado peso molecular que supone entre un 40 - 45% de su peso total y que se descompone a 300 °C aproximadamente. Tiene una estructura fibrosa, es muy estable y resistente al ataque químico e impenetrable al agua.

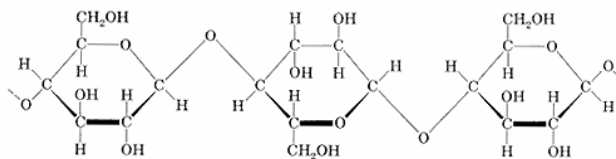


Figura 1.12. Estructura química de la celulosa.

- Hemicelulosa: es una mezcla de heteropolisacáridos formada por la unión de diferentes monosacáridos (pentosas y hexosas) mediante enlaces glicosídicos. Su composición varía dependiendo del tipo de biomasa y de la edad de la misma, pero de forma general representa

entre un 15 - 35% del peso total de la biomasa. Está formada por cadenas ramificadas de menor grado de polimerización que la celulosa, por lo que es más accesible al ataque químico.

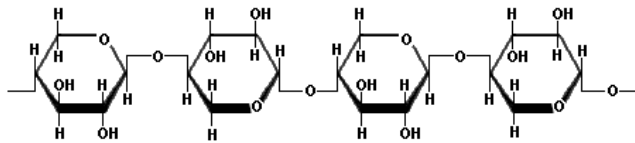


Figura 1.13. Estructura química de la hemicelulosa.

- Lignina: es el componente principal de la pared secundaria de la biomasa y el que le confiere su resistencia mecánica. La lignina es un polímero aromático de estructura tridimensional muy ramificada, formada por la condensación de grupos fenólicos unidos por diferentes tipos de enlaces. Después de la celulosa, la lignina es el polímero más abundante en el mundo vegetal y supone entre un 15 - 35% del peso total de la biomasa. Dado que la lignina es la única fracción que contiene grupos fenólicos parece evidente que es la responsable de la formación de los hidrocarburos poliaromáticos (PAH) generadores de problemas en los procesos de transformación de la biomasa (ej. depósitos de coque).

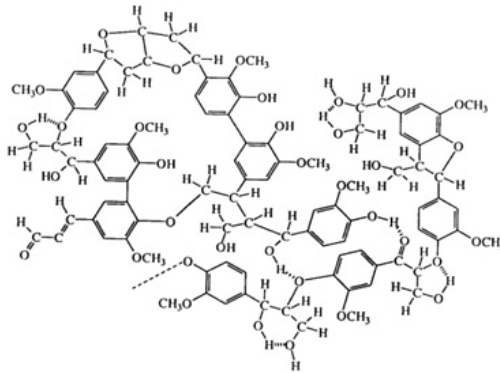


Figura 1.14. Estructura química de la lignina.

La proporción de cada uno de estos tres componentes de la biomasa varía dependiendo de diversos factores, entre ellos: el tipo de planta o la edad de la misma. La composición estructural de la biomasa influye notablemente en las características energéticas de la misma, siendo las biomásas con mayor contenido en lignina las que ofrecen un mayor poder calorífico [33].

Además de estos componentes, la biomasa contiene otros que son minoritarios y que tienen una gran influencia en las propiedades de la biomasa y en su reactividad: los extraíbles o compuestos orgánicos de bajo peso molecular (hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, etc.) y las cenizas o sales inorgánicas. Los compuestos extraíbles influyen en propiedades como el color, el olor, las propiedades higroscópicas o la inflamabilidad del material. Por otro lado, las cenizas determinan las características del material residual que quedan después de los procesos de combustión de la biomasa. Aunque la composición de las cenizas puede ser muy variable, las principales sales que las componen son sales de calcio, potasio y magnesio.

1.3.3. Características fisicoquímicas de la biomasa.

Al plantear el aprovechamiento energético de la biomasa existe una serie de características, propiedades físicas y químicas, que resulta necesario conocer para determinar su viabilidad técnica y económica. Además, estas características permiten prever el comportamiento de la biomasa frente a las diferentes etapas de procesado.

1.3.3.1. Características físicas

Debido a la gran heterogeneidad de las formas y naturaleza de la biomasa, es necesario adecuar sus características físicas antes de llevar a cabo cualquier proceso de transformación. Estas características van a determinar la elección de los posteriores procesos de conversión, ya sea el tipo de reactor o el pretratamiento necesario.

Densidad aparente

La densidad aparente o *bulk density* varía considerablemente dependiendo de la tipología y presentación de la biomasa. Se define como el espacio total ocupado por una cantidad determinada de partículas de biomasa. Los materiales que presentan elevadas densidades aparentes favorecen la relación de energía por unidad de volumen permitiendo trabajar con equipos de menor tamaño.

Humedad

Es la cantidad de agua contenida por kilogramo de biomasa seca. En general, los procesos de conversión de biomasa requieren que tenga un contenido en humedad inferior al 20% que evite tener que realizar procesos de

acondicionamiento previos a la conversión de biomasa. Este parámetro afecta además del proceso de transformación, el precio y la calidad de la materia prima.

Distribución granulométrica

La biomasa presenta una gran diversidad de formas y tamaños desde pulverulentos hasta de varios centímetros. Esta diversidad influye a la hora de realizar la elección del tipo de gasificador, del pretratamiento necesario para adecuarla al gasificador seleccionado y a la cinética del proceso. Es muy importante que la biomasa tenga una granulometría pequeña y lo más homogénea posible para facilitar su alimentación, aumentar la cinética y tener una mejor eficiencia energética.

1.3.3.2. Características químicas.

Las características químicas de la biomasa, influyen en el comportamiento de ésta durante el proceso de aprovechamiento energético.

Composición Elemental

Consiste en determinar la proporción de los componentes principales presentes en la biomasa mediante la técnica de análisis elemental. Estos elementos son C, H, O, N, P y S y suponen generalmente el 96% en peso del total de la biomasa en base seca. Otros elementos que también son esenciales pero menos abundante son Ca, Na, K, Cl, I, Mg y Fe. El resto de elementos presentes (Cu, Zn, Mn, Co, Si) se consideran elementos trazas y sólo suponen el 0,1% del total del peso de la biomasa. La presencia de determinados elementos como cloro, nitrógeno o azufre puede tener efectos nocivos para el medio ambiente o para la salud.

Composición estructural

Como se ha comentado anteriormente, la biomasa está compuesta principalmente por tres biopolímeros (celulosa, hemicelulosa, lignina) y otros componentes minoritarios (compuestos orgánicos extraíbles y cenizas). Su composición no es homogénea ya que depende de su origen, de la especie a la que pertenece y de los procesos a los que se le haya sometido. De hecho, por ejemplo, durante el proceso de almacenamiento se produce la degradación de la hemicelulosa, aumentando el contenido en lignina ^[34].

En la **Tabla 1.4.** se muestran algunos ejemplos de composición típica para diferentes tipos de biomasa.

Tabla 1.4. Composición de diversos tipos de biomasa ^[35] ^[36].

| Tipo de biomasa | % Celulosa | % Hemicelulosa | % Lignina |
|--------------------|------------|----------------|-----------|
| Madera de conífera | 35-40 | 25-30 | 27-30 |
| Madera dura | 45-50 | 20-25 | 20-25 |
| Paja de trigo | 33-40 | 20-25 | 15-20 |
| Césped | 30-50 | 10-40 | 5-20 |
| Cáscara de arroz | 40-45 | 30-40 | 20-25 |

En función de la concentración predominante de los distintos componentes de la biomasa, se pueden distinguir 4 tipos de biomasa:

1. Biomasa lignocelulósica: un ejemplo de esta biomasa serían los residuos forestales. Este tipo de biomasa se caracteriza porque predominan en ella la celulosa, la hemicelulosa y la lignina.
2. Biomasa amilácea: por ejemplo, la patata. En estas biomasa los hidratos de carbono se encuentran en forma de polisacáridos de reserva (almidón o insulina)
3. Biomasa azucarada: la caña de azúcar sería un ejemplo de este tipo de biomasa. Está compuesta principalmente por azúcares, tanto monosacáridos (glucosa) como disacáridos (sacarosa).
4. Biomasa oleaginosa: en esta biomasa el componente más representativo son los lípidos (aceites o gomas), como ocurre en el caso de las semillas de girasol.

Análisis inmediato o análisis próximo

Este análisis sirve para conocer las cantidades de humedad, volátiles, cenizas, y carbono fijo que hay presentes en la biomasa, permitiendo realizar una caracterización rápida de la biomasa para su uso como combustible. Para su determinación se siguen una serie de normas UNE ^[37] ^[38] sobre combustibles sólidos que han sido adaptadas de las correspondientes normas europeas. La cantidad de volátiles va a determinar qué cantidad de compuestos volátiles orgánicos contaminantes se emitirían en la combustión de este material. Su concentración puede variar entre 65 y 80% de peso total. El contenido en carbono fijo, se determina después de la emisión de los volátiles y excluyendo las cenizas del material.

Por otra parte, el porcentaje de cenizas muestra la cantidad de biomasa no combustible por kilogramo de biomasa y puede variar desde 0 hasta un 10%

aproximadamente. Los componentes mayoritarios en estas cenizas son sales inorgánicas de Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, P, Se, Si y Ti. La presencia de cenizas en la biomasa tiene asociados una serie de problemas que es necesario tener en cuenta: i) problemas de corrosión y erosión en las instalaciones metálicas, ii) formación de depósitos de escoria en las superficies de las paredes y iii) emisión de cenizas en forma de aerosoles a la atmósfera.

Tabla 1.5. Análisis inmediato de diversos tipos de biomasa ^[39] ^[40] ^[41].

| Tipo de biomasa | % Volátiles | % Carbón fijo | % Cenizas |
|---------------------|-------------|---------------|-----------|
| Cáscara de arroz | 81,6 | 18,4 | 23,5 |
| Fibra de coco | 82,8 | 17,2 | 0,9 |
| Paja de trigo | 83,9 | 16,1 | 11,2 |
| Madera de acacia | 85,6 | 14,4 | 0,9 |
| Madera de bambú | 86,8 | 11,3 | 1,9 |
| Cáscara de pistacho | 82,0 | 16,8 | 1,1 |
| Cáscara de avellana | 69,3 | 28,3 | 1,4 |

1.3.3.3. Características energéticas.

La principal característica energética de la biomasa es su poder calorífico, el cual determina la cantidad de energía generada por su combustión.

Poder calorífico

Se define como la cantidad de energía liberada en forma de calor en la combustión completa de 1 kilogramo de biomasa. Este parámetro define la calidad de un combustible y se puede diferenciar entre poder calorífico superior

(P.C.S.) y poder calorífico inferior (P.C.I.) de cualquier biomasa, dependiendo de si el agua producida en la combustión está en estado condensado o vapor respectivamente. En la **Tabla 1.6.**, se pueden ver algunos ejemplos para valores de poder calorífico de diversos tipos de biomosas.

Tabla 1.6. Poder calorífico superior para diversos tipos de biomasa ^[35] ^[42].

| Tipo de biomasa | P.C.S. (MJ/kg) |
|----------------------|----------------|
| Madera de álamo | 18,5 |
| Paja de trigo | 12,3 |
| Madera de sauce | 20,0 |
| Caña de azúcar | 19,4 |
| Cáscara de cacahuete | 18,5 |
| Pipa de girasol | 17,9 |

En general, las biomosas que presentan un mayor contenido en lignina, son las que alcanzan mayores valores de poder calorífico. Este parámetro puede determinarse experimentalmente utilizando un calorímetro y siguiendo la normativa UNE o mediante el uso de fórmulas empíricas que permiten su cálculo a partir del análisis proximal de la biomasa o a partir del análisis elemental (C, H, O, N y S) ^[40].

1.3.4. Pretratamiento de la biomasa.

En general, el empleo de la biomasa con fines energéticos requiere una adecuación previa de algunas de sus propiedades debido a su heterogeneidad.

Secado

Si bien la biomasa suele tener un porcentaje de humedad elevado (30-60%), depende mucho del momento de recolección de la misma, del clima, del almacenamiento y de la especie. Para llevar a cabo un proceso de aprovechamiento energético como la gasificación, es conveniente que el contenido de humedad sea inferior al 20%, para evitar las pérdidas de calor debidas a la evaporación producida antes de la gasificación. Además, un contenido elevado de humedad puede conllevar problemas como un aumento en los costes de manipulación, un aumento en la contaminación debido a procesos de conversión ineficientes o una disminución en el rendimiento del proceso.

El secado de la biomasa puede realizarse de dos maneras: i) de manera natural dejando la biomasa amontonada para que pierda humedad hacia el ambiente y ii) de manera forzosa en sistemas de secado industriales. A nivel industrial, los equipos más empleados para reducir el contenido de humedad son los secaderos rotatorios cuando se necesita procesar grandes cantidades y los secaderos de transporte neumático cuando la biomasa es de pequeño tamaño.

Reducción granulometría

Para poder emplear la biomasa en algún proceso de aprovechamiento energético, es necesario que su tamaño sea reducido y homogéneo para facilitar su transporte, su almacenamiento y disminuir las dimensiones de las instalaciones. Para ello se emplean métodos como el triturado, astillado, molienda y tamizado, que permiten obtener una biomasa con las dimensiones

adecuadas al sistema de aprovechamiento energético que se vaya a utilizar. Además, mediante los procesos de triturado y molienda se consigue reducir la cristalinidad de la celulosa al mismo tiempo que se aumenta la superficie específica y la densidad aparente.

Densificación

Este proceso consiste principalmente, en compactar la biomasa mediante la acción de altas presiones para formar briquetas o *pellets*, que son aptos para su alimentación automática y que hacen que su transporte sea más fácil. Para poder someter la biomasa a este proceso es necesario que previamente haya pasado por la etapa de reducción granulométrica para que el tamaño de partículas sea inferior a 1 cm, y por la etapa de reducción de humedad para que ésta sea inferior al 15%. La densificación le otorga a la biomasa mejores propiedades para su uso posterior, aumentando por ejemplo su densidad aparente, su homogeneidad y la relación superficie/volumen.

Otro proceso que podría englobarse dentro de la densificación, sería el proceso de torrefacción ^[43]. Este proceso de calentamiento, consigue cambios físicos y químicos en el material tratado, que resultan interesantes desde el punto de vista energético. Por ejemplo, la biomasa pierde humedad, convirtiéndose en un material higroscópico que puede ser almacenado al aire libre sin perder propiedades. Además, la biomasa pierde elasticidad por lo que puede molerse más fácilmente.

1.3.5. Ventajas e inconvenientes del uso de biomasa.

El empleo de biomasa con fines energéticos presenta una serie de ventajas e inconvenientes que son necesarias tener en cuenta.

Algunas de las ventajas más importantes son:

- ✓ La biomasa es una fuente de energía renovable.
- ✓ Los cultivos energéticos permiten el aprovechamiento de tierras abandonadas y de suelos erosionados o contaminados.
- ✓ Permite aprovechar residuos y mantener los bosques limpios, evitando así el riesgo de incendios.
- ✓ Permite la creación de puestos de trabajo en zonas rurales.
- ✓ Reduce la dependencia de los combustibles fósiles.
- ✓ Balance neutro en emisiones de CO₂ y reducción en las emisiones de CO y NOx.

Entre los principales inconvenientes se pueden destacar los siguientes:

- La biomasa necesita una etapa previa de secado debido a su contenido en humedad, lo que implica un consumo de energía.
- La biomasa tiene una densidad energética baja y por tanto ocupa un volumen mayor, haciendo necesario lugares de almacenamiento con grandes espacios.
- El uso de biomasa tiene un menor rendimiento energético comparado con los combustibles fósiles.
- El uso de biomasa con fines energéticos puede generar la competencia por la utilización del suelo para cultivos alimentarios o para cultivar biomasa.

1.3.6. Procesos de conversión de la biomasa.

Los procesos empleados para la obtención de energía a partir de biomasa pueden clasificarse en dos grupos: procesos termoquímicos y procesos biológicos.

Los procesos termoquímicos engloban la pirólisis, la combustión y la gasificación, y los procesos biológicos son la fermentación alcohólica y la digestión anaeróbica.

La combustión o incineración es el proceso más utilizado y más sencillo de conversión de biomasa ^[44]. Es un método termoquímico en el que se produce la oxidación completa de la biomasa en presencia de oxígeno, liberando gran cantidad de calor y produciendo CO₂, vapor de agua y cenizas. El proceso se produce en exceso de oxígeno y requiere altas temperaturas de entre 800 – 1000 °C.

La pirólisis es un método termoquímico en el que se produce la descomposición de la biomasa en una atmósfera deficiente de oxígeno (comúnmente en atmósfera de nitrógeno) ^[45]. Como resultado se obtiene una mezcla de líquidos, gases y un residuo sólido carbonoso, cuya proporción varía dependiendo de las condiciones utilizadas, tipo de biomasa, temperatura, presión de reacción y tiempo de contacto de la biomasa. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas entre 200 – 500 °C y pueden distinguirse en el proceso 4 etapas:

- Etapa 1: etapa correspondiente a temperaturas inferiores a los 200 °C. En esta etapa tiene lugar la pérdida de agua y de algunos volátiles.

- Etapa 2: etapa entre 200 y 250 °C. En ella se descomponen los componentes menos estables de la biomasa produciendo hidrocarburos ligeros oxigenados (alcoholes y ácidos).
- Etapa 3: etapa hasta los 275 °C. A esta temperatura se genera la mayor parte de los hidrocarburos líquidos.
- Etapa 4: etapa a más de 300 °C. En esta etapa empiezan a generarse los sólidos carbonosos de elevado peso molecular como alquitranes y coque.

La gasificación es un proceso termoquímico de oxidación parcial en el que la biomasa se transforma en productos gaseosos mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada (800 – 1400 °C) y en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua) ^[46]. Los productos de la gasificación pueden clasificarse en: i) *char* (materiales sólidos carbonosos), ii) *TARs* o alquitranes (mezcla compuesta por líquidos orgánicos) y iii) gases (H₂, CO, CO₂, CH₄, etc.), como los productos principales. La composición y proporción de los productos finales obtenidos depende del tipo de biomasa empleada, de su composición, del agente gasificante elegido, de la temperatura, presión de reacción y del tipo de reactor.

La fermentación alcohólica es un proceso químico en el que a partir de biomasa con altos contenidos en azúcares se produce etanol por la acción de microorganismos ^[47]. Algunos ejemplos de biomásas utilizadas para este proceso son la caña de azúcar, frutas y cereales (trigo, maíz, cebada, etc.). En ocasiones, a este bioetanol se le somete a un reformado con vapor para obtener hidrógeno.

La digestión anaeróbica (biometanación) es el proceso biológico donde las bacterias actúan sobre la materia orgánica en un ambiente en ausencia de aire, transformando la biomasa en un gas combustible formado principalmente por CH₄ y CO₂, llamado biogás ^[48]. Este biogás puede emplearse como combustible en turbinas, motores de combustión o celdas de combustible. Esta técnica es una buena alternativa para el tratamiento de biomásas que tienen un mayor contenido en humedad.

1.4. GASIFICACIÓN DE BIOMASA.

La química de la gasificación de la biomasa es muy similar a la gasificación del carbón, la descomposición térmica de ambos sólidos se hace para conseguir una mezcla esencialmente de los mismos gases. La principal diferencia radica en que la biomasa es mucho más reactiva que la mayoría de los carbones, lo que permite que la gasificación tenga lugar a temperaturas más bajas. A partir de la biomasa se puede obtener gas de síntesis o *syngas* (H₂ + CO) mediante el proceso de gasificación, que se utiliza en la síntesis de productos químicos como el metanol o el amoníaco, en la producción de combustibles mediante el proceso de *Fischer-Tropsch* o para alimentar pilas de combustible. En general la concentración de CO que se obtiene durante la gasificación es bastante elevada, por lo que suele realizarse una etapa previa a la síntesis de los productos deseados (combustibles por *Fischer-Tropsch* o H₂ para pilas de combustible) que consiste en la reacción de *Water Gas Shift* la cual permite incrementar la proporción de H₂ en el *syngas* final^[49].

La gasificación es un proceso que se usa también en la producción de H₂ y que convierte la biomasa en productos gaseosos combustibles en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno o vapor de agua, principalmente). La

elección del agente gasificante es muy importante ^[50] ya que afecta tanto a la composición del gas obtenido, como a la economía del proceso y poder calorífico del mismo.

Si se gasifica con aire, una parte de la biomasa se quema con el oxígeno y la otra se reduce ^[51]. El *syngas* obtenido usando este tipo de agente gasificante viene diluido con una gran cantidad de nitrógeno por lo que su uso como materia prima está limitado, siendo su uso apropiado por ejemplo por los motores de combustión interna convencionales. Además el uso de este tipo de gasificante produce un *syngas* con un poder calorífico bajo ^[52].

Si se gasifica directamente con oxígeno se elimina la dilución del nitrógeno, además de aumentar la cantidad de hidrógeno obtenido, pero también se aumentan los costes energéticos y económicos ^[52]. El gas obtenido de esta forma es susceptible de ser utilizado en procesos de síntesis química como: la de metanol, de amoníaco, etc.

Si se gasifica con vapor de agua se mejora el rendimiento de la reacción a productos gaseosos, se favorece la producción de hidrógeno y también se aumenta el poder calorífico del gas final ^[52] ^[53]. Sin embargo, el uso de este agente gasificante tiene el inconveniente de que es necesario un aporte extra de calor al reactor.

Otra tecnología que está en desarrollo es la gasificación con hidrógeno. En este caso se obtiene un gas con un elevado contenido energético que puede sustituir al gas natural. Los principales inconvenientes de esta tecnología son las elevadas temperaturas de reacción (1000 – 1200 °C) y el elevado coste del hidrógeno.

Durante el proceso de gasificación, tienen lugar una serie de reacciones endotérmicas y exotérmicas que compiten entre sí. Desde un punto de vista termoquímico, estas reacciones pueden resumirse de la siguiente manera (**Tabla 1.7.**) ^[54]:

El hecho de que se den unas reacciones u otras viene determinado por diferentes factores como son el tipo de reactor utilizado, la composición de la biomasa, las condiciones de reacción o la presencia de catalizadores.

Tabla 1.7. Reacciones durante el proceso de gasificación.

| Tipo de reacción | |
|------------------------------------|--|
| Reacción de Boudouard | $C + CO_2 \rightarrow 2CO + 172,4 \text{ kJ}$ |
| Oxidación parcial | $C + 0,5O_2 \rightarrow CO - 110,5 \text{ kJ}$ |
| Reacción de gasificación | $C + H_2O \rightarrow CO + H_2 + 131,3 \text{ kJ}$ |
| | $C + O_2 \rightarrow CO_2 - 393,5 \text{ kJ}$ |
| | $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 90,2 \text{ kJ}$ |
| Reacción de metanación | $C + 2H_2 \rightarrow CH_4 - 74,8 \text{ kJ}$ |
| | $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O - 206,1 \text{ kJ}$ |
| | $2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 - 247,3 \text{ kJ}$ |
| | $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O - 165,0 \text{ kJ}$ |
| Reacción de <i>Water Gas Shift</i> | $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 - 41,2 \text{ kJ}$ |

1.4.1. Etapas de la gasificación.

Generalmente, el proceso de gasificación de biomasa sigue una serie de etapas ^[55] que se describen a continuación:

- En primer lugar se produce el *secado de la biomasa* que se lleva a cabo a temperaturas entre 100 – 150 °C y cuyo objetivo es disminuir la humedad del sólido por debajo del 20%.
- La etapa en la que se produce la descomposición de los componentes poliméricos de la biomasa es la *pirólisis o devolatilización* (250 - 600 °C) que es una descomposición térmica en ausencia de oxígeno. En esta etapa es donde se producen la mayor parte de los compuestos volátiles generándose principalmente hidrocarburos pesados o alquitranes (*TARs*), gases no condensables (H₂, CO₂, CO, CH₄, hidrocarburos ligeros, etc.) así como un residuo sólido carbonizado o *CHAR*. La proporción de los distintos productos está influenciada por diversos factores como la temperatura y velocidad de calentamiento, el tamaño y la naturaleza de la biomasa.
- La *oxidación o combustión parcial* (> 400 °C) de los productos obtenidos en la etapa anterior se caracteriza por ser muy exotérmica. Los principales productos de esta etapa son H₂, agua, CO, CO₂ e hidrocarburos ligeros.
- Y por último la *reducción o gasificación* (> 800 °C) del residuo carbonoso y de los productos procedentes de la etapa anterior, es una etapa endotérmica en la que los principales productos son CO e H₂.

1.4.1.1. Pretratamiento.

Generalmente las etapas previas a la gasificación suelen ser el secado y la reducción granulométrica para adecuar la biomasa a las condiciones de reacción. No obstante, en los últimos años han surgido otros procesos que pueden considerarse como otras formas de conversión pirolítica de biomasa o bien como pretratamientos, y que mejoran las calidades de la biomasa y facilitan su posterior tratamiento. Estas técnicas son: la carbonización hidrotermal (HTC) y la torrefacción ^[56].

1.4.1.1.1. Carbonización hidrotermal (HTC).

La carbonización hidrotermal (HTC) también conocida como torrefacción húmeda es un proceso termoquímico en el que la biomasa es sometida a temperaturas de entre 180 y 260 °C en presencia de agua caliente a presión ^[57]. Este proceso se ha empleado en la literatura como pretratamiento antes de la gasificación de biomasa ^[58] ^[59] ^[60] obteniéndose un bio-carbón con menor humedad, no-toxico, más fácil de moler, y con un poder calorífico y una densidad energética mayores. El proceso HTC presenta también la ventaja que la materia prima utilizada no requiere un tratamiento previo de reducción granulométrica o de secado, abaratándose los costes de producción. Además mediante este proceso es posible separar los compuestos líquidos orgánicos presentes en la biomasa, y extraer mediante disolventes los compuestos de alto valor añadido como fenol, furfural y sus derivados.

1.4.1.1.2. Torrefacción.

La torrefacción es un proceso termoquímico en el que se produce un calentamiento lento de la biomasa a temperaturas de entre 200 y 300 °C en ausencia de oxígeno y a presión atmosférica. En este proceso la biomasa pierde su estructura fibrosa siendo más sencilla su molienda además de reducir el contenido en humedad. Al igual que en el proceso de HTC, mediante esta técnica también se obtiene una biomasa con mayor densidad energética. Por otro lado, la biomasa obtenida del proceso de torrefacción presenta más propiedades hidrofóbicas (no absorbe humedad) haciéndola más atractiva desde el punto de vista del almacenaje.

Diversos estudios han concluido que el proceso de torrefacción de biomasa previo a la gasificación puede afectar significativamente la eficiencia del proceso de transformación de la biomasa ^[61] ^[62] ^[63].

1.4.2. Reactores de gasificación (gasificadores).

Generalmente, los reactores de gasificación o gasificadores se clasifican teniendo en cuenta la forma en que están en contacto el agente gasificante y la biomasa:

- a) Reactor de lecho fluidizado: en este tipo de reactor el agente gasificante mantiene en suspensión a un inerte (generalmente arena) y a la biomasa. La presencia de este inerte favorece la transferencia de calor en el interior del reactor permitiendo una mejor uniformidad térmica. Dentro de este tipo de reactores podemos encontrar los de lecho fluidizado circulante donde la velocidad del agente gasificante es lo suficientemente alta para mantener la biomasa y el inerte en constante

circulación, y los de lecho fluidizado burbujeante en los que la velocidad del agente gasificante es lo suficientemente baja para que la biomasa no tenga una circulación significativa. La principal desventaja de estos reactores es la formación relativamente alta de alquitranes ^{[64] [65] [66]}.

- b) Reactor de lecho fijo: en este tipo de reactor la biomasa se introduce por la parte superior del reactor y cae por la acción de la gravedad mientras está en contacto con el agente gasificante. Los reactores de lecho fijo a su vez pueden ser de dos clases diferentes dependiendo de la forma en que se alimenta el agente gasificante: *downdraft*, si las corrientes de biomasa y agente gasificante circulan paralelas (isocorriente), y *updraft* cuando las corrientes circulan en sentido contrario (contracorriente). Este tipo de reactores presentan la desventaja de que la biomasa alimentada tiene que tener unas características determinadas de humedad y tamaño de partícula, pero tiene la ventaja de que es el reactor más económico de construir y su tecnología es muy robusta ^{[67] [68] [69]}.
- c) Reactor de lecho arrastrado: también llamados *entrained flow* funcionan de una forma similar a las calderas de carbón pulverizado. Este tipo de reactores opera a altas temperaturas con tamaños de partícula muy finos, alcanzándose valores de conversión elevados. Pese a las ventajas de estos reactores, no existe mucha literatura sobre gasificación de biomasa llevada a cabo con estos reactores ^{[70] [71] [72]}.

1.4.3. La formación de los alquitranes o TARs.

Aunque no existe unanimidad en la literatura respecto a la definición de los TARs (*Topping Atmospheric Residue*) o alquitranes, se puede considerar que son

una mezcla compleja de compuestos orgánicos que se forman durante el proceso de descomposición termoquímica de la biomasa y que van desde benceno hasta poliaromáticos de más de 18 átomos de carbono [73]. Al producirse la gasificación, los gases que se generan contienen compuestos orgánicos volátiles (COVs) que cuando se enfrían por debajo de la temperatura de condensación forman los alquitranes [74].

La presencia de estos alquitranes o TARs en el proceso de gasificación de biomasa puede provocar problemas de pérdida de rendimiento, depósitos y atascos en las instalaciones y el consecuente deterioro de los equipos, siendo necesaria su eliminación [75]. Además, la presencia de estos compuestos supone un incremento en la economía del proceso cuando el gas generado en la gasificación va a ser empleado en la producción de electricidad en motores de combustión interna, ya que la corriente gaseosa debe ser limpiada previamente. La aparición de los diferentes compuestos está fuertemente influenciada por la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de gasificación y también por la naturaleza de la biomasa [76].

En la **Figura 1.15**, puede observarse la formación de alquitranes propuesta por Elliot y col. [77], que permite determinar el tipo de alquitrán que se formará dependiendo de la temperatura a la que se lleve a cabo la gasificación.

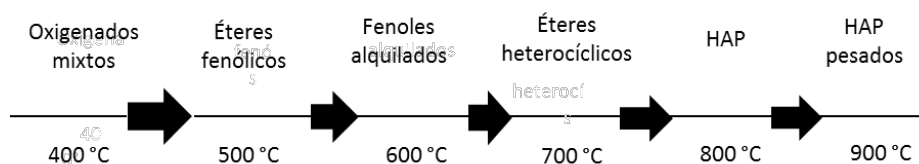


Figura 1.15. Esquema de formación de alquitranes propuesto por Elliott et al.[77]

Además de esta clasificación en función de la temperatura, en la literatura se pueden encontrar otras clasificaciones como la basada en la solubilidad, condensación y reactividad de los diferentes alquitranes y que se muestra en la **Tabla 1.8.**

Tabla 1.8. Clasificación de TARs [74].

| Tipo de TAR | Nombre | Compuestos más representativos |
|-------------|---|--|
| 1 | Indetectables | |
| 2 | Heterocíclicos aromáticos | Piridina, fenol, cresol |
| 3 | Aromáticos ligeros (1 anillo) | Tolueno, etilbenceno, xileno, estireno |
| 4 | Poliaromáticos ligeros (2-3 anillos) | Naftaleno, antraceno, fenantreno, fluoreno |
| 5 | Poliaromáticos pesados (más de 3 anillos) | Fluoranteno, pireno |

La problemática de los alquitranes en la corriente procedente de la gasificación, no viene tanto por la cantidad de los mismos, si no por su naturaleza y sus propiedades. Tomando como referencia la clasificación de la tabla anterior, se ha establecido que los alquitranes de clase 2, 4 y 5, son los más problemáticos a la hora de buscarle una aplicación al gas producido en la gasificación [78].

Existen dos formas de eliminar los alquitranes de las corrientes gaseosas obtenidas por el proceso de gasificación: por un lado, tratar de mejorar el diseño del reactor y las condiciones de operación para tratar de minimizar la formación de alquitranes, y por otro, desarrollar procesos de eliminación de los mismos ^[79]. En la literatura, estos procesos de eliminación también llamado procesos de craqueo, han sido los más utilizados ^{[80] [81] [82] [83]}. Estos métodos de eliminación consisten en el craqueo térmico (900 – 1000 °C) o el craqueo catalítico, y permiten obtener compuestos de bajo peso molecular.

Desde mediados de los años 80, la utilización de catalizadores para la reducción de los alquitranes ha suscitado un gran interés, no sólo por la eliminación de productos no deseados, sino también por el aumento del rendimiento a productos gaseosos en la gasificación, y el aumento de la viabilidad económica del proceso ^[84]. El uso de catalizadores tipo dolomita o catalizadores basados en níquel en este proceso, ha conseguido alcanzar conversiones de alquitranes cercanas al 99% ^{[85] [86]}.

1.4.4. Gasificación catalítica de biomasa.

Tradicionalmente, la gasificación de biomasa se ha llevado a cabo sin catalizador, a temperaturas muy elevadas de entre 900 y 1400 °C y en presencia de oxígeno ^[87]. Dado las desventajas que esto supone como el uso de elevadas temperaturas o la formación de productos no deseados como alquitranes (*TARs*), en los últimos años se ha incrementado el estudio de la gasificación de la biomasa empleando catalizadores. Estos catalizadores tienen que cumplir una serie de características para que sean viables en la gasificación de biomasa: i) el catalizador debe ser resistente a la desactivación, ii) fácilmente regenerable, iii)

resistente, iv) capaz de mejorar el rendimiento al producto deseado (hidrógeno o *syngas*), y v) económico ^[88].

Los catalizadores para gasificación pueden clasificarse en dos grupos en función del reactor en el que se utilicen:

- Catalizadores que se añaden directamente con la biomasa en el gasificador: en este caso el catalizador opera en las mismas condiciones de reacción del gasificador ^[89]. Estos catalizadores reducen la formación de alquitranes e incrementa el reformado de estos compuestos ^[90].
- Catalizadores que se colocan en un reactor secundario, después del gasificador: para este tipo de catalizadores las condiciones de reacción pueden ser iguales o no a las del gasificador ya que opera en un reactor aparte ^[91]. Generalmente, los catalizadores utilizados en reactores secundarios mejoran el rendimiento hacia productos gaseosos al acelerar reacciones como el reformado de metano o la reacción *Water Gas Shift* ^[92].

Basándose en su naturaleza, los catalizadores empleados en gasificación de biomasa pueden clasificarse en:

- Catalizadores basados en metales de transición: Ni ^[93], Fe ^[94], Pd ^[95], etc.
- Catalizadores basados en minerales naturales: dolomita ^[96], olivino ^[97], etc.
- Catalizadores basados en metales alcalinos: Li, Na, K, etc ^[98] ^[99].

Entre estos catalizadores, los más estudiados han sido los catalizadores basados en níquel, ya sea en el propio reactor de gasificación ^[100] ^[101] ^[102] ^[103], o en un reactor secundario ^[104] ^[105] ^[106] ^[107] ^[108]. Este tipo de catalizadores operan

mejor en un reactor secundario después del gasificador y tienen la ventaja de ser baratos, efectivos y comercialmente viables (o disponibles). Además estos catalizadores presentan una gran capacidad para el craqueo de *TARs*, pero presentan la desventaja de que se desactivan rápidamente por la deposición de coque, el envenenamiento o la sinterización de las partículas de metal ^[109].

Por ello, en la literatura se pueden encontrar numerosos estudios sobre el empleo de un segundo metal usado como promotor para mejorar la actividad de los catalizadores de níquel y evitar su desactivación tanto en el propio gasificador ^{[102] [103] [110]}, como en un reactor secundario ^[111]. Dong y col. ^[112] estudiaron la influencia de la modificación de catalizadores Ni/Al₂O₃ con Fe en la gasificación de serrín de madera en un reactor de dos lechos. Observaron que al disminuir el contenido en Ni aumentando el contenido en Fe, inicialmente la concentración de gases y en particular de H₂ disminuía, pero después aumentaba, confirmando que la presencia de Fe favorece el proceso de gasificación. En general, los metales de transición han mostrado una buena actividad en la gasificación de biomasa ^{[113] [114] [94] [115]}. Por ejemplo, en el trabajo publicado por Zhang y col. ^[116] comprobaron como el rutenio ofrecía resultados similares a los obtenidos con el níquel, cuando se llevaba a cabo la gasificación de glucosa en condiciones supercríticas.

En los últimos años se ha prestado una especial atención a los catalizadores basados en soportes naturales dado su elevada disponibilidad y su bajo precio. Algunos de los soportes de este tipo más estudiados han sido la dolomita ^{[117] [118] [119]} y el olivino ^{[120] [117] [118] [121] [122]}, que se han empleado principalmente en reactores de lecho fluidizado. Estos estudios han demostrado que aparte de ser buenos catalizadores para la gasificación de biomasa, tienen la ventaja de ser muy activos en la eliminación de *TARs* ^{[123] [121]}.

Diferentes autores han demostrado que el uso de algunos metales alcalinos como el Na y el K ^[124] ^[125] ^[126], reducen el contenido de TARs en el proceso de gasificación de biomasa pero estos catalizadores presentan algunos inconvenientes como son los problemas de aglomeración de partículas y que además resultan difíciles de recuperar.

Independientemente del catalizador que se utilice, existen una serie de propiedades de la biomasa que tienen una gran influencia en la composición de los productos y en el rendimiento de la reacción. Estas propiedades son: i) la composición química de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), ii) la composición elemental, iii) el análisis próximo y iv) las propiedades físicas (tamaño de partícula, densidad y forma). Diversos autores han demostrado la influencia de estos parámetros. Walawender y col.^[127] por ejemplo, estudiaron la relación entre la composición química de la biomasa y el rendimiento de los gases obtenidos, argumentando que el contenido en celulosa podría ser el factor más determinante.

Por otro lado, Herguido y col.^[128] examinaron el efecto del tamaño de partícula de la biomasa en el rendimiento del gas final y observaron que la biomasa con menor tamaño de partícula, producía un mayor rendimiento a gases debido a que la velocidad de calentamiento en las partículas pequeñas era mucho mayor.

Además de las propiedades de la biomasa, las condiciones de reacción (temperatura, agente gasificante, tipo de reactor, etc.), también afectan a los productos obtenidos en los procesos de gasificación de biomasa. En el estudio llevado a cabo por Wongsiriammuay y col. ^[129], observaron que la concentración de H₂ y CO en la corriente gaseosa disminuía al aumentar la temperatura de reacción.

Por otro lado, comprobaron que el uso de vapor de agua como agente gasificante, incrementaba el contenido de dichos gases al mismo tiempo que se favorecía la producción de hidrógeno, hecho que ya había sido corroborado previamente por otros muchos autores ^{[127] [130] [131]}. Otro parámetro importante a tener en cuenta, es el tipo de reactor utilizado ya que influye considerablemente en el rendimiento de los alquitranes formados. En este sentido, Morf y col. ^[83] concluyeron que los reactores de lecho fijo eran los más indicados para minimizar la formación de estos subproductos durante el proceso de gasificación.

La relación entre el vapor de agua y la biomasa (S/B por sus siglas en inglés), es otro parámetro fundamental a la hora de establecer las condiciones de la gasificación, ya que afecta a la calidad del gas y al rendimiento a los distintos productos. Una relación vapor/biomasa baja genera una gran concentración de *char* y CH₄, mientras que una relación elevada incrementa las reacciones de reformado, suponiendo un aumento en el contenido de H₂ y una disminución de los alquitranes ^[132].

1.4.4.1 Gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno.

La obtención de hidrógeno a partir de gasificación de biomasa se presenta como una opción interesante y más sostenible que su producción a partir de materias primas de origen fósil. Existe una gran cantidad de información bibliográfica relacionada con la producción de hidrógeno a partir de biomasa ^[133] ^{[134] [91] [135] [136] [137] [138] [139]}.

Algunos autores se han centrado en el estudio de las condiciones de gasificación sin catalizador ^{[140] [141] [142] [50] [143] [144] [145] [146]} determinando que parámetros como la temperatura, el agente gasificante, el tamaño de partícula

de la biomasa o la velocidad de adición de la biomasa son clave para el buen funcionamiento de la reacción. En el trabajo de Smolinski y col. ^[147] comprobaron que cuando llevaban a cabo la gasificación de distintos tipos de biomasa procedente de cultivos energéticos en un reactor de lecho fijo, no se producían diferencias significativas en cuanto a la concentración de hidrógeno. Sin embargo, sí que se apreciaban diferencias en cuanto a la reactividad de las mismas, siendo la biomasa con menor contenido en carbón la más reactiva. Por otro lado, Luo y col. ^[133] estudiaron la influencia de la temperatura en la producción de hidrógeno a partir de la gasificación catalítica de serrín de pino en un reactor de lecho fijo. Observaron que al aumentar la temperatura a 900 °C se incrementaba la proporción de gases obtenida y la concentración de hidrógeno.

En los últimos años muchos autores han centrado su interés en el uso de agua en condiciones supercríticas (450 – 600 °C y 20 – 40 MPa) ^[148] como agente gasificante para la producción de hidrógeno a partir de gasificación de biomasa ^{[149] [150] [151]}. El proceso de gasificación con agua supercrítica (SCW) presenta la principal ventaja de que se puede trabajar con una biomasa que no haya sido previamente secada y además produce una excelente selectividad a hidrógeno. Sin embargo, la mayoría de los trabajos que se han realizado se han llevado a cabo a escala de laboratorio, además, los principios y bases de los mecanismos de la reacción no están muy claros todavía.

El catalizador utilizado en el proceso de gasificación tiene una gran influencia en la distribución de productos obtenidos. Uno de los parámetros del catalizador que puede llegar a ser determinante, es el método de síntesis que puede hacer que varíe considerablemente el contenido de hidrógeno en el gas final ^[110].

En la literatura se pueden encontrar diversos trabajos en los que se emplean sólidos que se considerarían residuos como catalizadores para la producción de hidrógeno. Uno de estos ejemplos es el uso de *char* en procesos de gasificación. En el trabajo de Phuhiran y col. ^[152], ha quedado demostrado que el *char* es un excelente soporte para el níquel, y que consigue aumentar en 15 veces el rendimiento a hidrógeno en la gasificación en lecho fijo de eucalipto.

Por otro lado, Taufiq-Yap y col. ^[153] llevaron a cabo la gasificación en lecho fijo de madera mezclada con cáscara de huevo. Observaron que la presencia de la cáscara de huevo aumentaba la producción de hidrógeno en un 73%, además de disminuir la concentración de CO₂ debido a la capacidad del CaO presente en la cáscara para la absorción de CO₂.

Es necesario tener en cuenta, que en la corriente gaseosa procedente de la gasificación de biomasa no sólo se obtiene hidrógeno sino una mezcla de gases (H₂, CO, CO₂, CH₄, etc), por lo que se requiere un proceso de separación y purificación para aislar el hidrógeno. En los últimos años, algunos métodos como la utilización de membranas o los procesos de captura de CO₂ han sido utilizados satisfactoriamente con este fin. Algunos autores han comprobado que el uso de catalizadores como la dolomita o la caliza en el proceso de gasificación, además de reducir la formación de subproductos y aumentar la selectividad a hidrógeno, sirven para llevar a cabo la captura del CO₂ formado ^{[154] [155] [156]}.

Como se ha comentado anteriormente, uno de los mayores problemas de la gasificación de biomasa es la formación de alquitranes (*TARs*). Estos compuestos pueden producir problemas en los reactores así como pérdidas de rendimiento, por lo que es conveniente eliminarlos o evitar su formación en la medida de lo posible.

Por ello, en los últimos años se ha extendido mucho el uso de catalizadores para su eliminación en los procesos de gasificación para la obtención de hidrógeno. Dentro de estos catalizadores, uno de los más utilizados es la dolomita, debido entre otras cosas a su precio competitivo y a su gran capacidad para reducir la formación de alquitranes. Uno de los trabajos realizado con este catalizador, es el llevado a cabo por el grupo de Baratieri y col. ^[157] utilizando un reactor de lecho fluidizado a pequeña escala. Estos autores observaron que la dolomita tenía una gran capacidad para el reformado de alquitranes, sin embargo, no apreciaron diferencias significativas en la composición de los gases. Por otro lado, Lv y col. ^[158] demostraron que con la incorporación de dolomita en el reactor de gasificación de lecho fluidizado, y el uso de un catalizador comercial de níquel en un reactor secundario de lecho fijo, se conseguía disminuir la concentración de *TARs* y aumentar la concentración de H_2 y CO_2 en la corriente de gases final.

El principal inconveniente de este material es su baja resistencia mecánica que hace que se acelere su erosión, sobre todo en los reactores de lecho fluidizado. Por este motivo, algunos autores han seleccionado reactores de lecho fijo para evitar estos problemas relacionados con la dolomita. Elbaba y col. ^[159] estudiaron la producción de hidrógeno a partir de restos de neumáticos, empleando un reactor de lecho fijo de 2 lechos. Sus ensayos mostraron que el uso de dolomita y sobretodo de Ni/Dolomita, incrementaba el rendimiento a los productos gaseosos y especialmente a hidrógeno.

