



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA

# INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PRETRATAMIENTO EN LA GASIFICACIÓN EFICIENTE DE BIOMASA VEGETAL PARA LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA SOSTENIBLE

**TRABAJO FINAL DE MÁSTER**

MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE

Autor

Sergi Cot Cantalosella

Directores

Antonio Chica Lara

Salvador Sayas Valero

Valencia, Julio de 2017

***Agradecido a***

*La paciencia de Salva,*

*La sabiduría de Antonio,*

*La colaboración y disposición  
de la empresa Cañet-Xirgu,*

*La compañía de toda la gente del máster,*

*A la magia de un ITQ en el cual se respira excelencia nada más pisarlo,*

*Al apoyo constante de mis amigos en los momentos duros,*

*Pero, sobretodo, al esfuerzo de mi familia  
para que haya podido cursar este máster  
de la manera más  
sostenible.*

## INDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>p.5</b>
1.1. CONTEXTO AMBIENTAL ACTUAL .....	<b>p.5</b>
1.1.1 Preámbulo. Cambio Climático .....	<b>p.5</b>
1.1.2 Consecuencias asociadas .....	<b>p.9</b>
1.1.3 Estado, situación y suministro de los recursos .....	<b>p.11</b>
1.1.4 Soluciones alternativas .....	<b>p.14</b>
1.2. BIOMASA .....	<b>p.19</b>
1.2.1 Generalidades .....	<b>p.19</b>
1.2.2 Biomasa de origen vegetal.....	<b>p.21</b>
1.2.3 Principales fuentes de obtención de la biomasa.....	<b>p.24</b>
1.2.3.1 Residuos agrícolas y forestales.....	<b>p.24</b>
1.2.3.2 Residuos sólidos urbanos e industriales.....	<b>p.25</b>
1.2.4 Usos de la biomasa .....	<b>p.27</b>
1.2.5 Tecnologías de conversión físico-química de biomasa utilizadas .....	<b>p.30</b>
1.2.5.1 Gasificación .....	<b>p.30</b>
1.2.5.2 Torrefacción .....	<b>p.31</b>
1.2.5.3 Carbonización hidrotermal (HTC) .....	<b>p.32</b>
1.2.6 Biomasa como portadora de hidrógeno .....	<b>p.33</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>p.35</b>
<b>3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>p.36</b>
3.1 PREPARACIÓN DE LAS BIOMASAS.....	<b>p.36</b>
3.1.1 Tipos de biomasa utilizados y origen.....	<b>p.36</b>
3.1.2 Preparación de las biomosas.....	<b>p.37</b>
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS BIOMASAS FRESCAS .....	<b>p.39</b>
3.2.1 Determinación de humedad .....	<b>p.40</b>
3.2.2 Análisis Elemental (AE) .....	<b>p.40</b>
3.2.3 Análisis químico (ICP-OES) .....	<b>p.41</b>
3.2.4 Termogravimetría (TG) .....	<b>p.41</b>
3.2.5 Determinación de volátiles .....	<b>p.42</b>
3.2.6 Determinación de cenizas .....	<b>p.43</b>
3.2.7 Carbón fijo y poderes caloríficos superior y inferior (PCS y PCI).....	<b>p.44</b>
3.3. REACCIONES UTILIZADAS .....	<b>p.45</b>
3.3.1 Reactor Gasificación.....	<b>p.45</b>
3.3.1.1. Proceso de Gasificación (GSF) .....	<b>p.45</b>
3.3.1.2 Proceso de Torrefacción (TRF) .....	<b>p.48</b>
3.3.2. Reactor Carbonización Hidrotermal (HTC) .....	<b>p.49</b>

3.4. INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA.....	<b>p.52</b>
3.4.1 Cromatografía de Gases (FID y TCD) .....	<b>p.52</b>
<b>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>p.54</b>
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS BIOMASAS FRESCAS .....	<b>p.54</b>
4.1.1 Composición (AE y ICP-OES) .....	<b>p.54</b>
4.1.2 Termogravimetría (TG).....	<b>p.55</b>
4.1.3 Determinación de la humedad .....	<b>p.57</b>
4.1.4 Cenizas y volátiles.....	<b>p.58</b>
4.1.5 Carbón fijo y poderes caloríficos (PCS y PCI) .....	<b>p.59</b>
4.2. GASIFICACIÓN (GSF) .....	<b>p.60</b>
4.2.1 Reactor de Gasificación (GSF) .....	<b>p.60</b>
4.3. CARBONIZACIÓN HIDROTHERMAL MÁS GASIFICACIÓN (HTC+GSF) .....	<b>p.62</b>
4.3.1 Carbonización Hidrotermal (HTC) .....	<b>p.62</b>
4.3.2 Gasificación de muestras pretratadas por HTC (HTC+GSF) .....	<b>p.65</b>
4.4. TORREFACCIÓN MÁS GASIFICACIÓN (TRF+GSF).....	<b>p.67</b>
4.4.1 Torrefacción (TRF) .....	<b>p.67</b>
4.4.2 Gasificación de muestras pretratadas por TRF (TRF+GSF) .....	<b>p.69</b>
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>p.72</b>
<b>6. REFERENCIAS .....</b>	<b>p.73</b>
<b>7. APENDICES .....</b>	<b>p.76</b>
i. Lista de acrónimos .....	<b>p.76</b>
ii. Índice de Figuras .....	<b>p.77</b>
iii. Índice de Imágenes .....	<b>p.78</b>
iv. Índice de Tablas .....	<b>p.79</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 CONTEXTO AMBIENTAL ACTUAL