Otro de los catalizadores naturales más utilizados en los procesos de obtención de hidrógeno es el olivino, que presenta la ventaja de tener mayor resistencia a la erosión que la dolomita. Esto ha provocado que la mayoría de los autores hayan seleccionado este mineral para llevar a cabo reacciones de

gasificación en lecho fluidizado ^{[65] [160] [122] [121, 161] [162] [120] [123] [117]}. Sin embargo, la literatura ha demostrado que los reactores de lecho fijo y en especial los reactores *downdraft*, son los que ofrecen una mayor capacidad para producir una corriente gaseosa libre o con contenidos mínimos de alquitranes ^[52]. Es por ello que otros autores han realizado ensayos en lecho fijo, pero gasificando previamente la biomasa en un reactor de lecho fluidizado ^{[97] [118]}. Según diversos autores, la capacidad del olivino para el craqueo de alquitranes está directamente relacionada con la presencia de MgO y de Fe₂O₃ tanto en su estructura como fuera de la misma ^{[163] [164]}.

La sepiolita, otro mineral formado por silicato de magnesio, podría ser un material interesante para la producción de hidrógeno a partir de gasificación de biomasa. Algunas de las características de este mineral que lo hacen interesante para su uso en catálisis son su elevada superficie específica, su carácter básico y su gran disponibilidad comercial (España es el principal productor de este material a nivel mundial) ^[165]. En la literatura se encuentran múltiples ejemplos de su uso como catalizador en diferentes reacciones, entre ellas las reacciones de Heck y Suzuki ^[166] o la condensación de Knoevenagel ^[167]. En el caso concreto de la transformación de biomasa, se han realizado diversos estudios empleando la sepiolita en reacciones de pirólisis ^{[168] [169] [170]}. Sin embargo, no fue hasta 2015 que Serrano *et al.* utilizaron la sepiolita como lecho catalítico en un proceso de gasificación de cardo en lecho fluidizado ^[171].

Uno de los soportes más empleados en catálisis debido entre otras cosas a su elevada superficie específica y su gran estabilidad térmica, es la alúmina. En el campo de la producción de hidrógeno, se ha utilizado la alúmina en sus distintas fases para su obtención a partir de moléculas derivadas de la biomasa ^{[172] [173]}. Por otro lado, Erkiaga y col. ^[174] comprobaron que la incorporación de

alúmina en la gasificación de madera de pino, aumentaba ligeramente la concentración de hidrógeno al mismo tiempo que reducía el contenido en alquitranes. Además, otros trabajos han demostrado que la actividad de la alúmina en procesos de gasificación es comparable a la obtenida con catalizadores como la dolomita o el olivino ^[175].

Algunos investigadores han estudiado la influencia de los catalizadores basados en metales alcalinos (K ^[176], Cs ^[177], Na ^[178], Li ^[179]) en el rendimiento a hidrógeno obtenido a partir de procesos de gasificación. Ese tipo de catalizadores generalmente se añade al reactor mezclado directamente con la biomasa, bien por mezcla física o por impregnación, lo que hace difícil su recuperación después de la reacción. La importancia de estos catalizadores basados en metales alcalinos radica en que son capaces de aumentar la concentración de hidrógeno debido a que la reacción de *Water Gas Shift* se ve favorecida.

Sin embargo, los catalizadores más utilizados para aumentar la producción de hidrógeno en procesos de gasificación de biomasa, han sido sin duda los catalizadores basados en níquel, debido a su gran habilidad para el craqueo y reformado de alquitranes ^[180]. En el trabajo de Wu y col. ^[105], consiguieron alcanzar un 50% de producción de hidrógeno con un catalizador basado en MCM-41 impregnada con un 40% de níquel empleando un reactor de lecho fijo en dos etapas. El empleo de estos catalizadores en un solo reactor como catalizador primario, ofrece una serie de ventajas que es necesario tener en cuenta.

Por un lado, la gasificación y la limpieza del gas obtenido se realizan *in situ*, con lo que no es necesario otro reactor ni un aporte de calor extra. Además, como resultado el coste de operación y la inversión de capital es menor ^[75]. A

pesar de ello, no hay muchos trabajos publicados en los que se hayan utilizado catalizadores de níquel como catalizadores primarios en gasificación de biomasa, y los que hay han empleado mayoritariamente reactores de lecho fluidizado ^{[180] [161] [181] [101]}. En algunos trabajos han utilizado reactores de lecho fijo, pero para el reformado de compuestos modelo de los alquitranes procedentes de la gasificación (tolueno y naftaleno) ^{[182] [183]}.

Por este motivo, en este trabajo se han estudiado catalizadores basados en níquel sobre distintos soportes, para llevar a cabo la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo y tratar de maximizar la producción de hidrógeno.

1.5. REFERENCIAS.

- [1] in <https://www.eia.gov/>, **2018**.
- [2] in *BP Annual Report*, **2017**.
- [3] U.S. Energy Information Administration, **2018**.
- [4] A. Demirbaş, *Energy Conversion and Management* **2002**, *43*, 897-909.
- [5] A. Roig, M. L. Cayuela, M. A. Sánchez-Monedero, *Waste Management* **2006**, *26*, 960-969.
- [6] in *Carbon dioxide emissions. BP Statistical Review of World Energy 68th edition*, **2019**.
- [7] in http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php.
- [8] in <https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en/official-documents>.
- [9] in http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_11227_PER_2011-2020_def_93c624ab.pdf.
- [10] N. Edwards, S. R. Ellis, J. C. Frost, S. E. Golunski, A. N. van Keulen, N. G. Lindewald, J. G. Reinkingh, *Journal of power sources* **1998**, *71*, 123-128.
- [11] C. Sivaraj, C. Contescu, J. A. Schwarz, *Journal of Catalysis* **1991**, *132*, 422-431.
- [12] L. Schlapbach, *Nature* **2009**, *460*, 809.
- [13] R. Shah, in *Recent trends in fuel cell science and technology*, Springer, **2007**, pp. 1-9.
- [14] T. Ogawa, M. Takeuchi, Y. Kajikawa, *Sustainability* **2018**, *10*, 458.
- [15] C. W. B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A. L. B. Marques, E. P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 4937-4951.
- [16] H. S. Das, C. W. Tan, A. H. M. Yatim, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *76*, 268-291.
- [17] V. M. M. V. Iyer, (CA, US), Lee, Jean L. (San Jose, CA, US), Tice, Gregory L. (Los Altos, CA, US), APPLE INC. (Cupertino, CA, US), United States, **2011**.
- [18] T. da Silva Veras, T. S. Mozer, D. da Costa Rubim Messeder dos Santos, A. da Silva César, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 2018-2033.
- [19] Y. Chen, H. Xu, X. Jin, G. Xiong, *Catalysis Today* **2006**, *116*, 334-340.
- [20] Y. Xu, T. Harimoto, T. Hirano, H. Ohata, H. Kunieda, Y. Hara, Y. Miyata, *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**.
- [21] aH. F. Rase, *Handbook of commercial catalysts: heterogeneous catalysts*, CRC press, **2016**; bS. D. Angeli, L. Turchetti, G. Monteleone, A. A. Lemonidou, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *181*, 34-46.

- [22] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, S. Few, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 30470-30492.
- [23] B. Kumara Behera, A. Varma, in *Microbial Resources for Sustainable Energy*, Springer International Publishing, Cham, **2016**, pp. 223-272.
- [24] S. Z. Baykara, *International Journal of Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 1459-1469.
- [25] R. Łukajtis, I. Hołowacz, K. Kucharska, M. Glinka, P. Rybarczyk, A. Przyjazny, M. Kamiński, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *91*, 665-694.
- [26] A. Chatzitakis, E. Nikolakaki, S. Sotiropoulos, I. Poullos, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *142-143*, 161-168.
- [27] E. Kırtay, *Energy Conversion and Management* **2011**, *52*, 1778-1789.
- [28] F. S. Nogués, *Energía de la Biomasa (volumen I)*, Prentas de la Universidad de Zaragoza, **2010**.
- [29] G. Berndes, M. Hoogwijk, R. van den Broek, *Biomass and Bioenergy* **2003**, *25*, 1-28.
- [30] in <https://www.ine.es/>, **2018**.
- [31] in <https://observatoriobiomasa.es/>, **2018**.
- [32] A. Robledo-Olivo, C. Noé-Aguilar, J. Montañez-Sáenz, *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila* **2012**, *7*, 1-1.
- [33] R. H. White, *Wood and fiber science* **2007**, *19*, 446-452.
- [34] J. Richardson, R. Björheden, P. Hakkila, A. Lowe, C. Smith, *Bioenergy from sustainable forestry: guiding principles and practice, Vol. 71*, Springer Science & Business Media, **2006**.
- [35] P. McKendry, *Bioresource technology* **2002**, *83*, 37-46.
- [36] C. Couhert, J.-M. Commandre, S. Salvador, *Fuel* **2009**, *88*, 408-417.
- [37] *Combustibles minerales sólidos. Determinación del contenido en materias volátiles. UNE-32-0019-84*.
- [38] *Combustibles minerales sólidos. Determinación de cenizas. UNE-32-004-84*.
- [39] V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, P. Subramanian, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2008**, *13*, 168-175.
- [40] S. A. Channiwala, P. P. Parikh, *Fuel* **2002**, *81*, 1051-1063.
- [41] A. Demirbaş, *Fuel* **1997**, *76*, 431-434.
- [42] M. Erol, H. Haykiri-Acma, S. Küçükbayrak, *Renewable Energy* **2010**, *35*, 170-173.
- [43] W.-H. Chen, J. Peng, X. T. Bi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *44*, 847-866.
- [44] M. Hupa, O. Karlström, E. Vainio, *Proceedings of the Combustion Institute* **2017**, *36*, 113-134.

- [45] T. Kan, V. Strezov, T. J. Evans, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *57*, 1126-1140.
- [46] A. Molino, S. Chianese, D. Musmarra, *Journal of Energy Chemistry* **2016**, *25*, 10-25.
- [47] Y. Lin, S. Tanaka, *Ethanol Fermentation from Biomass Resources: Current State and Prospects, Vol. 69*, **2006**.
- [48] M. Krishania, V. Kumar, V. K. Vijay, A. Malik, *Fuel* **2013**, *106*, 1-9.
- [49] C. Ratnasamy, J. P. Wagner, *Catalysis Reviews* **2009**, *51*, 325-440.
- [50] J. Gil, J. Corella, M. a. P. Aznar, M. A. Caballero, *Biomass and Bioenergy* **1999**, *17*, 389-403.
- [51] I. Narváez, A. Orío, M. P. Aznar, J. Corella, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 2110-2120.
- [52] P. McKendry, *Bioresour. Technol.* **2002**, *83*, 55-63.
- [53] N. Couto, A. Rouboa, V. Silva, E. Monteiro, K. Bouziane, *Energy Procedia* **2013**, *36*, 596-606.
- [54] D. L. Klass, in *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Press, San Diego, **1998**, pp. 271-331.
- [55] F. G. M. Guillermo San Miguel, *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*, **2015**.
- [56] H. S. Kambo, A. Dutta, *Energy Convers. Manage.* **2015**, *105*, 746-755.
- [57] M. T. Reza, J. Andert, B. Wirth, D. Busch, J. Pielert, J. G. Lynam, J. Mumme, *Applied Bioenergy* **2014**, *1*.
- [58] B. Erlach, B. Harder, G. Tsatsaronis, *Energy* **2012**, *45*, 329-338.
- [59] D. S. Gunarathne, A. Mueller, S. Fleck, T. Kolb, J. K. Chmielewski, W. Yang, W. Blasiak, *Energy Fuels* **2014**, *28*, 1992-2002.
- [60] A. Tremel, J. Stemann, M. Herrmann, B. Erlach, H. Spliethoff, *Fuel* **2012**, *102*, 396-403.
- [61] D. Tapasvi, R. S. Kempegowda, K.-Q. Tran, O. Skreiberg, M. Groenli, *Energy Convers. Manage.* **2015**, *90*, 446-457.
- [62] G. Xue, M. Kwapinska, A. Horvat, W. Kwapinski, L. P. L. M. Rabou, S. Dooley, K. M. Czajka, J. J. Leahy, *Bioresour. Technol.* **2014**, *159*, 397-403.
- [63] M. J. Prins, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, *Energy (Oxford, U. K.)* **2006**, *31*, 3458-3470.
- [64] R. Warnecke, *Biomass and Bioenergy* **2000**, *18*, 489-497.
- [65] V. Siritwongrungronson, J. Thaveesri, S. Pang, J. Hongrapipat, M. Messner, R. Rauch, in *2018 2nd International Conference on Green Energy and Applications (ICGEA)*, **2018**, pp. 23-27.
- [66] P. Kaushal, R. Tyagi, *Renewable Energy* **2017**, *101*, 629-636.
- [67] A. Kumar, D. Jones, M. Hanna, *Energies* **2009**, *2*, 556.
- [68] H. Wiinikka, J. Wennebro, M. Gullberg, E. Pettersson, F. Weiland, *Applied Energy* **2017**, *191*, 153-162.

- [69] S. K. Sansaniwal, K. Pal, M. A. Rosen, S. K. Tyagi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *72*, 363-384.
- [70] A. Van der Drift, H. Boerrigter, B. Coda, M. Cieplik, K. Hemmes, R. Van Ree, H. Veringa, *Energy Centre of Netherlands* **2004**.
- [71] K. Qin, W. Lin, P. A. Jensen, A. D. Jensen, *Fuel* **2012**, *93*, 589-600.
- [72] P. Brachi, R. Chirone, F. Miccio, M. Miccio, G. Ruoppolo, *Fuel* **2018**, *220*, 744-753.
- [73] R. J. Evans, T. A. Milne, in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2* (Eds.: A. V. Bridgwater, D. G. B. Boocock), Springer Netherlands, Dordrecht, **1997**, pp. 803-816.
- [74] C. Li, K. Suzuki, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 594-604.
- [75] L. Devi, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, *Biomass and Bioenergy* **2003**, *24*, 125-140.
- [76] C. Kinoshita, Y. Wang, J. Zhou, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1994**, *29*, 169-181.
- [77] D. C. Elliott, *Comparative analysis of gasification/pyrolysis condensates*, ; Pacific Northwest Labs., Richland, WA (USA), **1985**.
- [78] P. C. A. Bergman, H. Boerrigter, *The novel "OLGA" technology for complete tar removal from biomass producer gas*, **2003**.
- [79] S. Anis, Z. A. Zainal, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15*, 2355-2377.
- [80] J. Han, H. Kim, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2007**, *12*, 397-416.
- [81] L. Fagbemi, L. Khezami, R. Capart, *Applied Energy* **2001**, *69*, 293-306.
- [82] C. Myrén, C. Hörnell, E. Björnbom, K. Sjöström, *Biomass and Bioenergy* **2002**, *23*, 217-227.
- [83] J. Han, H. Kim, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008**, *12*, 397-416.
- [84] D. Sutton, B. Kelleher, J. R. H. Ross, *Fuel Process. Technol.* **2001**, *73*, 155-173.
- [85] R. Zhang, R. C. Brown, A. Suby, K. Cummer, *Energy Conversion and Management* **2004**, *45*, 995-1014.
- [86] T. Wang, J. Chang, P. Lv, J. Zhu, *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 22-27.
- [87] P. Quaak, H. Knoef, H. E. Stassen, *Energy from Biomass: A Review of Combustion and Gasification Technologies*, World Bank, **1999**.
- [88] L. Wei, S. Xu, L. Zhang, C. Liu, H. Zhu, S. Liu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 24-31.
- [89] J. Delgado, M. P. Aznar, J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1535-1543.
- [90] C. Pfeifer, H. Hofbauer, *Powder Technology* **2008**, *180*, 9-16.

- [91] S. Rapagna, N. Jand, P. U. Foscolo, *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, *23*, 551-557.
- [92] K. Umeki, Y.-i. Son, T. Namioka, K. Yoshikawa, *Journal of Environment and Engineering* **2009**, *4*, 211-221.
- [93] C. Courson, L. Udron, D. Swierczynski, C. Petit, A. Kiennemann, *Catal. Today* **2002**, *76*, 75-86.
- [94] S. Rapagna, M. Virginie, K. Gallucci, C. Courson, M. Di Marcello, A. Kiennemann, P. U. Foscolo, *Catal. Today* **2011**, *176*, 163-168.
- [95] S. Karellas, E. Kakaras, T. Papadopoulos, C. Schäfer, J. Karl, *Fuel Processing Technology* **2008**, *89*, 582-588.
- [96] I. Narvaez, A. Orio, M. P. Aznar, J. Corella, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 2110-2120.
- [97] L. Devi, K. J. Ptasiński, F. J. J. G. Janssen, S. V. B. van Paasen, P. C. A. Bergman, J. H. A. Kiel, *Renewable Energy* **2005**, *30*, 565-587.
- [98] R. C. Brown, Q. Liu, G. Norton, *Biomass and Bioenergy* **2000**, *18*, 499-506.
- [99] L. Jiang, S. Hu, Y. Wang, S. Su, L. Sun, B. Xu, L. He, J. Xiang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 15460-15469.
- [100] L. Garcia, A. Benedicto, E. Romeo, M. L. Salvador, J. Arauzo, R. Bilbao, *Energy Fuels* **2002**, *16*, 1222-1230.
- [101] X. T. Li, J. R. Grace, C. J. Lim, A. P. Watkinson, H. P. Chen, J. R. Kim, *Biomass and Bioenergy* **2004**, *26*, 171-193.
- [102] J. Mazumder, H. I. de Lasa, *Appl. Catal., B* **2015**, *168-169*, 250-265.
- [103] Y. H. Taufiq-Yap, S. Sivasangar, A. Salmiaton, *Energy (Oxford, U. K.)* **2012**, *47*, 158-165.
- [104] P. R. Buchireddy, R. M. Bricka, J. Rodriguez, W. Holmes, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2707-2715.
- [105] C. Wu, L. Wang, P. T. Williams, J. Shi, J. Huang, *Appl. Catal., B* **2011**, *108-109*, 6-13.
- [106] X. Xiao, J. Cao, X. Meng, D. D. Le, L. Li, Y. Ogawa, K. Sato, T. Takarada, *Fuel* **2013**, *103*, 135-140.
- [107] C. Wu, L. Dong, J. Onwudili, P. T. Williams, J. Huang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1083-1091.
- [108] Q. Xu, P. Lan, B. Zhang, Z. Ren, Y. Yan, *Energy Sources, Part A* **2013**, *35*, 848-858.
- [109] R. C. Brown, C. Stevens, *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*, Wiley, **2011**.
- [110] S. Jafarian, A. Tavasoli, A. Karimi, *Pet. Coal* **2015**, *57*, 216-224.
- [111] U. Oemar, Y. Kathiraser, M. L. Ang, K. Hidajat, S. Kawi, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3376-3385.

- [112] L. Dong, C. Wu, P. T. Williams, J. Huang, *Chemeca 2013: Challenging Tomorrow* **2013**, 722.
- [113] L. Wang, D. Li, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal., B* **2014**, 150-151, 82-92.
- [114] K. Tomishige, M. Asadullah, K. Kunimori, *Catal. Today* **2004**, 89, 389-403.
- [115] M. Kaewpanha, G. Guan, Y. Ma, X. Hao, Z. Zhang, P. Reubroychareon, K. Kusakabe, A. Abudula, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, 40, 7974-7982.
- [116] L. Zhang, P. Champagne, C. Xu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, 36, 9591-9601.
- [117] J. Corella, J. M. Toledo, R. Padilla, *Energy Fuels* **2004**, 18, 713-720.
- [118] G. Hu, S. Xu, S. Li, C. Xiao, S. Liu, *Fuel Process. Technol.* **2006**, 87, 375-382.
- [119] Y. H. Seo, H. V. Ly, J. Kim, S. S. Kim, W. Cho, Y. Baek, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2015**, 37, 1637-1646.
- [120] S. Rapagna, N. Jand, A. Kiennemann, P. U. Foscolo, *Biomass Bioenergy* **2000**, 19, 187-197.
- [121] H. O. A. Fredriksson, R. J. Lancee, P. C. Thuene, H. J. Veringa, J. W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal., B* **2013**, 130-131, 168-177.
- [122] J. Marinkovic, H. Thunman, P. Knutsson, M. Seemann, *Chemical Engineering Journal* **2015**, 279, 555-566.
- [123] M. Virginie, J. Adanez, C. Courson, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, D. Niznansky, A. Kiennemann, P. Gayan, A. Abad, *Appl. Catal., B* **2012**, 121-122, 214-222.
- [124] L. K. Mudge, E. G. Baker, D. H. Mitchell, M. D. Brown, *Journal of Solar Energy Engineering* **1985**, 107, 88-92.
- [125] W. B. Hauserman, *International Journal of Hydrogen Energy* **1994**, 19, 413-419.
- [126] S. C. Gebhard, D. Wang, R. P. Overend, M. A. Paisley, *Biomass and Bioenergy* **1994**, 7, 307-313.
- [127] W. P. Walawender, D. A. Hoveland, L. Fan, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1985**, 24, 813-817.
- [128] J. Herguido, J. Corella, J. Gonzalez-Saiz, *Industrial & engineering chemistry research* **1992**, 31, 1274-1282.
- [129] T. Wongsiriamnuay, N. Kannang, N. Tippayawong, *International Journal of Chemical Engineering* **2013**, 2013, 9.
- [130] A. Abuadala, I. Dincer, G. F. Naterer, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, 4981-4990.
- [131] C. Franco, F. Pinto, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, *Fuel* **2003**, 82, 835-842.
- [132] V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M. Z. Memon, N. Shah, E. J. Anthony, P. S. Fennell, *Energy & Environmental Science* **2016**, 9, 2939-2977.

- [133] S. Luo, B. Xiao, Z. Hu, S. Liu, X. Guo, M. He, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2191-2194.
- [134] J. Udomsirichakorn, P. Abdul Salam, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *30*, 565-579.
- [135] S. Rapagna, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, P. U. Foscolo, *Biomass Bioenergy* **2002**, *22*, 377-388.
- [136] M. A. Hamad, A. M. Radwan, D. A. Heggo, T. Moustafa, *Renewable Energy* **2016**, *85*, 1290-1300.
- [137] B. Zhang, L. Zhang, Z. Yang, Y. Yan, G. Pu, M. Guo, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 8816-8823.
- [138] T. Hanaoka, T. Yoshida, S. Fujimoto, K. Kamei, M. Harada, Y. Suzuki, H. Hatano, S.-y. Yokoyama, T. Minowa, *Biomass and Bioenergy* **2005**, *28*, 63-68.
- [139] P. Zhang, Y.-J. Guo, J. Chen, Y.-R. Zhao, J. Chang, H. Junge, M. Beller, Y. Li, *Nature Catalysis* **2018**, *1*, 332-338.
- [140] A. C. C. Chang, H.-F. Chang, F.-J. Lin, K.-H. Lin, C.-H. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 14252-14260.
- [141] A. Kumar, K. Eskridge, D. D. Jones, M. A. Hanna, *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 2062-2068.
- [142] P. M. Lv, Z. H. Xiong, J. Chang, C. Z. Wu, Y. Chen, J. X. Zhu, *Bioresource Technology* **2004**, *95*, 95-101.
- [143] A. Midilli, M. Dogru, C. R. Howarth, T. Ayhan, *International Journal of Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 29-37.
- [144] P. N. Sheth, B. V. Babu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 10803-10810.
- [145] S. Turn, C. Kinoshita, Z. Zhang, D. Ishimura, J. Zhou, *International Journal of Hydrogen Energy* **1998**, *23*, 641-648.
- [146] H. Gu, Y. Tang, J. Yao, F. Chen, *Journal of the Energy Institute* **2018**.
- [147] A. Smolinski, K. Stanczyk, N. Howaniec, *Renewable Energy* **2009**, *35*, 397-404.
- [148] L. J. Guo, Y. J. Lu, X. M. Zhang, C. M. Ji, Y. Guan, A. X. Pei, *Catalysis Today* **2007**, *129*, 275-286.
- [149] M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, M. Shirai, K. Arai, *Combustion Science and Technology* **2006**, *178*, 537-552.
- [150] Y. Calzavara, C. Jousot-Dubien, G. Boissonnet, S. Sarrade, *Energy Conversion and Management* **2005**, *46*, 615-631.
- [151] J. Yanik, S. Ebale, A. Kruse, M. Saglam, M. Yüksel, *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 4520-4526.
- [152] C. Phuhiran, T. Takarada, S. Chaiklangmuang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 3649-3656.

- [153] Y. H. Taufiq-Yap, P. Wong, T. S. Marliza, N. M. Nurul Suziana, L. H. Tang, S. Sivasangar, *Int. J. Energy Res.* **2013**, *37*, 1866-1871.
- [154] M. Sisinni, A. Di Carlo, E. Bocci, A. Micangeli, V. Naso, *Energies (Basel, Switz.)* **2013**, *6*, 3167-3181.
- [155] S. Koppatz, C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, T. Marquard-Moellenstedt, M. Specht, *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 914-921.
- [156] N. H. Florin, A. T. Harris, *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 4119-4134.
- [157] M. Baratieri, E. Pieratti, T. Nordgreen, M. Grigiante, *Waste and Biomass Valorization* **2010**, *1*, 283-291.
- [158] P. Lv, J. Chang, T. Wang, Y. Fu, Y. Chen, J. Zhu, *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 228-233.
- [159] I. F. Elbaba, P. T. Williams, *Fuel* **2013**, *106*, 528-536.
- [160] D. Świerczyński, C. Courson, L. Bedel, A. Kiennemann, J. Guille, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4025-4032.
- [161] S. Cheah, K. R. Gaston, Y. O. Parent, M. W. Jarvis, T. B. Vinzant, K. M. Smith, N. E. Thornburg, M. R. Nimlos, K. A. Magrini-Bair, *Appl. Catal., B* **2013**, *134-135*, 34-45.
- [162] S. Koppatz, C. Pfeifer, H. Hofbauer, *Chemical Engineering Journal* **2011**, *175*, 468-483.
- [163] R. Rauch, C. Pfeifer, K. Bosch, H. Hofbauer, D. Świerczyński, C. Courson, A. Kiennemann, *Comparison of different olivines for biomass steam gasification*, na, **2004**.
- [164] J. N. Kuhn, Z. Zhao, L. G. Felix, R. B. Slimane, C. W. Choi, U. S. Ozkan, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *81*, 14-26.
- [165] H. H. Murray, M. Pozo, E. Galán, in *Developments in Clay Science, Vol. 3* (Eds.: E. Galán, A. Singer), Elsevier, **2011**, pp. 85-99.
- [166] A. Corma, H. García, A. Leyva, A. Primo, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *257*, 77-83.
- [167] A. Corma, R. M. Martín, J. Pérez Pariente, **1991**.
- [168] A. Veses, M. Aznar, J. M. López, M. S. Callén, R. Murillo, T. García, *Fuel* **2015**, *141*, 17-22.
- [169] S. Liu, J. Zhu, M. Chen, W. Xin, Z. Yang, L. Kong, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 13128-13135.
- [170] K. Ito, H. Moritomi, R. Yoshiie, S. Uemiya, M. Nishimura, *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* **2003**, *36*, 840-845.
- [171] D. Serrano, S. Sánchez-Delgado, C. Sobrino, C. Marugán-Cruz, *Fuel Processing Technology* **2015**, *131*, 338-347.
- [172] E. A. Youssef, M. B. I. Chowdhury, G. Nakhla, P. Charpentier, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5034-5042.
- [173] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, *418*, 964-967.

- [174] A. Erkiaga, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, *Fuel Processing Technology* **2013**, *116*, 292-299.
- [175] J. M. de Andrés, A. Narros, M. E. Rodríguez, *Fuel* **2011**, *90*, 521-527.
- [176] A. Demirbas, *Energy Sources* **2004**, *26*, 25-33.
- [177] S. Lee, S.-K. Yoo, J. Lee, J.-W. Park, *Journal of material cycles and waste management* **2009**, *11*, 191-196.
- [178] X. H. Hao, L. J. Guo, X. Mao, X. M. Zhang, X. J. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* **2003**, *28*, 55-64.
- [179] J. M. Encinar, F. J. Beltrán, A. Ramiro, J. F. González, *Fuel Processing Technology* **1998**, *55*, 219-233.
- [180] E. G. Baker, L. K. Mudge, M. D. Brown, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1987**, *26*, 1335-1339.
- [181] C. Courson, E. Makaga, C. Petit, A. Kiennemann, *Catalysis Today* **2000**, *63*, 427-437.
- [182] J. Srinakruang, K. Sato, T. Vitidsant, K. Fujimoto, *Fuel* **2006**, *85*, 2419-2426.
- [183] C. Li, D. Hirabayashi, K. Suzuki, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *88*, 351-360.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

El previsible agotamiento de los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), unido el aumento de su precio y a los problemas de contaminación generados por las emisiones que de ellos se derivan, han hecho que en los últimos años haya crecido el interés por encontrar materias primas renovables y más respetuosas con el medio ambiente. En este sentido, el empleo de hidrógeno como combustible se presenta como una excelente alternativa debido a su bajo impacto ambiental (no produce contaminantes, sólo agua) y su elevado contenido energético. Sin embargo, la ruta más utilizada para la producción de hidrógeno, está basada en el reformado con vapor de hidrocarburos procedentes de combustibles fósiles. Por ello, si lo que se quiere conseguir es un beneficio medioambiental completo, su producción debería estar ligada a procesos que empleen fuentes de energías renovables, como por ejemplo la gasificación de biomasa.

Por todo ello, el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es desarrollar catalizadores heterogéneos específicos que permitan maximizar la producción de hidrógeno a partir de la gasificación de distintos tipos de biomasa, como alternativa sostenible a la producción actual de hidrógeno basada en combustibles fósiles.

La consecución de este objetivo general lleva implícitos los siguientes objetivos específicos:

- 1) Estudiar la influencia de distintos pretratamiento (torrefacción y HTC) sobre el proceso de gasificación de la biomasa pretratada y estudiar su efecto sobre la distribución de productos obtenida.

- 2) Sintetizar catalizadores que sean capaces de incrementar la producción de hidrógeno así como disminuir la generación de productos no deseados, en la

gasificación de *Nicotiana glauca*. Estos catalizadores serán caracterizados para tratar de correlacionar sus propiedades físicas y químicas, con su comportamiento catalítico. Finalmente, se llevaran a cabo ensayos de gasificación con biomásas de distinta naturaleza (cáscara de almendra y orujillo de aceituna).

3) Establecer cuáles son los mejores catalizadores y tratar de optimizar su síntesis a fin de maximizar la producción de H₂. El catalizador seleccionado se escalará (0,5 – 1 kg), para su uso en el gasificador de planta piloto diseñado en el marco del proyecto BioH₂.

CAPÍTULO 3: MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las biomásas estudiadas en la presente Tesis Doctoral así como las técnicas de caracterización empleadas en su análisis y los pretratamientos utilizados para su estudio por gasificación. Del mismo modo, se detallan los reactivos y catalizadores utilizados para la gasificación de dicha biomasa y las técnicas de caracterización empleadas para el estudio sus propiedades fisicoquímicas más relevantes. Finalmente, también se describen los montajes de reacción utilizados para los pretratamientos (torrefacción y HTC) y los estudios de gasificación y gasificación catalítica.

3.1. REACTIVOS.

A continuación se detallan los reactivos comerciales utilizados en la elaboración de la presente Tesis Doctoral:

3.1.1. Gases.

Los gases utilizados en este trabajo han sido suministrados por la empresa Abelló Linde S.A.:

- Helio, >99%
- Hidrógeno, >99%
- Nitrógeno, >%
- Aire comprimido, >99%
- Argón, >99%

- Mezcla de gases: N₂ (80%), H₂ (10%), CO₂ (4%), CH₄ (3%), CO (1%), C₂H₄ (1%), C₂H₆ (0,5%), C₃H₆ (0,5%).

3.1.2. Líquidos.

- Agua destilada
- Agua Milli-Q (Millipore)
- Etanol, 99.9% (Scharlab)
- Isopropanol, 99.8% (Sigma Aldrich)
- Ácido acético, 99.7% (Sigma Aldrich)
- Metanol anhidro Hydranal (Fluka)
- Hydranal Composite 5 (Fluka)

3.1.3. Sólidos.

- Nitrato de níquel (II) hexahidratado, Ni(NO₃)₂*6H₂O, >98.5% (Sigma Aldrich).
- Isopropóxido de aluminio, Al[OCH(CH₃)C₂H₅]₃, 97% (Sigma Aldrich)
- Sepiolita natural, Pangel S9 (Tolsa)
- Olivino (Ilarduya Productos de Fundición, S.L.U.)
- Dolomita (CIEMAT)
- γ-Alúmina (Strem Chemicals)

- Carburo de silicio, SiC (Carlo Erba Reagents)
- *Nicotiana glauca* (Azahar Management S.A.)
- Cáscara de almendra (AIJU)
- Orujillo de aceituna (Universidad de Jaén)

3.2. TIPOS DE BIOMASAS.

Se han seleccionado 3 tipos de biomosas de diferentes procedencias:

1) Biomasa procedente del cultivo de tabaco (*Nicotiana glauca*). Esta planta de secano originaria de Sudamérica y conocida comúnmente como tabaco moruno o arbóreo, es una planta de crecimiento rápido que requiere una baja inversión y presenta la ventaja de que florece durante todo el año pudiendo producirse hasta 3 cosechas al año. Además, tiene la ventaja de que puede cultivarse en terrenos áridos, degradados o contaminados que no son aptos para el cultivo de alimentos. Ya en 1996 la Comisión Europea incluyó la *Nicotiana glauca* en el listado de las especies susceptibles de ser utilizadas como cultivos energéticos ^[1].

La *Nicotiana glauca* ha sido cultivada durante muchos años en la zona de Extremadura para su uso en la industria tabacalera, pero la disminución en el número de fumadores y el descenso en los recortes de las ayudas procedentes de las instituciones, han hecho que este sector atravesase por una mala situación económica. El uso de esta planta como biomasa para obtener biocombustibles o energía directamente, podría suponer una alternativa a esta situación, ayudando a aumentar la creación de empleo en zonas rurales así como a recuperar terrenos abandonados. En otras zonas de España como Andalucía,

Comunidad Valencia o Cataluña, esta planta se considera una especie invasora que es necesario erradicar sobre todo en zonas protegidas. Estas tareas de erradicación consistentes en desbrozar la zona afectada, pueden aprovecharse para obtener biomasa y utilizarla como materia prima con fines energéticos.

La biomasa empleada en este trabajo procede de cultivos llevados a cabo por las empresas Azahar Management S.A. y JAP durante los años 2013 - 2014 en diferentes zonas de Castilla la Mancha. En la **Figura 3.2.1.**, se muestra el detalle de la planta y de los semilleros antes de ser plantados. Esta biomasa fue almacenada durante 6 meses al aire libre sin triturar y fue posteriormente triturada para su utilización con fines energéticos. En el laboratorio este material fue molido en un molinillo de café y después tamizado a fin de obtener un tamaño inferior a 0,2 mm antes de emplearlo en el proceso de gasificación.



Figura 3.2.1. Cultivo de *Nicotiana glauca* en Ciudad Real: semillero (izquierda), planta joven (medio) y planta adulta (derecha).

2) Cáscara de almendra. Los residuos procedentes de las industrias de la producción de frutos secos constituyen un tipo de biomasa muy económico, de buena calidad y de fácil disponibilidad sobretodo en el área mediterránea. El almendro, junto al olivo, es uno de los principales árboles cultivados en esta zona.

Además, España es uno de los principales productores de almendra, por ejemplo en 2016 se cultivaron unas 600.000 hectáreas suponiendo casi el 70% del total del suelo cultivado de árboles frutales no cítricos ^[2]. La producción de almendra genera a nivel mundial miles de toneladas de residuos que son potenciales fuentes de biomasa para producir energía en calderas o estufas y que tienen un bajo coste de adquisición. Cabe destacar que la cáscara de almendra tiene un elevado poder calorífico (18 – 20 MJ/kg) y un bajo contenido en cenizas y en elementos minoritarios como el cloro y el azufre ^{[3] [4]}.

Teniendo en cuenta que aproximadamente el 75% del peso total de la almendra corresponde a la cáscara, sería muy interesante encontrar usos alternativos para este residuo. Por este motivo, se eligió también la cáscara de almendra procedente de la industria de fabricación de turrón de Alicante (biomasa proporcionada por AIJU, Instituto Tecnológico de Producto Infantil y Ocio). La biomasa de partida presentaba un tamaño de partícula muy heterogéneo, por ello se tamizó para obtener un tamaño inferior a 0,2 mm antes de su uso en reacción.

3) Orujillo de aceituna. El cultivo del olivo es uno de los principales en la zona mediterránea, siendo España e Italia los principales productores de aceite de oliva a nivel mundial (**Figura 3.2.2.**). En el año 2016 la superficie destinada al cultivo del olivar en España fue de más de 2.500.000 de hectáreas suponiendo más del 50% del total de los cultivos de origen leñoso ^[2].

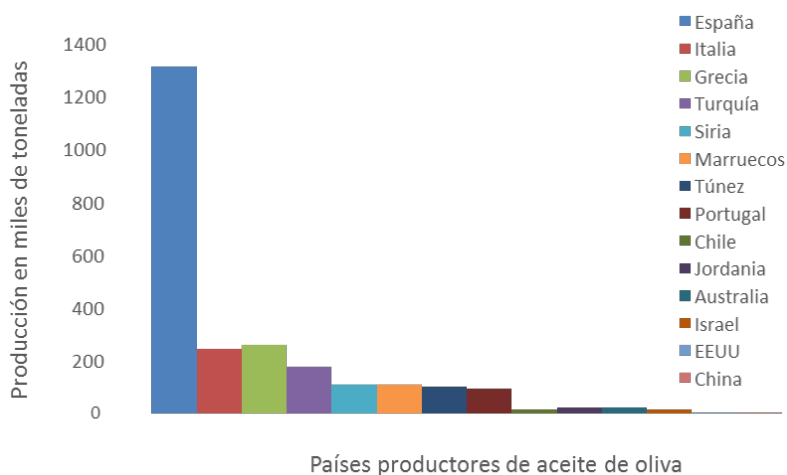


Figura 3.2.2. Producción mundial de aceite de oliva en miles de toneladas (2016/2017) [5].

Las industrias vinculadas a la producción de aceite de oliva generan una gran cantidad de residuos con distintas características que requieren distintos tratamientos. En los últimos años, ha proliferado el uso de un sistema más respetuoso con el medio ambiente y que genera menos residuos, el sistema de producción de aceite en dos fases. En este proceso de obtención de aceite de oliva en dos fases se obtienen principalmente dos tipos de residuos: las aguas residuales (líquido) y el orujo (sólido). Este orujo se utiliza a su vez para la obtención del aceite de orujo produciéndose como residuo el orujillo. En una campaña media pueden llegar a generarse unas 800.000 toneladas al año de este orujillo. A este residuo se le pueden dar diversos usos, tales como: fertilizante agrícola, pienso para animales o biomasa para producción energética. Por este motivo se decidió estudiar también la gasificación del orujillo.

El orujillo seco utilizado en este trabajo procede del proceso de extracción de aceite de oliva de almazaras situadas en Jaén. Este proceso de obtención consiste en someter al hueso que lleva la pulpa adherida, a un proceso de calentamiento a temperatura constante durante unos 30-40 minutos reduciendo la humedad entre 8-10%. A continuación, mediante un proceso de aspiración a velocidad variable con aire comprimido se consigue separar la pulpa del hueso. De este modo el hueso queda limpio y libre de impurezas que producen malos olores y humos al emplearlo como combustible en calderas, estufas o turbinas. En este caso, la biomasa utilizada fue molida y tamizada con un tamaño inferior a 0,2 mm antes de utilizarla en los estudios de gasificación.

Como ya se ha mencionado en el Preámbulo de la presente Tesis Doctoral, este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto nacional BioH2 cuyo título es: Nuevas estrategias en el aprovechamiento integral de biomasa vegetal. Dicho proyecto tiene como objetivo la producción de energía eléctrica mediante el uso de una pila de combustible tipo PEM alimentada por el hidrógeno producido a partir de la gasificación de biomasa. En este proyecto, la *Nicotiana glauca* (tabaco moruno o palán palán), es la biomasa objetivo y por este motivo, ha sido elegida para realizar estudios más detallados cuyos resultados más relevantes constituyen el grueso de la presente Tesis Doctoral.

En cuanto a la selección de los otros dos tipos de biomasa (cáscara de almendra y orujillo), como ya se ha comentado anteriormente, se han elegido por su abundancia en España y en general, por su amplia distribución en la vertiente mediterránea. Por otro lado, los resultados obtenidos con estas biomásas, más estudiadas en bibliografía, nos servirán de referencia para comparar con los resultados obtenidos con la biomasa de tabaco, estudiada por primera vez en procesos de gasificación catalítica.

3.2.1. Caracterización de las biomásas seleccionadas.

A continuación, se detallan las diferentes técnicas de caracterización que han sido utilizadas para la determinación de las propiedades físicas, químicas y energéticas de los tres tipos de biomasa estudiados en la presente Tesis Doctoral.

- **Análisis elemental:** esta técnica se utilizó para determinar el contenido de C, H, N y S presente en las muestras. La técnica consiste en oxidar completamente la muestra mediante una combustión con O₂ a 1000 °C. Para ello se empleó un analizador elemental Fisons EA1108 utilizando sulfanilamida como referencia.
- **Análisis químico:** la composición química de las diferentes biomásas se determinó mediante la técnica de espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inducido (ICP-OES) en un equipo Varian 715-ES ICP-Optical Emission Spectrometer. Las distintas muestras sólidas fueron disgregadas empleando una mezcla de HNO₃:HF:HCl (1:1:3). Con el fin de eliminar el carbono presente en la muestra para que no interfiera en la medida, se filtró antes de llevar a cabo la medida.
- **Análisis termogravimétrico:** mediante este análisis se evalúa la pérdida de peso de la biomasa al someterla a un proceso de calentamiento mediante temperatura programada. Para esta técnica se ha empleado un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Este análisis permite conocer las temperaturas a las cuales se producen las pérdidas más importantes de peso en cada tipo de biomasa, que viene influenciada por la cantidad de lignina, celulosa y hemicelulosa que contiene cada una. Las muestras

fueron tratadas en todos los casos hasta una temperatura de 1000 °C con una rampa de 10 °C/min en presencia de una corriente de aire.

- Determinación de humedad: consiste en determinar la pérdida de peso sufrida por evaporación al someter a un sólido a unas condiciones de calentamiento determinadas. Este parámetro se determina colocando 1 gramo de biomasa en un crisol que se coloca durante toda la noche a 100 °C en una estufa y pesándolo después para determinar la pérdida de masa que sufre durante el tratamiento de secado.
- Determinación de volátiles: se analizó el contenido en volátiles siguiendo la norma española UNE 32-019-84 de combustibles minerales sólidos para la determinación del contenido en materias volátiles ^[6]. Este análisis consiste en calentar 1 gramo del sólido con un tamaño de partícula inferior a 0,2 mm, durante 7 minutos a 900 °C en una mufla y en ausencia de aire. Pasados esos 7 minutos el sólido se saca de la mufla y una vez frío, se pesa para determinar la cantidad de volátiles que ha perdido.
- Determinación de cenizas: se determinó la cantidad de cenizas presentes en la biomasa siguiendo la norma UNE 32-004-84 ^[7]. Para ello se calcinó 1 gramo del sólido en presencia de aire con una rampa de calentamiento de 3 °C/min hasta llegar a 815 °C.

$$\% \text{cenizas} = \text{masa después de calcinar} / \text{masa inicial} * 100$$

Una vez conocidos los valores de % de volátiles y % de cenizas, se puede calcular la cantidad de carbón fijo (CF) empleando la fórmula:

$$\% \text{ carbón fijo} = 100 - \% \text{ volátiles} - \% \text{ cenizas}$$

- Determinación del poder calorífico (PCS y PCI): el poder calorífico de un combustible se define como la cantidad máxima de calor que puede obtenerse cuando se quema completamente. Uno de los productos de esta combustión es el vapor de agua que puede condensar o estar en forma de vapor permitiendo distinguir dos tipos de poder calorífico: Poder Calorífico Superior (PCS) cuando al realizarse la combustión el vapor de agua condensa y Poder Calorífico Inferior (PCI) cuando el vapor de agua permanece en forma de vapor.

A continuación se muestran las ecuaciones de Demirbas ^[8] utilizadas para el cálculo del poder calorífico de combustibles de tipo biomásico en base al contenido en carbón fijo:

$$PCS = 0.196*CF + 14.119$$

$$PCI = PCS - 597*G$$

$$G = 9H + H_2O$$

siendo CF el valor del carbón fijo, y G el porcentaje en peso del agua formada por la combustión del hidrógeno más la humedad del combustible.