### 1.1.1 Preámbulo. Cambio Climático.

El cambio, incluyendo el climático, es algo consustancial al planeta Tierra, ya que a lo largo de sus miles de millones de años de historia ha experimentado un número interminable de cambios de todo tipo.

Sin embargo, hay dos características del cambio climático actual que hace que sus impactos biofísicos y sociales globales sean únicos y sin precedentes en la historia del Planeta Tierra: la **rapidez e intensidad** con la que este particular está teniendo lugar. Espacios de tiempo tan cortos como décadas y, sobretodo, el origen antropogénico como motor de todas estas alteraciones consecuentes.<sup>[1]</sup>

Así pues, el cambio climático -provocado por el calentamiento global y el efecto invernadero- está considerado uno de los grandes problemas a los que se enfrentan las sociedades actuales, tanto por las instituciones científicas y políticas relevantes (*IPCC*, 2015; *UE*, 2014) como por la sociedad (*Eurobarómetro*, 2016)<sup>[2]</sup>. Se define éste como el cambio en el clima global del planeta Tierra, particularmente expresado en el aumento de la temperatura y de las precipitaciones. De ser considerado un asunto marginal apenas hace una década, ha pasado a formar parte de la agenda política internacional y a producir una "narrativa" de carácter planetario.

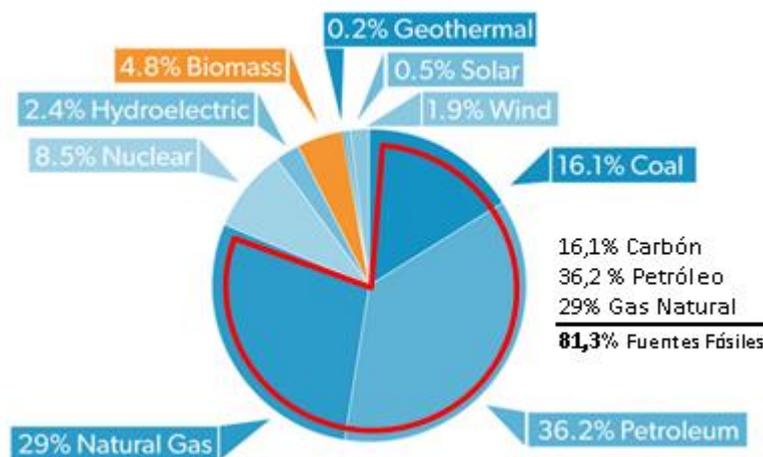
El estado actual del problema se podría resumir en cinco puntos:

- Primero. La principal fuente de emisión de los gases de efecto invernadero (*GEI*), es la quema masiva de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural para la obtención de energía. Por lo tanto, la reducción de las emisiones producidas por el sector energético serían uno de los puntos clave en la lucha contra el cambio climático.<sup>[3]</sup>
- Segundo. Las consecuencias directas en el clima, el calentamiento atmosférico y sus efectos climáticos asociados, son más que evidentes en los últimos años.
- Tercero. También se conocen suficientemente algunos impactos en el medio biogeofísico: disminución de la biodiversidad, perturbaciones en los ciclos vitales de los elementos biogeoquímicos (ciclo del C, del N o del S), entre otros.
- Cuarto. Aún no se puede asegurar el impacto social asociado como el costo económico, su conexión con la pobreza, la migración ambiental consecuente y el impacto físico en las zonas de mayor riesgo.
- Quinto. El problema del cambio climático sobre todo está en el **cómo**. Es decir, en las diversas maneras de cómo afrontar el problema.<sup>[4]</sup>

En la actualidad, el suministro de energía en los Estados Unidos –y por extensión el mundo- está basado en los recursos fósiles (petróleo, carbón y gas natural) en más de un 80%. Como se puede ver en la Figura 1. Su contribuyente principal es el petróleo con alrededor de un 36% del uso energético total.

La combustión de estos combustibles fósiles, junto la deforestación, la erosión del suelo y la crianza animal, son los principales contribuyentes en las emisiones antropogénicas de *GEI*, especialmente del mayor actor, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

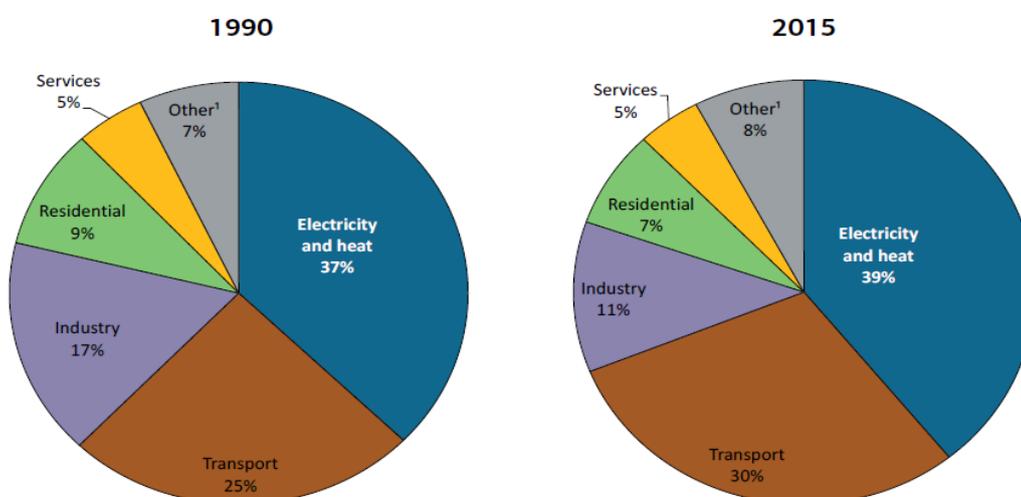
Después de las fuentes fósiles, el uso de la energía nuclear se encuentra en segundo lugar, con un 8,5%, y aunque sea una tecnología muy rentable energéticamente, conlleva unos riesgos sociales y medioambientales palpables. En último lugar, con alrededor de un 10%, se encuentran las energías renovables. Esta fracción está compuesta por los aportes de la energía hidroeléctrica, solar, eólica, geotérmica y de la biomasa.



**Figura 1.** Estado del suministro energético actual en EEUU (Marzo 2016). Fuente: Institute For Energy Research (IER)

Además del dióxido de carbono como actor mayoritario, los otros *GEI* más importantes son el metano ( $\text{CH}_4$ ), el vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), los clorofluorocarbonos (CFC) y el ozono troposférico ( $\text{O}_3$ ). Fue a mediados del siglo pasado, cuando la comunidad científica comenzó a discutir esta posibilidad de que el aumento de la concentración atmosférica de estos *GEI* fueran los responsables del fenómeno del aumento generalizado de la temperatura atmosférica que se estaba registrando. También se descubrió que junto a otros compuestos, como los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), fuesen los responsables del fenómeno ambiental de la lluvia ácida. <sup>[5],[12]</sup>

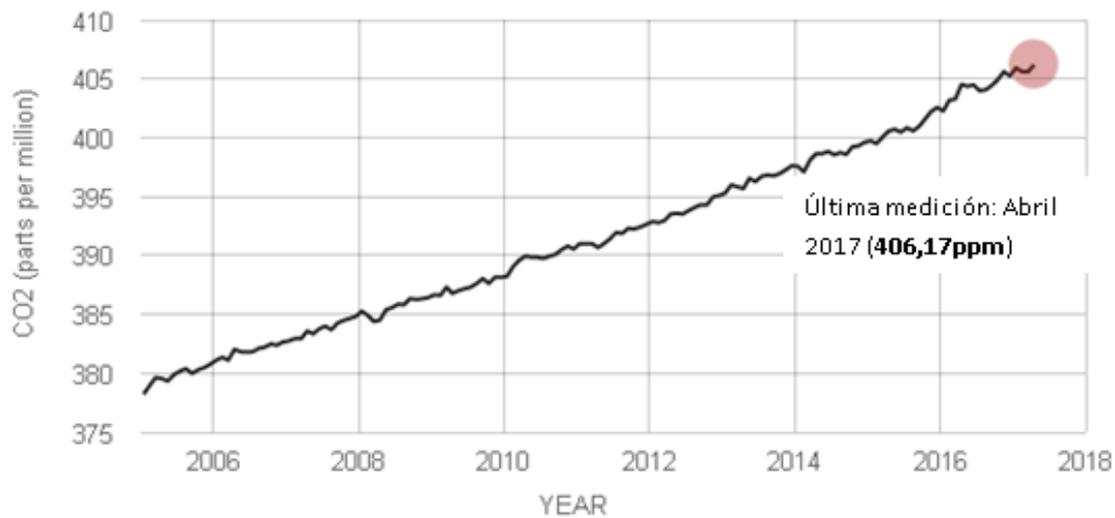
En la Figura 2 se muestra como a lo largo de las últimas años se han acentuado las emisiones de CO<sub>2</sub> en los países de la OCDE, sobre todo las provenientes del sector del transporte y de la generación de energía. Se observa que las emisiones de estos sectores correspondían a un 62% de las totales en los años 90, mientras que las provenientes de la industria alcanzaban alrededor de un 17%. Sin embargo, en los últimos años se ha invertido esta tendencia, disminuyendo las emisiones provenientes de la industria –seguramente debido a múltiples, y cada vez más exigentes, legislaciones- y aumentado en el sector de la generación de energía y transporte hasta llegar a casi un 70% del total.