Otra forma de estimar el valor del PCS es a partir de los datos del análisis inmediato o elemental (C, H, O, N). En la **Tabla 3.2.1.** se resumen algunas de las fórmulas propuestas por diversos autores que relacionan los contenidos de estos elementos con el valor estimado del poder calorífico.

Tabla 3.2.1. Fórmulas para la estimación del poder calorífico superior.

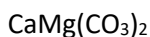
| Fórmula | Ref. |
|--|------|
| $PCS = 0.3259C + 3.4597$ | [9] |
| $PCS = -1.3675 + 0.3137C + 0.7009H + 0.0318O$ | [9] |
| $PCS = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.015N - 0.0211 * \text{Cenizas}$ | [4] |
| $PCS = -0.763 + 0.301C + 0.525H + 0.064O$ | [10] |

3.3. CATALIZADORES.

En la presente Tesis Doctoral se han empleado catalizadores de níquel basados en cuatro tipos de soportes diferentes: dolomita, olivino, sepiolita y alúmina. Los tres primeros son materiales naturales y disponibles comercialmente, mientras que la alúmina utilizada ha sido sintetizada en nuestro laboratorio. Adicionalmente se ha utilizado como soporte de referencia una segunda alúmina comercial, γ -alúmina, suministrada por la empresa Strem Chemicals Inc.

Catalizadores de Ni soportado en dolomita.

La dolomita es un material formado por óxidos de calcio y magnesio cuya fórmula química general es:



Generalmente está compuesta por un 30% de óxido de calcio, un 20% de óxido de magnesio y un 45% de CO_2 en peso con una pequeña cantidad de impurezas minerales.

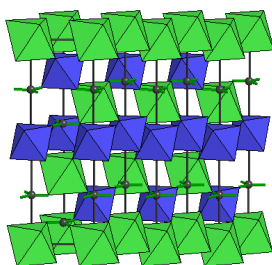


Figura 3.3.1. Estructura de la dolomita.

La dolomita utilizada en este trabajo ha sido suministrada por el centro CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas). En la **Tabla 3.3.1.**, se muestra la composición química de la dolomita utilizada en la presente Tesis Doctoral.

Tabla 3.3.1 Principales componentes de la dolomita.

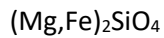
| | Ca (%) | Mg (%) | Fe (%) |
|----------|--------|--------|--------|
| Dolomita | 26 | 13 | 0,16 |

Dado que el material de partida presentaba un tamaño muy heterogéneo, se tamizó a fin de obtener un tamaño de partícula entre 0,5 – 0,8 mm. Para este soporte, la incorporación del metal (Ni) se llevó a cabo mediante impregnación a humedad incipiente de la dolomita tal y como fue suministrada. De esta manera se obtuvieron 3 catalizadores que han sido nombrados como 5NiDol, 10NiDol y 20NiDol, donde el número inicial indica el contenido nominal de Ni expresado como porcentaje en peso. Después de la incorporación de Ni, estos materiales fueron calcinados en mufla a una temperatura de 800 °C durante 3

horas, obteniendo así los catalizadores finales que serán probados en la reacción de gasificación.

Catalizadores de Ni soportado sobre olivino.

El olivino es un mineral formado por silicatos pertenecientes al grupo de los nesosilicatos, que cristaliza en el sistema rómbico, cuya fórmula general es:



Su estructura está basada en la presencia de grupos SiO_4^{4-} , unidos por cationes divalentes (Mg, Fe, Ca) en coordinación octaédrica.

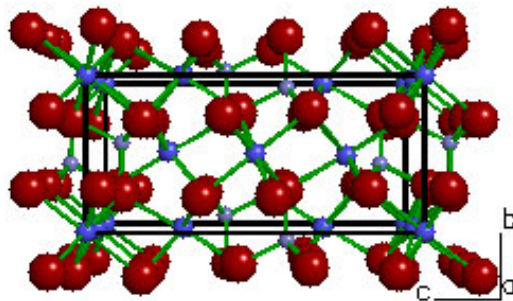


Figura 3.3.2. Estructura del olivino

La composición química del olivino utilizado en este trabajo, proporcionado por la empresa Ilarduya Productos de Fundición, S.L.U., se muestran en la **Tabla 3.3.2.**

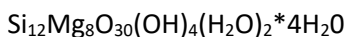
Tabla 2.3.2. Principales componentes del olivino.

| | Mg (%) | Si (%) | Fe (%) | Al (%) | Ca (%) |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Olivino | 25 | 19 | 7 | 0,5 | 0,5 |

Como ocurría con la dolomita, el olivino también presentaba un tamaño de partícula muy heterogéneo, por lo que se tamizó a un tamaño entre 0,5 – 0,8 mm. En este caso, la incorporación del Ni también se llevó a cabo mediante impregnación a humedad incipiente del olivino tal y como fue suministrado. Así, se obtuvieron 3 catalizadores que han sido nombrados como 5NiOli, 10NiOli y 20NiOli, donde el número inicial indica el contenido nominal de Ni expresado como porcentaje en peso. Después de la incorporación de Ni, estos materiales fueron calcinados en mufla a una temperatura de 800 °C durante 3 horas, obteniendo así los catalizadores finales que serán probados en la reacción de gasificación.

Catalizadores de Ni soportado en sepiolita.

La sepiolita natural es un silicato magnésico hidratado de morfología fibrosa del grupo de los filosilicatos cuya fórmula general es:



Este material presenta una estructura longitudinal que está formada por dos capas de tetraedros de silicio, que en medio tienen una capa de octaedros de magnesio.

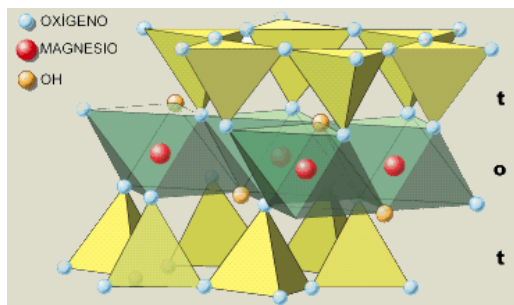


Figura 3.3.3. Estructura de la sepiolita.

La sepiolita utilizada en esta tesis ha sido la sepiolita natural Pangel S9 de la empresa Tolsa Group. A continuación, en la **Tabla 3.3.4.** se muestra la composición química de la sepiolita utilizada en este trabajo.

Tabla 3.3.4. Principales componentes de la sepiolita.

| | Mg (%) | Si (%) | Fe (%) | Al (%) | Ca (%) |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Sepiolita | 16 | 25 | 0,5 | 1,3 | 0,2 |

La incorporación del Ni en sepiolita se llevó a cabo mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Se prepararon tres catalizadores con diferente contenido en Ni. Tras la incorporación del Ni se calcinaron a 700 °C durante 3 horas en mufla, obteniéndose finalmente los materiales que se han denominado: 5NiSep, 10NiSep y 20NiSep (el número inicial indica el contenido nominal de Ni expresado en porcentaje en peso).

Catalizadores de Ni soportado en alúmina comercial.

La alúmina es un óxido de aluminio cuya fórmula es:



El óxido de aluminio puede presentar distintas fases (α , β , γ , δ , θ , etc.) siendo la más estable la α -alúmina. Sus cristales son generalmente hexagonales y posee una estructura octaédrica.

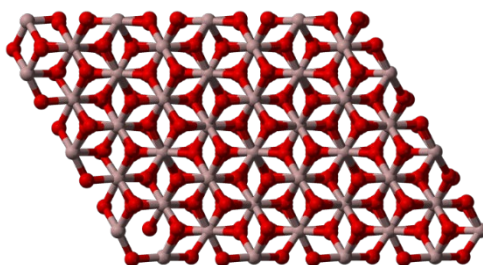


Figura 3.3.4. Estructura de la alúmina.

En este trabajo se utilizó gamma alúmina comercial suministrada por la empresa Strem Chemicals como soporte de referencia para preparar catalizadores de Ni para su uso en la gasificación de biomasa. También se ha utilizado una alúmina nanofibrada que ha sido sintetizada especialmente para este trabajo de tesis. La síntesis de dicha alúmina se describe a continuación.

Síntesis de alúmina nanofibrada.

La alúmina se preparó siguiendo el procedimiento descrito en la referencia ^[11], que consiste en un método de síntesis sol-gel por el cual mediante de reacciones de hidrolisis y condensación, se obtiene el material bohemita. Este material, se transforma en las diferentes fases de la alúmina a medida que va aumentando la temperatura de calcinación y siguiendo el orden que se detalla a continuación: bohemita \rightarrow γ -alúmina \rightarrow θ -alúmina \rightarrow α -alúmina. La síntesis se llevó a cabo mezclando las cantidades adecuadas de isopropóxido de aluminio con isopropanol y agua para formar una disolución que posteriormente se

incorporará a otra disolución formada por ácido acético, isopropanol y agua. La mezcla obtenida se mantuvo en agitación a 80 °C durante 12 horas durante las cuales tienen lugar las reacciones de hidrólisis y condensación. Después se filtró y lavó con isopropanol para seguidamente dejarlo secar a vacío a una temperatura de 80 °C durante 12 horas. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó a la temperatura deseada (600 o 750 °C), siguiendo la rampa de temperaturas que se muestra en la **Figura 3.3.5**. Se seleccionaron estas temperaturas de calcinación para estudiar como influía la temperatura de calcinación durante la síntesis, en la preparación de catalizadores basados en alúmina nanofibrada.

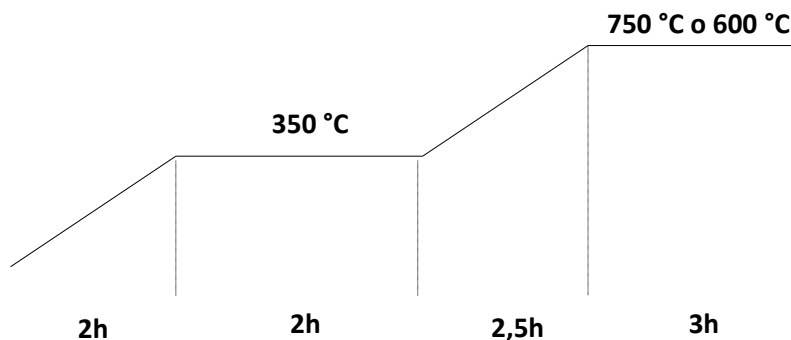


Figura 3.3.5. Rampa de calcinación empleada en la síntesis de la alúmina nanofibrada.

3.3.1. Incorporación del metal por impregnación a humedad incipiente.

El método de incorporación de la fase activa en un catalizador, es un factor relevante en la actividad del material final ^[12]. Entre los distintos métodos que existen, los más extendidos son los de impregnación, ya que son los más sencillos y permiten incorporar un mayor contenido metálico que otros métodos.

Por ello, en este trabajo la incorporación del Ni se ha llevado a cabo por impregnación a humedad incipiente. Esta técnica consiste en añadir una disolución que contiene la cantidad deseada de precursor metálico sobre el soporte catalítico. El volumen de disolución debe ser el necesario para que el material utilizado como soporte pase de ser un sólido seco (polvo) a una pasta húmeda, es decir, que el volumen de la disolución llene todos los poros del sólido.

La cantidad de agua necesaria para preparar las disoluciones, se determinó experimentalmente para cada soporte. Para ello se utilizó 1 gramo de soporte seco al que se le añadió gota a gota la cantidad de agua necesaria para alcanzar un aspecto de pasta húmeda. Una vez determinada la cantidad de agua necesaria para cada soporte, se prepararon las disoluciones que contenían el metal deseado en la concentración necesaria para obtener en el catalizador final el porcentaje deseado de metal. Una vez impregnado el soporte se introduce en una estufa a 100 °C durante toda la noche. A continuación, se llevó a cabo una etapa de calcinación a distintas temperaturas, dependiendo del tipo de catalizador preparado.

Los catalizadores basados en dolomita y olivino fueron calcinados a 800 °C durante 3 horas en mufla, los catalizadores basados en sepiolita a 700 °C, y el catalizador de alúmina comercial se calcinó a 600 °C durante 3 horas. Los catalizadores basados en alúmina nanofibrada fueron calcinados a 600 o 800 °C según se indique en cada caso.

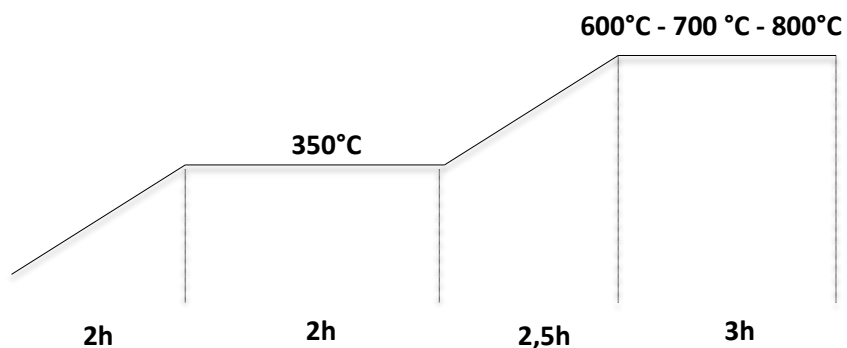


Figura 3.3.6. Rampa de calcinación empleada después de la impregnación a humedad incipiente.

En todos los casos se utilizó como precursor de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y. Con este procedimiento se han obtenido los catalizadores que se resumen en la **Tabla 3.3.5.**

Tabla 3.3.5. Catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente.

| Nombre del catalizador | Soporte | Observaciones |
|------------------------|-----------|---|
| 5NiDol | | Catalizador con 5% en peso de Ni soportado en dolomita |
| 10NiDol | Dolomita | Catalizador con 10% en peso de Ni soportado en dolomita |
| 20NiDol | | Catalizador con 20% en peso de Ni soportado en dolomita |
| 5NiSep | | Catalizador con 5% en peso de Ni soportado en sepiolita |
| 10NiSep | Sepiolita | Catalizador con 10% en peso de Ni soportado en sepiolita |
| 20NiSep | | Catalizador con 20% en peso de Ni soportado en sepiolita |
| 5NiOli | | Catalizador con 5% en peso de Ni soportado en olivino |
| 10NiOli | Olivino | Catalizador con 10% en peso de Ni soportado en olivino |
| 20NiOli | | Catalizador con 20% en peso de Ni soportado en olivino |
| 20NiAlu_75_6 | | Catalizador con 20% en peso de Ni soportado sobre alúmina preparada a 750 °C y calcinado a 600 °C |
| 20NiAlu_6_6 | | Catalizador con 20% en peso de Ni soportado sobre alúmina preparada a 600 °C y calcinado a 600 °C |
| 20NiAlu_75_8 | Alúmina | Catalizador con 20% en peso de Ni soportado sobre alúmina preparada a 750 °C y calcinado a 800 °C |
| 20NiAlu_6_8 | | Catalizador con 20% en peso de Ni soportado sobre alúmina preparada a 600 °C y calcinado a 800 °C |
| 20NiAlu_com | | Catalizador con 20% en peso de Ni soportado sobre alúmina comercial |

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

Las propiedades físico-químicas de los materiales influyen en la actividad catalítica de los mismos. Por ello, conocer dichas propiedades es fundamental para entender el comportamiento catalítico de los distintos catalizadores.

A continuación, se detallan las técnicas de caracterización empleadas en la presente Tesis Doctoral para determinar las propiedades físico-químicas más relevantes de los catalizadores estudiados en la gasificación de biomasa.

3.4.1. Análisis químico.

El contenido de metal incorporado en los catalizadores, se determinó mediante Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). Esta técnica se basa en la emisión de energía cuando un átomo pasa del estado excitado al fundamental. La luz es emitida a longitudes de onda que son características de cada elemento y proporcionales a su concentración. El método de preparación de la muestra consistió en disgregar las muestras sólidas (20-30 miligramos) en una mezcla acuosa de ácidos HCl:HNO₃:HF (3:1:1). A continuación dicha mezcla se diluyó hasta 50 mL con agua destilada y se analizó en un espectrómetro Varian 715-ES ICP-Optical Emission Spectrometer.

3.4.2. Difracción de rayos X.

Para determinar la estructura cristalina y naturaleza de las fases cristalinas presentes en los catalizadores sintetizados, así como estimar el tamaño de los cristales presentes, se empleó la técnica de difracción de rayos X en polvo (DRX).

Esta técnica se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el que se incide un haz monocromático de rayos X con ángulo variable. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina de la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia está relacionado con el espacio interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo a la Ley de Bragg ^[13]:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

El equipo que se utilizó fue un difractómetro CUBIX PANanalytical equipado con un goniómetro PW3050 empleando radiación monocromática correspondiente a la línea $K\alpha$ -Cu. Cada sólido presenta un difractograma característico que lo diferencia de los demás y por comparación con los patrones que existen en las bases de datos se puede determinar de qué compuestos está formado. Esta técnica permite conocer además de las fases cristalinas presentes en los catalizadores, los cambios de fase y estructura cristalina que se puedan producir en ellos después de someterlos a tratamientos post-síntesis como la calcinación o después de su uso en reacciones catalíticas.

3.4.3. Adsorción/desorción de N₂.

Esta técnica se ha empleado para obtener información acerca de las propiedades texturales de los distintos catalizadores, entre ellas: superficie específica, volumen de poro y diámetro de poro. La determinación del área superficial de un catalizador es un parámetro muy importante ya que permite conocer cuál es su superficie accesible, es decir, la que va a estar en contacto con los reactivos. Esta técnica se basa en la fisorción de N₂ a una temperatura determinada, sobre la superficie de un sólido para calcular su superficie.

El equipo que se usó para adquirir las isothermas de adsorción de los catalizadores calcinados fue un Micromeritics modelo Tristar 3000. En la realización de cada ensayo se utilizaron aproximadamente 200 miligramos de catalizador calcinado y pastillado a un tamaño de partícula de entre 0,2 y 0,6 mm, que se sometieron a un pretratamiento a vacío durante 12 horas a 400 °C antes de realizar las medidas de adsorción. A continuación, se introdujo el sólido en un tubo de muestra y se enfrió a -196 °C (temperatura del nitrógeno líquido). Finalmente, se introdujo el nitrógeno gas y se registró el volumen de gas adsorbido frente a la variación de presión. La cantidad de este nitrógeno adsorbido en función de la presión parcial a una temperatura fija, representa la isoterma de adsorción.

El modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET) se utilizó como modelo matemático para calcular la superficie específica, basándose en el cálculo del número de moléculas de adsorbato (nitrógeno) necesarias para cubrir la pared del sólido con una única capa. Por otro lado, la determinación del volumen de microporo se obtuvo a partir del gráfico *t*-plot empleando el espesor estadístico de adsorbato de Harkins-Jura, y el diámetro de poro se calculó mediante el modelo Barret-Joyner-Halenda (B.J.H.).

3.4.4. Análisis elemental.

Para determinar el contenido de N, C, H y S en los diferentes catalizadores, se utilizó un analizador elemental Fisons EA1108 empleando sulfanilamida como referencia. Esta técnica está basada en la oxidación completa de la muestra a partir de la combustión con oxígeno puro a una temperatura de 1000 °C.

3.4.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión, consiste en irradiar la muestra con un haz de electrones a una energía elevada (100 keV o superior) ^[14]. Esta técnica se utilizó para determinar la distribución del tamaño de partícula de las muestras. Las micrografías electrónicas de transmisión de alta resolución se obtuvieron mediante un microscopio Tecnai G² de emisión de campo operando a 200 kW. En todos los casos, se ha empleado el modo de campo brillante para conocer tanto la morfología como el tamaño de los soportes catalíticos y de las nanopartículas metálicas. Para preparar las muestras, se dispersaron en etanol con ayuda de un baño ultrasonidos durante 1 minuto y después se depositaron un par de gotas de la suspensión obtenida sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta con una capa agujereada de carbono. A continuación, se dejó secar la rejilla dentro de la campana para después introducirla en el microscopio.

3.4.6. Reducción a temperatura programada (TPR).

Esta técnica permite estudiar la reducibilidad de los óxidos metálicos soportados sobre otros materiales y conocer el grado y el tipo de interacción que existe entre dichas partículas y el soporte. Principalmente consiste en una reacción de reducción utilizando un agente reductor que suele ser hidrógeno diluido con helio.

Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) se llevaron a cabo en un equipo TPD-TPR Autochem 2910 Micromeretics con un detector de conductividad térmica (TCD). Los ensayos se realizaron en un reactor en forma de U de cuarzo con 50-100 miligramos de muestra con un tamaño de partícula de 0,2-0,4 mm que fue previamente tratada con un flujo de argón durante 30 minutos a 25 °C, para después introducir un flujo de H₂ de 50 mL/min

y aumentar la temperatura desde temperatura ambiente hasta 900 °C con una rampa de 3 °C/min. El consumo de hidrógeno producido se determina a partir de la curva de reducción y el calibrado previo del detector empleando la reducción de CuO como referencia.

3.4.7. Quimisorción de hidrógeno.

Mediante la quimisorción de hidrógeno es posible determinar el contenido metálico superficial, así como la dispersión metálica. Esta técnica se realizó en un equipo Quantachrome Instruments (Autosorb-1) y para ello se cargaron entre 0,3-0,5 gramos de catalizador con un tamaño de partícula de entre 0,2-0,6 mm en un tubo de cuarzo. La muestra se redujo a la misma temperatura que se reduce antes de la catálisis, 700 °C durante 1 hora empleando una rampa de 10 °C/min. A continuación, las muestras fueron desgaseadas durante 2 horas a la temperatura de reducción y después se bajó la temperatura hasta 15 °C. La cantidad de hidrógeno quimisorbido se determinó por la diferencia entre las dos isothermas (absorción y desorción) obtenidas. Esta técnica está basada en la capacidad que tienen las nanopartículas metálicas para absorber determinadas moléculas sencillas como el hidrógeno y permite conocer datos como la dispersión metálica de dichas partículas en su forma reducida.

3.4.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la Microscopía Electrónica de Barrido se pueden estudiar las características morfológicas y topográficas de los sólidos que componen la muestra a una escala nano (nm) y micrométrica (μm). Esta técnica consiste en irradiar la superficie de una muestra con un haz de electrones acelerados, bajo una diferencia de potencial. Sobre la superficie de la muestra se producen

diferentes tipos de señales debido a la radiación. Esta técnica se fundamenta en las señales de los electrones retrodispersados y secundarios, y el número de electrones retrodispersados dependerá del tipo de núcleo con el que interaccionan.

Las imágenes de SEM se realizaron con un equipo JEOL modelo 6300 LINK ISIS, equipado con un emisor termo-iónico convencional. La preparación de la muestra consiste en dispersarla sobre una cinta adhesiva de doble cara sobre un porta-muestras de carbono. A continuación, se metaliza la superficie con una fina capa de oro para obtener las imágenes cuando se introduzca en el microscopio.

3.4.9. Adsorción/desorción de amoníaco (TPD).

La técnica de TPD o desorción a temperatura programada con amoníaco, es una técnica empleada para medir la acidez superficial de un material. Está basada en la adsorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas (en este caso amoníaco), mediante un aumento progresivo de la temperatura. En este trabajo los experimentos de TPD se han realizado en un equipo de la marca Micromeritics modelo TPD/2900. Se realizó un pretratamiento a 450 °C durante 1 hora con el fin de eliminar cualquier contaminación de la superficie del material. Posteriormente se hace pasar la corriente de NH₃ mediante un sistema de pulsos a 100 °C hasta que la cantidad de amoníaco absorbida es constante. En ese momento se pasa una corriente de He y se aumenta la temperatura a 500 °C. La desorción de NH₃ se monitoriza mediante un detector TCD y un espectrómetro de masas.

3.5. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS.

El análisis e identificación de los productos gaseosos obtenidos tanto en la reacción de gasificación como en el pretratamiento por torrefacción se realizó en un cromatógrafo de gases Bruker 450-GC equipado con dos detectores, un detector de conductividad térmica o TCD y un detector de ionización de llama o FID. Para llevar a cabo la separación de los compuestos presentes se emplearon 3 columnas diferentes: i) una columna Carbosieve S-II capaz de separar los gases permanentes (CO, CO₂, H₂, CH₄ y N₂), ii) dos columnas Hayesep Q y Hayesep T capaces de analizar los hidrocarburos ligeros. Todos los productos fueron analizados en línea empleando un sistema *multi-loop* de recogida de muestra. Para poder interpretar cuantitativamente los resultados obtenidos se utilizó nitrógeno como patrón interno en el detector TCD y metano en el detector FID.

Además, se utilizó un espectrómetro de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS) para la identificación de los productos líquidos obtenidos tanto en la gasificación como en los pretratamientos estudiados (torrefacción y HTC). Este análisis se realizó con un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N que tiene acoplado un detector selectivo de masas de la marca Agilent Technologies 5973N.

Para la determinación de la cantidad de agua contenida en las muestras líquidas obtenidas tanto en la reacción de gasificación como en los procesos de pretratamiento, se utilizó el método de valoración coulombimétrico/volumétrico de Karl-Fischer. Este procedimiento consiste en un análisis químico cuyo procedimiento está basado en la oxidación del azufre con yodo en una disolución de hidróxido metálico. El equipo utilizado para llevar cabo estas medidas es un Mettler Toledo DL31 Karl Fischer Titrator y se empleó metanol anhidro Hydranal

como patrón, y Hydranal Composite 5 como agente valorante. Para ello, se disuelven 0.5 gramos de muestra en 10 ml de metanol y se valora hasta punto final, mediante el reactivo de Karl-Fischer estandarizado (yodo, dióxido de azufre y piridina en metanol).

3.6. SISTEMAS DE REACCIÓN.

Como se comentó en el capítulo de introducción, la biomasa en su estado original presenta determinadas características que pueden ser incompatibles con el modo de alimentación o con el propio proceso de transformación, como por ejemplo la elevada humedad o la heterogeneidad en el tamaño de sus partículas. Por ello, antes de llevar a cabo un proceso de aprovechamiento de la biomasa con fines energéticos como es el caso de la gasificación, la biomasa debe someterse a un proceso de acondicionamiento. Aunque generalmente las etapas de acondicionamiento de biomasa han sido el secado y la reducción granulométrica, en los últimos años han surgido otros procesos que permiten también mejorar las características de la biomasa así como facilitar su posterior procesado: la torrefacción y la carbonización hidrotermal (HTC).

3.6.1. Pretratamiento por torrefacción.

Los ensayos de torrefacción se realizaron empleando el mismo sistema de reacción empleado en la reacción de gasificación (**Figura 3.6.1.**), pero sin el sistema de alimentación de biomasa. Estos ensayos se llevaron a cabo utilizando 2 gramos de biomasa (tamizada a un tamaño de 0,2 – 0,4 mm) y una temperatura de reacción de 250 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 100 mL/min. Para la realización de los

experimentos se colocó la biomasa sobre la fritta del interior del reactor de cuarzo, se calentó el sistema hasta 250 °C y se mantuvo a dicha temperatura durante 30 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo se pincharon los gases producidos en un cromatógrafo de gases Bruker 450-GC (descrito en el apartado 3.4.) y se recogieron las muestras sólidas y líquidas generadas durante el tratamiento para su posterior análisis. Las muestras sólidas fueron analizadas mediante análisis elemental y análisis próximo (carbón fijo, volátiles, cenizas y poder calorífico), y las muestras líquidas se analizaron mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrofotómetro de masas (GC-MS).



Figura 3.6.1. Imagen del reactor empleado para el proceso de torrefacción.

3.6.2. Pretratamiento por HTC.

Los experimentos de HTC se llevaron a cabo en el sistema de la **Figura 3.6.2.** Este sistema está compuesto por un reactor tipo autoclave de acero inoxidable provisto de un manómetro para controlar la presión y un termopar para

controlar la temperatura de la reacción. En cada experimento, se introdujeron 2 gramos de biomasa junto con 4,5 gramos de agua MilliQ en la funda de teflón del interior del autoclave, y se presurizó el sistema a 18 bares de N₂ para comprobar que no fugaba. A continuación, se puso el autoclave a calentar hasta 215 °C durante un periodo de 20 horas. Pasado ese tiempo se introdujo el autoclave en hielo para que se enfriara y se conectó la salida de gases a una jeringa de plástico de 50 ml para poder recoger los gases generados durante el proceso.



Figura 3.6.2. Imagen del reactor empleado para el proceso HTC.

Estos gases se analizaron en un cromatógrafo Varian 450-GC equipado con dos columnas (Ultimetel Molsieve 5 Å 80/100 Mesh y Molsieve 13*80/100 Mesh) conectadas a un detector tipo TCD. Una vez recuperados los gases se abrió el autoclave para recuperar los líquidos generados y los restos de sólido. Esta mezcla se filtró a vacío empleando un embudo tipo Buchner para poder

separar el líquido del sólido. El sólido así obtenido se secó durante 24 horas a 100 °C, y a continuación se sometió a análisis elemental y análisis próximo (carbón fijo, volátiles, cenizas y poder calorífico). Por otro lado, los líquidos fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrofotómetro de masas (GC-MS).

3.6.3. Sistema de reacción de gasificación.

Los ensayos catalíticos de gasificación se llevaron a cabo en un reactor continuo de lecho fijo diseñado y construido por el Instituto de Tecnología Química y AIJU en el marco del proyecto BioH2. En la **Figura 3.6.3.**, se muestra una imagen del sistema de reacción.



Figura 3.6.3. Imagen ampliada del reactor empleado para gasificación.

El sistema de reacción está formado por: i) área de alimentación de los gases (H_2 , N_2 y vapor de agua) mediante caudalímetros máscicos, ii) área de reacción formado por el reactor y el horno, y iii) área de análisis de productos gaseosos formado por el cromatógrafo de gases Bruker 450-GC (no mostrado en la imagen).

El reactor utilizado es un reactor de cuarzo fabricado por la empresa Vicilab, de 26 cm de longitud y 1,7 cm de diámetro interno. Dicho reactor contiene una placa porosa en su interior donde se coloca el catalizador y que permite el paso de los gases. A continuación de este reactor, se coloca otro reactor más pequeño (10 cm) que también contiene una placa porosa, para recoger las cenizas generadas durante la gasificación. Además, para poder controlar la temperatura del reactor, éste dispone de una vaina en su interior donde se coloca el termopar para dicho control.

Los experimentos se realizaron utilizando 0,3 gramos de catalizador calcinado y debidamente tamizado, con un tamaño de partícula comprendido entre 0,4 – 0,6 mm de manera que las partículas más finas no puedan provocar problemas de sobrepresión en las líneas. Para la activación del catalizador se llevó a cabo la reducción *in situ* con un flujo de H_2 de 50 mL/min a una temperatura de 700 °C durante 1 hora a presión atmosférica, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La cantidad de biomasa añadida en cada ensayo fue de 1 gramo con un tamaño de partícula inferior a 0,2 mm. En todos los experimentos las condiciones de reacción fueron de 2,5 horas reacción a una temperatura constante de 700 °C y presión atmosférica. El método de muestreo empleado consistió en un sistema *multiloop* integrado en el cromatógrafo de gases, que permite recoger 8 muestras y almacenarlas en el intervalo de tiempo

que se determine, pudiendo así disponer de los puntos necesarios de análisis para hacer un seguimiento correcto de la reacción.

A continuación se describe el procedimiento experimental seguido para la realización de todos los ensayos catalíticos:

- i. En primer lugar se monta el reactor con la cantidad de catalizador especificada anteriormente en su interior y se comprueba que no existan fugas.
- ii. A continuación se pone un flujo de H₂ de 50 mL/min para reducir el catalizador durante 1 hora a una temperatura de 700 °C. Transcurrido este tiempo, se quita el flujo de H₂ y se añade un flujo de N₂ de 60 mL/min y un caudal del agua de 0,028 mL/min.
- iii. Una vez se han estabilizado los flujos anteriores (5 minutos) se comienza a adicionar la biomasa poco a poco, considerándose este punto como el tiempo inicial de la reacción. Durante los primeros minutos de reacción, se recoge muestra cada 1 minuto hasta los 5 minutos. A partir de ese momento se recogen 2 muestras cada 2 minutos y finalmente 3 muestras cada media hora.
- iv. Al finalizar la reacción se analizan las muestras almacenadas en la *multiloop* y después se purgan con nitrógeno todos los loops para limpiar el sistema de almacenamiento de posibles restos.
- v. Cuando el reactor se ha enfriado completamente, se abre y se recoge la biomasa que ha quedado y las cenizas que se han formado. Además se recogen en un depósito refrigerado los líquidos condensados producidos en la reacción.

3.7. REFERENCIAS.

- [1] R. Venendaal, U. Jørgensen, C. A. Foster, *Biomass and Bioenergy* **1997**, *13*, 147-185.
- [2] A. y. M. A. S. G. T. Ministerio de Agricultura y Pesca, **2016**.
- [3] M. Danish, M. Naqvi, U. Farooq, S. Naqvi, *Energy Procedia* **2015**, *75*, 2974-2980.
- [4] S. A. Channiwala, P. P. Parikh, *Fuel* **2002**, *81*, 1051-1063.
- [5] A. Faes, A. Hessler-Wyser, A. Zryd, J. Van herle, *Membranes* **2012**, *2*, 585.
- [6] *Combustibles minerales sólidos. Determinación del contenido en materias volátiles. UNE-32-0019-84.*
- [7] *Combustibles minerales sólidos. Determinación de cenizas. UNE-32-004-84.*
- [8] A. Demirbaş, *Fuel* **1997**, *76*, 431-434.
- [9] C. Sheng, J. L. T. Azevedo, *Biomass and Bioenergy* **2005**, *28*, 499-507.
- [10] E. J. Jenkins BM, in *Proceedings of 1985 symposium energy from biomass and waste IX IGT*, California, **1985**, p. 371.
- [11] S.-M. Kim, Y.-J. Lee, K.-W. Jun, J.-Y. Park, H. Potdar, *Materials Chemistry and Physics* **2007**, *104*, 56-61.
- [12] R. W. Joyner, *Advanced Materials* **1991**, *3*, 170-171.
- [13] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *X-rays and crystal structure*, G. Bell and sons, ltd., London, **1918**.
- [14] J. Albella, *Introducción a la ciencia de materiales : técnicas de preparación y caracterización / J. M. Albella ... [et al.], coordinadores*, **2017**.

CAPÍTULO 4:
INFLUENCIA DEL
PRETRATAMIENTO

4.1. INTRODUCCIÓN.

Dada la naturaleza variable y la heterogeneidad de la biomasa, es necesario adecuar sus características mediante el empleo de distintos pretratamientos para poder utilizarla eficientemente con fines energéticos.

El objetivo de estos pretratamientos es aumentar su densidad energética mediante la rotura de su estructura lignocelulósica (protegida principalmente por la lignina), y disminuir el contenido de agua. De esta manera se facilitan los posteriores procesos de conversión, al tiempo que se disminuyen los gastos en transporte y almacenamiento.

Tradicionalmente, los procesos de pretratamiento se han centrado en el secado y la reducción granulométrica de la biomasa. Sin embargo, en los últimos años ha surgido un gran interés por otro tipo de procesos que, además de reducir la humedad, mejoran las propiedades de la biomasa (friabilidad, hidrofobicidad, poder calorífico) haciéndola más manejable y facilitando su posterior transformación. Entre estos procesos destacan la torrefacción y la carbonización hidrotermal (HTC por sus siglas en inglés) ^[1], cuyos efectos sobre la biomasa y su posterior gasificación serán estudiados en este capítulo de Tesis.

En el proceso de torrefacción, también conocida como pirólisis suave, la biomasa es sometida a un calentamiento en atmósfera inerte, a temperaturas comprendidas entre 200 °C y 300 °C y presión atmosférica ^[2]. En estas condiciones, se produce la degradación de la hemicelulosa, generándose principalmente CO₂ y agua ^[3]. Este pretratamiento no sólo destruye la estructura fibrosa de la biomasa, sino que también consigue hacerla más manejable, aumentando su friabilidad, hidrofobicidad y poder calorífico superior ^{[4] [5]}.

Además, este proceso hace que las características de la biomasa sean más parecidas a las del carbón mineral (turba o lignito), ya que se modifica su composición química ^[6], lo que permite que se puedan llevar a cabo los procesos de transformación termoquímica, como la gasificación, de manera más eficiente.

Han sido diversos los autores que han estudiado el efecto de la torrefacción en la gasificación de biomasa. Por ejemplo, Couhert y col. ^[7] estudiaron el efecto de la torrefacción en la calidad del gas obtenido en la gasificación de madera de haya. Dichos autores observaron que la producción de H₂ y CO se incrementaba notablemente cuando la biomasa había sido torrefactada antes de llevar a cabo su gasificación a elevadas temperaturas (1200 – 1400 °C). Por otro lado, Brachi y col. ^[8] estudiaron el mismo efecto pero empleando un modelo matemático. Para ello, eligieron una biomasa procedente de residuos agroindustriales, piel del tomate, y concluyeron que aunque la torrefacción ofrecía una biomasa de mayor calidad (facilidad de molienda, almacenaje y alimentación), este pretratamiento no mejoraba la calidad del gas obtenido en la gasificación. Estos resultados parecen indicar que la naturaleza de la biomasa es un factor determinante a la hora de elegir la torrefacción como el pretratamiento adecuado antes de llevar a cabo la gasificación de una determinada biomasa.

A pesar de las ventajas que supone el proceso de torrefacción para algunos tipos de biomasa, este tipo de pretratamiento no resulta muy eficiente cuando estas biomásas presentan una humedad elevada ^[9]. En cambio, el proceso de carbonización hidrotermal o HTC (también llamado en ocasiones torrefacción húmeda) resulta más prometedor, ya que se realiza en presencia de agua ^[10]. Por otro lado, este proceso permite obtener un producto con un mayor poder calorífico superior que el conseguido con la torrefacción, debido a que las

reacciones de deshidratación y descarboxilación que se producen, dan lugar a una disminución en el contenido de oxígeno ^[11].

La carbonización hidrotermal (HTC) tiene lugar a temperaturas de entre 180 - 250 °C y a la presión autógena del sistema (18 - 20 bares) en un reactor en presencia con agua. En estas condiciones de presión y temperatura, tienen lugar reacciones de descarboxilación y deshidratación que disminuyen la cantidad de oxígeno, aumentando la relación C/O del producto final ^[10]. El mecanismo principal de este proceso parece estar relacionado principalmente con la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa, primera etapa que ocurre en el proceso de HTC. A continuación, tienen lugar las reacciones de deshidratación y descarboxilación de los productos hidrolizados obtenidos en la primera etapa. Finalmente, la mayor parte de productos generados en las reacciones anteriores, como por ejemplo los derivados del furfural, pueden sufrir reacciones de aromatización y condensación ^[12]. En cuanto a la lignina, sólo una pequeña parte puede transformarse durante el proceso de HTC, necesitándose para ello temperaturas por encima de los 260 °C ^[13].

Las mejoras que ofrece el proceso de HTC con respecto a la torrefacción, están relacionadas con la posibilidad de utilizar biomásas húmedas y con la obtención de un producto de fácil molienda (friabilidad) debido a que la biomasa ha perdido su estructura fibrosa. También se consigue un aumento significativo de la densidad energética del producto final, presentándose, por tanto, como un pretratamiento muy prometedor para la gasificación de determinadas biomásas que hasta el momento no se habían considerado por su elevada humedad y baja densidad energética (cáscara de arroz, piel de naranja, RSU, etc). Por este motivo, en los últimos años han sido muchos los trabajos que se

han publicado donde se investiga la influencia de este proceso como pretratamiento en la gasificación de diferentes tipos de biomasa.

Por ejemplo, Gai y col. ^[14] utilizaron dos tipos de bio-carbones obtenidos de los procesos de pirólisis y HTC de lodos de aguas residuales para llevar a cabo su gasificación. En este trabajo, observaron que el pretratamiento de HTC era más efectivo para incrementar la producción de hidrógeno en el posterior proceso de gasificación. Además, concluyeron que la presencia de níquel, hierro, metales alcalinos y alcalinotérreos, y moléculas con nitrógeno en la superficie del bio-carbón derivado del HTC, contribuían a mejorar la capacidad de gasificación del material. En bibliografía también se ha comparado la gasificación de un bio-carbón procedente de HTC con la gasificación del lignito. En este sentido, Tremel y col. ^[15] demostraron que se obtenían resultados similares empleando ambos materiales en un reactor de gasificación de lecho arrastrado, lo que indica que el proceso de HTC produce un sólido de propiedades similares al carbón de tipo lignito. Además, este pretratamiento mejora algunas propiedades de la biomasa como la densidad energética o la friabilidad y permite la obtención de un combustible estandarizado.

De acuerdo a lo observado en la literatura, ambos procesos (torrefacción y HTC) ofrecen la posibilidad de mejorar las propiedades de la biomasa antes de su gasificación. Por este motivo, se seleccionaron estas dos técnicas para estudiar su influencia en la gasificación de la biomasa procedente del cultivo de *Nicotiana glauca* (NG). Cabe destacar que esta es la primera vez que se estudia el efecto de estos pretratamientos en la gasificación de este tipo de biomasa. Por otro lado, hay que señalar que el estudio de estos pretratamientos se corresponde con la primera etapa del proyecto BioH2 cuyo objetivo principal era establecer el tipo de pretratamiento más adecuado para densificar la

biomasa y facilitar su transporte. En la propuesta inicial del proyecto solo se contemplaban pretratamientos físicos como el triturado y peletización de la biomasa, cuyo estudio fue llevado a cabo por el CIEMAT. No obstante, el ITQ propuso llevar a cabo un estudio de los pretratamientos termoquímicos que se han descrito y disponer así de una mayor variedad de pretratamientos entre los que seleccionar el más adecuado para nuestro objetivo último de producir hidrógeno de manera selectiva. Aunque la finalidad del proyecto era la gasificación de biomasa de *Nicotiana glauca* (NG), decidimos abordar el estudio otras biomásas de gran interés en el área mediterránea como la cáscara de almendra (CA) y el orujillo de aceituna (OR).

4.2. TORREFACCIÓN.

4.2.1. Características de las biomásas torrefactadas.

El proceso de torrefacción produce un sólido con propiedades parecidas a las del carbón mineral (turba o lignito). Con este pretratamiento se mejora la manejabilidad de la biomasa, disminuyendo su resistencia a la molienda debido, fundamentalmente, a la fragmentación de las cadenas de hemicelulosa. Además, se obtiene un material hidrófobo y de mayor densidad energética, mejorando su almacenamiento y disminuyendo por tanto, sus costes de transporte.

En general, durante este proceso se generan 3 tipos de productos (**Tabla 4.1.**): gases no condensables, líquidos y un sólido, siendo éste último el que se obtiene en mayor proporción.

Tabla 4.1. Rendimientos obtenidos en la torrefacción de la biomasa de *Nicotiana glauca* (NG_T), cáscara de almendra (CA_T) y orujillo (OR_T) a 250 °C durante 30 minutos.

| Biomasa | Rend. gases (%) | Rend. líquidos(%) | Rend. sólido (%) |
|---------|-----------------|-------------------|------------------|
| NG_T | 36 | 8 | 56 |
| CA_T | 30 | 1 | 69 |
| OR_T | 33,5 | 0,5 | 66 |

En las **Tablas 4.2.** y **4.3.** se resumen los resultados obtenidos de rendimiento a gases y a sólidos, para el proceso de torrefacción llevado a cabo a 250 °C durante 30 minutos para las biomásas estudiadas. Los principales productos gaseosos obtenidos en los tres casos son CO y CO₂. En el caso de la *Nicotiana glauca* (NG) se obtiene además una pequeña cantidad de CH₄, y trazas de etano, etileno y propileno (rendimiento gaseoso total 36%). Respecto a la cáscara de almendra (CA), el rendimiento gaseoso fue algo inferior, 30%. Y por último, en el caso del orujillo (OR) el rendimiento gaseoso fue del 33,5%.

Tabla 4.2. Composición de los productos gaseosos obtenidos en la torrefacción de la biomasa de *Nicotiana glauca* (NG_T), cáscara de almendra (CA_T) y orujillo (OR_T) a 250 °C durante 30 minutos.

| Biomasa | CO ₂ (%) | CO (%) | CH ₄ (%) | C2-C3 (%) |
|---------|---------------------|--------|---------------------|-----------|
| NG_T | 83,1 | 16,8 | 0,04 | 0,07 |
| CA_T | 80,7 | 19,3 | 0 | 0,05 |
| OR_T | 78,1 | 21,7 | 0 | 0,10 |

La formación del CO₂ (producto mayoritario de la torrefacción) está relacionada con la descarboxilación de los compuestos ácidos de la hemicelulosa

y la despolimerización de la celulosa y la hemicelulosa presentes en la biomasa [16].