**Figura 2.** Emisiones totales de CO<sub>2</sub>, por sectores, en los países de la OCDE en 1995 y 2015. Fuente: Agencia Internacional de Energía (IEA)

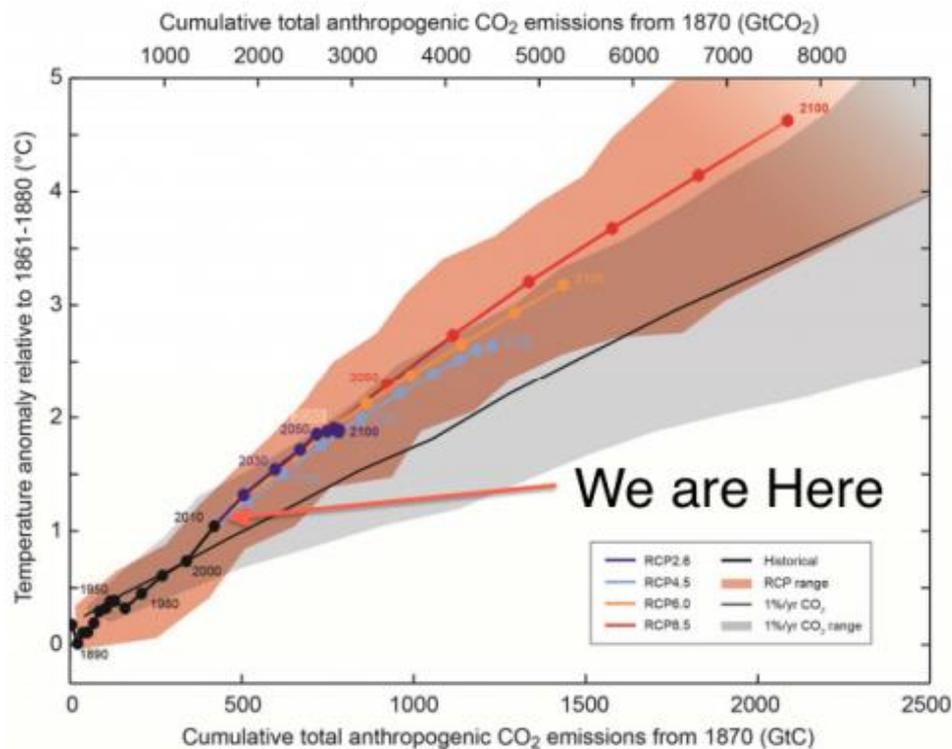
Los primeros estudios científicos que atribuían claramente el calentamiento global a causas antrópicas aparecieron en los años ochenta e inicios de los noventa. Sin embargo, desde que se describió el cambio climático, surgieron voces próximas al sector de los hidrocarburos fósiles que negaban la existencia de dicho calentamiento global y otras que, atribuían su origen a causas naturales y no a una intervención del ser humano.<sup>[4]</sup>

Sin catastrofismo, pero con realismo, los siguientes datos básicos del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC) sitúan la dimensión real del problema. En 650.000 años la concentración de CO<sub>2</sub> (principal gas de efecto invernadero) ha oscilado entre 200 y 280 partes por millón (ppm), actualmente está en más de 400 ppm (Figura 3) y, lo que es más grave, crece rápidamente. En la misma dirección se encuentra la concentración de metano (segundo gas de efecto invernadero), que ha oscilado entre 550 y 750 partes por billón (ppb) durante los últimos 11.500 años y ahora está en unos 1.780 ppb, el cambio más rápido en los últimos 80.000 años.



**Figura 3.** Estado actual de las emisiones de CO<sub>2</sub> (en ppm). Fuente: Climate NASA

Es evidente que el ritmo actual de aumento de emisiones de gases de efecto invernadero no tiene precedentes en, al menos, 20.000 años y se presenta con unas proyecciones sin precedentes en la historia (Figura 4). Además, aunque parásemos hoy mismo de emitir esos gases, la atmósfera tardaría centenares de años en volver a los niveles previos a la industrialización.<sup>[6]</sup>



**Figura 4.** Proyecciones del aumento de temperatura relativa con las emisiones de CO<sub>2</sub> desde 1890. Fuente: Climate Central / IPCC

Como conclusión, el problema principal no reside en impactar sobre nuestro medio, ya que es algo que no podemos evitar, sino en hacerlo desbordando su capacidad de **autorregeneración** natural.