Aunque no se puede hablar de grandes diferencias en la formación de productos gaseosos en función de la biomasa utilizada, sí que se observan algunas discrepancias. Cabe destacar que el proceso de torrefacción de la *Nicotiana glauca* (NG) es el que produce mayor contenido en CO₂ y menor contenido en CO, lo que según la literatura se debe a una mayor proporción de celulosa y hemicelulosa en su composición [17].

También se han analizado los líquidos generados durante el proceso de torrefacción, utilizando para ello un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrofotómetro de masas. En el caso de la *Nicotiana glauca* (NG), se obtuvo un 8% de rendimiento a líquidos siendo principalmente agua y trazas de acetaldehído. Sin embargo, con la cáscara de almendra (CA) el rendimiento a líquidos fue mucho más bajo, un 1%, observándose trazas de compuestos fenólicos (2,6-dimetoxifenol) procedentes de la degradación térmica de la lignina [18] y trazas de acetaldehído y acetona. Por último, cuando se utiliza el orujillo (OR) también se observan trazas de acetaldehído y acetona además del agua, siendo el rendimiento a líquidos del 0,5%. Cabe la posibilidad de que la baja cantidad de biomasa utilizada en el proceso (2 gramos), y por tanto la baja concentración de líquidos que se producen, puedan justificar que no se hayan detectado otros compuestos orgánicos que se podría estar formando en menor proporción.

El hecho de que la fracción de líquidos generados durante la torrefacción sea muy baja podría explicarse además por la temperatura del proceso, ya que se ha comprobado en la literatura que los productos condensables como el metanol, el ácido acético o diversos aldehídos y cetonas [19], se generan

mayoritariamente a temperaturas cercanas a los 280 °C; y en este caso la torrefacción se ha llevado a cabo a 250 °C. Dado que el objetivo principal en el estudio de este pretratamiento es obtener un sólido de mayor densidad energética y más fácil de gasificar, no hemos profundizado más en este aspecto.

En cuanto al sólido recuperado tras la torrefacción, en la **Tabla 4.3.** se muestran los resultados de rendimiento másico y energético para cada caso. El cálculo de estos dos parámetros se ha determinado a partir de las siguientes ecuaciones ^[20]:

$$\text{Rend. másico} = \frac{\text{masa después de torrefacción}}{\text{masa inicial}}$$

$$\text{Rend. energético} = \frac{\text{masa después de torref.} \times \text{PCS biomasa torref.}}{\text{masa inicial} \times \text{PCS biomasa inicial}}$$

Cabe destacar que tanto el rendimiento al sólido como el rendimiento energético dependen fundamentalmente de las condiciones de la torrefacción (generalmente a mayor temperatura, menor rendimiento), por lo que ambos parámetros son indicadores de la eficiencia del proceso ^[21].

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la torrefacción de las biomásas de tipo residual (cáscara de almendra y orujillo) resulta más efectiva que en el caso de la biomasa de *Nicotiana glauca*. Estos resultados se podrían relacionar con un mayor contenido de hemicelulosa en la *Nicotiana glauca*, lo que justificaría el menor rendimiento obtenido ^[22].

Tabla 4.3. Peso de la biomasa antes y después del proceso de torrefacción a 250 °C durante 30 minutos. Rendimiento de sólido y rendimiento energético.

| Biomasa | Masa inicial (g) | Masa después torref. (g) | R. másico (%) | R. energético (%) |
|---------|---------------------|-----------------------------|------------------|----------------------|
| NG_T | 2 | 1,12 | 56 | 59 |
| CA_T | 2 | 1,38 | 69 | 74 |
| OR_T | 2 | 1,32 | 66 | 82 |

NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; T = torrefacción.

Por otra parte, en la **Tabla 4.4.** y **4.5.** se recogen el análisis elemental y análisis próximo de las tres biomásas antes y después de del proceso de torrefacción.

Tabla 4.4. Análisis elemental antes y después de la torrefacción a 250 °C durante 30 minutos.

| Biomasa | N (%) | C (%) | H (%) | S (%) | O (%) | H/C | O/C |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|-----|-----|
| NG | 1,97 | 43,19 | 6,12 | 0,15 | 48,57 | 1,7 | 0,8 |
| NG_T | 1,49 | 58,58 | 5,49 | 0,00 | 34,44 | 1,1 | 0,4 |
| CA | 0,14 | 47,37 | 5,91 | 0,00 | 46,58 | 1,5 | 0,7 |
| CA_T | 0,00 | 54,19 | 6,04 | 0,00 | 39,77 | 1,3 | 0,6 |
| OR | 0,56 | 54,97 | 7,81 | 0,00 | 36,66 | 1,7 | 0,5 |
| OR_T | 0,56 | 72,25 | 9,47 | 0,00 | 17,72 | 1,6 | 0,2 |

NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; T = torrefacción

Como se puede ver, durante la torrefacción disminuye el contenido de oxígeno a la vez que se incrementa el porcentaje de carbono. Esta disminución se debe principalmente a la liberación de agua, CO y CO₂ como ya se ha explicado antes. También se produce una disminución en la relación O/C, lo que supone un aumento en el valor del poder calorífico superior por unidad de masa (ver **Tabla 4.5.**).

En la **Figura 4.1.**, se muestra el diagrama de *Van Krevelen* ^[23] que se emplea para caracterizar tanto carbones como biomásas, y que permite visualizar mejor los cambios producidos en la composición de la biomasa después de la torrefacción.

En general, puede observarse como el proceso de torrefacción hace que las propiedades del sólido resultante se desplacen hacia zonas próximas a los carbones minerales (turba) ^[24]. Como se puede ver, la *Nicotina glauca* (NG) es la que presenta el efecto más pronunciado. No obstante, el orujillo (OR) también experimenta una transformación que lo asemeja a las propiedades de la turba, aunque la relación H/C sigue siendo elevada. Además, es importante destacar que cuanto menor sean las relaciones H/C y O/C, mayor será el poder calorífico superior (P.C.S.) y, por tanto, mayor será la calidad del carbón generado.

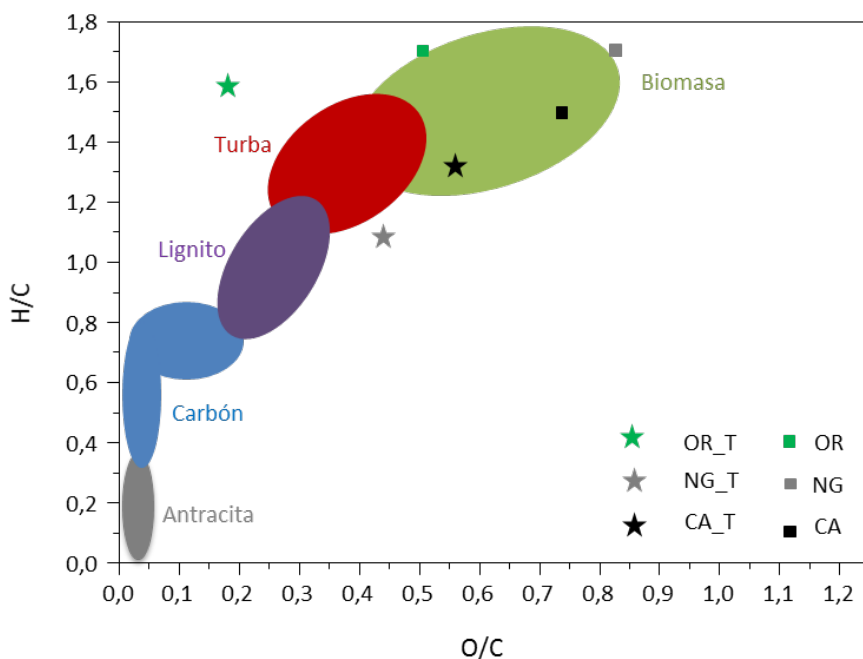


Figura 4.1. Diagrama de *Van Krevelen* con las relaciones H/C y O/C de las biomazas antes y después de la torrefacción a 250 °C durante 30 minutos (NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; T = indica que has sido torrefactadas).

También se observa que las biomazas tratadas siguen la tendencia ya descrita en la literatura, confirmado que el proceso de torrefacción produce un aumento de carbón fijo y una disminución en la concentración de volátiles por unidad de masa ^[25].

Tabla 4.5. Análisis próximo antes y después de la torrefacción. Porcentajes expresados en % en peso.

| Biomasa | Humedad (%) | Volátiles (%) | Cenizas (%) | Carbón Fijo (%) | P.C.S. (MJ/kg) |
|---------|-------------|---------------|-------------|-----------------|----------------|
| NG | 5,2 | 79,5 | 0,3 | 20,2 | 18,1 |
| NG_T | 0,0 | 74,3 | 0,6 | 25,1 | 19,0 |
| CA | 8,9 | 81,7 | 0,4 | 17,9 | 17,6 |
| CA_T | 0,0 | 76,4 | 0,0 | 23,6 | 18,8 |
| OR | 7,0 | 81,0 | 0,8 | 18,2 | 17,7 |
| OR_T | 0,0 | 69,8 | 0,4 | 29,8 | 20,0 |

NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; T = torrefacción.

Con el fin de estudiar los cambios producidos en la estructura de la biomasa después de la torrefacción, se llevaron a cabo análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes mostradas en las **Figuras 4.2., 4.3. y 4.4.**, revelan que el proceso de torrefacción produce cambios en la morfología de la biomasa. Como se puede ver, en la superficie de la biomasa tratada aparecen poros o microaperturas probablemente generados durante la liberación de los compuestos gaseosos, producidos durante la degradación de la celulosa y la hemicelulosa a las temperaturas a las que tiene lugar el proceso de torrefacción. Este efecto es mucho más pronunciado en las biomasas del tipo *Nicotiana glauca* (NG) y cáscara de almendra (CA). El motivo por el que este efecto es menos notable en el orujillo de aceituna (OR), podría estar relacionado con su procedencia. Al ser un subproducto procedente de un proceso industrial (fabricación del aceite de oliva), es posible que durante las diferentes etapas de transformación parte de las estructuras celulares hayan sido destruidas, lo que

permite la salida de gases sin necesidad de generar poros por donde escapar al exterior.

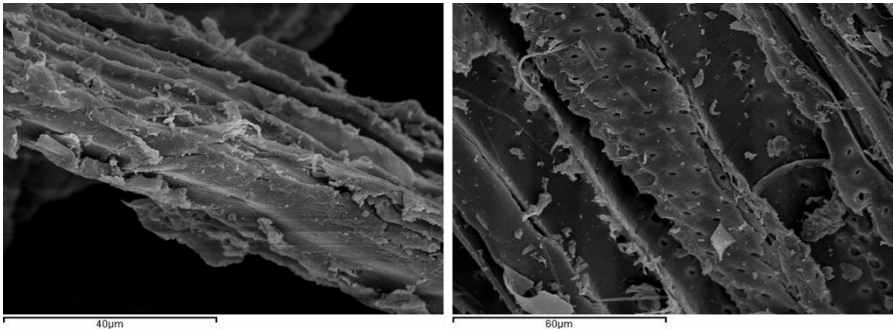


Figura 4.2. Imágenes de SEM de la *Nicotiana glauca* (NG): antes (izquierda) y después de la torrefacción a 250 °C durante 30 minutos (derecha).

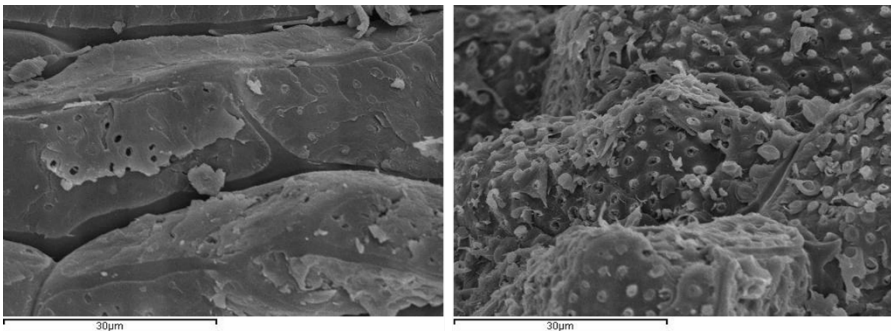


Figura 4.3. Imágenes de SEM de la cáscara de almendra (CA): antes (izquierda) y después de la torrefacción a 250 °C durante 30 minutos (derecha).

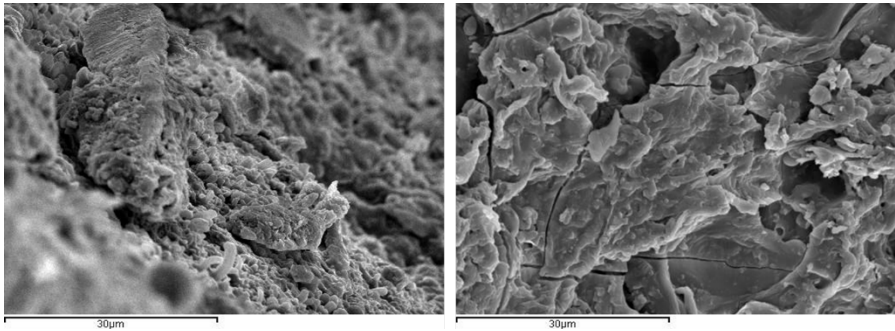


Figura 4.4. Imágenes de SEM del orujillo (OR): antes (izquierda) y después de la torrefacción a 250 °C durante 30 minutos (derecha).

Finalmente, los análisis termogravimétricos (**Figura 4.5.**) permitieron evaluar el efecto del pretratamiento en la pérdida de masa producida en cada caso. Los datos de pérdida de peso (TG), revelan que la temperatura a la cual se produce la pérdida de masa, disminuye ligeramente después del proceso de torrefacción. Dicha disminución indicaría que es posible la degradación de la biomasa a menor temperatura.

Respecto a los resultados de la derivada de pérdida de peso, en las curvas DTG se pueden distinguir 4 zonas diferentes. En primer lugar, alrededor de 100 °C está la pérdida de peso asociada a la humedad. A continuación, aparecen dos picos a 275 y 300 °C relacionados con la degradación de la hemicelulosa y la celulosa respectivamente. Por último, se observa el pico de degradación de la lignina (450 °C). En la **Tabla 4.6.**, se recogen los resultados de pérdidas de peso producidas en cada caso. En general se observa que la pérdida de agua es menor después del pretratamiento, y que la pérdida de hemicelulosa y celulosa disminuye debido a que son estos compuestos los que se degradan principalmente en el pretratamiento.

Si se comparan las curvas DTG antes y después del pretratamiento, se puede observar como después del proceso de torrefacción, el pico correspondiente a la degradación de la lignina, aumenta sobretodo en el caso de la *Nicotiana glauca* (NG). El aumento de este pico en las tres biomásas indica que la lignina no se ha degradado durante el proceso de torrefacción, o si lo ha hecho este ha sido en menor extensión. Además, también se observa una disminución del pico asociado a la degradación de la hemicelulosa (275 °C) sobretodo en la *Nicotiana glauca* (NG) y en el orujillo (OR), lo que sugiere que la fracción de hemicelulosa es una de las más afectadas durante el pretratamiento por torrefacción.

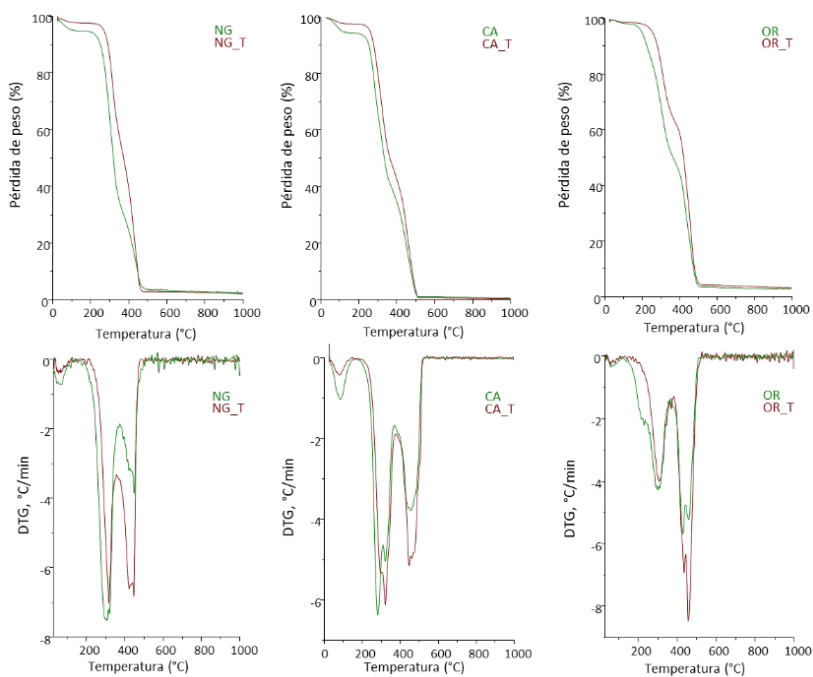


Figura 4.5. Curvas de análisis termogravimétrico (TG y DTG) de las biomásas antes y después de torrefacción (NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; T = torrefacción).

Tabla 4.6. Pérdida de peso en porcentaje determinada a partir de las curvas de TG.

| Biomasa | Pérdida de agua (%) | Pérdida de hemicelulosa y celulosa | Pérdida de lignina |
|---------|---------------------|------------------------------------|--------------------|
| NG | 3,83 | 65,22 | 26,98 |
| NG_T | 1,74 | 42,69 | 52,58 |
| CA | 5,3 | 32,43 | 61,21 |
| CA_T | 2,05 | 20,95 | 46,88 |
| OR | 1,26 | 48,36 | 47,06 |
| OR_T | 0,63 | 35,63 | 59,43 |

Por todo ello, puede concluirse que la biomasa que más ve modificadas sus características con el uso de la torrefacción como pretratamiento es el orujillo (OR), ya que es la biomasa que experimenta un mayor incremento de poder calorífico superior y de contenido en carbón fijo.

Sin embargo, la biomasa *Nicotiana glauca* (NG) parece sufrir también una gran transformación si nos basamos en los resultados observados en el diagrama de *Van Krevelen*, ya que es la que experimenta una mayor disminución de los ratios H/C y O/C.

Los resultados presentados en este apartado ponen de manifestó, por tanto, que la torrefacción sería el tratamiento de elección para el acondicionamiento de las biomásas de *Nicotiana glauca* y orujillo antes de llevar a cabo su correspondiente gasificación.

4.3. CARBONIZACIÓN HIDROTHERMAL (HTC).

4.3.1 Características de las biomásas después del proceso HTC.

Mediante el proceso de HTC se consigue transformar la biomasa en un producto similar al carbón mineral llamado biocarbón o hidrochar. Este sólido se caracteriza por ser más hidrófobo y presentar un mayor poder calorífico y una mayor densidad energética, debido al aumento en la concentración de carbono por unidad de masa. El biocarbón obtenido pueden alcanzar rendimientos en peso que oscilan entre un 55 – 90% de la masa inicial, lo que dependerá fundamentalmente de la temperatura del tratamiento y del tipo de biomasa ^[26].

Tabla 4.1. Rendimientos obtenidos en el proceso de la biomasa de *Nicotiana glauca* (NG_HTC), cáscara de almendra (CA_HTC) y orujillo (OR_HTC) a 215 °C.

| Biomasa | Rend. gases (%) | Rend. líquidos(%) | Rend. sólido (%) |
|---------|-----------------|-------------------|------------------|
| NG_HTC | 61 | 8 | 31 |
| CA_HTC | 71 | 4 | 25 |
| OR_HTC | 39 | 10 | 51 |

Como resultado de este pretratamiento se obtiene también una corriente gaseosa (formada principalmente por CO₂) y una solución acuosa donde se encuentran disueltos compuestos fenólicos, ácidos orgánicos y derivados del furfural, entre otros ^[10]. Esta fracción representa en general, menos del 10% del total de la biomasa original.

Respecto a los productos gaseosos obtenidos durante el tratamiento de nuestras biomásas en la **Figura 4.6.** se muestra un ejemplo de análisis

cromatográfico realizado a la fase gaseosa obtenida durante el proceso HTC. En concreto este análisis corresponde a los gases obtenidos durante el tratamiento de la *Nicotiana glauca* (NG). Similares cromatogramas son obtenidos para la fracción gaseosa del resto de biomásas estudiadas.

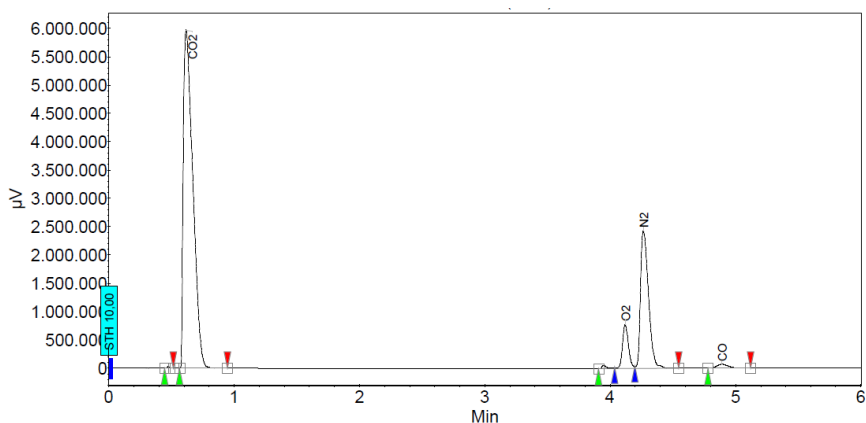


Figura 4.6. Cromatograma típico de la fase gaseosa obtenido en el tratamiento por HTC. Este cromatograma se corresponde con la fase gaseosa obtenida en el tratamiento de la *Nicotiana glauca*.

En las tres biomásas estudiadas el componente gaseoso mayoritario es el CO_2 , apareciendo también trazas de CO e H_2 . La formación de CO_2 deriva principalmente de las reacciones de descarboxilación y deshidratación, siendo ambas las reacciones predominantes durante el proceso de HTC. Durante este proceso tienen lugar también reacciones de hidrólisis y condensación que son junto con la deshidratación y descarboxilación, las responsables de la aparición de los distintos compuestos orgánicos que aparecen en la fase acuosa ^[13]. Concretamente, el análisis de los líquidos recuperados tras el HTC del orujillo

(OR), muestra la presencia de butirrolactona, glicerol, piridol, dimetoxifenol y ácido octadecanodioico, productos que han sido identificados por otros autores en la carbonización hidrotermal de residuos de la industria del olivar ^[27]. En el caso de la *Nicotiana glauca* (NG) y la cáscara de almendra (CA), se detectaron derivados fenólicos como el dimetoxifenol y derivados furánicos como el tetrahidrofurfurilalcohol.

Estos productos derivados del fenol y del furfural, se producen por la deshidratación y la descarboxilación de los productos hidrolizados en la primera etapa del proceso. En particular, el furfural se produce a partir de las pentosas generadas durante la degradación de la hemicelulosa ^[13], mientras que los compuestos fenólicos se obtienen durante la descomposición de los derivados furánicos derivados de la lignina ^[28]. La aparición de estos derivados furánicos indica que el proceso de carbonización no se ha completado del todo, lo que podría estar relacionado con la baja temperatura de tratamiento utilizada en este trabajo de tesis (215 °C). La utilización de temperaturas superiores (250-270 °C), ponen de manifiesto una disminución considerable de la concentración de furfural ^[29].

Finalmente, la cantidad de sólido recuperado de cada biomasa tras el tratamiento por HTC se muestra en la **Tabla 4.4**. Como se puede ver, el orujillo (OR) es el que presenta la mayor proporción de sólido, lo que se explica por su mayor contenido en lignina, la cual resulta más difícil de degradar debido a su estructura ramificada ^[30].

Tabla 4.4. Peso de la biomasa antes y después del proceso HTC a 215 °C.

| Biomasa | Masa inicial (g) | Masa después HTC (g) | R. másico (%) | R. energético (%) |
|---------|---------------------|-------------------------|------------------|----------------------|
| NG_HTC | 2,53 | 0,78 | 31 | 32 |
| CA_HTC | 2,51 | 0,61 | 24 | 25 |
| OR_HTC | 2,50 | 1,20 | 48 | 51 |

NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; HTC= carbonización hidrotermal; ^a Ecuación sacada de ^[31]

En las **Tablas 4.5.** y **4.6.**, se resumen los resultados obtenidos de análisis elemental y análisis próximo antes y después del proceso HTC.

Tabla 4.5. Análisis elemental antes y después del proceso HTC a 215 °C.

| Biomasa | N (%) | C (%) | H (%) | S (%) | O (%) | H/C | O/C |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|
| NG | 1,97 | 43,19 | 6,12 | 0,15 | 48,57 | 1,7 | 0,8 |
| NG_HTC | 0,74 | 57,08 | 5,72 | 0,00 | 36,46 | 1,2 | 0,5 |
| CA | 0,14 | 47,37 | 5,91 | 0,00 | 46,58 | 1,5 | 0,7 |
| CA_HTC | 0,23 | 62,67 | 5,78 | 0,00 | 31,27 | 1,1 | 0,4 |
| OR | 0,56 | 54,97 | 7,81 | 0,00 | 36,66 | 1,7 | 0,5 |
| OR_HTC | 0,47 | 65,37 | 9,07 | 0,06 | 25,03 | 1,7 | 0,3 |

NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; HTC= carbonización hidrotermal.

Puede observarse como en general, la carbonización hidrotermal produce un sólido con una mayor proporción de carbono al mismo tiempo que disminuye la proporción de oxígeno, probablemente debido a la salida del oxígeno como

parte acompañante de los compuestos gaseosos y líquidos generados durante el proceso. Sin embargo, se aprecian algunas diferencias dependiendo del tipo de biomasa utilizada. De este modo, cuando se utilizan cáscara de almendra (CA) y *Nicotiana glauca* (NG), se observa que la proporción de carbono es mayor debido, probablemente, al mayor contenido en celulosa y hemicelulosa de estas biomásas.

Además, se observa que para estas biomásas el ratio H/C y O/C disminuye en mayor proporción que con el orujillo (OR). Respecto al contenido de nitrógeno, cabe destacar su disminución después del pretratamiento en el caso de la *Nicotiana glauca* (NG), lo que resulta muy interesante, ya que se disminuirá la generación de gases contaminantes del tipo NO_x durante el posterior proceso de gasificación. Por otra parte, el contenido de hidrógeno y azufre se mantiene prácticamente inalterado. En el caso del orujillo (OR) cabría destacar que el aumento en el contenido de carbono por unidad de masa es muy inferior al obtenido por torrefacción ($C_T=72,25$ y $C_{HTC}=65,37$), lo que parece estar relacionado con las condiciones de reacción empleadas en cada pretratamiento. En el proceso de HTC la temperatura ha sido de 215 °C (frente a los 250 °C de la torrefacción), y en estas condiciones la lignina (mayor componente del orujillo (OR)) prácticamente no se ve afectada.

A continuación, en la **Figura 4.7.** se muestra el diagrama de *Van Krevelen* ^[23] donde se comparan las biomásas después del proceso de carbonización hidrotermal con las biomásas sin tratar y con algunos carbones minerales.

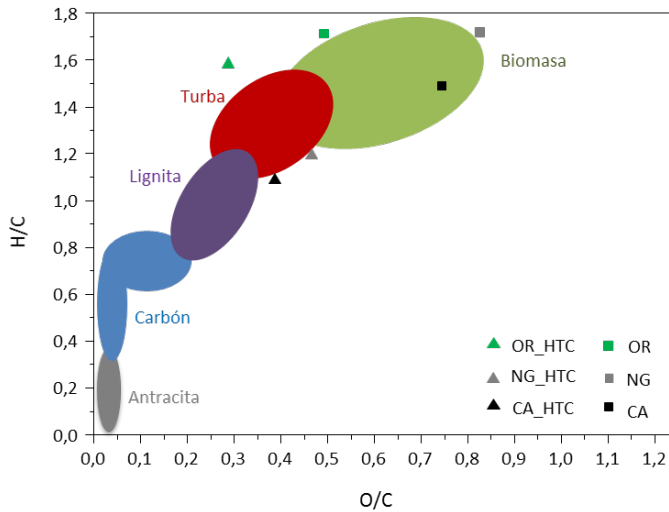


Figura 4.7. Diagrama de *Van Krevelen* con las relaciones H/C y O/C de las biomásas antes y después de HTC (NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; HTC = carbonización hidrotermal a 215 °C).

Como se puede ver, la *Nicotiana glauca* (NG) y la cáscara de almendra (CA) son las biomásas que experimentan una mayor transformación, convirtiéndose en un sólido de características similares a la turba. En el caso de la cáscara de almendra (CA) se puede ver que sus características se encuentran bastante cerca del carbón de tipo lignito. Aunque la biomasa de orujillo (OR) se ve menos afectada durante el tratamiento, las características del producto tratado también presentan propiedades cercanas a la turba. Además, el orujillo pretratado presenta una elevada relación H/C y una baja relación O/C, lo que sería muy beneficioso para la gasificación, ya que implicaría una mayor producción de H₂.

En la **Tabla 4.6.**, se incluyen los resultados obtenidos en el análisis próximo de la biomasa antes y después del proceso de HTC.

Tabla 4.6. Análisis próximo antes y después del proceso HTC a 215 °C.

| Biomasa | Humedad (%) | Volátiles (%) | Cenizas (%) | Carbón Fijo (%) | P.C.S. (MJ/kg) |
|---------|-------------|---------------|-------------|-----------------|----------------|
| NG | 5,2 | 79,5 | 0,30 | 20,2 | 18,1 |
| NG_HTC | 0,0 | 76,9 | 0,0 | 23,2 | 18,7 |
| CA | 8,9 | 81,7 | 0,4 | 17,9 | 17,6 |
| CA_HTC | 0,0 | 79,8 | 0,5 | 19,7 | 18,0 |
| OR | 7,0 | 81,0 | 0,8 | 18,2 | 17,7 |
| OR_HTC | 0,0 | 75,1 | 0,8 | 24,2 | 18,9 |

NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; HTC= carbonización hidrotermal.

Como se puede ver el pretratamiento por HTC produce un aumento en el poder calorífico, un aumento en el contenido de carbón fijo y una disminución del contenido en volátiles en todas las biomásas, como ya ocurría con el proceso de torrefacción.

Por último, se realizaron análisis termogravimétricos (TG y DTG) para determinar la influencia del proceso HTC en la pérdida de masa producida en cada biomasa (**Figura 4.8.**). Las curvas de pérdida de peso (TG), muestran como este pretratamiento tiene un efecto más pronunciado en las biomásas del tipo cáscara de almendra (CA) y *Nicotiana glauca* (NG), observándose una disminución de la temperatura a la cual se produce la pérdida de masa. Sin embargo, en el caso del orujillo (OR) la pérdida de peso antes y después del pretratamiento es prácticamente la misma, lo que sugiere que el pretratamiento no ha sido suficiente para degradar los distintos componentes de la biomasa.

Si se comparan las curvas de pérdida de peso (DTG), se llega a la misma conclusión, ya que puede comprobarse que las curvas correspondientes al orujillo (OR) antes y después del pretratamiento son casi idénticas. Estos resultados de nuevo indicarían que las condiciones empleadas en este pretratamiento no han sido suficientes para la degradación de los componentes de la biomasa de tipo orujillo (OR).

Por otro lado, las curvas de las biomásas *Nicotiana glauca* (NG) y cáscara de almendra (CA) muestran una leve disminución del pico asociado a la degradación de la hemicelulosa (275 °C), lo que sugiere que parte de este componente sí que ha sido degradado durante el pretratamiento.

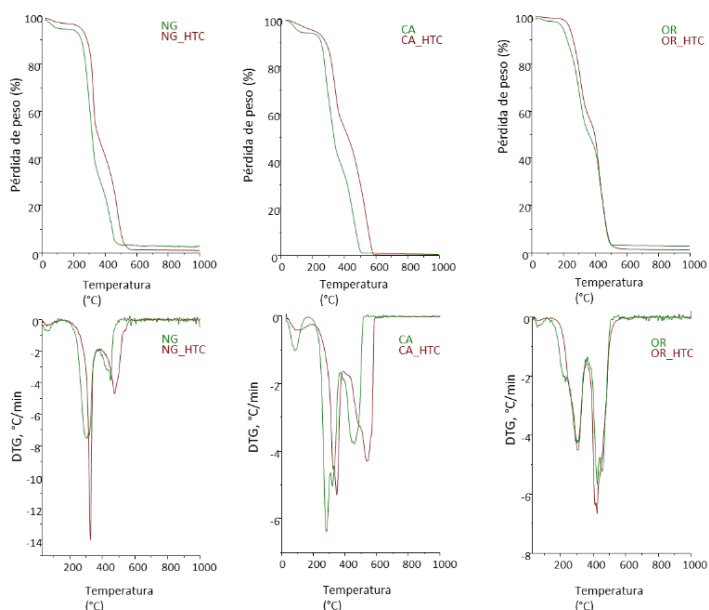


Figura 4.8 Curvas de análisis termogravimétrico (TG y DTG) de las biomásas antes y después del proceso HTC (NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; HTC = carbonización hidrotermal).

Estas mismas conclusiones se pueden extraer de los valores de pérdida de peso mostrados en la **Tabla 4.6**. Cabe destacar, que en el caso del OR la pérdida correspondiente a la hemicelulosa y la celulosa ha sido mucho menor tras HTC que torrefacción, lo que corrobora que este tipo de pretratamiento no ha resultado tan efectivo para esta biomasa, por lo menos en las condiciones estudiadas.

Tabla 4.6. Pérdida de peso en porcentaje determinada a partir de las curvas de TG.

| Biomasa | Pérdida de agua (%) | Pérdida de hemicelulosa y celulosa | Pérdida de lignina |
|---------|---------------------|------------------------------------|--------------------|
| NG | 3,83 | 65,22 | 26,98 |
| NG_HTC | 2,41 | 54,14 | 41,88 |
| CA | 5,30 | 32,43 | 61,21 |
| CA_HTC | 4,18 | 18,44 | 76,95 |
| OR | 1,26 | 48,36 | 47,06 |
| OR_HTC | 0,65 | 41,84 | 56,04 |

Si se comparan los resultados obtenidos con los dos pretratamientos, puede afirmarse que el proceso de torrefacción produce una mayor transformación de la biomasa que el proceso de carbonización hidrotérmica (HTC), así como un mayor rendimiento a sólidos, por lo menos en las condiciones de temperatura aquí estudiadas. Cabe destacar también, que el proceso de torrefacción permite aumentar significativamente el contenido de carbón fijo en el caso del orujillo (OR), si se compara con el proceso HTC.

En la **Figura 4.9.**, se muestra a modo de resumen un gráfico con las principales características de las distintas biomásas que se ven modificadas tras

los dos pretratamientos estudiados. Teniendo en cuenta estos resultados, parece evidente que el proceso de torrefacción es mucho más efectivo para la modificación de las características de la biomasa con vistas a su uso como pretratamiento antes de la gasificación de las biomásas estudiadas. Además, este pretratamiento genera menos productos líquidos de difícil tratamiento que el HTC.

Por todo ello, el proceso de torrefacción es el proceso recomendado por el ITQ como etapa previa de pretratamiento de la biomasa de *Nicotiana glauca* de cara a la construcción del gasificador piloto planeado dentro del proyecto BioH2.

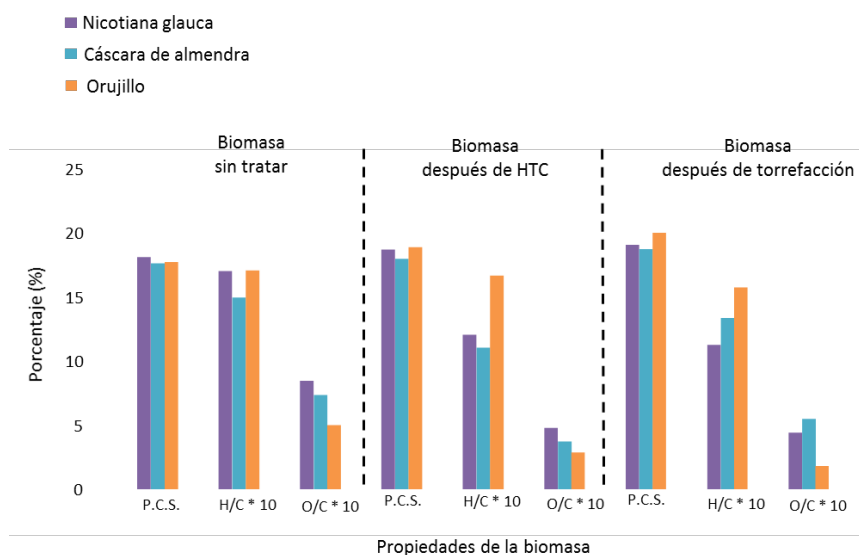


Figura 4.9. Resumen de las características más relevantes de la biomasa modificadas con los pretratamientos (torrefacción y HTC).

4.4. INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO EN LA GASIFICACIÓN.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en la gasificación de las distintas biomásas pretratadas. Con ello se pretende conocer el efecto de los distintos pretratamientos sobre el proceso de gasificación y la composición de los gases producidos.

En cuanto a la conversión, los resultados de la **Figura 4.10.** muestran que los dos pretratamientos consiguen aumentar la conversión de la biomasa pretratada con las tres biomásas estudiadas. Se observa además que este incremento en la conversión es más notable en el caso de la *Nicotiana glauca* (NG), probablemente debido a que al haberse modificado la estructura de la biomasa tras el pretratamiento, la celulosa está ahora más accesible para ser transformada.

De los dos pretratamientos, el que permite alcanzar mayores niveles de gasificación es la torrefacción en el caso de la *Nicotiana glauca* (NG), y el HTC en el caso de la cáscara de almendra (CA) y del orujillo (OR). En ambos pretratamientos más del 90% de la conversión se refiere los productos gaseosos obtenidos, siendo el rendimiento a líquidos inferior al 10%.

También se muestra (**Tabla 4.9.**, página 149) la distribución de los productos gaseosos obtenidos en la gasificación de cada biomasa con y sin pretratamiento.

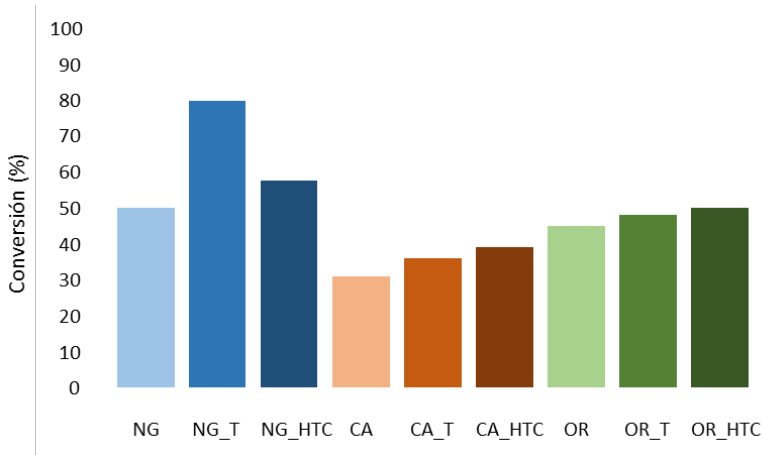


Figura 4.10. Conversión obtenida en la gasificación de las tres biomásas pretratadas (*Nicotiana glauca* = NG, cáscara de almendra = CA, orujillo = OR) por torrefacción (T) y carbonización hidrotérmica (HTC). Condiciones de reacción: 700 °C - 2,5 h, presión atmosférica, relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

Como se puede ver en la tabla la torrefacción favorece la producción de H₂ en todos los casos, sobretodo en la *Nicotiana glauca* (NG) y cáscara de almendra (CA). Esta mejora podría explicarse porque el proceso de torrefacción produce un sólido con un mayor contenido de carbono debido a la densificación de la biomasa, y con una menor relación H/C y O/C que la biomasa de partida, obteniéndose un combustible de mejor calidad para la gasificación [24]. Además, mediante las imágenes de microscopía se ha podido comprobar que en estas dos biomásas se han generado pequeños poros durante la torrefacción lo que estaría favoreciendo la entrada del vapor de agua y por tanto, facilitando la gasificación. Cabe destacar también, que en el caso de la *Nicotiana glauca* (NG) se incrementa en casi el doble la producción de H₂ con la biomasa pretratada, lo que estaría relacionado con la mayor proporción de celulosa en su estructura que la hace más reactiva [32]. En cuanto al CO se puede ver que en casi todas la

biomasas pretratadas se produce una disminución lo que sugiere, junto al incremento en la producción de H₂, que la reacción de *Water gas shift* se encuentra favorecida [33]. En relación a la producción de CH₄, se observa que en los tres casos se produce una leve disminución de su concentración, lo que podría indicar que también la reacción de reformado de metano se encuentra ligeramente favorecida.

Tabla 4.9. Productos gaseosos (mmoles) obtenidos por gramo de biomasa en el proceso de gasificación a 700 °C durante 2,5 horas.

| Biomasa | H ₂ mmoles | CO mmoles | CO ₂ mmoles | CH ₄ mmoles | C2-C3 mmoles |
|---------|--------------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| NG | 9,59 | 4,17 | 4,82 | 1,30 | 0,41 |
| NG_T | 18,51 | 3,49 | 8,83 | 1,22 | 0,09 |
| NG_HTC | 8,64 | 3,97 | 8,83 | 1,52 | 0,41 |
| CA | 6,14 | 1,53 | 3,52 | 1,41 | 0,02 |
| CA_T | 7,96 | 2,43 | 3,00 | 1,15 | 0,07 |
| CA_HTC | 9,70 | 1,06 | 4,77 | 0,37 | 0,00 |
| OR | 9,50 | 1,84 | 5,79 | 0,88 | 0,32 |
| OR_T | 11,04 | 1,09 | 6,57 | 0,63 | 0,18 |
| OR_HTC | 8,42 | 1,67 | 8,30 | 1,30 | 0,67 |

NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; T = torrefacción, HTC = carbonización hidrotermal.

Cuando se lleva a cabo la torrefacción previa a la gasificación, además de aumentar la cantidad de H₂, disminuye la formación de hidrocarburos ligeros (C2-C3) en el caso de las biomasas de *Nicotiana glauca* (NG) y orujillo (OR), lo

que resultaría beneficioso desde el punto de vista de la pureza del hidrógeno resultante, al tiempo que incrementaría su rendimiento durante la gasificación de este tipo de biomásas.

Por otro lado, los resultados obtenidos en la gasificación después de la carbonización hidrotermal (HTC), demuestran que este pretratamiento sólo consigue incrementar la producción de H_2 cuando la biomasa utilizada es la cáscara de almendra (CA). Estos resultados estarían relacionados con los menores ratios H/C y O/C que presenta esta biomasa pretratada y el mayor contenido en carbono de la biomasa de partida, que hacen que su gasificación sea más eficiente. Respecto al resto de gases obtenidos con la cáscara de almendra (CA) pretratada, se puede destacar que además de aumentar el H_2 , disminuye el CO indicando que la reacción de *Water Gas Shift* también se favorece con este tipo pretratamiento.

En el caso de la gasificación de la *Nicotiana glauca* (NG) y el orujillo (OR) pretratados por HTC, se observa que, además de no aumentar el contenido de H_2 respecto a la biomasa sin tratar, disminuye el CO y aumenta el CH_4 lo que sugiere que la reacción de metanación se encuentra favorecida ^[34]. Estos resultados señalan que para estas dos biomásas, a pesar de haberse conseguido un sólido de características similares al carbón, el pretratamiento por HTC no parece que lleve asociado un beneficio claro para la obtención de hidrógeno mediante su gasificación.

4.5. CONCLUSIONES.

En este capítulo se ha estudiado el efecto de la torrefacción y la carbonización hidrotermal (HTC) como pretratamientos para la gasificación de tres tipos de biomasa abundantes en la vertiente mediterránea: *Nicotiana glauca* (NG), cáscara de almendra (CA) y orujillo (OR).

Las conclusiones más relevantes que se pueden extraer de este capítulo se muestran a continuación:

- En ambos pretratamientos se ha conseguido obtener un sólido con menor relación O/C e H/C y mayor poder calorífico superior, consiguiéndose así un material con propiedades mejoradas y características relativamente semejantes a las de un carbón mineral.

- La gasificación de las tres biomásas pretratadas permite alcanzar niveles de gasificación mayores que cuando no están pretratadas, siendo este aumento más significativo en el caso de la *Nicotiana glauca*. Por otra parte, los resultados obtenidos, revelan que el proceso de torrefacción parece resultar más efectivo a la hora de gasificar y producir hidrógeno, especialmente cuando se utilizan las biomásas de *Nicotiana glauca* (NG) y orujillo (OR). En cambio, para la cáscara de almendra (CA), el proceso de HTC parece ser el más adecuado para llevar a cabo la gasificación con mayores producciones de hidrógeno.