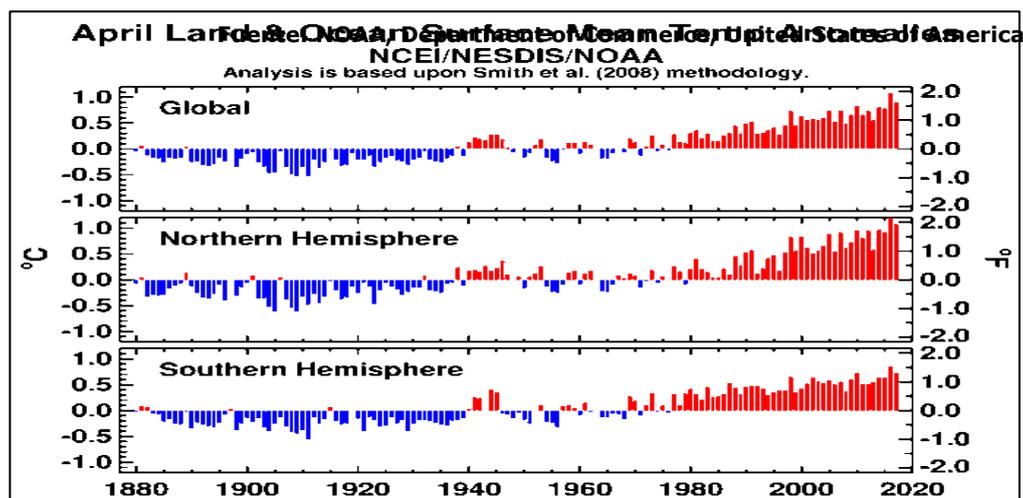
Por lo tanto, la prioridad global más inmediata es la de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero hasta que el ambiente pueda gestionarlas sin que su concentración aumente. Un dato abrumador es que se estima que si no reducimos sustancialmente las emisiones para 2030, las posibilidades de entrar en una fase de cambio climático brusco e irreversible son muy elevadas. [7]

### 1.1.2 Consecuencias asociadas

El año 2016 fue el más caluroso del que se tiene registro<sup>[3]</sup> y el pasado noviembre de 2016, Naciones Unidas anunció que la temperatura mundial había aumentado en 1,2 °C desde el periodo preindustrial y un 0,7°C en el último siglo (1901-2005).<sup>[8]</sup>

En el marco del Acuerdo de París —adoptado en diciembre de 2015 y vigente desde noviembre de 2016—, el mundo se comprometió a limitar el aumento de la temperatura mundial a menos de 2 °C para fines de siglo (Figura 5).<sup>[9]</sup>

Aunque para ello, el pico de las emisiones globales de gases de efecto invernadero debió alcanzarse en 2015 y las emisiones debieron reducirse drásticamente a partir de entonces hasta llegar a valores cercanos a cero a mediados de siglo. Lamentablemente, se ha calculado que el incremento del consumo de combustibles fósiles ha hecho que en 2017 se alcance el nivel de emisiones de CO<sub>2</sub> previsto para 2035, lo que puede provocar un desastre inaudito a largo plazo.<sup>[1]</sup>

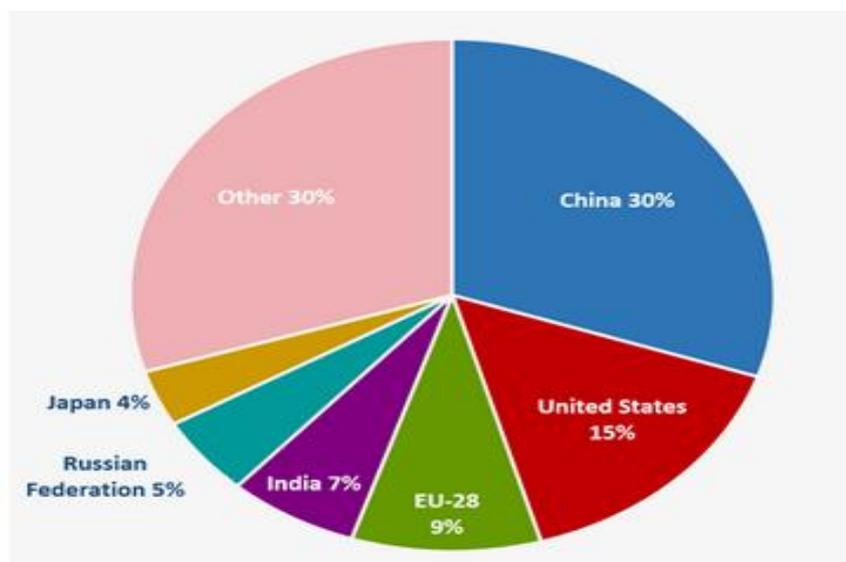


**Figura 5:** Análisis de la variación de temperatura global y por hemisferios. Abril 2017. Fuente: National Climatic Data Center. National Oceanic and Atmospheric Administration. U.S. Department of Commerce

En este sentido, algunas de las teorías más radicales prevén un aumento muy superior: el propio informe *IPCC* -conservador por naturaleza- advierte de una posible subida hasta el 4,5° C, así como otros científicos (Chris Field, Universidad de Stanford) elevando esta cifra hasta 11,5° C, para finales de siglo. <sup>[10]</sup>

En el contexto global, países como China, India, Rusia, Corea, México, Indonesia, Sudáfrica, Turquía, Tailandia, Kazajistán, EAU y Vietnam, entre otros, anunciaron recientemente aumentos importantes de sus emisiones hasta 2030. Estos países, son los responsables de un 70% de las emisiones globales de *GEI*, siendo China actualmente el país que más emite (alrededor del 30%).