- Por todo ello, el proceso de torrefacción es el proceso recomendado por el ITQ como etapa previa de pretratamiento de la biomasa de *Nicotiana glauca* de cara a la construcción del gasificador piloto planeado dentro del proyecto BioH2.

4.6. REFERENCIAS.

- [1] H. S. Kambo, A. Dutta, *Energy Convers. Manage.* **2015**, *105*, 746-755.
- [2] M. J. C. van der Stelt, H. Gerhauser, J. H. A. Kiel, K. J. Ptasinski, *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 3748-3762.
- [3] Y. Uemura, V. Sellappah, T. H. Trinh, S. Hassan, K.-i. Tanoue, *Bioresource Technology* **2017**, *243*, 107-117.
- [4] A. Pimchuai, A. Dutta, P. Basu, *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 4638-4645.
- [5] W.-H. Chen, J. Peng, X. T. Bi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *44*, 847-866.
- [6] B. Acharya, A. Dutta, J. Minaret, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2015**, *12*, 26-37.
- [7] C. Couhert, S. Salvador, J. M. Commandré, *Fuel* **2009**, *88*, 2286-2290.
- [8] P. Brachi, R. Chirone, F. Miccio, M. Miccio, G. Ruoppolo, *Fuel* **2018**, *220*, 744-753.
- [9] M. Pala, I. C. Kantarli, H. B. Buyukisik, J. Yanik, *Bioresource Technology* **2014**, *161*, 255-262.
- [10] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 1802-1810.
- [11] N. Sabzoi, N. Jayakumar, J. Sahu, P. Ganesan, A. Bhutto, M. Mujawar, *Hydrothermal carbonization of oil palm shell, Vol. 32*, **2015**.
- [12] A. Funke, F. Ziegler, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2010**, *4*, 160-177.
- [13] M. T. Reza, J. Andert, B. Wirth, D. Busch, J. Pielert, J. G. Lynam, J. Mummé, *Applied Bioenergy* **2014**, *1*.
- [14] C. Gai, M. Chen, T. Liu, N. Peng, Z. Liu, *Energy* **2016**, *113*, 957-965.
- [15] A. Tremel, J. Stemann, M. Herrmann, B. Erlach, H. Spliethoff, *Fuel* **2012**, *102*, 396-403.
- [16] J. M. Encinar, F. J. Beltrán, A. Bernalte, A. Ramiro, J. F. González, *Biomass and Bioenergy* **1996**, *11*, 397-409.
- [17] J. Deng, G.-j. Wang, J.-h. Kuang, Y.-l. Zhang, Y.-h. Luo, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, *86*, 331-337.
- [18] Q. Bu, H. Lei, S. Ren, L. Wang, J. Holladay, Q. Zhang, J. Tang, R. Ruan, *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 7004-7007.
- [19] L. Fagernäs, E. Kuoppala, V. Arpiainen, *Energy & Fuels* **2015**, *29*, 3134-3142.
- [20] D. A. Granados, R. Ruiz Peñate, L. Vega, F. Chejne Janna, *Study of Reactivity Reduction in Sugarcane Bagasse as consequence of a Torrefaction Process, Vol. 139*, **2017**.

- [21] N. Kongkeaw, S. Patumsawad, in *Proceedings of the 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications, Shanghai, China*, **2011**, pp. 19-21.
- [22] J. J. Chew, V. Doshi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15*, 4212-4222.
- [23] P. McKendry, *Bioresource Technology* **2002**, *83*, 47-54.
- [24] M. J. Prins, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, *Energy (Oxford, U. K.)* **2006**, *31*, 3458-3470.
- [25] K. Nakason, B. Panyapinyopol, V. Kanokkantapong, N. Viriya-empikul, W. Kraithong, P. Pavasant, *Journal of the Energy Institute* **2017**.
- [26] W. Yan, J. T. Hastings, T. C. Acharjee, C. J. Coronella, V. R. Vásquez, *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 4738-4742.
- [27] J. Poerschmann, I. Baskyr, B. Weiner, R. Koehler, H. Wedwitschka, F. D. Kopinke, *Bioresource Technology* **2013**, *133*, 581-588.
- [28] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Carbon* **2009**, *47*, 2281-2289.
- [29] R. Becker, U. Dorgerloh, M. Helmig, J. Mumme, M. Diakité, I. Nehls, *Bioresource Technology* **2013**, *130*, 621-628.
- [30] S. Nizamuddin, H. A. Baloch, G. J. Griffin, N. M. Mubarak, A. W. Bhutto, R. Abro, S. A. Mazari, B. S. Ali, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *73*, 1289-1299.
- [31] E. Sermyagina, J. Saari, J. Kaikko, E. Vakkilainen, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, *113*, 551-556.
- [32] L. J. Sealock Jr, D. C. Elliott, E. G. Baker, R. S. Butner, *Industrial & engineering chemistry research* **1993**, *32*, 1535-1541.
- [33] V. Skoulou, E. Kantarelis, S. Arvelakis, W. Yang, A. Zabaniotou, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 5666-5673.
- [34] A. Álvarez-Murillo, B. Ledesma, S. Román, E. Sabio, J. Gañán, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, *113*, 380-389.

CAPÍTULO 5:
GASIFICACIÓN
CATALÍTICA

PREÁMBULO

En vista de los resultados descritos en el capítulo anterior sobre el pretratamiento de la biomasa, se decidió estudiar la gasificación en presencia de catalizadores con el fin de aumentar el rendimiento a H_2 , sin tener que llevar a cabo los pretratamientos descritos, evitando de esta manera el gasto energético que llevarían asociados. Por este motivo el grueso de la investigación se ha centrado en el estudio dos variables de gran interés en el desarrollo general de catalizadores, y en particular en la de gasificación de biomasa: 1) tipo de soporte y 2) contenido de Ni, centro activo seleccionado para este tipo de catalizadores.

5.1. INFLUENCIA DEL SOPORTE.

En este capítulo se presenta por primera vez la gasificación catalítica de biomasa procedente de *Nicotiana glauca*, y se muestra el efecto que ejercen tres soportes distintos en la preparación de catalizadores de níquel activos en dicha gasificación. La naturaleza del soporte juega un papel fundamental en la preparación de catalizadores, ya que sus propiedades fisicoquímicas pueden afectar a la actividad y selectividad del catalizador final. Según la literatura existente, el diseño y síntesis de catalizadores para su uso en la producción de hidrógeno a partir de biomasa, se encuentra fuertemente influenciado por el tipo de soporte utilizado, siendo los soportes con características neutras o básicas los que se señalan como más adecuados ^[1] ^[2] ^[3]. Propiedades de los soportes como el área superficial o su acidez/basicidad pueden afectar a la reducibilidad y dispersión del metal utilizado como centro activo y también, a la naturaleza de las interacciones de dichos centros con el soporte. Por esta razón, han sido muchos los autores que han estudiado el efecto que ejercen diferentes soportes en la preparación de catalizadores de gasificación de biomasa, y en especial de catalizadores basados en níquel como los estudiados en la presente Tesis ^[4]. Los soportes utilizados en este estudio han sido: dolomita, olivino y sepiolita. Además de su naturaleza básica, otro de los motivos que justifica la elección de estos soportes, ha sido que se trata de materiales naturales disponibles comercialmente a precios relativamente baratos.

En bibliografía se ha comprobado cómo estos materiales son activos en la gasificación de biomasa. La dolomita está formada principalmente por CaO y MgO, dos óxidos que tienen una gran actividad en el craqueo de alquitrans (*tars*) ^[5] ^[6]. El olivino se ha visto que presenta una notable capacidad para el reformado de alquitrans, con una elevada resistencia a la erosión ^[7] ^[8]. En

cuanto a la sepiolita, habitualmente utilizada como adsorbente, resulta un material prometedor por la presencia de MgO, por su excelente estabilidad térmica y química, por su elevada área superficial y su peculiar morfología nanofibrada^[9] ^[10]. Finalmente, cabe destacar el carácter básico de los tres soportes mencionados, lo que permitiría reducir la formación de depósitos de coque, dado que los soportes básicos se ha descrito que favorecen la reacción del coque con el agua ^[11].

Como soporte de referencia se ha utilizado γ -alúmina comercial suministrada por Strem Chemicals Inc. La elección de dicho soporte se ha llevado a cabo teniendo en cuenta su uso extendido como soporte de catalizadores utilizados en la producción de hidrógeno, además de poseer una elevada área superficial y buena resistencia química y térmica ^[12] ^[13] ^[14]. Los tres soportes naturales y el soporte de referencia, han sido impregnados con níquel siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3 Método Experimental. Se ha elegido un contenido en níquel del 20% en peso, ya que en la literatura se ha comprobado que un porcentaje de entre un 15% y un 20% en peso de Ni sobre alúmina, permite obtener catalizadores de alta actividad en el reformado de tolueno, una de las moléculas más abundantes en los alquitranes o TARs formados durante la gasificación de la biomasa ^[15], y cuya eliminación, objetivo de esta Tesis, se pretende favorecer con el empleo de los catalizadores de Ni descritos en el presente capítulo.

En la tabla siguiente (**Tabla 5.1.1.**), se muestra un resumen de la nomenclatura seleccionada para cada catalizador según el tipo de soporte utilizado.

Tabla 5.1.1. Nomenclatura de los catalizadores utilizados en la gasificación de *Nicotiana glauca* preparados con un 20% de Ni. Se incluye la composición de cada soporte.

| Catalizador | Soporte | Composición del soporte |
|-------------|-------------------|-------------------------|
| 20NiAlu_com | γ -Alúmina | Al_2O_3 |
| 20NiDol | Dolomita | $CaMg(CO_3)_2$ |
| 20NiOli | Olivino | $(Mg,Fe)_2SiO_4$ |
| 20NiSep | Sepiolita | $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2$ |

A continuación, se presentan los resultados más relevantes obtenidos tanto en la caracterización fisicoquímica como en el estudio catalítico de los materiales presentados en la **Tabla 5.1.1.**

5.1.1. Caracterización de los catalizadores.

Los resultados de caracterización que se presentan a continuación serán de gran ayuda a la hora de entender y explicar el comportamiento catalítico de cada uno de los materiales estudiados. Para ello, los distintos catalizadores han sido caracterizados mediante las técnicas que se describen a continuación.

Contenido de Ni, área superficial y volumen de poro

En la **Tabla 5.1.2.**, se presenta el área superficial y volumen de poro de los diferentes catalizadores estudiados y sus correspondientes soportes, sin Ni. Como se puede observar, tras la incorporación del Ni, se produce una disminución del área superficial. Dicha disminución va asociada a una disminución en el volumen de poro, lo que parece indicar que la incorporación del Ni produce un bloqueo parcial del poro que explicaría la disminución de área

detectada ^[16]. Además, se produce un efecto de dilución debido a la presencia de NiO de muy baja área superficial ($<1 \text{ m}^2/\text{g}$) ^[16] ^[17]. Asimismo, se muestra el contenido de Ni determinado experimentalmente por análisis químico (ICP-OES). Como se puede ver en todos los casos se han alcanzado contenidos de Ni cercanos al valor esperado (20% en peso). En el caso del catalizador basado en olivino, no se pudo determinar el porcentaje de Ni, ya que no fue posible disgregar la muestra para su análisis. Este hecho podría estar relacionado con el mayor tamaño de cristal de este soporte, que dificulta que pueda disgregarse correctamente, impidiendo su correcto análisis.

Los resultados obtenidos muestran que el área superficial de los catalizadores estudiados disminuye en el siguiente orden: 20NiAlu_com > 20NiSep > 20NiDol > 20NiOli, siendo el área del catalizador preparado con alúmina la más alta, cercana a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que la más baja corresponde al catalizador preparado con olivino, $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabla 5.1.2. Contenido de Ni en % en peso (determinado por ICP-OES), área superficial BET y volumen de poro para los diferentes catalizadores y sus correspondiente soportes.

| Catalizador | Ni, % en peso | Área (m ² /g) | V _p (cm ³ /g) |
|-------------|---------------|--------------------------|-------------------------------------|
| γ-Alúmina | - | 208 | 0,46 |
| Dolomita | - | 45 | 0,01 |
| Olivino | - | < 1 | 0,00 |
| Sepiolita | - | 157 | 0,23 |
| 20NiAlu_com | 18 | 172 | 0,33 |
| 20NiDol | 23 | 12 | 0,00 |
| 20NiOli | n.a* | < 1 | 0,00 |
| 20NiSep | 20 | 90 | 0,18 |

*N.A.: no analizado

Difracción de Rayos X

En la **Figura 5.1.1.** se muestran los difractogramas de rayos X de los tres soportes utilizados en este apartado. En el DRX correspondiente al olivino, se observa la presencia de la Mg₂SiO₄-forsterita (JCPDS 34-0189) como fase principal ^[18]. Además, se observan otros picos asociados a la presencia de γ-Fe₂O₃ ^[19]. En el caso de la dolomita, aparecen los picos de difracción típicos de la fase dolomita, MgCa(CO₃)₂ (JCPDS 36-0426) ^[20]. También se muestra el DRX de la sepiolita natural, donde se observan los picos de difracción característicos de la estructura sepiolita (JCPDS 13-0595) ^[21]. Por otro lado, el DRX de la alúmina comercial muestra los picos característicos de la fase gamma (JCPDS 10-0425) ^[22].

Los DRX de los catalizadores tal cual fueron sintetizados (tras la incorporación del Ni y su posterior calcinación) se muestran también en la **Figura 5.1.1**. Como se puede ver, en todos los catalizadores aparecen los picos de difracción característicos de la fase NiO ($2\theta = 37^\circ, 43^\circ$ y 63° , JCPDS 73-1519) ^[23].

En el caso particular del catalizador basado en olivino se puede ver que la fase principal sigue siendo la forsterita Mg_2SiO_4 , junto a la cual se observa la aparición de picos de difracción asociados a la espinela de níquel $NiMgO_2$ ^[24]. La presencia de la espinela de Ni (JCPDS 24-0712), detectada por la presencia de dos picos a altos ángulos (75° y 79°), sugiere que existe una fuerte interacción con el soporte ^[25].

Para el catalizador basado en dolomita, se observa la presencia de CaO y MgO lo que confirma la completa descomposición de la dolomita debido al proceso de calcinación llevado a cabo a $800^\circ C$ ^[26]. En esta muestra también se aprecian los picos correspondientes a la formación de la espinela $NiMgO_2$.

En el caso de la sepiolita se puede observar una pérdida de la estructura laminar como resultado de los procesos de deshidratación y deshidroxilación que tienen lugar durante la calcinación del catalizador tras la incorporación del Ni ^[27]. Asimismo, se observan los también los picos asociados a la espinela de Ni, aunque parece presentar una menor intensidad que en los casos anteriores.

Por último, en el DRX del catalizador basado en alúmina comercial se sigue observando la presencia de la fase gamma de la alúmina, no detectándose la formación de otras fases relacionadas con la interacción del níquel con la alúmina.

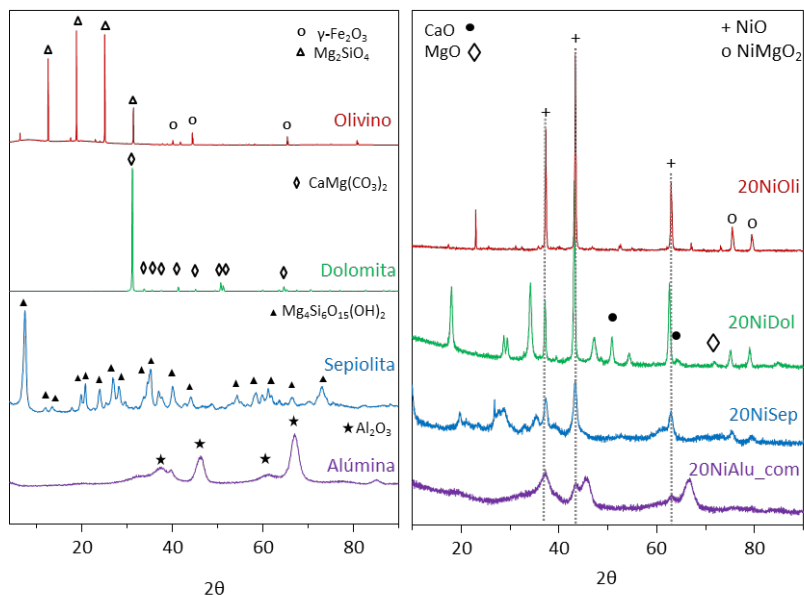


Figura 5.1.1. DRX de los soportes utilizados [izquierda] y su correspondientes catalizadores tras la incorporación del 20% de Ni y calcinados a 800 °C (catalizadores con olivino y dolomita) y a 700 °C (catalizador con sepiolita) [derecha].

Reducción a temperatura programada (TPR)

El estudio de la reducibilidad de los diferentes catalizadores se ha llevado a cabo mediante ensayos de reducción a temperatura programada (TPR). En la **Figura 5.1.2.**, se muestran los espectros de TPR de las diferentes muestras reducidas hasta 900 °C. Como se puede ver los diferentes catalizadores presentan perfiles de reducción diferentes, lo que indicaría que existen diferencias en la interacción del Ni con los distintos soportes.

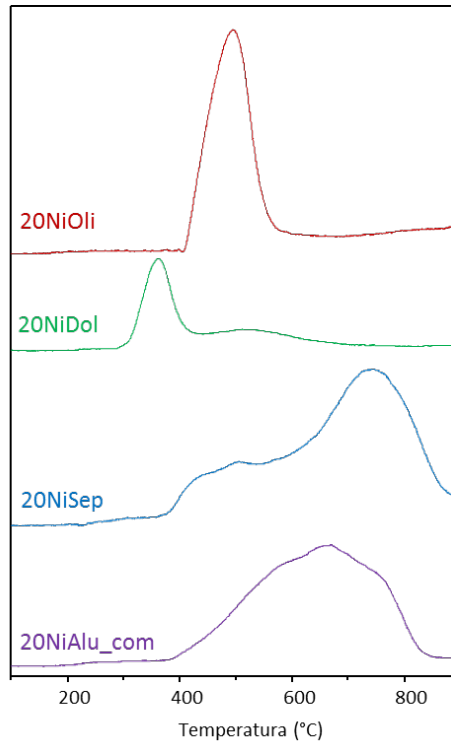


Figura 5.1.2. Perfiles de reducción obtenidos con los diferentes catalizadores preparados con varios soportes conteniendo un 20% de Ni (20NiOli, 20NiDoI, 20NiSep y 20NiAlu_com).

En cuanto al catalizador basado en olivino se puede ver que presenta un único pico de reducción alrededor de 400 °C, que se corresponde con la reducción de NiO “libre” fácilmente reducible ^[28].

Respecto al catalizador de Ni soportado en dolomita, se observa un primer pico de reducción alrededor de 400 °C que estaría relacionado con la reducción de NiO “libre”, más fácil de reducir. Alrededor de 500 °C aparece un pico pequeño que se relaciona con la reducción del NiO en interacción con CaO ^[29]. Por otro lado, no se observan picos a altas temperaturas, lo que indicaría que la

especie NiMgO_2 , observada por DRX, no se habría reducido a las temperaturas empleadas en el estudio por TPR ^[30].

El catalizador de Ni soportado sobre sepiolita presenta un perfil de reducción desplazado a mayores temperaturas. El pico de reducción que aparece a más baja temperatura (~ 450 °C) estaría relacionado con la reducción de especies de NiO “libre” o con una interacción débil con el soporte. Por otra parte, el pico a mayor temperatura (730 °C) se corresponde con la reducción de especies de NiO que se encuentran interactuando fuertemente con el soporte, formando parte de silicatos o espinelas de Ni como ya se ha visto por DRX ^[31] ^[32].

Finalmente, el catalizador basado en alúmina comercial presenta un primer pico de reducción a 500 °C asociado a la reducción de NiO “libre” fácilmente reducible. Alrededor de 670 °C aparece un pico que puede atribuirse a la reducción de las partículas de NiO que tienen una fuerte interacción con el soporte y que forman óxidos de Ni-Al-O que no tienen la estructura de la espinela propiamente dicha ^[33]. Por último, se observa un pico aproximadamente a 760 °C, relativo a la reducción del NiO que forma parte de la espinela (NiAl_2O_4). Estas especies no han sido detectadas previamente por DRX, lo que podría indicar que se encuentran altamente dispersas en el soporte.

Mediante los perfiles de TPR se ha determinado el porcentaje de Ni reducido a 700 °C (**Tabla 5.1.3.**), temperatura utilizada en la reducción de los catalizadores antes de la gasificación. Teniendo en cuenta estos resultados, parece evidente que la temperatura de reducción empleada no ha sido suficiente para la reducción de total del níquel presente en los catalizadores basados en alúmina y en sepiolita, ya que sólo se ha alcanzado una reducción del 72 y 55% respectivamente. Por tanto, parte del níquel presente en estos catalizadores no estará en forma de Ni° y no intervendrá en la reacción de gasificación. En

cambio, en los catalizadores basados en dolomita y olivino sí que parece haberse conseguido la reducción completa del NiO a 700 °C. Estos resultados parecen indicar que la espinela NiMgO₂ de difícil reducción, detectada por DRX en ambos soportes, debe estar presente en muy baja proporción.

Tabla 5.1.4. Porcentaje de Ni reducido a 700 °C de los catalizadores con 20% de Ni basados en diferentes soportes.

| Catalizador | Porcentaje de Ni reducido a 700 °C (%) |
|-------------|--|
| 20NiOli | ~100 |
| 20NiDoI | ~100 |
| 20NiSep | 55 |
| 20NiAlu_com | 72 |

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En las **Figuras 5.1.4, 5.1.5, 5.1.6 y 5.1.7**, se muestran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión correspondientes a los catalizadores con 20% de Ni tras ser reducidos a 700 °C. Mediante esta técnica se ha comprobado la morfología de los catalizadores y se ha determinado el tamaño de las partículas metálicas de Ni (**Tabla 5.1.5.**). Además se recogen los diagramas de distribución de tamaños correspondientes a cada uno de los catalizadores estudiados en este apartado.

Como se puede ver, el catalizador basado en olivino presenta un tamaño de partícula metálica de 10 nm, similar al presentado por el catalizador basado en sepiolita. Sin embargo, la distribución de tamaños se puede ver que resulta bastante más estrecha en este último, indicando que el tamaño medio de las

partículas metálicas de Ni posiblemente sea más pequeño en el catalizador basado en sepiolita.

En cuanto al catalizador basado en dolomita, se puede ver que presenta una distribución de tamaños bastante estrecha con un tamaño de partícula medio de 6 nm, similar al presentado por el catalizador basado en alúmina.

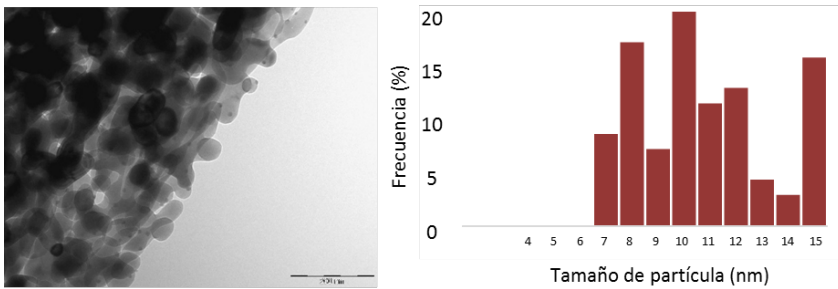


Figura 5.1.5 Imagen de TEM y distribución de tamaño de partícula del catalizador basado en olivino con un 20% de Ni (catalizador reducido).

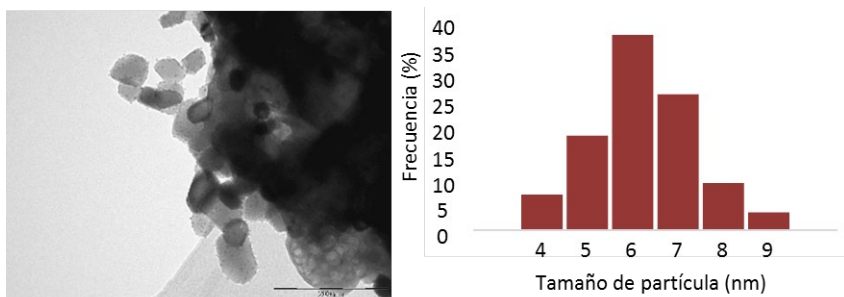


Figura 5.1.4 Imagen de TEM y distribución de tamaño de partícula del catalizador basado en dolomita con un 20% de Ni (catalizador reducido).

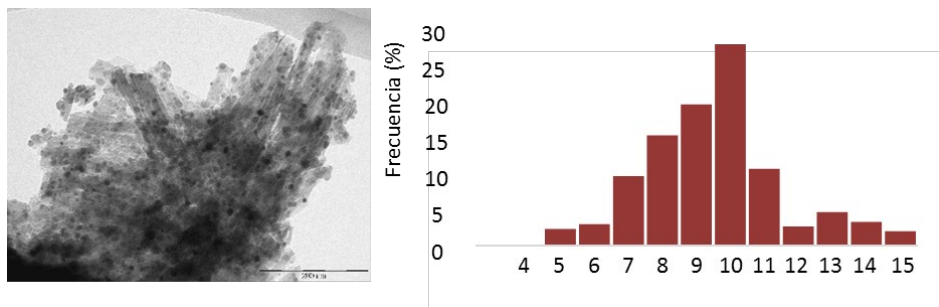


Figura 5.1.6 Imagen de TEM y distribución de tamaño de partícula del catalizador basado en sepiolita con un 20% de Ni (catalizador reducido).

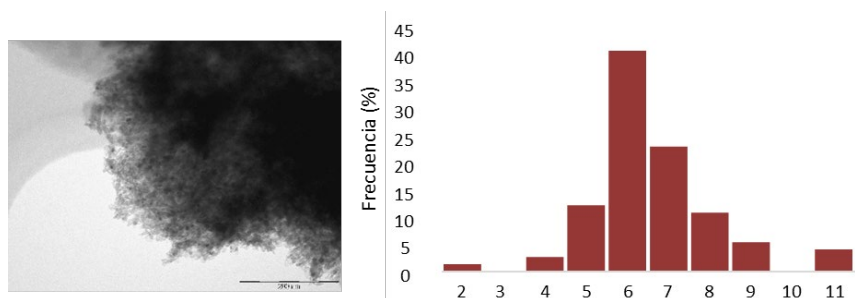


Figura 5.1.7 Imagen de TEM y distribución de tamaño de partícula del catalizador basado en γ -alúmina con un 20% de Ni (catalizador reducido).

Tabla 5.1.5 Tamaño de las partículas del Ni⁰ en los catalizadores con 20% de Ni determinado por TEM.

| Catalizador | Tamaño de partícula (nm) |
|-------------|--------------------------|
| 20NiOli | 10 |
| 20NiDol | 6 |
| 20NiSep | 10 |
| 20NiAlu_com | 6 |

5.1.2. Actividad catalítica.

Los catalizadores caracterizados en el apartado anterior, se han estudiado en la gasificación de biomasa procedente del cultivo de *Nicotiana glauca*. Las condiciones de reacción ha sido: presión atmosférica, 700 °C – 2,5 h, 1 g biomasa y relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

La **Figura 5.1.8.** recoge los resultados de conversión obtenidos tanto para la reacción sin catalizador, como para la reacción llevada a cabo en presencia de los soportes solos e impregnados con el 20% en peso de Ni. Como se puede ver la gasificación de la biomasa sin catalizador no alcanza valores de conversión por encima del 50%, quedando más de la mitad de la biomasa sin gasificar. Aunque la mayor parte de este 50% está relacionado con la transformación de la biomasa en productos gaseosos (H₂, CO, CO₂, CH₄ y C2-C3), también se genera una fracción líquida que supone un 5% de los productos de gasificación y que como se muestra en la **Figura 5.1.9.**, parece contener productos no deseados como los *TARs* que dan esa coloración marrón típica.

Cuando la gasificación se lleva a cabo en presencia de alguno de los soportes naturales (olivino, dolomita o sepiolita), la conversión aumenta hasta el 55 – 65%, siendo la dolomita el soporte que presenta una mayor actividad (65%).

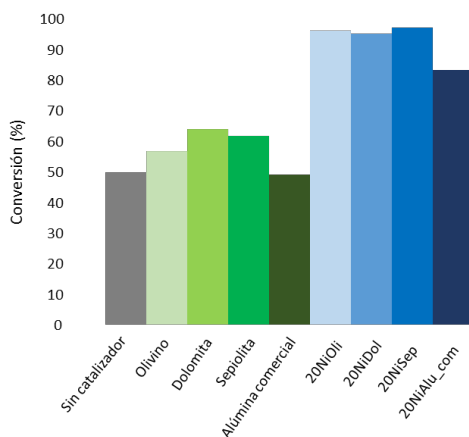


Figura 5.1.8. Conversión obtenida con los catalizadores con 20% de Ni en peso sobre distintos soportes. Se incluyen también los resultados de la reacción obtenidos sin catalizador y utilizando los correspondientes soportes sin níquel.

Condiciones de reacción: 700 °C – 2,5 h, presión atmosférica, relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

Respecto a los catalizadores con Ni, se observa que en todos los casos la conversión es cercana al 100%, salvo en el caso del catalizador basado en alúmina comercial, que está cercana al 80%. Estos resultados ponen de manifiesto que la presencia de Ni tiene un efecto positivo sobre la gasificación de la biomasa, permitiendo su gasificación casi por completo en las condiciones de reacción aquí estudiadas. Cabe destacar también, que con ninguno de los catalizadores y sus correspondientes soportes se han detectado compuestos orgánicos condensables (*TARs*). Como se observa en las imágenes de la **Figura 5.1.9.**, donde se puede ver que el líquido recogido durante la reacción sin catalizador (imagen de la derecha) presenta un color marrón indicativo de la presencia de compuestos orgánicos, mientras que el líquido procedente de la reacción con catalizador (imagen de la izquierda) resulta incoloro.

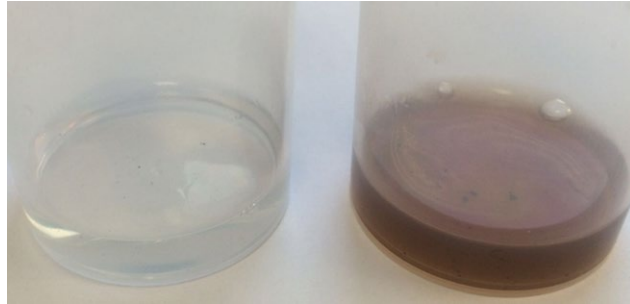


Figura 5.1.9. Imagen de los líquidos recuperados de la reacción con el catalizador 20NiAlu_{com} (izquierda) y con la reacción sin catalizador (derecha).

La **Figura 5.1.10.** (página 171) recoge la distribución de productos gaseosos obtenida con cada catalizador y su correspondiente soporte sin Ni, así como la distribución de productos obtenidos en la gasificación de la biomasa sin catalizador.

En primer lugar, hay que resaltar que sólo el olivino y la sepiolita sin níquel son capaces, por sí solos, de incrementar la producción de H_2 al tiempo que disminuyen la generación de CO, debido probablemente a que la reacción de *Water Gas Shift* (WGS) se encuentra favorecida en estos soportes. En el caso de la dolomita sin níquel, se observa una elevada producción de CO_2 y CO con bajas producciones de H_2 , incluso menores que las alcanzadas en la gasificación sin catalizador. Este incremento en la producción de CO y CO_2 , estaría relacionado con la descomposición de los carbonatos que forman parte de la dolomita a la temperatura que tiene lugar la gasificación (700 °C). Probablemente, la producción de H_2 habría sido mayor si la dolomita hubiera sido previamente calcinada, ya que los óxidos de Mg y Ca de por sí presentan cierta actividad en la reacción de WGS ^[34].

En cuanto a los soportes con Ni se puede ver que todos ellos incrementan la producción de H₂. Este resultado demuestra el efecto positivo que tiene el níquel sobre la producción de hidrógeno en la gasificación de *Nicotiana glauca*, que probablemente se justifique por la actividad que presenta el níquel en reacciones de producción de hidrógeno como la reacción de WGS y de reformado de hidrocarburos ligeros y TARs^[35] [36]. También se puede ver que los catalizadores basados en soportes naturales (olivino, dolomita y sepiolita) producen una mayor concentración de H₂, superando al catalizador basado en alúmina comercial.

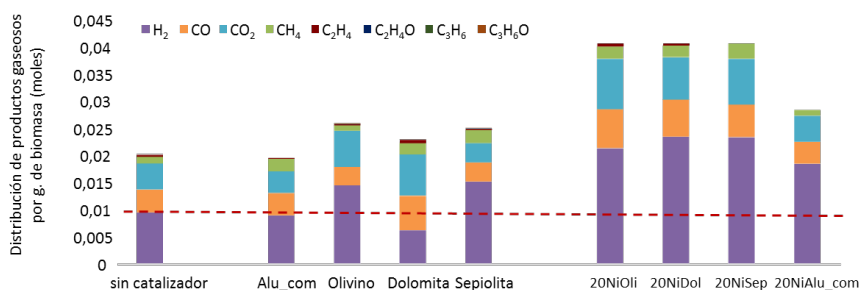


Figura 5.1.10. Distribución de productos gaseosos obtenidos en la gasificación de *Nicotina glauca* sin catalizador, utilizando el soporte sin níquel y los correspondientes catalizadores con un 20% de Ni. Condiciones de reacción: presión atmosférica, 700 °C – 2,5 h. 1 gramo de biomasa y relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

En cuanto al resto de gases, se puede ver que los catalizadores basados en olivino y dolomita presentan producciones similares de CO y mayores a la producida por el catalizador a base de sepiolita. Este resultado sugiere que en este último catalizador la reacción de WGS se estaría dando en mayor extensión. No obstante, la producción de metano se puede ver que es mayor en el catalizador basado en sepiolita, lo que también indicaría que la reacción de

metanación estaría favorecida en este catalizador. La reacción de metanación además del consumo de CO y CO₂ implicaría el consumo de hidrógeno. Por lo tanto, el balance de ambas reacciones parece estar ligeramente desplazado hacia la metanación, lo que podría justificarse por el mayor tamaño de partícula que presenta el níquel metálico en este catalizador y que se sabe favorece la reacción de metanación^[37]. De esta manera, se justifica la mayor concentración de CH₄ producida por este catalizador, al tiempo que la producción de hidrógeno no sigue el incremento esperado con el descenso observado en la producción de CO^[38].

Finalmente cabe resaltar que el catalizador basado en sepiolita junto al basado en alúmina comercial son los únicos que no generan hidrocarburos ligeros (C₂-C₃), probablemente debido a que ambos catalizadores favorecen el reformado de dichos compuestos. Los excelentes resultados obtenidos con la sepiolita natural no parecen tener relación con el tamaño de las partículas de níquel presentes, cuyo tamaño es superior a las encontradas en la dolomita o alúmina comercial. Sin embargo, una combinación de varias características como la presencia de níquel, su elevada área superficial, y en especial, su naturaleza básica podría explicar la distribución más favorable de productos gaseosos obtenida, con elevadas concentraciones de H₂ y ausencia de hidrocarburos ligeros y *TARs*^[39].

En cuanto a la formación de productos no deseados como los alquitranes o *tars* (*Topping Atmosphere Residue*), se pudo comprobar que la gasificación sin catalizador daba lugar a compuestos orgánicos condensables como los que se resumen en la **Tabla 5.1.6**. Algunos de los productos obtenidos (el antraceno y el pireno, por ejemplo) están clasificados por la Agencia de Protección Medioambiental (EPA) como contaminantes con alto poder cancerígeno y

mutagénico ^[40], por lo que su eliminación en los procesos de gasificación o pirólisis resulta necesaria. La formación de estos hidrocarburos poliaromáticos (PAHs por su siglas en inglés), está relacionada con reacciones tipo Diels-Alder y reacciones de desoxigenación ^[41].

Tabla 5.1.6. Alquitranes obtenidos en el proceso de gasificación.

| Tipo de compuesto | Compuesto observado |
|---|-----------------------|
| Poliaromáticos ligeros (2-3 anillos) | Antraceno, fenantreno |
| Poliaromáticos pesados (más de 3 anillos) | Fluoranteno, pireno |
| Compuestos fenólicos | Metilfenol |
| Otros | |

Como se ha visto, el uso de catalizadores en las condiciones de reacción estudiadas ha permitido una conversión total de los *TARs*, ya que no se ha observado la presencia de moléculas orgánicas en el análisis realizado de los líquidos recogidos por cromatografía GC-MS. Este resultado sería indicativo del efecto positivo que los catalizadores utilizados tienen en la eliminación de dichos *TARs*. Este efecto ya ha sido observado por otros autores en otros tipos de biomasa ^{[42] [9] [43] [44]}, por lo que los resultados presentados en este apartado permiten extender dicha observación a la biomasa derivada de la *Nicotina glauca*, estudiada por primera vez para la producción selectiva de hidrógeno mediante su gasificación catalítica .

5.1.3. Conclusiones.

En este apartado se ha estudiado por primera vez la gasificación catalítica de biomasa *Nicotiana glauca*. Las principales conclusiones se resumen a continuación:

- La caracterización de los catalizadores mostrados en este apartado, revela la baja área superficial de los catalizadores basados en dolomita y olivino. Además, se ha comprobado que a la temperatura de trabajo seleccionada (700 °C), sólo es posible reducir casi por completo el Ni presente en estos catalizadores. Sin embargo, el catalizador basado en sepiolita presenta una mayor área superficial y una menor reducibilidad a 700 °C que los catalizadores anteriores. Respecto al tamaño de partícula metálica, se ha observado que los catalizadores basados en olivino y sepiolita, tienen un mayor tamaño de partícula y una distribución de tamaños más ancha que el catalizador basado en dolomita.

- Los resultados catalíticos revelan que la incorporación de catalizadores de Ni basados en distintos soportes naturales (dolomita, olivino o sepiolita), consigue alcanzar niveles de conversión cercanos al 100%. Cabe destacar, que con ninguno de estos catalizadores se han detectado compuestos orgánicos condensables (*TARs*) en los líquidos recuperados durante la gasificación y se han disminuido considerablemente la producción hidrocarburos ligeros (C2-C3). Además, se ha conseguido incrementar la producción de H₂ demostrando el efecto positivo que tiene el uso de catalizadores de Ni sobre la producción de hidrógeno en la gasificación de *Nicotiana glauca*.

- Entre los catalizadores estudiados, el basado en sepiolita natural con 20% de Ni parece ser el más idóneo para tratar de maximizar la producción de H₂ al

tiempo que se disminuye la aparición de productos no deseados como alquitranes o hidrocarburos ligeros. Los mejores resultados obtenidos con este catalizador, parecen estar relacionados con su mayor área superficial y carácter básico. Finalmente, con este catalizador se han conseguido mejorar los resultados tanto de conversión como de producción de H₂ alcanzados con la gasificación sin catalizador. Este resultado pone de manifiesto el beneficio que tendría el uso de catalizadores, y en especial los basados en sepiolita, para producir hidrogeno a partir de la gasificación de *Nicotiana glauca* sin pretratamiento previo.

5.1.4. Referencias.

- [1] S. Kordoghli, B. Khiari, M. Paraschiv, F. Zagrouba, M. Tazerout, *Waste Management* **2017**, *67*, 288-297.
- [2] T. Minowa, T. Ogi, *Catalysis Today* **1998**, *45*, 411-416.
- [3] H. J. Park, S. H. Park, J. M. Sohn, J. Park, J.-K. Jeon, S.-S. Kim, Y.-K. Park, *Bioresource Technology* **2010**, *101*, S101-S103.
- [4] M. M. Yung, W. S. Jablonski, K. A. Magrini-Bair, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 1874-1887.
- [5] Y. R. Xie, L. H. Shen, J. Xiao, D. X. Xie, J. Zhu, *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 5199-5205.
- [6] J. Gil, M. A. Caballero, J. A. Martín, M.-P. Aznar, J. Corella, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, *38*, 4226-4235.
- [7] S. Rapagna, N. Jand, A. Kiennemann, P. U. Foscolo, *Biomass Bioenergy* **2000**, *19*, 187-197.
- [8] L. Devi, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, S. V. B. van Paasen, P. C. A. Bergman, J. H. A. Kiel, *Renewable Energy* **2005**, *30*, 565-587.
- [9] D. Serrano, S. Sánchez-Delgado, A. Horvat, *Chemical Engineering Journal* **2017**, *317*, 1037-1046.
- [10] S. Liu, J. Zhu, M. Chen, W. Xin, Z. Yang, L. Kong, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 13128-13135.
- [11] D. L. Trimm, *Catalysis Today* **1999**, *49*, 3-10.
- [12] M. A. Goula, N. D. Charisiou, K. N. Papageridis, A. Delimitis, E. Pachatouridou, E. F. Iliopoulou, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 9183-9200.
- [13] A. R. Martins, L. S. Carvalho, P. Reyes, J. M. Grau, M. d. C. Rangel, *Molecular Catalysis* **2017**, *429*, 1-9.
- [14] A. Erkiaga, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, *Fuel Processing Technology* **2013**, *116*, 292-299.
- [15] J. Srinakruang, K. Sato, T. Vitidsant, K. Fujimoto, *Catalysis Communications* **2005**, *6*, 437-440.
- [16] G. Li, L. Hu, J. M. Hill, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *301*, 16-24.
- [17] R. García, G. Soto, N. Escalona, C. Sepúlveda, M. J. Orellana, N. Morales, L. R. Radovic, R. Buitrago-Sierra, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *Química Nova* **2015**, *38*, 506-509.
- [18] C. Courson, E. Makaga, C. Petit, A. Kiennemann, *Catalysis Today* **2000**, *63*, 427-437.
- [19] C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, D. Świerczyński, C. Courson, A. Kiennemann, *Hydrogen-rich Gas Production with a Ni-catalyst in a Dual Fluidized Bed Biomass Gasifier, Vol. 1*, **2004**.

- [20] M. A. A. Mohammed, A. Salmiaton, W. A. K. G. Wan Azlina, M. S. Mohamad Amran, Y. H. Taufiq-Yap, *Journal of Energy* **2013**, 2013, 8.
- [21] J. L. Valentín, M. A. López-Manchado, A. Rodríguez, P. Posadas, L. Ibarra, *Applied Clay Science* **2007**, 36, 245-255.
- [22] Y. Rozita, R. Brydson, A. J. Scott, *Journal of Physics: Conference Series* **2010**, 241, 012096.
- [23] E. Heracleous, A. F. Lee, K. Wilson, A. A. Lemonidou, *Journal of Catalysis* **2005**, 231, 159-171.
- [24] O. C. V. Silva, E. B. Silveira, R. Rabelo Neto, L. Borges, F. B. Noronha, *Hydrogen Production Through Steam Reforming of Toluene Over Ni Supported on MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcite-Like Compounds, Vol. 148*, **2018**.
- [25] J. Srinakruang, K. Sato, T. Vitidsant, K. Fujimoto, *Fuel* **2006**, 85, 2419-2426.
- [26] I. F. Elbaba, P. T. Williams, *Fuel* **2013**, 106, 528-536.
- [27] N. Güngör, S. Işçi, E. Günister, W. Mišta, H. Teterycz, R. Klimkiewicz, *Applied Clay Science* **2006**, 32, 291-296.
- [28] D. Świerczyński, S. Libs, C. Courson, A. Kiennemann, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 74, 211-222.
- [29] M. R. Cesário, B. S. Barros, C. Courson, D. M. A. Melo, A. Kiennemann, *Fuel Processing Technology* **2015**, 131, 247-253.
- [30] R. Chen, Y. Du, W. Xing, N. Xu, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2007**, 15, 884-888.
- [31] Y.-H. Wang, H.-M. Liu, B.-Q. Xu, *Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal–support interaction, Vol. 299*, **2009**.
- [32] B. Mile, D. Stirling, M. A. Zammitt, A. Lovell, M. Webb, *Journal of Catalysis* **1988**, 114, 217-229.
- [33] J. I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J. A. Montoya, P. Del Angel, A. Monzón, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 252, 363-383.
- [34] Y. Liu, Z. Li, L. Xu, N. Cai, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51, 11989-11997.
- [35] T. L. LeValley, A. R. Richard, M. Fan, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39, 16983-17000.
- [36] R. S. Willms, R. Wilhelm, S. Konishi, *Fusion Engineering and Design* **1995**, 28, 397-405.
- [37] H. Wu, Y. Chang, J. Wu, J. Lin, I. Lin, C. Chen, *Catalysis Science & Technology* **2015**, 5, 4154-4163.
- [38] L. D. Felice, C. Courson, P. U. Foscolo, A. Kiennemann, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2011**, 19, 012009.