Por otro lado, Estados Unidos (segundo emisor, 15%), Unión Europea (tercer emisor, 9%), Japón, Canadá, Brasil, Australia y Argentina ofrecieron reducciones de tan solo un 1% anual. Parece evidente que los países que proponen aumentar las emisiones, proponen aumentarlas demasiado y los que plantean reducirlas, hacerlo muy poco. <sup>[11]</sup>



**Figura 6:** Emisores globales de emisiones de CO<sub>2</sub> provenientes de la combustión de recursos fósiles y de procesos industriales (2015). Fuente: Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy

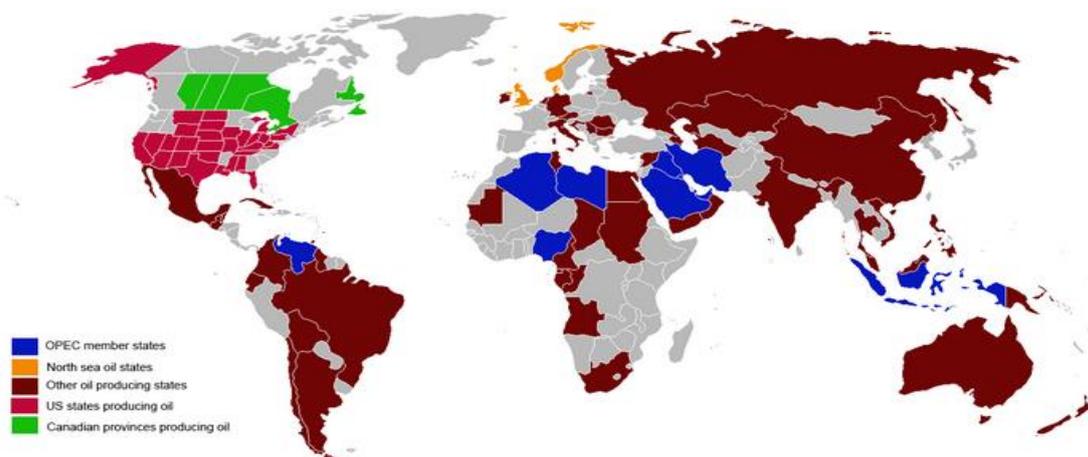
Por tanto, es evidente que el ascenso de la temperatura global del planeta debe ser mucho más controlado, sobre todo por aquellos países que más emisiones generan, si no queremos abocarnos a unas consecuencias ambientales inexperimentadas hasta la fecha. <sup>[12]</sup>

### 1.1.3 Estado, situación y suministro de los recursos

La demanda internacional de energía avanza a medida que crecen las poblaciones y las economías, especialmente las de naciones en rápida expansión. Muchas previsiones constatan que la población total alcanzará unos 10.000 millones de personas para el año 2050, lo que podría provocar una situación de colapso energético y de recursos nunca antes visto, si no se buscan alternativas a corto plazo y medio plazo. <sup>[13]</sup>

Esta demanda energética mundial, estimada en unos 10.000 millones de toneladas equivalentes de petróleo anual (BP, 2015), que se ve cubierta en más de un 80% por los combustibles fósiles, provoca una dependencia de estas fuentes, sobretodo del petróleo, relacionada con unas repercusiones económicas y socio-ambientales ya mencionadas en los anteriores apartados.

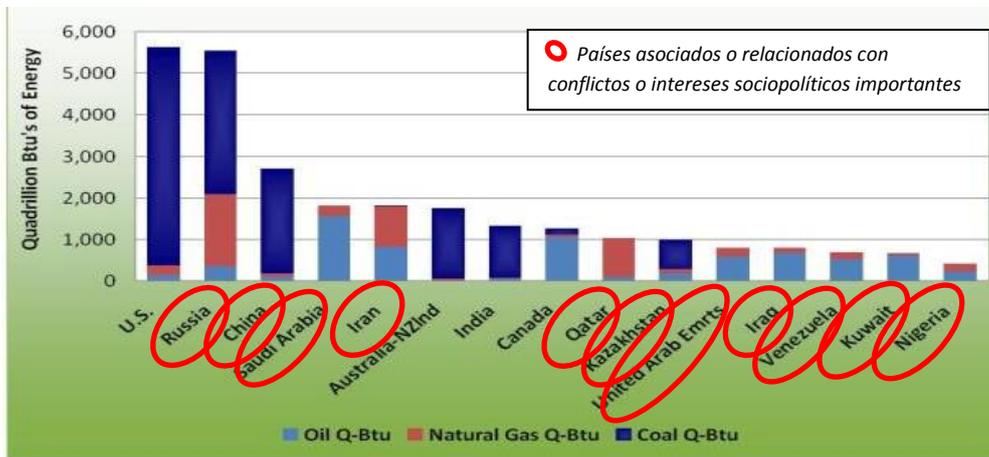
Por el lado económico, cabe destacar que la producción de petróleo centralizada en determinadas zonas del mundo, está gobernada por factores esencialmente políticos (Figura 7), lo que se traduce en unos precios volátiles, elevados e inestables, puesto que cambian en función de la situación y estabilidad política de estos países. <sup>[14]</sup>



**Figura 7:** Principales países productores de petróleo del mundo (2014). Fuente: Maps of World

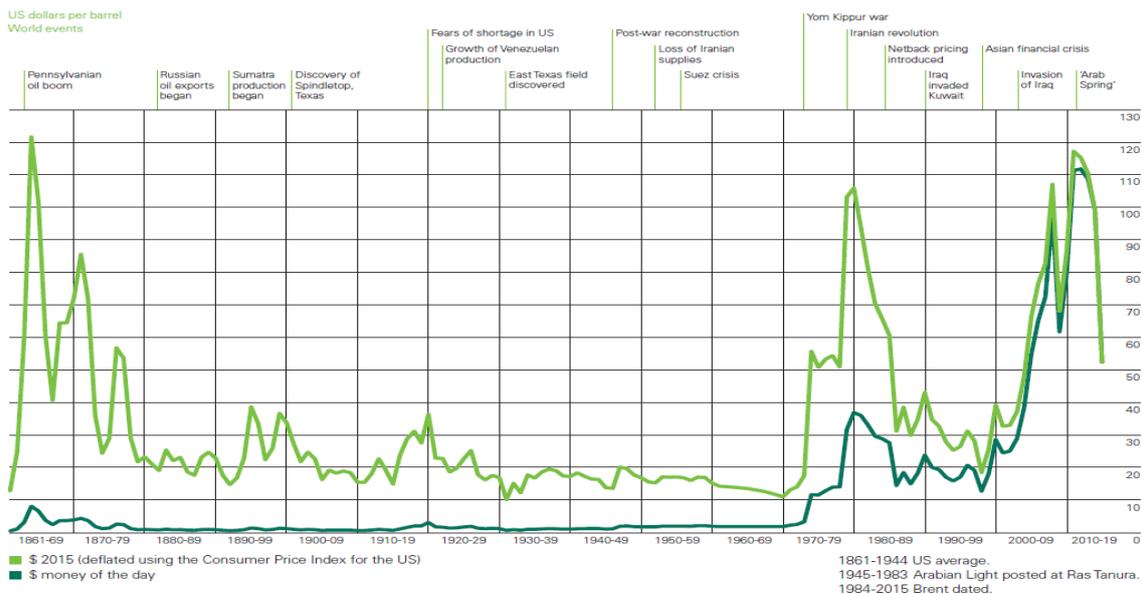
Como se puede observar en el mapa anterior, es una realidad que en la mayoría de estos países donde se encuentran las mayores reservas de recursos fósiles (Figura 8) existen conflictividades geopolíticas destacables.

Este contexto, provoca que muchas veces se creen situaciones de inestabilidad social y política en estos países que afectarán al precio final de las energías fósiles que llegan a los países importadores, lo que lleva a que el suministro de combustibles fósiles sea utilizado como arma de control y manipulación geopolítica.



**Figura 8:** Reservas de petróleo de los primeros 15 países suministradores de combustibles fósiles (2014). Fuente: Energy Colective / BP

Esta inestabilidad en el mercado del petróleo ha sido evidente desde el principio de la era industrial. En la Figura 9 se pueden observar los principales acontecimientos mundiales que han provocado una evidente irregularidad del valor del crudo, con importantes afectaciones a la economía mundial. La mayoría de estas crisis sociopolíticas recientes se localizan en Oriente Medio y Asia Central.