- [39] D. Serrano, S. Sánchez-Delgado, A. Horvat, *Chemical Engineering Journal* **2017**, *317*, 1037-1046.
- [40] R. Dabestani, I. N. Ivanov, *Photochemistry and Photobiology* **1999**, *70*, 10-34.
- [41] P. H. Blanco, C. Wu, J. A. Onwudili, P. T. Williams, *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 2107-2115.
- [42] Q. Z. Yu, C. Brage, T. Nordgreen, K. Sjöström, *Fuel* **2009**, *88*, 1922-1926.
- [43] J. Meng, X. Wang, Z. Zhao, X. Wu, A. Zheng, G. Wei, Z. Huang, H. Li, *RSC Advances* **2017**, *7*, 39160-39171.
- [44] M. Sisinni, A. Di Carlo, E. Bocci, A. Micangeli, V. Naso, *Energies (Basel, Switz.)* **2013**, *6*, 3167-3181.

5.2. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE NIQUEL.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la influencia que tiene el contenido de Ni sobre la actividad y distribución de productos en la gasificación de la biomasa de *Nicotiana glauca*. Con este estudio se pretende optimizar el contenido de Ni para preparar catalizadores que, manteniendo una elevada actividad, maximicen la producción de hidrógeno.

Han sido diversos los autores que se han centrado en la influencia de este parámetro para preparar catalizadores de alta selectividad en la producción de hidrógeno. Por ejemplo, Sato y col. ^[1] estudiaron el efecto de la concentración de Ni (5 - 20%) soportado sobre MgO para producir hidrógeno a partir de la gasificación de lignina. Sus resultados mostraron que por encima de 10 % en peso de Ni la producción de hidrógeno no variaba, obteniéndose en todos los casos un porcentaje cercano al 11 vol.%. Recientemente, Yu y col. ^[2] observaron que cuando aumentaban el porcentaje de Ni hasta un 3 % en peso, se incrementaba la conversión de TARs hasta valores cercanos al 95 %. Sin embargo, el rendimiento hacia hidrógeno era máximo (18 vol.%) cuando el catalizador contenía un 1,8 % en peso de Ni.

Por otro lado, Fuentes y col. ^[3] concluyeron que no resultaba sencillo establecer una relación directa entre la cantidad de metal y la actividad del catalizador, debido a las interacciones existentes entre el metal y los distintos componentes del soporte, las cuales ejercían una fuerte influencia sobre la actividad del catalizador final. En este sentido, Zangouei y col. ^[4] comprobaron el efecto que distintas cantidades de Ni ejercían sobre la reducibilidad de catalizadores basados en Ni/Al₂O₃. Estos autores llegaron a la conclusión de que a medida que aumentaba el contenido en níquel de 5 a 20 % en peso, disminuía

la interacción metal-soporte y por tanto, se favorecía la reducibilidad del catalizador, sin embargo no realizaron experimentos que permitieran relacionar esta observación con la actividad catalítica.

Por todo ello, y dado que los catalizadores utilizados en el apartado anterior fueron preparados con un alto contenido en Ni (20% en peso), se decidió sintetizar catalizadores con menores cargas de Ni (5% y 10% en peso) y estudiar así su influencia en la producción de hidrógeno a partir de la gasificación de *Nicotiana glauca*. Conviene señalar que esta sería la primera vez que lleva a cabo un estudio de la gasificación de biomasa procedente del cultivo de *Nicotiana glauca* utilizando catalizadores, por lo tanto, la optimización del contenido en níquel resulta de especial importancia para preparar formulaciones catalíticas que permitan maximizar la producción de hidrógeno a partir de este tipo de biomasa, al tiempo que se minimiza el contenido en Ni y por ende, el precio final del catalizador.

En la **Tabla 5.2.1.** se muestra la nomenclatura de los catalizadores utilizados en este estudio, así como el tipo de soporte utilizado y el contenido nominal de níquel.

Tabla 5.2.1. Nomenclatura de los catalizadores utilizados en la gasificación de *Nicotiana glauca*. Se incluye el tipo de soporte y porcentaje nominal de níquel utilizados en la preparación de cada catalizador.

| Catalizador | Soporte | Ni, % peso |
|-------------|-----------|------------|
| 5NiDol | Dolomita | 5 |
| 5NiOli | Olivino | 5 |
| 5NiSep | Sepiolita | 5 |
| 10NiDol | Dolomita | 10 |
| 10NiOli | Olivino | 10 |
| 10NiSep | Sepiolita | 10 |

5.2.1. Caracterización de los catalizadores.

Contenido de Ni, área superficial BET y volumen de poro

En la **Tabla 5.2.2.** se presentan el contenido de Ni, así como el área superficial BET y el volumen de poro de los catalizadores estudiados en este apartado. Como se puede ver, existe una disminución del área en todos los catalizadores tras la incorporación del Ni. Este hecho ya fue observado en los catalizadores preparados con un 20% de Ni, y se explica por el bloqueo de parte de los poros del soporte así como por un efecto de dilución debido a la presencia de NiO de muy baja área superficial ($< 1\text{m}^2/\text{g}$)^[5] [6].

Al igual que ya ocurrió con la muestra del 20 % en peso de Ni sobre olivino, la muestra con el 10% de Ni (10NiOli) tampoco pudo disgregarse, condición necesaria para llevar a cabo su análisis químico mediante ICP-OES, por lo que no fue posible determinar experimentalmente su contenido en Ni. En el caso de la muestra de olivino con el 5 % en peso de Ni (5NiOli), sí que fue posible su determinación pero el porcentaje de Ni obtenido es más bajo del esperado, lo

que podría indicar que esta muestra tampoco ha sido correctamente disgregada, y por tanto, que el resultado no puede considerarse válido. Teniendo en cuenta que el contenido de Ni determinado para las muestras basadas en sepiolita y dolomita se ajusta relativamente bien al valor nominal esperado, consideraremos también el contenido en Ni de las muestras de olivino similar al nominal, por lo que a efectos prácticos consideraremos estos valores como los contenidos reales en estos catalizadores.

Tabla 5.2.2. Contenido de Ni en peso (determinado por ICP-OES), área superficial BET y volumen de poro para los catalizadores estudiados en este capítulo.

| Catalizador | Ni, % peso | Área BET, m ² /g | Volumen de poro, cm ³ /g |
|-------------|---------------|--------------------------------|--|
| Dolomita | - | 45 | 0,02 |
| 5NiDol | 5,9 | 15 | 0,01 |
| 10NiDol | 11,9 | 7 | 0,01 |
| Olivino | - | <1 | 0,00 |
| 5NiOli | 3,5 | < 1 | 0,00 |
| 10NiOli | n.d. | < 1 | 0,00 |
| Sepiolita | - | 157 | 0,23 |
| 5NiSep | 6,5 | 101 | 0,20 |
| 10NiSep | 11,8 | 94 | 0,18 |

Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados con un 5% y un 10% de Ni, y sus correspondientes soportes se muestran en la **Figura 5.2.1**. Cabe destacar que en todos los materiales que contienen Ni se observan los picos correspondientes a la fase NiO ^[7] ($2\theta = 37^\circ, 43^\circ$ y 63°).

Respecto a los picos de difracción correspondientes a las fases relacionadas con los soportes, se puede observar que tras la incorporación del Ni y la posterior calcinación (a 800°C en los catalizadores con dolomita y olivino, y a 700°C en los catalizadores con sepiolita), existe cierta variación, desapareciendo unas fases y apareciendo otras nuevas, indicativo de que las fases cristalinas características de cada soporte sufren modificaciones. Concretamente, para los catalizadores basados en dolomita, además de los picos de difracción correspondientes a la fase del NiO, aparecen otros picos característicos del CaO, indicativo de la descomposición de sus carbonatos correspondientes.^[8] En los catalizadores de olivino, siguen apareciendo los picos correspondientes a la fase forsterita (Mg_2SiO_4) ^[9] y también se observan los picos asociados a la presencia de FeO ^[10]. Por último, en los catalizadores basados en sepiolita se observa un pérdida de su estructura laminar y la aparición de nuevas fases cristalinas correspondientes al hidróxido del silicato de níquel ($\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

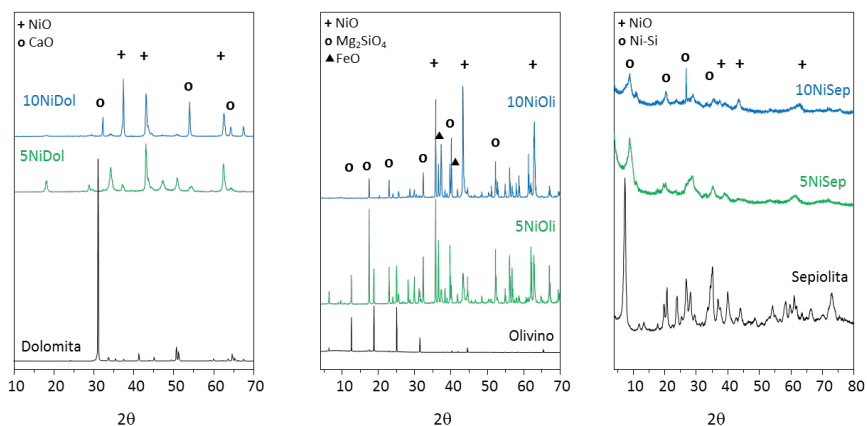


Figura 5.2.1. DRX de los soportes y sus correspondientes catalizadores tras la incorporación de distintos porcentajes de Ni y calcinados a 800 °C (catalizadores con dolomita y olivino) y a 700 °C (catalizadores con sepiolita).

Microscopía Electrónica de Transmisión

En las **Figura 5.2.3., 5.2.4. y 5.2.5.** se muestran las fotos de TEM de las muestras reducidas a 700 °C a partir de las cuales se ha determinado el tamaño de las partículas metálicas de Ni. Además, se muestran los histogramas de distribución de tamaños de partícula para cada catalizador.

Como se puede ver en la **Tabla 5.2.4.**, el tamaño de las partículas de Ni metálico es inferior al observado en los catalizadores con 20% de Ni (20NiDol = 8 nm, 20NiOli = 13 nm, 20NiSep = 10 nm). Por otro lado, se observa que la distribución de tamaños de partícula es más estrecha en los catalizadores con menor porcentaje de Ni (5%).

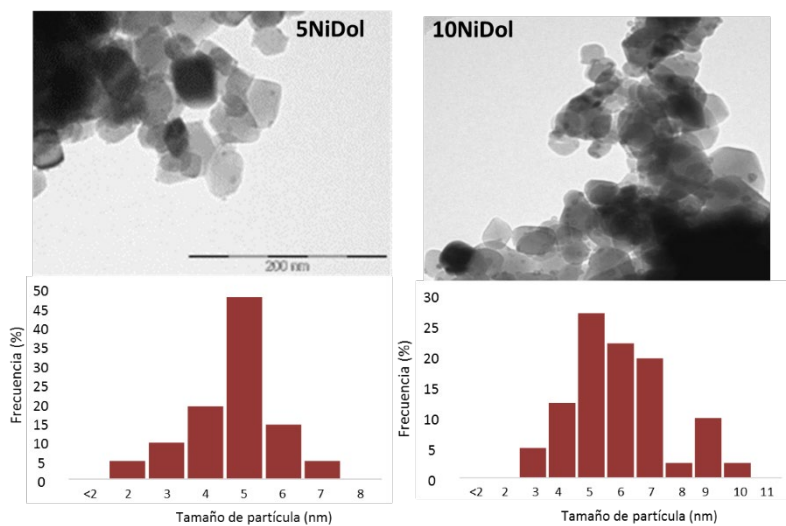


Figura 5.2.3. Imágenes de TEM y distribución de tamaño de partícula de los catalizadores con 5% y 10% en peso de Ni basados en dolomita.

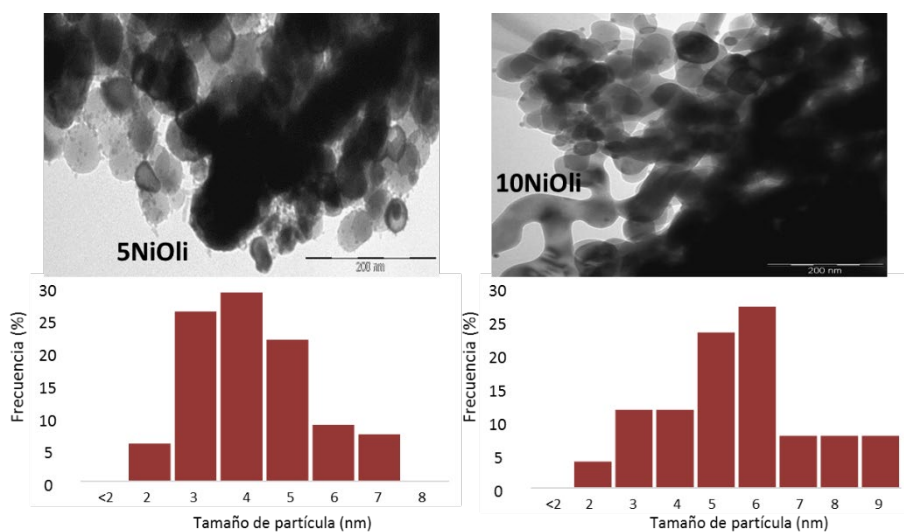


Figura 5.2.4. Imágenes de TEM y distribución de tamaño de partícula de los catalizadores con 5% y 10% de Ni basados en olivino.

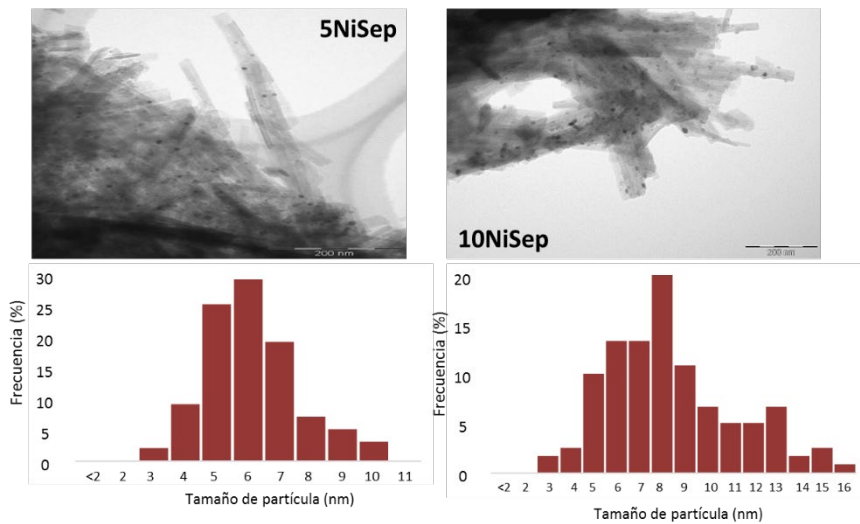


Figura 5.2.5. Imágenes de TEM y distribución de tamaño de partícula de los catalizadores con 5% y 10% de Ni basados en sepiolita.

Como se puede ver en la **Tabla 5.2.4.**, los tamaños más pequeños se obtienen para bajas cargas de Ni (5 % en peso), incrementándose a medida que se incrementa el contenido en Ni. Los mayores tamaños se obtienen para el olivino, lo que estaría relacionado con su baja área superficial.

Tabla 5.2.4. Tamaño de las partículas metálicas de níquel determinado por TEM para los catalizadores con 5% y 10% de Ni.

| Catalizador | Tamaño de partícula (nm) |
|-------------|--------------------------|
| 5NiDol | 5 |
| 10NiDol | 5 |
| 20NiDol | 6 |
| 5NiOli | 4 |
| 10NiOli | 6 |
| 20NiOli | 10 |
| 5NiSep | 6 |
| 10NiSep | 8 |
| 20NiSep | 10 |

Reducción a temperatura programada (TPR)

En la **Figura 5.2.2.**, se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores con un 5% y 10 % en peso de Ni. Como se puede ver los catalizadores basados en dolomita y olivino presentan un único pico de reducción. No obstante, dicho pico presenta su máximo a diferente temperatura, siendo los catalizadores basados en olivino los que presentan valores de temperatura más bajos (~400 °C). Este pico de reducción se corresponde con el paso de Ni²⁺ a níquel metálico y estaría relacionado con la reducción de NiO “libre”, sin contacto directo con el soporte^[11]. Cabe destacar que el pico de reducción del catalizador que contiene el 5 % en peso de Ni aparece a 415 °C, temperatura ligeramente superior a la del catalizador con un 10 % en peso de Ni (393 °C). Esto puede deberse a que, al contener un porcentaje de Ni inferior, existirá una menor proporción del NiO

que hemos llamado “libre”, incrementándose ahora la proporción de NiO en interacción directa con el soporte, más difícil de reducir ^[4] ^[12].

En cuanto al catalizador basado en dolomita, ocurre algo similar, se produce un incremento en el máximo de la temperatura de reducción cuando el porcentaje de Ni baja del 10 a 5 % en peso (602 y 617 °C respectivamente). Estos resultados serían indicativos de un incremento en la proporción de níquel que presenta una mayor interacción con el soporte, lo que podría estar relacionado con el menor tamaño de las partículas metálicas de níquel observado en las muestras con menor contenido de Ni ^[13].

Finalmente, se observa que el perfil de reducción correspondiente al catalizador basado en sepiolita es bastante diferente. Se observan dos picos de reducción principales a 450 y 730 °C en ambos catalizadores (5% y 10% de Ni). El primer pico se relaciona con la reducción de NiO “libre” o en interacción débil con el soporte. El segundo pico, más ancho, aparece a una temperatura más elevada (730 °C), y podría estar relacionado con la reducción del Ni con fuerte interacción con el soporte, es decir, con la reducción del Ni que forma parte de los silicatos anteriormente detectados en DRX o de las espinelas de Mg-Ni, que aunque no se ha detectado por DRX, también podría estar formándose en menor proporción ^[14] ^[15]. En el perfil del catalizador con 5% de Ni (5NiSep) se observa además que la reducción no ha sido completa a la temperatura máxima de caracterización (900 °C), lo que corrobora la fuerte interacción del Ni con la sepiolita y la dificultad que presenta para reducirse ^[16].

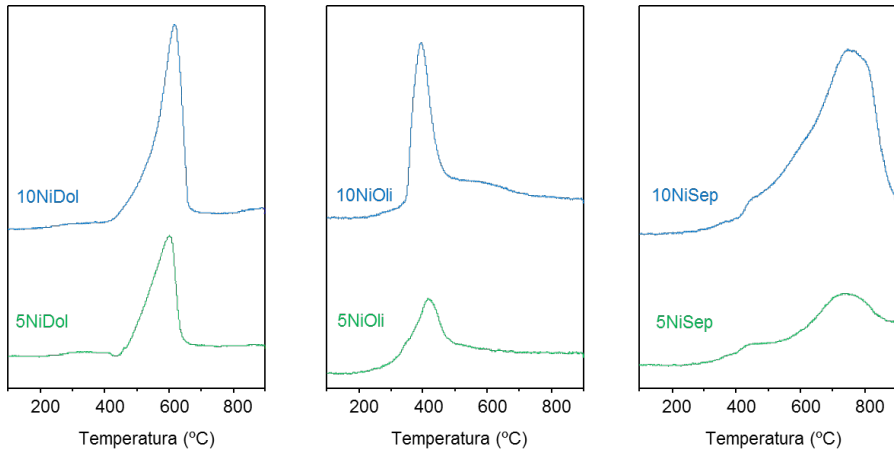


Figura 5.2.2. Perfiles de TPR a 900 °C de los catalizadores basados en dolomita (5% y 10% de Ni), olivino (5 y 10% de Ni) y sepiolita (5 y 10% de Ni).

A partir de los perfiles de TPR se ha calculado el porcentaje de reducibilidad a 700 °C de cada catalizador (**Tabla 5.2.5.**). Con el fin de realizar una mejor comparación, se han incluido los resultados obtenidos con los catalizadores que contenían un 20% en peso de Ni, estudiados en el apartado anterior.

Los resultados obtenidos muestran que con los catalizadores basados en dolomita y olivino (tanto para el 5 como el 10% de Ni), se consigue una reducción del Ni cercana al 100% a 700 °C. En cambio, con los catalizadores de sepiolita en ninguno de los casos se logra superar el 60% de reducibilidad a 700 °C debido a la mayor interacción del níquel con el soporte.

Tabla 5.2.5. Porcentaje de reducibilidad a 700 °C de los catalizadores basados en dolomita (5% y 10% de Ni), olivino (5 y 10% de Ni) y sepiolita (5 y 10% de Ni). Se incluye la comparación con los catalizadores con 20% de Ni.

| Catalizador | % Reducibilidad a 700 °C |
|-------------|--------------------------|
| 5NiDol | ~100 |
| 10NiDol | ~100 |
| 20NiDol | ~100 |
| 5NiOli | ~100 |
| 10NiOli | ~100 |
| 20NiOli | ~100 |
| 5NiSep | 46 |
| 10NiSep | 52 |
| 20NiSep | 55 |

5.2.2. Actividad catalítica.

Los catalizadores anteriormente caracterizados, se han estudiado en la gasificación de *Nicotiana glauca* con el fin de conocer la influencia del contenido de Ni sobre la actividad y selectividad, poniendo especial atención sobre su efecto en la producción de H₂, producto de máximo interés y objetivo de la presente tesis doctoral.

Los resultados obtenidos (**Figura 5.2.3.**), muestran que la gasificación en presencia de los soportes con Ni alcanza una conversión cercana al 100%, independientemente del contenido del Ni. Este resultado no permite distinguir la carga óptima de níquel necesaria para obtener catalizadores de elevada

actividad, sugiriendo que un 5% en peso de níquel sería suficiente para preparar catalizadores de alta actividad, por lo menos en las condiciones de reacción aquí estudiadas en las que el tiempo de reacción es de 2,5 h. Es probable que a menores tiempos de reacción se puedan distinguir diferencias de actividad en función de la carga de níquel. En cuanto a la formación de compuestos orgánicos condensables (TARs) no se detectó su presencia con ninguno de los catalizadores estudiados, lo que viene a confirmar los resultados obtenidos en el capítulo 5.1., donde se indicaba que la presencia de níquel resulta altamente beneficiosa para su eliminación.

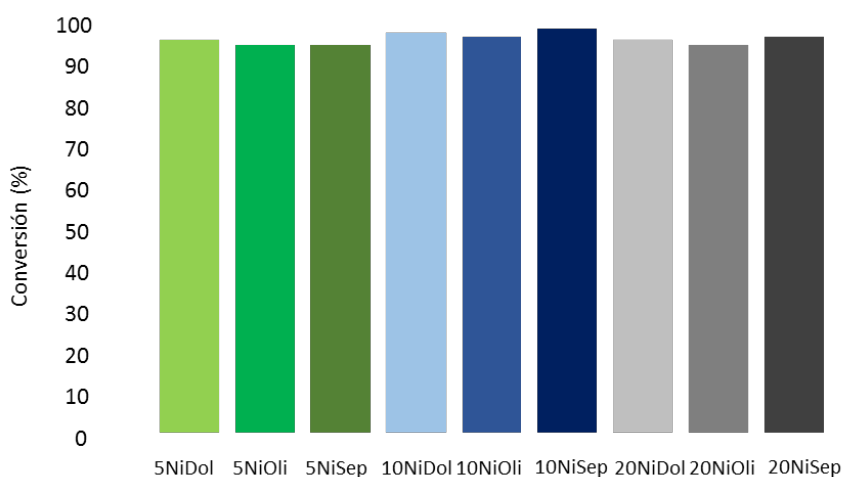


Figura 5.2.3. Conversión obtenida en la gasificación de biomasa de *Nicotiana glauca* por los catalizadores con 5, 10% y 20% en peso de Ni sobre dolomita, olivino y sepiolita.

La distribución de productos gaseosos obtenidos en la gasificación se presenta en la **Figura 5.2.6**. Se han añadido como referencia los resultados

obtenidos con los catalizadores preparados con un 20% de Ni que se estudiaron en el apartado anterior.

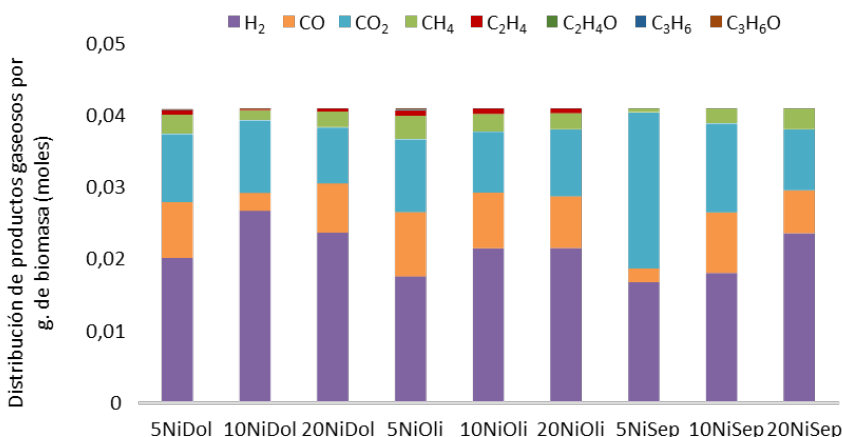


Figura 5.2.6. Distribución de productos gaseosos obtenidos en la gasificación con los catalizadores con 5%, 10% y 20% de níquel sobre los distintos soportes. Condiciones de reacción: presión atmosférica, 700 °C – 2,5 h, relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

En el caso de los catalizadores basados en dolomita, al aumentar el contenido de Ni hasta el 10%, la producción de H₂ aumenta considerablemente al mismo tiempo que disminuye el CO, lo que sugiere que la reacción de *Water Gas Shift* se encuentra favorecida. Además, la producción de CH₄ disminuye considerablemente para este porcentaje de níquel, indicado una menor ocurrencia de la reacción de metanación y probablemente una mayor actividad en el reformado de metano. Todo ello revela que la incorporación del Ni favorece la producción de hidrógeno durante la gasificación en presencia de agua, y que el contenido óptimo de Ni en los catalizadores con dolomita se encuentra alrededor del 10%. Los peores resultados obtenidos con la muestra

que contiene el 20% en peso de Ni podría estar relacionado con el mayor tamaño de las partículas de níquel presentes, el cual se sabe que favorece la reacción de metanación ^[17]. Al mismo tiempo, este tamaño de partícula dificultaría que la reacción de reformado de metano se pudiera dar en mayor extensión ^[18]. Ambos efectos estarían contribuyendo al incremento observado en la producción de metano con este catalizador, con la consiguiente disminución en la producción de hidrógeno también observada.

Los catalizadores basados en olivino también se puede ver que incrementan la producción de H₂ con el contenido de Ni, hasta el 10% en peso. A partir de este valor, mayores cargas de níquel no parecen mejorar la generación de H₂. En cuanto a la producción de CO se observa una ligera disminución con el contenido de níquel, indicando que la presencia de este metal estaría favoreciendo la reacción de WGS. Al contrario de lo que ocurriría con el catalizador basado en dolomita, en el olivino se observa una disminución en la producción de CH₄ al aumentar el contenido de Ni. Esta menor producción de CH₄ podría deberse a que al aumentar el contenido de Ni se forman aleaciones Ni-Fe durante el proceso de gasificación que podrían estar modificando el comportamiento catalítico de estos materiales, disminuyendo su capacidad de metanación y aumentando la de reformado de metano ^{[19] [20]}.

Finalmente, en los catalizadores basados en sepiolita se puede ver que las mayores producciones de H₂ se obtienen con un 20 % en peso de Ni. En este caso, además de aumentar la producción de hidrógeno con el contenido de Ni, se produce un aumento en la producción de CH₄ debido probablemente a que el mayor tamaño de partícula de los catalizadores con más Ni favorece la metanación, como ya se observó en los catalizadores basados en dolomita ^[17]. Además, al mismo tiempo se observa una disminución del contenido de CO lo

que confirmaría que la metanación estaría favorecida. En la reacción de metanación, además de consumirse CO o CO₂ se consume H₂ y por tanto, su producción debería disminuir de manera paralela a un aumento en la producción de metano. Al observarse un incremento de ambos (H₂ y CH₄), puede afirmarse que, aunque ambas reacciones (WGS y metanación) se encuentren favorecidas, el balance parece estar desplazado hacia la reacción WGS en el caso del CO, mientras que la disminución del CO₂ podría explicar el aumento de CH₄ debido a su metanación. Es importante destacar, que con los catalizadores basados en Ni/Sepiolita se consigue eliminar por completo la presencia de hidrocarburos ligeros (C₂-C₃) debido al reformado de los mismos.

Si se comparan los resultados obtenidos con los catalizadores basados en los tres soportes (dolomita, olivino y sepiolita), ahora se puede concluir que el catalizador más adecuado para la producción de H₂ en la gasificación de biomasa *Nicotiana glauca* sería el basado en dolomita con 10% en peso de Ni (10NiDol). Los buenos resultados mostrados por este catalizador podrían estar relacionados con la mayor reducibilidad del níquel presente en este catalizador. Además, la presencia de CaO en su estructura se sabe que favorece la reacción de WGS^[21], incrementando la producción de H₂.

En cuanto a los análisis por GC-MS de los líquidos recogidos para todos los catalizadores durante la gasificación demuestran que no se han obtenido compuestos orgánicos condensables con ninguno los catalizadores estudiados. Este resultado pone de manifiesto que el níquel, incluso en bajas concentraciones (5 % en peso) es suficiente para evitar la formación de estos compuestos o bien reformarlos en el caso de que se hayan formado.

Al finalizar la reacción, se ha determinado la cantidad de coque depositada en los catalizadores mediante Análisis Elemental. En la **Tabla 5.2.6.** se muestran

los resultados obtenidos en cada caso. Como se puede ver, los catalizadores basados en olivino son los que presentan una menor deposición de coque, debido principalmente a que la presencia de Fe hace disminuir su velocidad de formación ^[22]. Además, la formación de aleaciones Ni – Fe en la superficie del catalizador se ha descrito que previenen la deposición del coque por un efecto de dilución ^[23]. El efecto de dilución provocado por los átomos de hierro, impide la formación de aglomerados de Ni que son los que favorecen la formación de los depósitos de coque.

En vista de los resultados obtenidos en este apartado, puede afirmarse que la presencia de Ni ejerce una notable influencia sobre la actividad y la distribución de productos durante la gasificación de biomasa. En este sentido, se ha observado que son necesarios contenidos del 10% en peso de Ni o superiores para maximizar la producción de H₂.

Con todo ello, a pesar de que el catalizador basado en dolomita con 10% es el que más hidrógeno produce, presenta el inconveniente de que genera una gran cantidad de coque e hidrocarburos ligeros (C2-C3). Sin embargo, el catalizador basado en sepiolita con un 20% de Ni, disminuye la generación de productos no deseados, como los hidrocarburos ligeros, además de generar una gran producción de H₂. Por este motivo, este catalizador (20NiSep), fue uno de los catalizadores seleccionados y recomendados por el ITQ, dentro del proyecto BioH₂, para su empleo en planta piloto para la producción de H₂ a partir de gasificación de biomasa de *Nicotiana glauca*.

Tabla 5.2.5. Deposición de coque de los catalizadores con 5% y 10% de Ni.

| Catalizador | Deposición de coque (%) |
|-------------|-------------------------|
| 5NiDol | 2,15 |
| 10NiDol | 2,24 |
| 20NiDol | 2,32 |
| 5NiOli | 0,01 |
| 10NiOli | 0,07 |
| 20NiOli | 1,03 |
| 5NiSep | 3,13 |
| 10NiSep | 1,30 |
| 20NiSep | 1,99 |

5.2.3. Conclusiones.

Los resultados mostrados en este apartado han permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Los resultados de DRX muestran que en todos los catalizadores se observan los picos asociados al NiO. En el caso de los catalizadores basados en dolomita, aparecen los picos de difracción característicos del CaO, indicando la descomposición de los carbonatos durante la gasificación. Por otro lado, los catalizadores con olivino siguen mostrando los picos de la forsterita (Mg_2SiO_4) y en los catalizadores basados en sepiolita se observa una pérdida de su estructura laminar y la aparición de nuevas fases asociadas al silicato de Ni.

- Respecto a los resultados de área superficial, los catalizadores basados en sepiolita son los que presentan una mayor superficie, incluso después de la incorporación del Ni.
- Mediante TEM se ha podido comprobar que los catalizadores con menor contenido en Ni (5%), son los muestran un menor tamaño de partícula metálica y una distribución de tamaños más estrecha.
- Sólo en los catalizadores basados en dolomita y olivino se ha conseguido una reducción completa del NiO. En cambio, en los catalizadores con sepiolita, la reducción no ha superado el 55% debido a la presencia de fases cristalinas de silicato de Ni y espinelas de Mg-Ni, más difíciles de reducir.
- En relación a los resultados de actividad catalítica, con todos los catalizadores se han conseguido conversiones cercanas al 100%, independientemente del contenido de Ni. Este resultado parece indicar que un 5% en peso de Ni es suficiente para llevar a cabo la gasificación completa de la biomasa de *Nicotiana glauca* en las condiciones de reacción aquí estudiadas.
- Finalmente, los resultados de distribución de productos gaseosos muestran que es necesario contenidos de níquel por encima del 10% en peso para conseguir un mayor rendimiento a H₂ cuando se gasifica *Nicotiana glauca*.
- Entre los catalizadores estudiados en este apartado, el catalizador 20NiSep es el presenta mejores resultados, mostrando las mayores producciones de H₂ y las menores producciones de hidrocarburos ligeros (C₂-C₃) y TARs.

5.3.4. Referencias.

- [1] T. Sato, T. Furusawa, Y. Ishiyama, H. Sugito, Y. Miura, M. Sato, N. Suzuki, N. Itoh, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 615-622.
- [2] H. Yu, T. Ma, Y. Shen, D. Chen, *International Journal of Energy Research* **2017**, *41*, 2063-2073.
- [3] E. M. Fuentes, F. J. Cadete Santos Aires, S. Prakash, A. da Costa Faro, T. de Freitas Silva, J. M. Assaf, M. d. C. Rangel, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 815-828.
- [4] M. Zangouei, A. Z. Moghaddam, M. Arasteh, *Chemical Engineering Research Bulletin* **2010**, *14*, 97-102.
- [5] G. Li, L. Hu, J. M. Hill, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *301*, 16-24.
- [6] R. García, G. Soto, N. Escalona, C. Sepúlveda, M. J. Orellana, N. Morales, L. R. Radovic, R. Buitrago-Sierra, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *Química Nova* **2015**, *38*, 506-509.
- [7] E. Heracleous, A. F. Lee, K. Wilson, A. A. Lemonidou, *Journal of Catalysis* **2005**, *231*, 159-171.
- [8] M. Sisinni, A. Di Carlo, E. Bocci, A. Micangeli, V. Naso, *Energies (Basel, Switz.)* **2013**, *6*, 3167-3181.
- [9] R. Rauch, C. Pfeifer, K. Bosch, H. Hofbauer, D. Świerczyński, C. Courson, A. Kiennemann, *Comparison of different olivines for biomass steam gasification*, na, **2004**.
- [10] M. Virginie, J. Adanez, C. Courson, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, D. Niznansky, A. Kiennemann, P. Gayan, A. Abad, *Appl. Catal., B* **2012**, *121-122*, 214-222.
- [11] D. Świerczyński, S. Libs, C. Courson, A. Kiennemann, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *74*, 211-222.
- [12] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *273*, 75-82.
- [13] Z. Li, X. Hu, L. Zhang, S. Liu, G. Lu, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *417-418*, 281-289.
- [14] S. K. Saraswat, K. K. Pant, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2013**, *13*, 52-59.
- [15] B. Mile, D. Stirling, M. A. Zammit, A. Lovell, M. Webb, *Journal of Catalysis* **1988**, *114*, 217-229.
- [16] S. Li, Y. Xu, Y. Chen, W. Li, L. Lin, M. Li, Y. Deng, X. Wang, B. Ge, C. Yang, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 10761-10765.
- [17] H. Wu, Y. Chang, J. Wu, J. Lin, I. Lin, C. Chen, *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, 4154-4163.

- [18] K. O. Christensen, D. Chen, R. Lødeng, A. Holmen, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *314*, 9-22.
- [19] C. Courson, E. Makaga, C. Petit, A. Kiennemann, *Catalysis Today* **2000**, *63*, 427-437.
- [20] J. N. Kuhn, Z. Zhao, L. G. Felix, R. B. Slimane, C. W. Choi, U. S. Ozkan, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *81*, 14-26.
- [21] Y. R. Xie, L. H. Shen, J. Xiao, D. X. Xie, J. Zhu, *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 5199-5205.
- [22] G. Hu, S. Xu, S. Li, C. Xiao, S. Liu, *Fuel Process. Technol.* **2006**, *87*, 375-382.
- [23] H. Provendier, C. Petit, C. Estoumes, A. Kiennemann, *Studies in surface science and catalysis* **1998**, 741-746.

5.3. CATALIZADORES BASADOS EN ALÚMINA DE SÍNTESIS.

A pesar de que la γ -alúmina comercial ha sido descrita como un buen soporte para la preparación de catalizadores eficientes en la producción de H_2 a partir de la gasificación de la biomasa ^{[1] [2] [3]}, los resultados catalíticos presentados en el Capítulo 5.1. (Influencia del soporte), muestran que no es capaz de alcanzar los valores obtenidos con los soportes naturales, por lo menos en la gasificación de la biomasa de *Nicotiana glauca*. Estudios recientes llevados a cabo en nuestro grupo han permitido preparar una alúmina nanofibrada con la que se han obtenido muy buenos resultados en la preparación de catalizadores de alta actividad en el reformado de etanol y CO_2 . Por esta razón, se decidió preparar catalizadores basados en dicha alúmina y estudiar su comportamiento en la gasificación de *Nicotiana glauca*. Este estudio también permitirá determinar la influencia que la morfología de la alúmina nanofibrada podría tener en la reacción de gasificación y tratar así de mejorar los resultados obtenidos hasta el momento con la alúmina comercial.

La preparación de esta alúmina nanofibrada, incluye como etapa final una calcinación cuya temperatura de operación también ha sido estudiada debido al efecto que puede tener sobre las propiedades físico-químicas de la alúmina resultante. Junto a la influencia de la temperatura de calcinación utilizada en la síntesis de la alúmina nanofibrada, también se ha estudiado la influencia de la temperatura de calcinación del catalizador, una vez que el precursor de níquel ha sido incorporado a alúmina. En este caso han sido seleccionadas temperaturas por debajo y por encima de la temperatura de gasificación (700 °C), con el fin de determinar cuál de estas temperaturas resulta más apropiada para preparar un catalizador con níquel que maximice la producción de H_2 .

En la **Tabla 5.3.1** se resume la nomenclatura de los catalizadores utilizados en este apartado, así como las temperaturas de calcinación utilizadas tanto en la síntesis de la alúmina nanofibrada como después de la incorporación del Ni.

Tabla 5.3.1. Nomenclatura de los catalizadores basados en alúmina comercial y nanofibrada utilizados en la gasificación de *Nicotiana glauca*. Se incluyen las temperaturas de calcinación utilizadas en la síntesis de la alúmina nanofibrada y después de la incorporación del Ni.

| Catalizador | Soporte | Tª calcinación tras la incorporación del Ni |
|--------------|--|---|
| 20NiAlu_com | Alúmina comercial | 600 °C |
| 20NiAlu_75_6 | Alúmina nanofibrada sintetizada a 750 °C | 600 °C |
| 20NiAlu_6_6 | Alúmina nanofibrada sintetizada a 600 °C | 600 °C |
| 20NiAlu_75_8 | Alúmina nanofibrada sintetizada a 750 °C | 800 °C |
| 20NiAlu_6_8 | Alúmina nanofibrada sintetizada a 600 °C | 800 °C |

5.3.1 Caracterización de los catalizadores.

Propiedades texturales

En la **Tabla 5.3.2.** se muestra el área superficial BET y el volumen de poro de las muestras de alúmina nanofibrada preparadas a diferentes temperaturas de calcinación (600 y 750 °C). También se incluyen las propiedades texturales de la γ -alúmina comercial como referencia.

En contra de lo que cabría esperar, se puede ver que se produce un aumento del área de la alúmina nanofibrada con la temperatura de calcinación ^[4] ^[5]. Debe remarcarse que los valores de área obtenidos para las alúminas de síntesis son comparables a la presentada por la alúmina comercial.

En la **Tabla 5.3.2.** también se presenta el área superficial y volumen de poro de los catalizadores después de la incorporación del Ni, junto con el contenido de Ni determinado por análisis químico. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la incorporación de níquel produce una disminución del área y del volumen de poro del catalizador, lo que se justifica por el bloqueo parcial de los poros debido a la presencia de las partículas de NiO ^[6]. La disminución en el área y el volumen de poro es evidente tanto para los catalizadores en los que el soporte ha sido sintetizado a 600 como a 750 °C. Sin embargo, en el caso del catalizador cuya temperatura de calcinación, después de la incorporación del Ni, es menor que la temperatura de calcinación utilizada en la síntesis de la alúmina (20NiAlu_75_6), la disminución del área es mucho menor. Además, se puede ver que cuando se aumenta la temperatura de calcinación, después de la incorporación del Ni, de 600 a 800 °C el área superficial y el volumen de poro disminuyen, siendo esta disminución más notable cuando la alúmina ha sido sintetizada a 750 °C. Todo ello parece indicar que para mantener un valor de

área elevado, es necesario que la temperatura de calcinación después de la incorporación de Ni sea inferior a la temperatura de calcinación utilizada en la síntesis de la alúmina.

Tabla 5.3.2. Área superficial BET y volumen de poro de las diferentes alúminas y sus correspondientes catalizadores. Se incluye el contenido de Ni determinado por ICP-OES expresado en % en peso.

| Catalizador | Ni (% en peso) | Área (m ² /g) | V _p (cm ³ /g) |
|--------------|-------------------|-----------------------------|--|
| Alu_com | - | 208 | 0,55 |
| Alu_6 | - | 183 | 0,46 |
| Alu_75 | - | 207 | 0,52 |
| 20NiAlu_com | 18 | 172 | 0,49 |
| 20NiAlu_6_6 | 19 | 147 | 0,38 |
| 20NiAlu_75_6 | 19 | 195 | 0,51 |
| 20NiAlu_6_8 | 19 | 121 | 0,33 |
| 20NiAlu_75_8 | 17 | 134 | 0,39 |

Difracción de rayos X (DRX).

Los diferentes catalizadores y sus soportes correspondientes han sido caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes.

Es bien sabido que la temperatura de calcinación tiene una gran influencia sobre las diferentes fases que presenta la alúmina, tal y como se muestra en la **Figura 5.3.1.** [7].

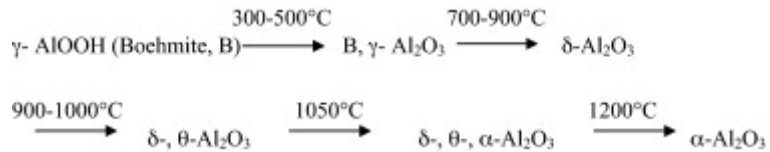


Figura 4.3.1. Evolución de las fases que presenta la alúmina en función de la temperatura de calcinación.

Los DRX de la alúmina nanofibrada preparada a diferentes temperaturas (600 y 750 °C), así como el de la γ -alúmina comercial se muestran en la **Figura 5.3.2.** Como se puede ver las tres muestras presentan la fase γ de la alúmina (JCPDS 04-006-6160) [8], lo cual era de esperar si se tiene en cuenta que esta fase es la que aparece cuando la temperatura de calcinación es igual o inferior a 800 °C [9].

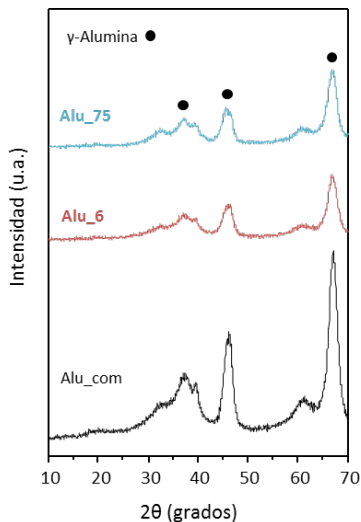


Figura 5.3.2. DRX de la alúmina comercial (Alu_com) y de las alúminas nanofibradas preparadas a diferentes temperaturas de calcinación (Alu_6 a 600 °C y Alu_75 a 750. °C).

En la **Figura 5.3.3.** se muestran los DRX de las muestras impregnadas con níquel y calcinadas a diferentes temperaturas. Como se puede ver en los catalizadores calcinados a 800 °C (20NiAlu_75_8 y 20NiAlu_6_8), aparecen picos de difracción característicos del aluminato o espinela de níquel (NiAl_2O_4) ($2\theta = 19^\circ$, [JCPDS 010-0339]), cuya presencia se justifica por elevada temperatura de calcinación empleada, 800 °C ^[10]. Además, tras dicha calcinación aparece un color azul brillante, característico de este tipo de espinela ^[11] como se observa en la imagen de la **Figura 5.3.4.**

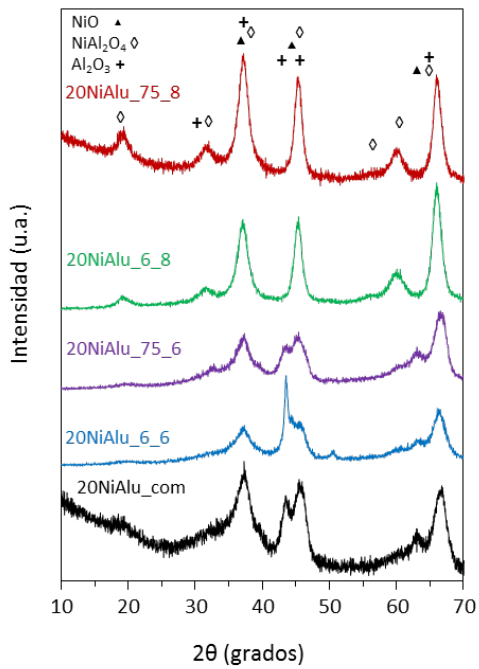


Figura 5.3.3. DRX de los catalizadores de níquel soportados en alúmina comercial (20NiAlu_com) y alúmina nanofibrada calcinada a diferentes temperaturas (20NiAlu_6_6 y 20NiAlu_75_6 a 600 °C, 20NiAlu_75_8 y 20NiAlu_6_8 a 800 °C).



Figura 5.3.4. Imagen del catalizador basado en alúmina sintetizada a 600 °C y calcinado a 800 °C después de incorporar el Ni (20NiAlu_6_8).

En cambio, en los catalizadores calcinados a 600 °C (20NiAlu_75_6, 20NiAlu_6_8 y 20NiAlu_com) aparecen los picos de difracción correspondientes al NiO ($2\theta = 37^\circ, 43^\circ$ y 63°) [JCPDS 02-7440] ^[12], mientras que los picos correspondientes a la espinela no son detectados. En estas muestras la baja temperatura de calcinación utilizada tras la incorporación del níquel (600 °C) justificaría que no se llegue a formar la espinela, o que si se forma se encuentre en una baja proporción y ampliamente dispersa.

Reducción a temperatura programada (TPR)

Con el fin de conocer la reducibilidad de las especies de níquel presentes en cada catalizador, se han llevado a cabo experimentos de reducción a temperatura programada con hidrógeno.

Habitualmente, las interacciones del níquel con la alúmina se dividen en tres regiones: α , β , γ ^[13] ^[14]. El pico de reducción que aparece a bajas temperaturas (alrededor de 400 °C) se asocia a la región α , y se corresponde con NiO libre, fácilmente reducible. La región β corresponde al intervalo de temperaturas intermedias comprendido entre 600 – 750 °C. Esta región se relaciona con interacciones del Ni con el soporte que dan lugar a la formación de óxidos mixtos Ni-Al-O, sin llegar a presentar estructura de espinela propiamente dicha. Por último, la región γ característica por presentar picos de reducción cercanos a los 800 °C, se corresponde con la reducción de la fase espinela formada tras la calcinación a alta temperatura, 800 °C (NiAl₂O₄).

En los perfiles de TPR mostrados en la **Figura 5.3.5.**, se puede observar que los catalizadores calcinados a 600 °C presentan un primer pico de reducción (alrededor de 500 °C) correspondiente a NiO libre, fácilmente reducible, y un segundo pico (680° C) que se asocia a la reducción de Ni²⁺ que forma parte de

óxidos mixtos Ni-Al-O que no tienen la estructura definitiva de espinela. También se observa un tercer pico (~ 760 °C) relacionado con la reducción del Ni formando parte de la espinela (NiAl_2O_4).

Por otro lado, en los perfiles de los catalizadores calcinados a 800 °C después de la incorporación del Ni, se produce un desplazamiento de los picos a temperaturas de reducción más altas, observándose un solo pico de reducción a 810 °C. Este pico se relaciona con la presencia de la espinela de níquel (NiAl_2O_4), más difícil de reducir, y cuya formación ya se ha visto por DRX que esta favorecida a elevadas temperaturas de calcinación (800 °C) ^[15].

Estos resultados sugieren que bajas temperaturas de calcinación (600 °C), tras la incorporación del Ni, favorecen la formación de NiO libre y de óxidos mixtos de Ni-Al (región α y β , respectivamente). Sin embargo, a elevadas temperaturas de calcinación (800 °C) se favorece la formación de espinelas de níquel (región γ), que son más difíciles de reducir. En cuanto a la temperatura de síntesis no parece tener un efecto reseñable sobre la reducibilidad del níquel, ya que como se puede ver los perfiles de reducción son muy similares para una misma temperatura de calcinación tras la incorporación del níquel. Por lo tanto, es la temperatura de calcinación tras la incorporación del níquel la que parece tener un efecto determinante sobre el perfil de reducción.

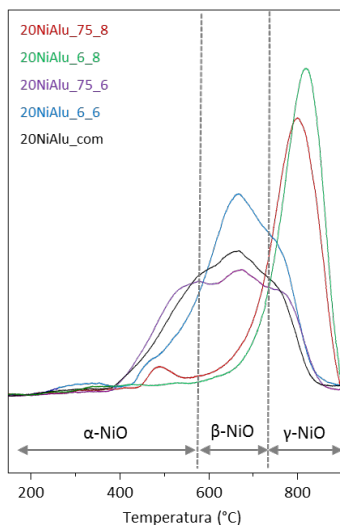


Figura 5.3.5. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en alúmina con Ni: alúmina comercial (20NiAlu_com) y alúmina nanofibrada calcinada a diferentes temperaturas (20NiAlu_6_6 y 20NiAlu_75_6 a 600 °C, 20NiAlu_75_8 y 20NiAlu_6_8 a 800 °C).

Finalmente, en la **Tabla 5.3.3.** se muestra el porcentaje de níquel reducido a 700 °C en cada uno de los catalizadores, temperatura a la que se ha llevado a cabo la reducción de los diferentes catalizadores antes de la reacción de gasificación. Como se puede ver, el porcentaje de níquel reducido es significativamente menor en los catalizadores calcinados a altas temperaturas (800 °C), lo que se explica por la formación de espinelas en las que el níquel presente resulta más difícil de reducir.

Tabla 5.3.3. Reducibilidad a 700 °C de los catalizadores basados en alúmina.

| Catalizador | Reducibilidad a 700 °C |
|--------------|------------------------|
| 20NiAlu_com | 72 |
| 20NiAlu_75_6 | 68 |
| 20NiAlu_6_6 | 59 |
| 20NiAlu_75_8 | 22 |
| 20NiAlu_6_8 | 15 |

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

En la **Figura 5.3.6.** se muestran las imágenes de la alúmina nanofibrada sintetizada a diferentes temperaturas. Como se puede observar, la estructura de la alúmina preparada a 600 °C y 750 °C es similar, estando formada por nanofibras de 3-6 nm de ancho por 15-60 nm de largo. Estos resultados indican que la morfología de alúmina nanofibrada no se ve afectada de manera significativa por la temperatura de calcinación utilizada durante la síntesis, por lo menos en el rango de temperaturas aquí estudiado.

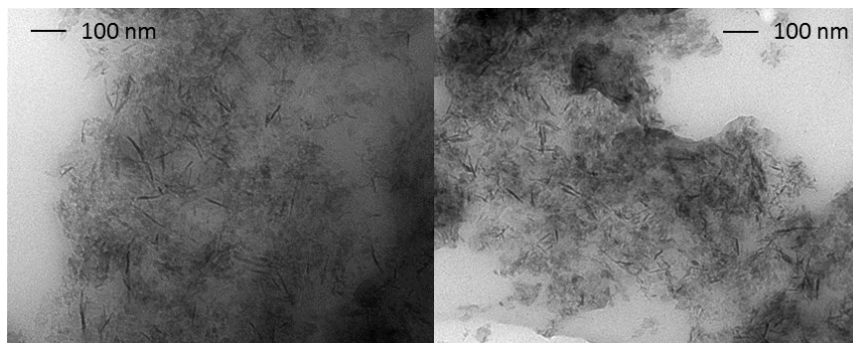


Figura 5.3.6. Imágenes de TEM de la alúmina de síntesis calcinada a diferentes temperaturas: izquierda Alu_6 (600 °C), derecha Alu_75 (750 °C).

En las **Figuras 5.3.7.** y **5.3.8.** se recogen las imágenes de TEM y los diagramas de distribución de tamaños correspondientes a los tamaños de partícula metálica de níquel. Como se puede ver existe una pérdida de la morfología fibrosa de la alúmina sintetizada a 600 °C tras la incorporación del Ni y su correspondiente calcinación (**Figura 5.3.7.**). Sin embargo, dicha estructura se mantiene en los catalizadores preparados con alúmina sintetizada a 750 °C (**Figura 5.3.8.**). Estos resultados parecen indicar que la alúmina sintetizada a 750 °C es más estable, manteniendo su morfología nanofibrada incluso después de la incorporación del níquel y su correspondiente calcinación a 800 °C.

Respecto al tamaño de partícula metálica de Ni, los resultados de la **Tabla 5.3.4.** muestran que, independientemente de la temperatura de calcinación tras la incorporación del Ni, el catalizador basado en alúmina nanofibrada preparada a 750 °C no presenta p cambios significativos. En cambio, si la temperatura de síntesis es de 600 °C, al aumentar la temperatura de calcinación después de incorporar el Ni, se produce un ligero aumento del tamaño de partícula. Además se ha observado que al calcinar a 800 °C después de incorporar el Ni, la

distribución de tamaños resulta más estrecha que cuando se calcina a 600 °C. Igualmente, puede apreciarse que cuando la temperatura de síntesis es mayor que la de calcinación, se produce un aumento en el tamaño de las partículas de Ni metálico.

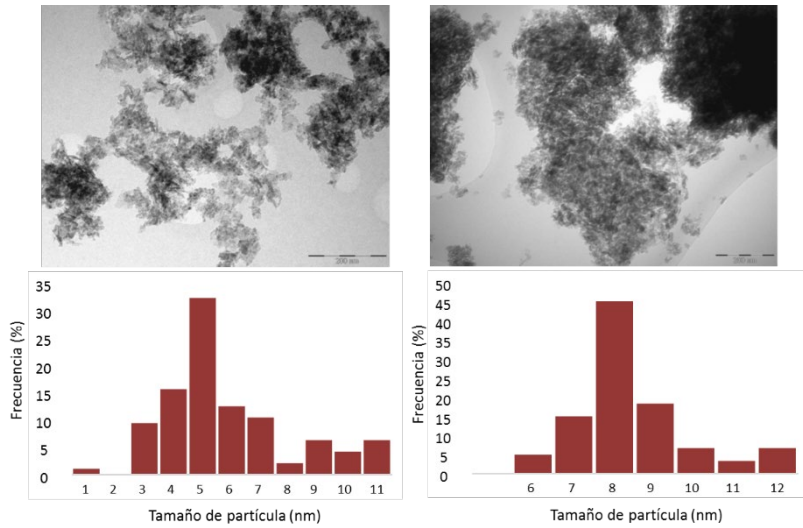


Figura 5.3.6. Imágenes de TEM de los catalizadores con alúmina calcinada a 600 °C: izquierda 20NiAlu_6_6, derecha 20NiAlu_6_8.

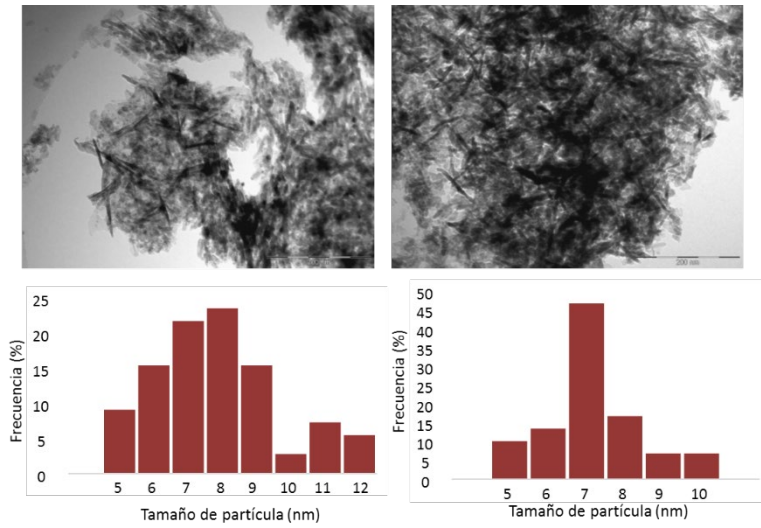


Figura 5.3.7. Imágenes de TEM de los catalizadores con alúmina calcinada a 750 °C: izquierda 20NiAlu_75_6, derecha 20NiAlu_75_8.

Tabla 5.3.4. Tamaño de partícula determinado por TEM del Ni° en los catalizadores basados en alúmina.

| Catalizador | Tamaño de partícula (nm) |
|--------------|--------------------------|
| 20NiAlu_com | 7 |
| 20NiAlu_75_6 | 8 |
| 20NiAlu_6_6 | 5 |
| 20NiAlu_75_8 | 7 |
| 20NiAlu_6_8 | 8 |

Quimisorción de hidrógeno.

La caracterización por quimisorción de hidrógeno se ha llevado a cabo para conocer el área metálica disponible en el catalizador así como para estimar la dispersión y el tamaño medio de las partículas metálicas de níquel presentes.

Como se observa en la **Tabla 5.3.5.**, el aumento en la temperatura de calcinación después de la incorporación del metal (de 600 a 800 °C), genera partículas de níquel ligeramente más grandes, así como una menor dispersión y área metálica, especialmente en los catalizadores en los que la alúmina se ha sintetizado a 600 °C. Este ligero aumento en el tamaño de partícula estaría relacionado con la sinterización de las partículas por la elevada temperatura de calcinación utilizada. Aunque los valores de tamaño de partícula obtenidos por quimisorción no son iguales que los obtenidos por TEM, la tendencia que se observa en ambos es similar.

Por otro lado, se observa que existe una clara influencia de la temperatura de síntesis del soporte sobre los resultados de quimisorción. En este sentido, parece evidente que el aumento de la temperatura de calcinación en la síntesis de la alúmina (de 600 a 750 °C), que da lugar a soporte más estable, resulta beneficioso para la obtención de un catalizador con un níquel más disperso y una mayor superficie activa del metal.

Tabla 5.3.4. Resultados de quimisorción de hidrógeno de los catalizadores basados en alúmina.

| Catalizador | T. partícula (nm) | D (%) | Área activa metal (m ² /g) |
|--------------|-------------------|-------|---------------------------------------|
| 20NiAlu_com | 16 | 6,2 | 8,2 |
| 20NiAlu_75_6 | 13 | 7,6 | 10,1 |
| 20NiAlu_6_6 | 20 | 4,9 | 6,5 |
| 20NiAlu_75_8 | 14 | 6,8 | 9,0 |
| 20NiAlu_6_8 | 23 | 4,2 | 5,6 |

TPD de amoniaco.

Con el fin de determinar la concentración y fortaleza de los centros ácidos presentes en estos catalizadores, se ha llevado a cabo su caracterización mediante adsorción-desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH₃).

En la **Figura 5.3.8.**, se presentan las curvas de desorción obtenidas para los catalizadores estudiados en este capítulo. Como puede observarse, todos los catalizadores presentan un pico máximo de desorción a 300 °C, que estaría relacionado con la presencia de centros ácidos de fortaleza media presentes en la superficie de los catalizadores ^[16].

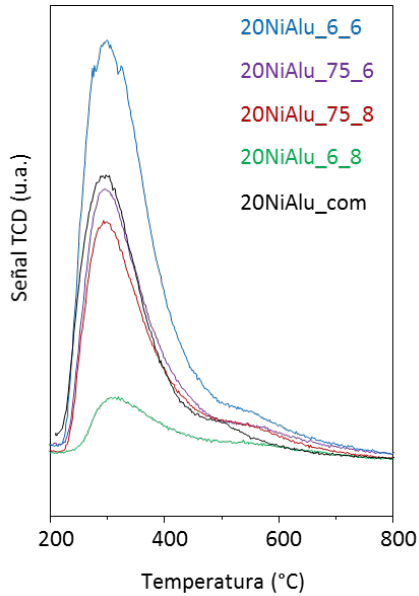


Figura 5.3.8. Resultados de TPD-NH₃ de los catalizadores basados en alúmina.

Asimismo, en la **Tabla 5.3.5.** se resumen los valores de acidez de los catalizadores estudiados, quedando patente que la mayor acidez la presenta el catalizador que fue preparado con alúmina sintetizada a 750 °C, y calcinada a 600 °C tras la incorporación del níquel. El aumento de acidez en los catalizadores calcinados a menor temperatura (600 °C), después de la incorporación del metal, estaría relacionado con la mayor proporción de cationes Al ocupando sitios tetraédricos, responsables de la acidez de la alúmina ^[4].

Del mismo modo, en los catalizadores calcinados a mayor temperatura (800 °C), después de la incorporación del metal, en los que se ha observado la presencia de espinela, la proporción de cationes Al octaédricos aumenta mientras que los cationes Al tetraédricos disminuye, reduciendo así su acidez ^[4]. Además, la disminución del área BET de los catalizadores calcinados a mayor

temperatura, después de la incorporación del níquel, contribuiría al descenso observado en la acidez.

Estos resultados sugieren que un aumento en la temperatura de calcinación, después de la incorporación del Ni, produce una disminución en la acidez de los catalizadores estudiados. También se ha comprobado que una mayor temperatura en la síntesis del soporte a 750 °C, favorece la acidez del catalizador final.

Tabla 5.3.5. Resultados de acidez de los catalizadores basados en alúmina.

| Catalizador | Acidez ($\mu\text{moles NH}_3/\text{g}$) |
|--------------|--|
| 20NiAlu_com | 204 |
| 20NiAlu_75_6 | 179 |
| 20NiAlu_6_6 | 170 |
| 20NiAlu_75_8 | 129 |
| 20NiAlu_6_8 | 121 |

5.3.2. Actividad catalítica.

Tras la caracterización de los diferentes catalizadores, se ha llevado a cabo el estudio de su actividad catalítica en la gasificación de *Nicotiana glauca*. El objetivo de este estudio ha sido determinar las relaciones existentes entre las temperaturas de calcinación utilizadas en la síntesis de la alúmina y tras la

incorporación del Ni con la preparación de un catalizador de gasificación de *Nicotiana glauca* de alta actividad y selectividad a hidrógeno.

Los resultados de la **Figura 5.3.9.**, muestran que en la reacción sin catalizador la conversión de biomasa es cercana al 50%, quedando parte de la misma sin transformar. En cambio, cuando la reacción se realiza en presencia de soporte (alúmina comercial o nanofibrada), la conversión alcanzada es ligeramente superior (50 – 60%), obteniéndose gases como únicos productos de reacción. La gasificación en presencia de catalizadores basados en Ni/Alúmina, alcanza niveles de conversión mucho mayores, entre el 80 y 95%. Además, en ambos casos, con las alúminas sin y con Ni, no se han detectado compuestos orgánicos condensables (*TARs*) en los productos de reacción, obteniéndose únicamente gases.

En la **Figura 5.3.10.** se muestra la distribución de productos gaseosos. Como se puede ver los catalizadores calcinados a 600 °C después de la incorporación del Ni, consiguen la mayor producción de hidrógeno, siendo el catalizador preparado con alúmina sintetizada a 750 °C el más selectivo. Por el contrario, los catalizadores calcinados a 800 °C tras la incorporación del Ni son los que generan una mayor cantidad de metano dentro de su serie, lo que se explica por el mayor tamaño de las partículas de níquel metálico que presentan. ^[17].

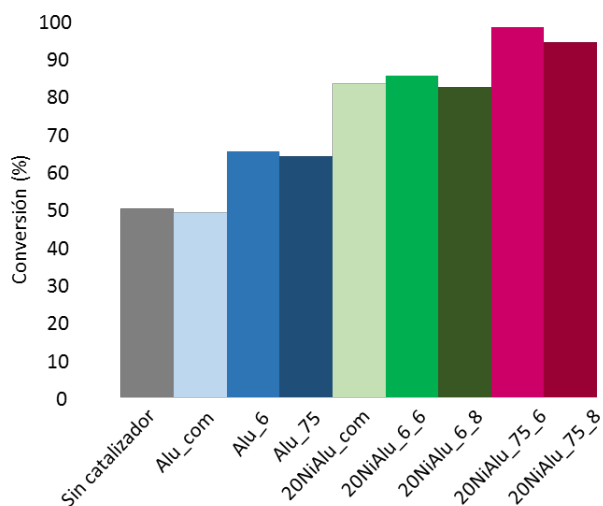


Figura 5.3.9. Conversión obtenida por gramo de biomasa con los catalizadores basados en alúmina. Se incluyen los resultados con los soportes y con la reacción sin catalizador. Condiciones de reacción: 700 °C – 2,5 h, presión atmosférica, relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

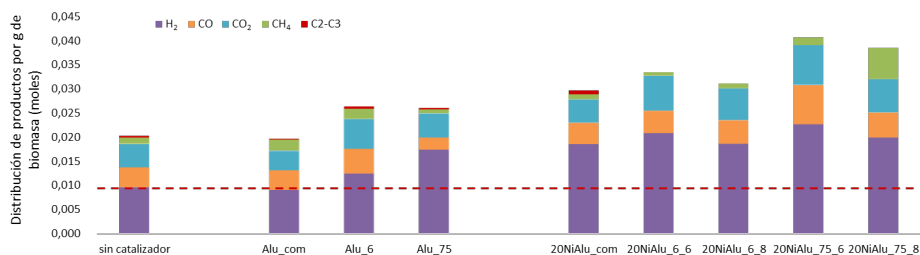


Figura 5.3.10. Distribución de productos gaseosos por gramo de biomasa obtenida en la gasificación sin catalizador, con los soportes y con los catalizadores con basados en alúmina con Ni. Condiciones de reacción: presión atmosférica, 700 °C – 2,5 h, relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

Estos resultados parecen estar directamente relacionados con las características texturales y físico-químicas de estos catalizadores. En este sentido, a mayor temperatura de calcinación utilizada en la síntesis de la alúmina, y menor temperatura de calcinación utilizada tras la incorporación del Ni, mayores son el área superficial, el área metálica activa y la dispersión que se alcanzan en un determinado catalizador, en este caso para la muestra 20NiAlu_75_6. Además, los catalizadores calcinados a 600 °C (20NiAlu_6_6 y 20NiAlu_75_6) son los que presentan una mayor reducibilidad a 700 °C, lo que justifica las mayores áreas metálicas que se han determinado por quimisorción, explicando, por otro lado, los mejores resultados de actividad y selectividad a H₂ encontrados para estas muestras.

En cambio, los catalizadores que menos hidrógeno producen, son los que han sido calcinados a mayor temperatura (800 °C) después de la incorporación del metal. Esta diferencia en la producción de hidrógeno, estaría relacionada con la presencia de la espinela de níquel en estos catalizadores. Por un lado, la espinela necesita una temperatura de reducción elevada para asegurar la completa reducción del NiO debido a la mayor interacción con el soporte. En nuestro caso la temperatura de reducción utilizada (700 °C) no ha sido suficiente, y por ello la reducibilidad ha sido menor, disminuyendo la actividad de dichos catalizadores. Por otra parte, la presencia de espinela produce una disminución en la acidez del catalizador que podría estar afectando negativamente a la actividad catalítica. Diferentes estudios bibliográficos en este sentido ponen de manifiesto que la acidez del soporte mejora su interacción con el Ni incorporado, incrementando la reducción del mismo y mejorando su actividad en procesos de pirólisis y gasificación de biomasa ^[18].

Cabe destacar que con todos los catalizadores basados en alúmina nanofibrada estudiados, se ha conseguido eliminar por completo la producción de hidrocarburos ligeros (C2-C3).

Los resultados observados en este apartado revelan que los catalizadores basados en alúmina nanofibrada mejoran significativamente la gasificación de biomasa. No obstante, además de la actividad y selectividad, la estabilidad es otra variable importante a tener en cuenta para el desarrollo de catalizadores con posibilidades para su aplicación industrial. Entre los parámetros que afectan a la estabilidad de un catalizador destacan la desactivación por deposición de coque. La principal consecuencia de la formación y deposición de coque es la desactivación progresiva de los catalizadores ^[19]. Esta desactivación se produce porque los centros activos son bloqueados por el coque impidiendo que sean accesibles a los reactivos. Por esta razón, se ha determinado el contenido de carbono de los catalizadores después de reacción.

Basándonos en los datos que se resumen en la **Tabla 5.3.6.**, se puede concluir que la temperatura de calcinación utilizada tanto en la síntesis de la alúmina como tras la incorporación del Ni, tiene una gran influencia en las características del catalizador y por tanto, en la deposición de coque durante la reacción de gasificación. En este sentido, se observa que el catalizador 20NiAlu_75_6 es el que menor porcentaje de coque genera, lo que podría estar relacionado con su mayor área metálica y su moderada acidez ^[20]. Aunque generalmente una mayor acidez implica un mayor grado de formación de coque debido a craqueos sucesivos de los componentes de la biomasa, una acidez intermedia es capaz de alcanzar un equilibrio evitando etapas sucesivas de craqueo cuyo resultado final es la formación de coque.

Tabla 5.3.6. Deposición de coque en los catalizadores basados en alúmina.

| Catalizador | Deposición de coque (%) |
|--------------|-------------------------|
| 20NiAlu_com | 1,07 |
| 20NiAlu_75_6 | 0,42 |
| 20NiAlu_6_6 | 5,07 |
| 20NiAlu_75_8 | 1,68 |
| 20NiAlu_6_8 | 0,92 |

5.3.4. Conclusiones.

Las principales conclusiones que se pueden extraer de este apartado se resumen a continuación:

- Los resultados de DRX indican que cuando la temperatura de calcinación después de la incorporación del Ni es mayor (800 °C), aparece la fase correspondiente a la espinela de níquel (NiAl_2O_4).

- En los perfiles de TPR se ha corroborado la existencia de la espinela, observándose un desplazamiento de los picos de reducción a altas temperaturas (800 °C), lo que indica una mayor dificultad para reducirse. Sin embargo, cuando la temperatura de calcinación es más baja (600 °C) tras la incorporación del Ni, se favorecen la formación de NiO libre y de óxidos mixtos de Ni-Al, más fáciles de reducir.

- Las imágenes de TEM muestran que existe una pérdida de la morfología fibrosa de la alúmina sintetizada a 600 °C tras la incorporación del Ni. En cambio, dicha estructura se mantiene en los catalizadores preparados con alúmina sintetizada a 750 °C, lo que parece indicar que ésta alúmina es más estable, ya que mantiene su morfología nanofibrada incluso después de la incorporación del níquel. Respecto al tamaño de las partículas metálicas, cabe destacar que cuando la alúmina se sintetiza a 600 °C, se observa un ligero aumento del tamaño de las partículas al calcinar a 800 °C después de la incorporación del níquel.

- En cuanto a los resultados de quimisorción, parece evidente que el aumento de la temperatura de calcinación en la síntesis de la alúmina (de 600 a 750 °C), da lugar a soporte más estable, que resulta beneficioso para la obtención de un catalizador con un níquel más disperso y una mayor superficie activa del metal. En cambio, cuando se trata de la temperatura de calcinación después de la incorporación del Ni, se observa un aumento en el tamaño de partícula y una menor dispersión en los catalizadores calcinados a mayor temperatura (800 °C).

- Respecto a los resultados de TPD, puede concluirse que un aumento en la temperatura de calcinación después de la incorporación del Ni, produce una disminución en la acidez de los catalizadores estudiados. También se ha comprobado que una mayor temperatura en la síntesis del soporte a 750 °C, favorece la acidez del catalizador final.

- Los resultados de actividad catalítica, demuestran que la temperatura de síntesis de la alúmina nanofibrada y de calcinación tras la incorporación del Ni, ejerce una influencia significativa en la actividad y distribución de productos obtenida en la gasificación de biomasa de *Nicotiana glauca*. Se ha podido comprobar, que los catalizadores calcinados a 600 °C, después de la

incorporación del Ni, consigue la mayor producción de hidrógeno, siendo el catalizador preparado a 750 °C el más selectivo. En cambio, los catalizadores que menos hidrógeno producen, son los que han sido calcinados a alta temperatura tras la incorporación del níquel (800 °C). Esta diferencia en la producción de hidrógeno, estaría relacionada con la presencia de la espinela de níquel en estos catalizadores que impide la correcta reducción del níquel incorporado junto al mayor tamaño de las partículas de níquel metálico favorecerían la metanación de CO y CO₂. Cabe destacar que con todos los catalizadores basados en alúmina nanofibrada con Ni estudiados en este apartado, se ha conseguido eliminar por completo la producción de hidrocarburos ligeros (C2-C3).

5.3.5. Referencias.

- [1] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, *418*, 964-967.
- [2] K. Matsuoka, T. Shimbori, K. Kuramoto, H. Hatano, Y. Suzuki, *Energy & fuels* **2006**, *20*, 2727-2731.
- [3] A. Erkiaga, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, *Fuel Processing Technology* **2013**, *116*, 292-299.
- [4] S. Komeili, A. Taeb, M. Takht Ravanchi, *Influence of calcination parameters on the properties of alumina as a catalyst support*, Vol. 23, **2016**.
- [5] C. Sivaraj, C. Contescu, J. A. Schwarz, *Journal of Catalysis* **1991**, *132*, 422-431.
- [6] G. Li, L. Hu, J. M. Hill, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *301*, 16-24.
- [7] P. P. Nampi, S. Ghosh, K. G. Warriar, *Ceramics International* **2011**, *37*, 3329-3334.
- [8] S. D. Ros, E. Barbosa-Coutinho, M. Schwaab, V. Calsavara, N. R. C. Fernandes-Machado, *Materials Characterization* **2013**, *80*, 50-61.
- [9] Z. Yaakob, A. Bshish, A. Ebshish, S. Tasirin, F. Alhasan, *Materials* **2013**, *6*, 2229.
- [10] Y.-g. Chen, J. Ren, *Catalysis Letters* **1994**, *29*, 39-48.
- [11] B. Roy, K. Loganathan, H. N. Pham, A. K. Datye, C. A. Leclerc, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 11700-11708.
- [12] E. Heracleous, A. F. Lee, K. Wilson, A. A. Lemonidou, *Journal of Catalysis* **2005**, *231*, 159-171.
- [13] A. Zhao, W. Ying, H. Zhang, H. Ma, D. Fang, *Catalysis Communications* **2012**, *17*, 34-38.
- [14] R. López-Fonseca, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J. I. Gutiérrez-Ortiz, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *437-438*, 53-62.
- [15] J. G. Seo, M. H. Youn, D. R. Park, I. Nam, I. K. Song, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 8053-8060.
- [16] C. Jiménez-González, Z. Boukha, B. de Rivas, J. J. Delgado, M. Á. Cauqui, J. R. González-Velasco, J. I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, *Applied Catalysis A: General* **2013**, *466*, 9-20.
- [17] H. Wu, Y. Chang, J. Wu, J. Lin, I. Lin, C. Chen, *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, 4154-4163.
- [18] M. Ye, Y. Tao, F. Jin, H. Ling, C. Wu, P. T. Williams, J. Huang, *Catalysis Today* **2018**, *307*, 154-161.
- [19] F. L. Chan, A. Tanksale, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *38*, 428-438.

- [20] S. Adamu, M. M. Hossain, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 3128-3137.

5.4. GASIFICACIÓN CATALÍTICA DE OTROS TIPOS DE BIOMASA.

Aunque todas las biomásas están compuestas por celulosa, hemicelulosa y lignina, su proporción difiere de unas a otras. Las biomásas de tipo leñoso, por ejemplo, suelen tener una mayor proporción de lignina que las de tipo herbáceo. La distinta proporción de estos componentes es un factor determinante a la hora de considerar la utilización de la biomasa con fines energéticos. Generalmente, elevadas concentraciones de celulosa y lignina generan más productos gaseosos durante la gasificación: CO₂ y CO en el caso de la celulosa, y CO₂ y CH₄ en el caso de lignina ^[1]. Esta mayor concentración de celulosa y lignina, también incrementa el potencial de la biomasa para generar hidrógeno ^[2].

Algunos autores han observado que el uso de biomásas de distinto origen tiene una influencia significativa en la composición y proporción de los productos obtenidos en la gasificación ^{[3] [4] [5] [6]}. Herguido y col. ^[4] observaron, por ejemplo, que el uso de diferentes fuentes de biomasa (paja de cereal, serrín de pino y cardo) influía en la composición de los gases obtenidos cuando se trabajaba a temperaturas inferiores a los 750 °C, apareciendo grandes diferencias en la proporción de H₂, CO y CO₂. En este sentido, comprobaron que la mayor relación H₂/CO la obtenían con el serrín de pino (H₂/CO = 1,79), y la menor (H₂/CO = 1,10) con la paja de cereal. Sin embargo, al aumentar la temperatura por encima de 780 °C esta diferencia desaparecía y la distribución de productos era muy similar para todas las biomásas.

Por otro lado, Lapuerta y col. ^[7] concluyeron que las biomásas de origen forestal e industrial, eran menos eficientes en el proceso de gasificación que las biomásas de origen agrícola, siendo biomásas menos adecuadas para la

producción de un combustible gaseoso. Sealock y col. ^[8] llevaron a cabo la gasificación de biomásas de origen herbáceo, acuático y residual, encontrando que en general, las biomásas de mayor contenido en celulosa se gasificaban mejor, mientras que las que tenían un mayor contenido en lignina (sobre todo las biomásas no acuáticas) resultaban más difíciles de gasificar.

Por este motivo, se ha estudiado la gasificación catalítica de las biomásas seleccionadas en el Capítulo 4, con el fin de conocer su influencia sobre la producción de hidrógeno. De esta manera, se dispondrá de un estudio comparativo entre biomásas de diferente origen (industrial y agrícola), que nos permitirá valorar cuál de ellas sería la más adecuada para la producción selectiva de hidrógeno mediante procesos de gasificación catalítica en presencia de agua. Como ya se ha descrito en el Capítulo 4 estas biomásas son la cáscara de almendra (CA) y pulpa seca de aceituna - también llamada orujillo - (OR), de origen industrial, procedente de la producción de almendra para turrón y aceite de oliva. La elección de estas biomásas viene dada, como también se ha comentado, por su elevada disponibilidad en la zona mediterránea y por el beneficio socio-económico que supondría el uso de estos residuos agro-industriales como fuente de hidrógeno. En el capítulo 3 (Método Experimental) se recoge una descripción más detallada de estos tipos de biomasa.

Diversos autores han estudiado la gasificación de estos tipos de biomasa ^[9] ^[10] ^[11], aunque todos ellos han empleado reactores de lecho fluidizado. En el caso del trabajo de Corella y col. seleccionaron orujillo y madera de pino. Además, emplearon mezclas de arena con dolomita y olivino como lecho catalítico. Sin embargo, no alcanzaron buenos resultados en la producción de hidrógeno debido a que utilizaban aire como agente gasificante. Por otro lado, el grupo de Rapagna y col. estudió la gasificación de la cáscara de almendra en

un reactor de lecho fluidizado utilizando dos catalizadores, uno tipo perovskita de La-Ni-Fe y otro basado en Fe/Olivino, en un reactor secundario empleando vapor como agente gasificante. Observaron que la presencia de estos materiales disminuía considerablemente la concentración de alquitranes llegando a convertirse prácticamente el 90% de los *TARs* presentes en la corriente de gasificación.

Los resultados presentados en apartados anteriores muestran una elevada producción de H_2 cuando se lleva a cabo la gasificación de la biomasa *Nicotiana glauca* con agua en presencia de catalizadores basados en dolomita, olivino, sepiolita y alúmina nanofibrada con níquel. Además, también se ha visto que su utilización permite eliminar por completo la producción de alquitranes.

Entre estos catalizadores, se seleccionaron 2 para llevar a cabo los estudios de gasificación de los dos nuevos tipos de biomasa seleccionados: 20NiAlu_75_6 y el 5NiOli. Estos catalizadores no fueron lo que mejores resultados dieron en la producción selectiva de hidrógeno. Sin embargo, los estudios posteriores de conformación y resistencia mecánica realizados por AIJU, para determinar la idoneidad de los catalizadores preparados para su uso en el reactor de lecho fluidizado, diseñado y construido en el proyecto BioH₂, pusieron de manifiesto que dichos catalizadores eran los que mejores propiedades presentaban para conseguir partículas conformadas de buena resistencia mecánica y alta actividad catalítica. Por otro lado, la elección de estos catalizadores, ha permitido también comparar el comportamiento de catalizadores de distinta naturaleza (natural o sintética), en la gasificación de los dos nuevos tipos de biomasa.

5.4.1. Caracterización inicial de las biomásas estudiadas.

La composición y características de la biomasa, descritas como el análisis elemental y análisis próximo, son datos necesarios para evaluar el potencial de la misma para su utilización en procesos de producción de energía ^[12]. En la **Tabla 5.4.1.**, se muestran los resultados del análisis elemental (o análisis último), además del poder calorífico superior calculado a partir de los datos de análisis elemental.

Tabla 5.4.1. Análisis elemental (expresado en % peso) y poder calorífico superior (PCS) de las biomásas seleccionadas y estudiadas en la gasificación catalítica.

| Biomasa | Análisis elemental | | | | | PCS MJ/kg |
|---------|--------------------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| | N (%) | C (%) | H (%) | S (%) | O (%) | |
| NG | 1,97 | 43,19 | 6,12 | 0,15 | 48,57 | 18,02 |
| CA | 0,14 | 47,37 | 5,91 | 0,00 | 46,58 | 19,12 |
| OR | 0,56 | 54,97 | 7,81 | 0,00 | 36,66 | 22,52 |

NG: *Nicotiana glauca*, CA: cáscara de almendra, OR: orujillo de aceituna.

Como se puede ver la cantidad de nitrógeno presente en los tres tipos de biomasa no es muy alta; no obstante es importante tenerla en cuenta, ya que durante la gasificación pueden formarse compuestos nitrogenados (NH₃, HCN y NO_x), que pueden afectar al buen funcionamiento del catalizador, provocando su desactivación con el tiempo de reacción. Por otro lado, estos mismos compuestos pueden presentar problemas importantes de corrosión en los equipos de gasificación y de contaminación ambiental si son emitidos a la atmosfera ^[13]. La concentración de nitrógeno presente en las tres muestras de

biomasa se puede considerar baja, especialmente para las de origen residual (CA y OR), por lo que se espera producir bajas concentraciones de estos gases con mínimos efectos sobre la actividad del catalizador, el sistema de reacción y sobre el medioambiente.

Otro elemento importante a tener en cuenta desde el punto de vista de la desactivación del catalizador, corrosión del equipo y medioambiente es el azufre. Como se muestra en la **Tabla 5.4.1.**, en las biomásas de tipo residual (CA y OR) no se ha detectado la presencia de azufre, mientras que la biomasa NG presenta un bajo contenido (0,15% en peso). Por lo tanto, se espera que los problemas asociados a la presencia de este elemento contaminante sean mínimos ^[14]. Este hecho representa una ventaja importante desde el punto de vista de la purificación de los gases reacción, ya que no sería necesario emplear sistemas de limpieza específicos para la eliminación del azufre.

En cuanto al contenido en carbono se observa que el OR presenta el mayor porcentaje (indicando un mayor contenido en lignina), resultando muy interesante para su uso en la producción de hidrógeno cuando el proceso de gasificación se lleva a cabo en presencia de vapor de agua (**Ecuación 5.1.**).



En cuanto a los elementos inorgánicos presentes en los tres tipos de biomasa también han sido determinados mediante ICP-OES (**Tabla 5.4.2.**). Dichos elementos pueden actuar favoreciendo o inhibiendo la actividad de los catalizadores utilizados, dependiendo de su naturaleza y concentración ^[15].

La presencia y contenido de estos elementos en la NG, se encuentra directamente relacionado con la parte de la planta que se ha utilizado como fuente de biomasa (hojas, tallos, raíces, etc.) ^[16]. Además, estos compuestos

bajo ciertas condiciones de reacción (temperaturas por encima de los 1000 °C) pueden aglomerarse formando escorias que podrían bloquear la salida del reactor o generar problemas de corrosión^{[17] [18]}. Cabe la posibilidad de eliminar esta parte inorgánica de la biomasa tras su gasificación mediante la colocación de filtros cerámicos en el reactor. No obstante, esta solución supone un aumento notable del coste final del proceso, por lo que lo ideal sería una biomasa con una baja concentración de estos elementos^{[19] [20]}. No obstante, con el afán de mejorar el proceso de gasificación, algunos autores han propuesto diferentes usos para estas cenizas, como por ejemplo, emplearlas como fertilizante en la agricultura o como aditivo en la industria cementera^{[21] [22]}.

En la **Tabla 5.4.2.**, se muestra el contenido de algunos de estos elementos inorgánicos los cuales están presentes en las biomásas seleccionadas. De las tres biomásas, el OR presenta el menor contenido en potasio, uno de los principales responsables del taponamiento de las instalaciones de gasificación debido a su aglomeración y deposición^[23]. Por otro lado, un alto contenido en silicio, como el que presentan estas biomásas, puede dar lugar a reacciones con metales alcalinos o alcalinotérreos (Na o Ca), formándose silicatos que se depositan en las paredes de los reactores, provocando problemas de corrosión e incluso impidiendo una correcta transferencia de calor en la instalación^[24]. La mayor parte de la sílice recogida tras la gasificación de la biomasa suele provenir de los procesos de recolección, transporte y almacenamiento, donde la biomasa puede mezclarse con sustancias como arena o tierra del suelo. Es por ello, que sería necesaria una correcta manipulación de la biomasa durante su recolección para evitar, en la medida de lo posible, la incorporación de este tipo de elementos.

Tabla 5.4.2. Análisis químico de los tres tipos de biomasa seleccionadas (expresado en % peso).

| Biomasa | Análisis químico | | | | |
|---------|------------------|--------|--------|-------|--------|
| | Si (%) | Al (%) | Ca (%) | K (%) | Na (%) |
| NG | 8,1 | 0,7 | 1,9 | 0,5 | 1,0 |
| CA | 7,3 | 0,9 | 0,6 | 0,7 | 0,4 |
| OR | 10,5 | 1,3 | 1,1 | 0,1 | 0,6 |

NG: *Nicotiana glauca*, CA: cáscara de almendra, OR: orujillo de aceituna

También se ha llevado a cabo el estudio del análisis próximo de las tres biomásas seleccionadas (**Tabla 5.4.3.**).

La determinación del contenido en volátiles y carbón fijo, proporciona una medida de lo fácil o difícil que será de inflamar la biomasa, y consecuentemente, gasificarla u oxidarla ^[12].

Tabla 5.4.3. Análisis próximo de los tres tipos de biomasa seleccionadas (expresado en % peso).

| Biomasa | Análisis próximo | | | |
|---------|------------------|---------------|-----------------|-------------|
| | Humedad (%) | Volátiles (%) | Carbón fijo (%) | Cenizas (%) |
| NG | 5,2 | 79,50 | 20,21 | 0,29 |
| CA | 8,9 | 81,70 | 17,93 | 0,37 |
| OR | 7,0 | 81,00 | 18,21 | 0,79 |

NG: *Nicotiana glauca*, CA: cáscara de almendra, OR: orujillo de aceituna

Un bajo contenido en cenizas y una elevada concentración en materia volátil, facilitará la gasificación ^[25]. Sin embargo, un contenido elevado en volátiles,

dificultará la gasificación al producirse concentraciones elevadas de TARs (alquitranes) que necesitarán del empleo de catalizadores, como los desarrollados en esta tesis, que eviten su formación o permitan su eliminación. Por tanto, considerando el contenido de volátiles y cenizas de las biomásas seleccionadas, se puede pensar que la biomasa procedente de la NG sería, *a priori*, la más fácil de gasificar. Por otro lado, el contenido en carbón fijo afecta a la producción de gases, condicionando la velocidad del proceso de gasificación y su rendimiento, de manera que a mayor contenido en carbón fijo la velocidad de gasificación disminuye ^[26]. En nuestro caso no existen grandes diferencias en el contenido de carbón fijo presente en las biomásas seleccionadas. Por lo tanto, no se espera encontrar grandes diferencias en dicha velocidad.

En la **Tabla 5.4.3.**, puede apreciarse también como la biomasa del tipo NG y CA generan bajas cantidades de cenizas, como era de esperar de su menor contenido en elementos inorgánicos (**Tabla 5.4.2.**). Por lo tanto el uso de estas biomásas en procesos de gasificación reducirá los problemas de aglomeración y corrosión que la presencia de estos elementos llevaría asociada ^[17].

La composición de las diferentes biomásas en términos de celulosa, hemicelulosa y lignina ha sido investigada por termogravimetría (TG). En la **Figura 5.4.1.** se muestran las curvas de pérdida de peso (TG) de las tres biomásas, así como la derivada de la pérdida de peso (DTG) que permite identificar con mayor claridad las temperaturas a las que se producen dichas pérdidas. Los tres componentes principales de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), poseen una estabilidad térmica diferente, lo que lleva a que su descomposición trascorra a temperaturas diferentes. Sin embargo, en determinados tipos de biomasa como es nuestro caso, los picos de descomposición térmica correspondientes a la celulosa y la hemicelulosa se

superponen, resultando difícil su cuantificación. Por ello, en la **Tabla 5.4.4.** se resumen las pérdidas de peso asociadas a la descomposición de la celulosa y la hemicelulosa, así como la lignina y la humedad de la biomasa.

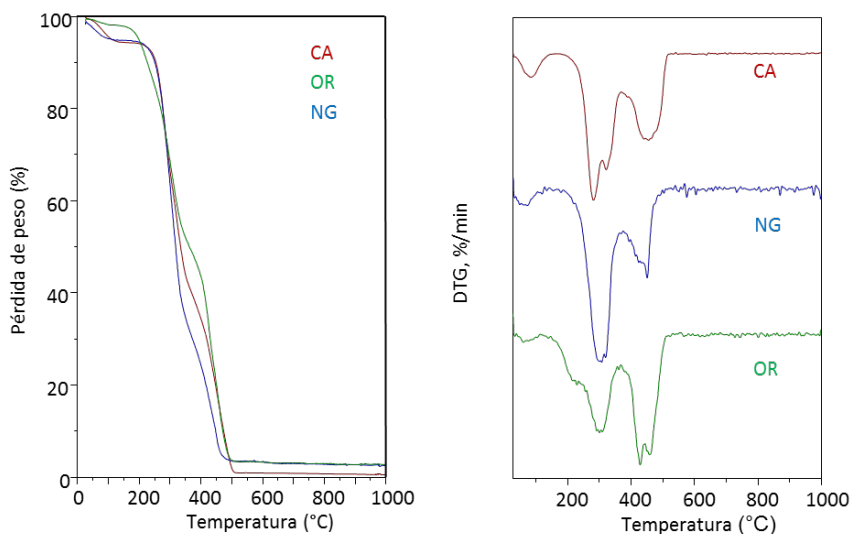


Figura 5.4.1. Curvas de TG (izquierda) y DTG (derecha) de los tres tipos de biomazas seleccionadas. OR: Orujillo, NG: *Nicotiana glauca* y CA: almendra.

Como se puede observar, todas las biomazas presentan tres zonas de pérdida de peso. La primera entre 50 °C y 150 °C, que se asocia con la eliminación de agua. La segunda entre 200 °C y 400 °C, relacionada con la degradación térmica de la hemicelulosa y la celulosa y la tercera entre 500 °C y 1000 °C, que se corresponde con la descomposición de la lignina, el componente más refractario de la biomasa [27].

Tabla 5.4.4. Pérdida de peso en porcentaje determinada a partir de las curvas de TG.

| Biomasa | Agua (%) | Hemicelulosa y celulosa | Lignina |
|---------|----------|-------------------------|---------|
| NG | 3,83 | 65,22 | 26,98 |
| CA | 5,30 | 32,43 | 61,21 |
| OR | 1,26 | 48,36 | 47,06 |

Teniendo en cuenta los resultados de TG-DTG parecen existir importantes diferencias entre las biomásas estudiadas. Por un lado, la biomasa NG presenta el mayor contenido de celulosa y hemicelulosa ($\approx 70\%$). Este resultado sugiere que esta biomasa, cultivada con fines energéticos, debería presentar una mayor facilidad de gasificación en comparación con las biomásas de naturaleza residual como la CA y el OR. La menor proporción de celulosa presente estas biomásas, podría estar relacionada con su origen residual. Así, por ejemplo, en el caso del OR el proceso de industrial que lo genera podría justificar su bajo contenido en celulosa, ya que parte de la misma se descompondría durante los procesos térmicos a los que son sometidos los derivados de la aceituna que finalmente generan el OR. En el caso de la CA, esta parte del fruto es la que más lignina y menos celulosa presenta debido a su función fisiológica relacionada con la protección de la semilla, y que debe proporcionarle una elevada resistencia mecánica.

Por otro lado, el pico que aparece alrededor de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que se asocia a la degradación de la lignina es mucho más pronunciado en el OR y la CA. Esto indicaría que estas biomásas contienen más lignina, hecho que también parece evidente teniendo en cuenta el mayor porcentaje de carbono determinado para estas biomásas.

5.4.2. Actividad catalítica.

La gasificación catalítica de los nuevos tipos de biomasa (CA y OR), se ha llevado a cabo en las mismas condiciones que la gasificación de la biomasa de referencia NG (presión atmosférica, 700 °C y relación biomasa/agua de 0,2), siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 3.

La **Figura 5.4.2.** recoge tanto los resultados de conversión obtenidos para las nuevas biomásas, como los resultados obtenidos con la biomasa de referencia (NG). Como se puede ver, en los tres casos la incorporación de catalizadores incrementa notablemente la conversión. No obstante, con los nuevos tipos de biomasa, CA y OR, no se consigue una gasificación completa con ninguno de los catalizadores seleccionados. En el caso de la NG y la CA, el catalizador 20NiAlu_75_6 es el que mejores resultados presenta, mientras que para el OR, el catalizador más activo es el basado en olivino (5NiOli).

En la **Figura 5.4.3.**, se muestran la distribución de productos gaseosos producidos para cada biomasa, utilizando los catalizadores 5NiOli y 20NiAlu_75_6. Como se puede observar, en todos los casos el empleo de catalizadores mejora significativamente la producción de hidrógeno cuando se compara con la gasificación sin catalizador. Entre todas las biomásas, la procedente de la NG es la que produce una mayor cantidad de hidrógeno, debido probablemente a que es la biomasa con más contenido en celulosa y por tanto, la más fácil de gasificar. En cambio, la gasificación del OR es la que menos hidrógeno produce, debido a que su mayor contenido en lignina dificulta la gasificación.

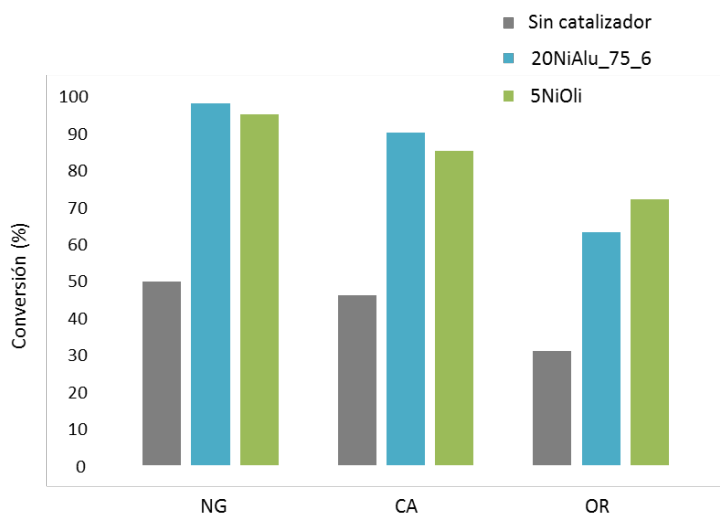


Figura 5.4.2. Conversión obtenida en la gasificación de las tres biomásas estudiadas (NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo) sin catalizador y con los catalizadores 20NiAlu_75_6 y 5NiOli. Condiciones de reacción: 700 °C – 2,5 h, presión atmosférica, relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

En cuanto a las menores producciones de CO por parte de la biomasa CA y OR también podría justificarse por su menor contenido en celulosa, que se traduciría en una menor proporción de compuestos con enlaces C-O, responsables en su mayor parte del CO generado en la gasificación. Además, el aumento en el contenido de CO₂, indicaría la presencia de una elevada proporción de hemicelulosa en ambas biomásas [28].

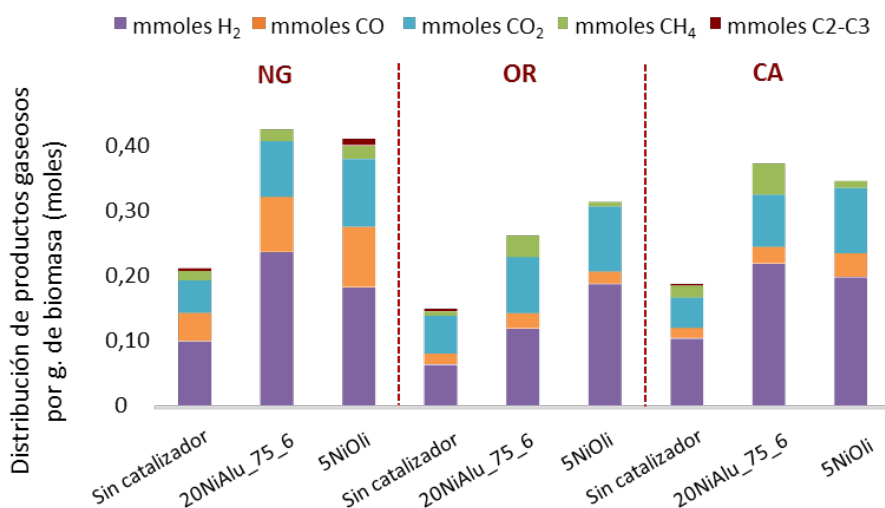


Figura 5.4.3. Distribución de productos gaseosos (moles) obtenidos por gramo de biomasa en la gasificación de los tres tipos de biomasa estudiados. Condiciones de reacción: presión atmosférica, 700 °C durante - 2,5 horas, ratio biomasa/agua de 0,2 (g/g). (NG= *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR= orujillo de aceituna).

En cuanto a la producción de CH₄, se observa que al emplear el catalizador basado en alúmina, aumenta su contenido independientemente del tipo de biomasa ^[29], lo que sugiere que este catalizador estaría favoreciendo la reacción de metanación. Como ya se ha observado en capítulos anteriores, el mayor tamaño de partícula de este catalizador, estaría favoreciendo la producción de CH₄ ^[30]. En cambio, el contenido en metano disminuye cuando se utiliza el catalizador basado en olivino, especialmente durante la gasificación de las biomásas de tipo residual (CA y OR). Estos resultados podrían explicarse teniendo en cuenta que este catalizador favorece el reformado de metano ^[29].

Respecto a la cantidad de hidrocarburos ligeros producidos (C2-C3), cuando la biomasa utilizada es de tipo residual (CA y OR), no se observa la presencia de estos compuestos si la gasificación se lleva a cabo en presencia de alguno de los dos catalizadores. En cambio, cuando se lleva a cabo la gasificación de NG, solo con el catalizador 20NiAlu_75_6 no se generan hidrocarburos ligeros C2-C3. Este resultado es importante y sugiere que un mismo catalizador puede presentar un comportamiento catalítico diferente dependiendo de la naturaleza y composición de la biomasa a gasificar.

En relación a la presencia de hidrocarburos condensables (alquitranes) en los líquidos recuperados después de la gasificación, se ha observado la presencia de diferentes compuestos orgánicos (fenoles, furanos, compuestos aromáticos) cuando la gasificación se lleva a cabo sin catalizador. En cambio, en presencia de los dos catalizadores estudiados el análisis de los líquidos recogidos no revela la presencia de compuestos orgánicos. Este resultado sería indicativo de que la presencia de los catalizadores, como ya se ha visto en capítulos anteriores, consigue eliminar la formación de alquitranes, o en todo caso, si son formados, estarían promoviendo su eliminación.

5.4.3. Conclusiones.

Los resultados obtenidos en este apartado han permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Los resultados de caracterización de las tres biomásas estudiadas, han mostrado que la biomasa *Nicotiana glauca* es la que mayor contenido en celulosa y hemicelulosa presenta, lo que supone una mayor facilidad para la gasificación.

- El uso de catalizadores como los aquí estudiados (20NiAlu_75_6 y 5NiOli), mejoran tanto la gasificación como la producción de H₂, independientemente del origen de la biomasa (residual o procedente de cultivos). Sin embargo, para cada biomasa parece existir un catalizador que ofrece mejores resultados: en el caso de la NG y la CA, el mejor catalizador sería el basado en alúmina (20NiAlu_75_6), mientras que en el caso del OR, el catalizador que mejores resultados presenta sería el basado en olivino (5NiOli).

- Respecto a la presencia de alquitranes (*TARs*) en los líquidos de gasificación, se ha comprobado que independientemente de la biomasa utilizada, los catalizadores estudiados en este trabajo son capaces de eliminarlos por completo.

- Además se ha podido comprobar que de las tres biomásas estudiadas en este apartado, la *Nicotiana glauca* es la más idónea para producir una corriente gaseosa rica en H₂, lo que podría estar relacionado con una mayor presencia de celulosa en su composición que la haría más reactiva. Estos resultados sugieren, que la composición de la biomasa llevaría asociada el uso de un catalizador específico, lo que permitiría llevar a cabo la gasificación de dicha biomasa con alta conversión al tiempo que se maximiza la producción de H₂.

5.4.4. Referencias.

- [1] D. Lv, M. Xu, X. Liu, Z. Zhan, Z. Li, H. Yao, *Fuel Processing Technology* **2010**, *91*, 903-909.
- [2] P. Parthasarathy, K. S. Narayanan, *Renewable Energy* **2014**, *66*, 570-579.
- [3] K. J. Ptasinski, M. J. Prins, A. Pierik, *Energy* **2007**, *32*, 568-574.
- [4] J. Herguido, J. Corella, J. Gonzalez-Saiz, *Industrial & engineering chemistry research* **1992**, *31*, 1274-1282.
- [5] A. van der Drift, J. van Doorn, J. W. Vermeulen, *Biomass and Bioenergy* **2001**, *20*, 45-56.
- [6] M. Asadullah, T. Miyazawa, S.-i. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, K. Tomishige, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *267*, 95-102.
- [7] M. Lapuerta, J. J. Hernández, A. Pazo, J. López, *Fuel Processing Technology* **2008**, *89*, 828-837.
- [8] L. J. Sealock, Elliot D.C., Baker E.G., Butner R.S., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1535.
- [9] S. Rapagna, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, P. U. Foscolo, *Biomass Bioenergy* **2002**, *22*, 377-388.
- [10] S. Rapagna, M. Virginie, K. Gallucci, C. Courson, M. Di Marcello, A. Kiennemann, P. U. Foscolo, *Catal. Today* **2011**, *176*, 163-168.
- [11] J. Corella, J. M. Toledo, R. Padilla, *Energy Fuels* **2004**, *18*, 713-720.
- [12] A. Anukam, S. Mamphweli, P. Reddy, E. Meyer, O. Okoh, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *66*, 775-801.
- [13] C. Higman, M. van der Burgt, in *Gasification*, Gulf Professional Publishing, Burlington, **2003**, pp. 9-28.
- [14] V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M. Z. Memon, N. Shah, E. J. Anthony, P. S. Fennell, *Energy & Environmental Science* **2016**, *9*, 2939-2977.
- [15] F. Shafizadeh, in *Advances in Carbohydrate Chemistry, Vol. 23* (Eds.: M. L. Wolfrom, R. S. Tipson), Academic Press, **1968**, pp. 419-474.
- [16] A. Monti, N. Di Virgilio, G. Venturi, *Biomass and Bioenergy* **2008**, *32*, 216-223.
- [17] D. L. Klass, in *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Press, San Diego, **1998**, pp. 271-331.
- [18] C. Liao, C. Wu, Y. Yan, *Fuel Processing Technology* **2007**, *88*, 149-156.
- [19] S. Arvelakis, H. Gehrman, M. Beckmann, E. Koukios, *Biomass and Bioenergy* **2002**, *22*, 55-69.
- [20] H. Leibold, A. Hornung, H. Seifert, *Powder Technology* **2008**, *180*, 265-270.

- [21] A. Gómez-Barea, L. F. Vilches, C. Leiva, M. Campoy, C. Fernández-Pereira, *Chemical Engineering Journal* **2009**, *146*, 227-236.
- [22] C. Leiva, A. Gómez-Barea, L. F. Vilches, P. Ollero, J. Vale, C. Fernández-Pereira, *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 361-367.
- [23] A. Van der Drift, A. Olsen, A. van der Drift, J. Prij, J. Beesteheerde, C. van der Klein, *Project Report of ECN, Petten, The Netherlands* **1999**, 89.
- [24] Y. Shao, J. Wang, F. Preto, J. Zhu, C. Xu, *Energies* **2012**, *5*, 5171-5189.
- [25] F. Safari, N. Javani, Z. Yumurtaci, *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 1071-1080.
- [26] P. Basu, in *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition)* (Ed.: P. Basu), Academic Press, Boston, **2013**, pp. 47-86.
- [27] W.-H. Chen, J. Peng, X. T. Bi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *44*, 847-866.
- [28] C. Wu, Z. Wang, J. Huang, P. T. Williams, *Fuel* **2013**, *106*, 697-706.
- [29] C. Courson, L. Udron, D. Swierczynski, C. Petit, A. Kiennemann, *Catal. Today* **2002**, *76*, 75-86.
- [30] H. Wu, Y. Chang, J. Wu, J. Lin, I. Lin, C. Chen, *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, 4154-4163.

CONCLUSIONES

GENERALES

Las conclusiones generales más relevantes obtenidas a partir de los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral son las siguientes:

El estudio de dos pretratamientos (torrefacción y HTC) como etapa previa a la gasificación de biomasa, ha mostrado que ambos pretratamientos mejoran considerablemente la calidad del sólido final. En este sentido se ha observado que el uso de estos procesos consigue aumentar el grado de gasificación en las tres biomásas estudiadas (*Nicotiana glauca*, cáscara de almendra y orujillo). Por otro lado, se ha comprobado que la naturaleza de la biomasa utilizada ejerce una gran influencia sobre el efecto que tiene el pretratamiento en los productos obtenidos durante la gasificación. Concretamente, se ha encontrado que para aumentar la producción de H₂ el proceso de torrefacción es más efectivo como pretratamiento para la *Nicotiana glauca* y el orujillo, mientras que el proceso de HTC resulta más favorable para la cáscara de almendra.

Respecto al estudio con los catalizadores, se ha demostrado que es posible incrementar la producción de H₂ a partir de biomasa *Nicotiana glauca*, empleando catalizadores basados en Ni sobre soportes naturales (dolomita, olivino y sepiolita). El uso de estos catalizadores ha conseguido eliminar por completo la presencia de productos no deseados como los alquitranes (TARs), debido a su gran capacidad para el reformado. Por otro lado, se ha establecido que tanto la naturaleza del soporte como el porcentaje de Ni incorporado tienen un efecto significativo sobre la distribución de productos gaseosos obtenidos. En este sentido, se ha observado que el catalizador basado en sepiolita con un 20% en peso de Ni, presenta excelentes resultados en cuanto a generación de H₂ y baja de hidrocarburos ligeros (C2-C3). Adicionalmente, se ha demostrado la importancia de la temperatura de calcinación (en la síntesis y tras la incorporación del Ni), en la distribución de productos gaseosos durante la

gasificación de *Nicotiana glauca* con un catalizador sintético basado en alúmina nanofibrada. Los resultados obtenidos han mostrado que para una temperatura de síntesis de la alúmina de 750 °C y una temperatura de calcinación de 600 °C después de incorporación del níquel, se consigue un catalizador de alta actividad y selectividad a H₂.

Finalmente, se ha estudiado el uso de catalizadores en la gasificación de otros tipos de biomasa como orujillo y cáscara de almendra. Los resultados obtenidos con los dos catalizadores seleccionados (20NiAlu_75_6 y 5NiOli) muestran una mejora significativa en la cantidad de H₂ producido y eliminación por completo de la producción de TARs. Además, dichos resultados sugieren, que la composición de la biomasa llevaría asociada el uso de un catalizador específico, que habría que investigarse, si lo que se quiere es completar su gasificación con alta conversión y alto rendimiento en la producción de H₂.

ANEXO I

Identificación de productos de alto valor añadido en el
orujillo de aceituna

Según los datos de la Agencia de Información y Control Alimentarios (AICA), durante la campaña 2017/2018 se produjeron en España 1.262.000 toneladas de aceite de oliva, lo que supone casi el 50% del total de la producción mundial ^[1]. La industria del olivar genera una gran cantidad de residuos o subproductos (restos de poda, orujo, orujillo y hueso), por cada tonelada de aceite de oliva, de los cuales el orujillo representa entre el 18 y el 25% del peso de la oliva lo que supone un 27% por cada tonelada de aceituna ^[2]. Estos residuos pueden utilizarse como combustible para la generación de energía en las propias almazaras o para alimentación animal, con el consiguiente beneficio económico. Además, también pueden ser utilizados como compost o para remediación de suelos. No obstante, una de las alternativas más prometedoras, es el uso de este tipo de residuos para la obtención de productos de alto valor añadido como azúcares, proteínas, compuestos fenólicos, etc ^{[2] [3]}.

Por ejemplo, García-Granados y col. ^[4] trabajaron en la que utilización de un sistema de extracción en contracorriente para la recuperación de fenoles, ácidos y derivados a partir del alpechín de la aceituna (subproducto líquido). Estos mismos autores obtuvieron diversos ácidos de interés farmacéutico a partir del alpechín mediante procesos de extracción con disolventes. Por otro lado, el grupo de Fernández-Bolaños y col. ^[5] publicaron un artículo en el que resumían el empleo de los residuos del sector oleícola tanto para la recuperación de productos de alto valor añadido, como para la conversión de estos subproductos en sustancias útiles. Entre las tecnologías utilizadas más recientemente para la extracción de este tipo de compuestos, destacan la tecnología de microondas, los ultrasonidos y las extracciones con CO₂ supercrítico entre otras ^{[6] [7] [8]}. Uno de los principales inconvenientes de estos métodos de extracción es el alto gasto energético y económico, por lo que es conveniente utilizar métodos de extracción que sean eficaces y económica y energéticamente sostenibles.

Por todo ello, y aunque estaba fuera del objetivo de esta tesis, se decidió extraer e identificar los posibles compuestos de alto valor añadido presentes en el orujillo de la aceituna estudiada (OR) antes de llevar a cabo su gasificación. En la literatura se pueden encontrar diversos trabajos de extracción de productos de alto valor añadido (derivados fenólicos, ácidos grasos, etc.) de subproductos de la industria olivarera como el alperujo, el orujo o el alpechín ^[9] ^[10]. El motivo de que no se suele estudiar la extracción del orujillo podría estar relacionado con el hecho que este subproducto sólo contiene alrededor de un 0,5% de aceite, por lo que se considera que es un subproducto seco. Además, por este motivo el orujillo suele ser empleado para la generación de energía eléctrica en las propias almazaras.

Con el fin de extraer e identificar productos de alto valor añadido del orujillo, se han seleccionado dos técnicas de extracción sencillas: la maceración en frío con disolventes orgánicos y la extracción sólido-líquido mediante Soxhlet, a fin de conocer si el proceso de extracción influye en el tipo de compuestos extraídos.

La maceración en frío se ha realizado durante 1 hora en constante agitación con disolventes orgánicos de distinta polaridad (etanol, metanol, hexano y acetona), empleando 0,5 gramos de orujillo y 10 ml del correspondiente disolvente (ver Capítulo 3 Método experimental).

En las **Tablas A.1. – A.2.** y en la **Figura A.1.**, se muestran los principales compuestos extraídos en cada método y su identificación mediante cromatografía gaseosa acoplada a un masas (GC-MS). En dichas tablas puede comprobarse que en todos los casos se obtienen diversos ácidos grasos (ácido oleico, ácido linoleico, etc), además de escualeno. El escualeno es un compuesto triterpénico presente en el aceite de oliva virgen extra en un 0,2 – 0,7%. Este

hidrocarburo es el componente mayoritario de la fracción insaponificable del aceite de oliva y su importancia radica en sus propiedades antioxidantes y anticancerígenas [11].

Dada la importancia del escualeno, se decidió llevar a cabo su cuantificación mediante cromatografía gaseosa. Se consiguió cuantificar la cantidad de escualeno extraída en los casos en los que maceración se llevó a cabo con etanol y acetona como disolventes, obteniéndose en ambos casos 0,5 mg de escualeno por gramo de biomasa.

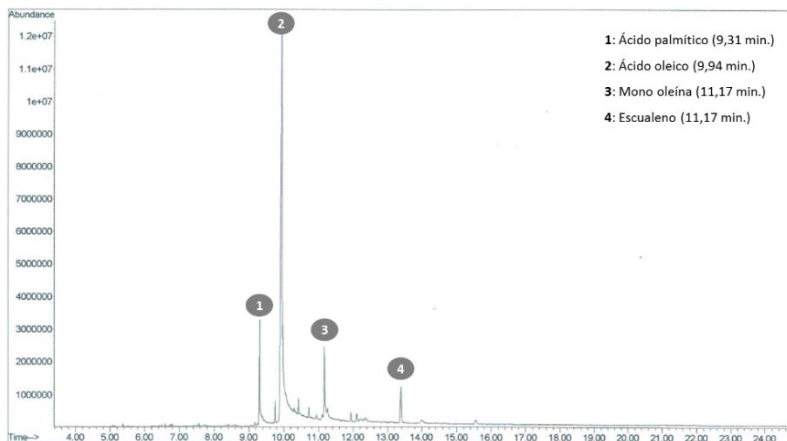


Figura A.1. Cromatograma típico obtenido en los procesos de extracción del orujillo.

Tabla A.1. Compuestos identificados por GC-MS después de la maceración.

| Disolvente | Productos determinados por GC-MS |
|------------|---|
| Etanol | Ácido palmítico, ácido oleico, escualeno |
| Metanol | Ácido linoleico, ácido oleico, monolinolenina, , derivados del colesterol, monoleina escualeno |
| Hexano | Ácido oleico, monoleina, escualeno |
| Acetona | Ácido oleico, monoleina, escualeno |

Tabla A.2. Compuestos identificados por GC-MS después de la extracción con Soxhlet.

| Disolvente | Productos determinados por GC-MS |
|------------|--|
| Etanol | Ácido palmítico, ácido oleico, escualeno |
| Hexano | Ácido oleico, escualeno, monoleina |

Estos resultados muestran que mediante métodos sencillos de extracción, es posible extraer diversos compuestos todavía presentes en el orujillo seco. Por un lado, el orujillo aún contiene ácidos grasos (ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmítico), que son los principales componentes del aceite de oliva, y por otro también contiene escualeno, sustancia de gran importancia por sus propiedades antioxidantes y anticancerígenas.

Como continuación de este trabajo, sería interesante llevar a cabo una mejor cuantificación y aislamiento de todos los compuestos extraídos del orujillo mediante estas técnicas y determinar si el empleo de una o de otra influye en la cantidad de los distintos productos obtenidos. El rendimiento de escualeno obtenido, y otros productos como los señalados, junto al volumen de orujillo producido por campaña y precio final de los productos extraídos serán determinantes para conocer la viabilidad, interés y pertinencia de realizar el

proceso de extracción antes de llevar a cabo la gasificación de este tipo de biomasa.

Referencias

- [1] A. d. I. y. C. Alimentarios, **Agencia de Información y Control Alimentarios** <http://www.aica.gob.es/>
- [2] E. Ruiz, J. M. Romero-García, I. Romero, P. Manzanares, M. J. Negro, E. Castro, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2017**, *11*, 1077-1094.
- [3] F. Carvalheiro, L. Duarte, F. Gírio, P. Moniz, in *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Elsevier, **2016**, pp. 315-347.
- [4] J. Calero Barcoj, Martínez Nieto, L., García-Granados, A. , ES2051238, **1994**.
- [5] J. Fernández-Bolaños, G. Rodríguez, R. Rodríguez, R. Guillén, A. Jiménez, *2006* **2006**, *57*, 12.
- [6] D. K. Yanik, *LWT* **2017**, *77*, 45-51.
- [7] C. D. Goldsmith, Q. V. Vuong, C. E. Stathopoulos, P. D. Roach, C. J. Scarlett, *LWT* **2018**, *89*, 284-290.
- [8] I. Gracia, J. F. Rodríguez, A. de Lucas, M. P. Fernandez-Ronco, M. T. García, *The Journal of Supercritical Fluids* **2011**, *59*, 72-77.
- [9] C. del Pozo, J. Bartrolí, N. Puy, E. Fàbregas, *Industrial Crops and Products* **2018**, *125*, 160-167.
- [10] F. Rubio-Senent, G. Rodriguez-Gutierrez, A. Lama-Munoz, J. Fernandez-Bolanos, *Journal of agricultural and food chemistry* **2012**, *60*, 1175-1186.
- [11] T. J. Smith, *Expert Opinion on Investigational Drugs* **2000**, *9*, 1841-1848.

ANEXO II

Índice tablas

Tabla 3.2.1 Propiedades del hidrógeno

Tabla 1.2.4 Principales tipos de pilas de combustible

Tabla 1.3.1. Composición de diversos tipos de biomasa

Tabla 1.3.2. Análisis inmediato de diversos tipos de biomasa

Tabla 1.3.3. Poder calorífico superior para diversos tipos de biomasa

Tabla 1.4.1. Reacciones durante el proceso de gasificación

Tabla 1.4.2. Clasificación de TARs

Tabla 3.2.1. Fórmulas para la estimación del poder calorífico superior

Tabla 3.3.1 Principales componentes de la dolomita

Tabla 5.3.2. Principales componentes del olivino

Tabla 3.3.4. Principales componentes de la sepiolita

Tabla 3.3.5. Catalizadores preparados por impregnación a volumen de poro

Tabla 4.1. Composición de los productos gaseosos obtenidos en la torrefacción de la biomasa de *Nicotiana glauca* (NG_T), cáscara de almendra (CA_T) y orujillo (OR_T) a 250 °C durante 30 minutos.

Tabla 4.2. Peso de la biomasa antes y después del proceso de torrefacción a 250 °C durante 30 minutos. Rendimiento de sólido y rendimiento energético.

Tabla 4.3. Análisis elemental antes y después de la torrefacción a 250 °C durante 30 minutos.

Tabla 4.4. Análisis próximo antes y después de la torrefacción

Tabla 4.4. Peso de la biomasa antes y después del proceso HTC a 215 °C

Tabla 4.5. Análisis elemental antes y después del proceso HTC a 215 °C

Tabla 4.6. Análisis próximo antes y después del proceso HTC a 215 °C

Tabla 4.9. Productos gaseosos (mmoles) obtenidos por gramo de biomasa en el proceso de gasificación a 700 °C durante 2,5 horas.

Tabla 5.1.1. Nomenclatura de los catalizadores utilizados en la gasificación de *Nicotiana glauca* preparados con un 20% de Ni. Se incluye la composición de cada soporte.

Tabla 5.1.2. Contenido de Ni en % en peso (determinado por ICP-OES), área superficial BET y volumen de poro para los diferentes catalizadores y sus correspondiente soportes. N.A.: no analizado

Tabla 5.1.4. Porcentaje de Ni reducido a 700 °C de los catalizadores con 20% de Ni basados en diferentes soportes

Tabla 5.1.5. Tamaño de las partículas metálicas y dispersión del Ni⁰ en los catalizadores con 20% de Ni determinado por TEM.

Tabla 5.1.6. Alquitrans obtenidos en el proceso de gasificación

Tabla 5.2.1. Nomenclatura de los catalizadores utilizados en la gasificación de *Nicotiana glauca*. Se incluye el tipo de soporte y porcentaje en peso de níquel utilizados en la preparación de cada catalizador

Tabla 5.2.2. Contenido de Ni en peso (determinado por ICP-OES), área superficial BET y volumen de poro para los catalizadores estudiados en este capítulo.

Tabla 5.2.4. Tamaño de las partículas metálicas de níquel determinado por TEM para los catalizadores con 5% y 10% de Ni.

Tabla 5.2.5. Porcentaje de reducibilidad a 700 °C de los catalizadores basados en dolomita (5% y 10% de Ni), olivino (5 y 10% de Ni) y sepiolita (5 y 10% de Ni). Se incluye la comparación con los catalizadores con 20% de Ni.

Tabla 5.2.6. Deposición de coque de los catalizadores con 5% y 10% de Ni.

Tabla 5.3.1. Nomenclatura de los catalizadores basados en alúmina utilizados en la gasificación de *Nicotiana glauca*. Se incluyen las temperaturas de calcinación utilizadas en la síntesis de la alúmina nanofibrada y después de la incorporación del Ni

Tabla 5.3.2. Área superficial BET y volumen de poro de las diferentes alúminas y sus correspondientes catalizadores. Se incluye el contenido de Ni determinado por ICP-OES expresado en % en peso.

Tabla 5.3.3. Reducibilidad a 700 °C de los catalizadores basados en alúmina

Tabla 5.3.4. Tamaño de partícula determinado por TEM del Ni⁰ en los catalizadores basados en alúmina

Tabla 5.3.4. Resultados de quimisorción de hidrógeno de los catalizadores basados en alúmina.

Tabla 5.3.5. Resultados de acidez de los catalizadores basados en alúmina.

Tabla 5.3.6. Deposición de coque en los catalizadores basados en alúmina

Tabla 5.4.1. Análisis elemental (expresado en % peso) y poder calorífico superior (PCS) de las biomásas seleccionadas y estudiadas en la gasificación catalítica.

Tabla 5.4.2. Análisis químico de los tres tipos de biomasa seleccionadas (expresado en % peso).

Tabla 5.4.3. Análisis próximo de los tres tipos de biomasa seleccionadas (expresado en % peso).

ANEXO III

Índice figuras

Figura 2.1.1 Consumo de energía a nivel mundial y en España durante 2016

Figura 3.1.2 Evolución del precio del barril de Brent en Europa.

Figura 1.1.3 Países productores de petróleo

Figura 1.1.4 Principales gases de efecto invernadero

Figura 1.1.5 Millones de toneladas de CO₂ emitidas a nivel mundial

Figura 6.2.1 Pila de combustible

Figura 1.2.3. Principales métodos de producción de hidrógeno.

Figura 1.2.4. Sistema de electrólisis del agua

Figura 1.3.1. Tipos de biomasa (elaboración propia)

Figura 1.3.2. Estructura de la biomasa

Figura 1.3.3. Estructura química de la celulosa

Figura 1.3.4. Estructura química de la hemicelulosa

Figura 1.3.5. Estructura química de la lignina

Figura 1.4.1. Esquema de formación de alquitranes propuesto por Elliott y col.

Figura 3.2.1. Cultivo de *Nicotiana glauca* en Ciudad Real: semillero (izquierda), planta joven (medio) y planta adulta (derecha).

Figura 3.2.2. Producción mundial de aceite de oliva en miles de toneladas (2016/2017)

Figura 4.3.1. Estructura de la dolomita.

Figura 5.3.2. Estructura del olivino

Figura 6.2.3. Estructura de la sepiolita

Figura 7.3.4. Estructura de la alúmina

Figura 8.3.5. Rampa de calcinación empleada en la síntesis de la alúmina fibrada.

Figura 9.3.6. Rampa de calcinación empleada después de la impregnación a volumen de poro

Figura 3.6.1. Imagen del reactor empleado para el proceso de torrefacción.

Figura 3.6.2. Imagen del reactor empleado para el proceso HTC

Figura 3.6.3. Imagen ampliada del reactor empleado para gasificación

Figura 4.1. Diagrama de Van Krevelen con las relaciones H/C y O/C de las biomásas antes y después de la torrefacción a 250 °C durante 30 minutos (NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; T = indica que has sido torrefactadas).

Figura 4.2. Imágenes de SEM de la *Nicotiana glauca* (NG): antes (izquierda) y después de la torrefacción a 250 °C durante 30 minutos (derecha).

Figura 4.3. Imágenes de SEM de la cáscara de almendra (CA): antes (izquierda) y después de la torrefacción a 250 °C durante 30 minutos (derecha).

Figura 4.4. Imágenes de SEM del orujillo (OR): antes (izquierda) y después de la torrefacción a 250 °C durante 30 minutos (derecha).

Figura 4.5. Curvas de análisis termogravimétrico (TG y DTG) de las biomásas antes y después de torrefacción (NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; T = torrefacción).

Figura 4.6. Cromatograma típico de la fase gaseosa obtenido en el tratamiento por HTC. Este cromatograma se corresponde con la fase gaseosa obtenida en el tratamiento de la *Nicotiana glauca*.

Figura 4.7. Diagrama de Krevelen con las relaciones H/C y O/C de las biomásas antes y después de HTC (NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; HTC = carbonización hidrotermal a 215 °C).

Figura 4.8 Curvas de análisis termogravimétrico (TG y DTG) de las biomásas antes y después del proceso HTC (NG = *Nicotiana glauca*, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo; HTC = carbonización hidrotermal).

Figura 4.9. Resumen de las características más relevantes de la biomasa modificadas con los pretratamientos (torrefacción y HTC).

Figura 4.9. Conversión obtenida en la gasificación de las tres biomásas pretratadas (*Nicotiana glauca* = NG, cáscara de almendra = CA, orujillo = OR) por torrefacción (T) y carbonización hidrotermal (HTC). Condiciones de reacción: 700 °C – 2,5 h, presión atmosférica, relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

Figura 5.1.1. DRX de los soportes utilizados [izquierda] y su correspondientes catalizadores tras la incorporación del 20% de Ni y calcinados a 800 °C (catalizadores con olivino y dolomita) y a 700 °C (catalizador con sepiolita) [derecha].

Figura 5.1.2. Perfiles de reducción obtenidos con los diferentes catalizadores preparados con varios soportes conteniendo un 20% de Ni (20NiOli, 20NiDol, 20NiSep y 20NiAlu_com).

Figura 5.1.4. Imagen de TEM y distribución de tamaño de partícula del catalizador basado en olivino con un 20% de Ni (catalizador reducido)

Figura 5.1.5. Imagen de TEM y distribución de tamaño de partícula del catalizador basado en dolomita con un 20% de Ni (catalizador reducido)

Figura 5.1.6. Imagen de TEM y distribución de tamaño de partícula del catalizador basado en sepiolita con un 20% de Ni (catalizador reducido).

Figura 5.1.7. Imagen de TEM y distribución de tamaño de partícula del catalizador basado en γ -alúmina con un 20% de Ni (catalizador reducido).

Figura 5.1.8. Conversión obtenida con los catalizadores con 20% de Ni en peso sobre distintos soportes. Se incluyen los resultados de la reacción sin catalizador y sólo con los

soportes. Condiciones de reacción: 700 °C – 2,5 h, presión atmosférica, relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

Figura 5.1.9. Imagen de los líquidos recuperados de la reacción con el catalizador 20NiAlu_com (izquierda) y con la reacción sin catalizador (derecha)

Figura 5.1.10. Distribución de productos gaseosos obtenidos en la gasificación de Nicotina glauca sin catalizador, utilizando el soporte sin níquel y los catalizadores con un 20% de Ni. Condiciones de reacción: presión atmosférica, 700 °C – 2,5 h. 1 gramo de biomasa y relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

Figura 5.2.1 DRX de los soportes y sus correspondientes catalizadores tras la incorporación de distintos porcentajes de Ni y calcinados a 800 °C (catalizadores con dolomita y olivino) y a 700 °C (catalizadores con sepiolita).

Figura 5.2.3. Imágenes de TEM y distribución de tamaño de partícula de los catalizadores con 5% y 10% en peso de Ni basados en dolomita

Figura 5.2.4. Imágenes de TEM y distribución de tamaño de partícula de los catalizadores con 5% y 10% de Ni basados en olivino.

Figura 5.2.5. Imágenes de TEM y distribución de tamaño de partícula de los catalizadores con 5% y 10% de Ni basados en sepiolita.

Figura 5.2.2. Perfiles de TPR a 900 °C de los catalizadores basados en dolomita (5% y 10% de Ni), olivino (5 y 10% de Ni) y sepiolita (5 y 10% de Ni)

Figura 5.2.3. Conversión obtenida por los catalizadores con 5 y 10% de Ni sobre dolomita, olivino y sepiolita.

Figura 5.2.6 Distribución de productos gaseosos obtenidos en la gasificación con los catalizadores con 5%, 10% y 20% de níquel sobre los distintos soportes.

Condiciones de reacción: presión atmosférica, 700 °C – 2,5 h, relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

Figura 4.3.1. Evolución de las fases que presenta la alúmina en función de la temperatura de calcinación

Figura 5.3.2. DRX de la alúmina comercial (Alu_com) y de las alúminas nanofibradas preparadas a diferentes temperaturas de calcinación (Alu_6 a 600 °C y Alu_75 a 750 °C).

Figura 5.3.3. DRX de los catalizadores de níquel soportados en alúmina comercial (20NiAlu_com) y alúmina nanofibrada calcinada a diferentes temperaturas (20NiAlu_6_6 y 20NiAlu_75_6 a 600 °C, 20NiAlu_75_8 y 20NiAlu_6_8 a 800 °C).

Figura 5.3.4. Imagen del catalizador basado en alúmina sintetizada a 600 °C y calcinado a 800 °C después de incorporar el Ni (20NiAlu_6_8).

Figura 5.3.5. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en alúmina con Ni: alúmina comercial (20NiAlu_com) y alúmina nanofibrada calcinada a diferentes temperaturas (20NiAlu_6_6 y 20NiAlu_75_6 a 600 °C, 20NiAlu_75_8 y 20NiAlu_6_8 a 800 °C).

Figura 5.3.6 Imágenes de TEM de la alúmina de síntesis calcinada a diferentes temperaturas: izquierda Alu_6 (600 °C), derecha Alu_75 (750 °C).

Figura 5.3.6. Imágenes de TEM de los catalizadores con alúmina calcinada a 600 °C: izquierda 20NiAlu_6_6, derecha 20NiAlu_6_8.

Figura 5.3.7. Imágenes de TEM de los catalizadores con alúmina calcinada a 750 °C: izquierda 20NiAlu_75_6, derecha 20NiAlu_75_8.

Figura 5.3.8. Resultados de TPD-NH₃ de los catalizadores basados en alúmina

Figura 5.3.9. Conversión obtenida por gramo de biomasa con los catalizadores basados en alúmina. Se incluyen los resultados con los soportes y con la reacción sin catalizador. Condiciones de reacción: 700 °C – 2,5 h, presión atmosférica, relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

Figura 5.3.10. Distribución de productos gaseosos por gramo de biomasa obtenida en la gasificación sin catalizador, con los soportes y con los catalizadores con basados en alúmina con Ni. Condiciones de reacción: presión atmosférica, 700 °C – 2,5 h, relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

Figura 5.3.11. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en alúmina después de reacción.

Figura 5.4.1. Curvas de TG (izquierda) y DTG (derecha) de los tres tipos de biomasa seleccionadas. OR: Orujillo, NG: Nicotiana glauca y CA: almendra.

Figura 5.4.2. Conversión obtenida en la gasificación de las tres biomasa estudiadas (NG = Nicotiana glauca, CA = cáscara de almendra, OR = orujillo) sin catalizador y con los catalizadores 20NiAlu_75_6 y 5NiOli. Condiciones de reacción: 700 °C – 2,5 h, presión atmosférica, relación biomasa/agua de 0,2 (g/g).

Figura 5.4.3. Milimoles de hidrógeno por gramo de biomasa obtenidos en el proceso de gasificación de los tres tipos de biomasa estudiados. Condiciones de reacción: presión atmosférica, 700 °C – 2,5 horas, ratio biomasa/agua de 0,2 (g/g). (NG= Nicotiana glauca, CA= cáscara de almendra, OR= orujillo de aceituna)

Figura 5.4.4. Milimoles de los gases distintos al H₂ obtenidos por gramo de biomasa en la gasificación de los tres tipos de biomasa estudiados. Condiciones de reacción: presión atmosférica, 700 °C durante - 2,5 horas, ratio biomasa/agua de 0,2 (g/g). (NG= Nicotiana glauca, CA = cáscara de almendra, OR= orujillo de aceituna).

ANEXO IV

Abreviaturas y acrónimos

| | |
|------|--|
| TEM | <i>Transmission Electronic Microscopy</i> (Microscopía Electrónica de Transmisión) |
| SEM | <i>Scanning Electronic Microscopy</i> (Microscopía Electrónica de Barrido) |
| TPD | <i>Temperature Programmed Desorption</i> (Desorción a Temperatura Programada) |
| TPR | <i>Temperature Programmed Reduction</i> (Reducción a Temperatura Programada) |
| XRD | <i>X-Ray Diffraction</i> (Difracción de Rayos X) |
| BET | Brunauer, Emmett y Teller |
| HTC | <i>Hydrothermal Carbonization</i> (Carbonización Hidrotermal) |
| T | Torrefacción |
| NG | <i>Nicotiana glauca</i> |
| CA | Cáscara de almendra |
| OR | Orujillo de aceituna |
| TARs | <i>Topping Atmosphere Residue</i> |
| Vp | Volumen de poro |