**Figura 9:** Evolución de los precios del barril de petróleo (\$) entre el período 1861-2015 en función de acontecimientos o conflictos globales (2016). Fuente: BP

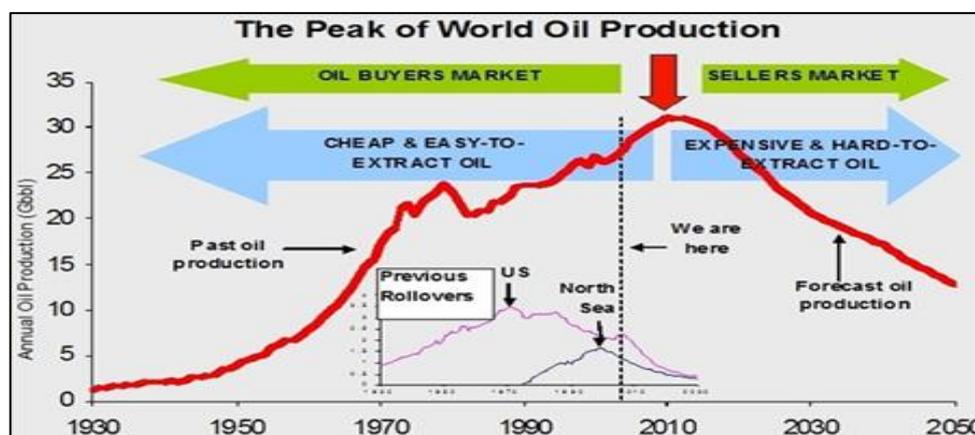
En este sentido, la Unión Europea se enfrenta a grandes retos debido a una creciente dependencia de las importaciones de energía por su escasez de recursos, así como a la necesidad de limitar el cambio climático y superar la crisis económica al mismo tiempo.

La eficiencia energética es un medio valioso para superar estos retos. Mejora la seguridad de abastecimiento de la Unión al reducir el consumo de energía primaria y las importaciones de energía. Asimismo, ayuda a disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero de manera rentable en relación con los costes, y de este modo, a mitigar el cambio climático. El cambio hacia una economía más eficiente en el consumo de energía, debería acelerar la difusión de soluciones. <sup>[15]</sup>

Por otra parte, es estrictamente necesario frenar la utilización indiscriminada de hidrocarburos fósiles. Actualmente, hemos entrado en el pico mundial del petróleo (*peak-oil*), es decir, hemos consumido la mitad de las reservas mundiales. Esto significa que al ritmo actual de crecimiento, al petróleo barato le quedan unos cincuenta años, mientras que al gas natural en torno a unos sesenta (*BP, 2014*). También significa que queda la cantidad suficiente para poder seguir quemándolo hasta hacer que el cambio climático entre en la fase de evolución brusca sin retorno. <sup>[16]</sup>

Según los expertos, un tercio de las reservas de petróleo, la mitad de gas natural y más del 80% de las de carbón no deberían utilizarse en los próximos 40 años para evitar que la temperatura suba más de 2°C y evitar este cambio climático brusco e irreversible. <sup>[14],[9]</sup>

A esto hay que sumarle que, con el agotamiento de recursos y reservas petrolíferas, la tasa de retorno energético del petróleo y del gas, son cada vez menores; es decir, cada vez hace falta invertir más energía para obtener un barril de petróleo, lo que conlleva a que se emitan más gases de efecto invernadero en su extracción. También se incrementa el precio de su extracción a medida que los recursos disminuyen (Figura 10). <sup>[17]</sup>



**Figura 10.** Evolución de la producción mundial de petróleo. Fuente: Property Investing

Por lo tanto, mientras el mapa de los recursos de combustibles fósiles e incluso del uranio, coincide prácticamente con el mapa de los conflictos geopolíticos más importantes, seguir manteniendo una economía basada en el consumo de combustibles fósiles y energía nuclear es condenar a los países a nuevas crisis financieras y energéticas cada vez peores y potencialmente irreversibles. <sup>[18]</sup>

En consecuencia, y como resumen a todo lo anterior, rige la urgencia de liberarse de esa espiral inexorable de crisis en la seguridad energética mediante el tránsito hacia un desarrollo sostenible y una economía mayoritariamente enfocada y basada en las energías renovables.

#### 1.1.4 Soluciones alternativas

En vista de una situación energética tan poco alentadora como la que se ha detallado anteriormente, se hace necesario la búsqueda de alternativas energéticas más baratas, para contrarrestar esta escalada de precios así como su inestabilidad puntual en los mercados; más distribuidas, para contrarrestar esta concentración geográfica actual; y renovables, para mitigar este agotamiento paulatino de las fuentes fósiles, así como los conflictos ambientales asociados que su uso reiterado y desmesurado provoca.

Es por ello que, para luchar contra el cambio climático y su impacto ambiental, reduciendo las emisiones de los gases de efecto invernadero, hay que controlar y reducir la demanda energética, aumentar la eficiencia energética, apostar masivamente por las energías renovables y potenciar los sumideros naturales de carbono, como bosques y suelos agrícolas. <sup>[19]</sup>

Una de las soluciones más innovadoras, globales e integradoras para hacer frente a estos grandes retos sociales tiene un nombre de base: **economía circular**.

Este término fue utilizado por primera vez en la literatura occidental en 1980 (Pearce y Turner, 1990) para describir un nuevo sistema cerrado de las interacciones entre economía y medio ambiente. Más adelante, en 2012, la Fundación Ellen MacArthur publicó un informe titulado *Hacia la Economía Circular: Racionalidad económica y de negocios para una transición acelerada*.

En el informe presentado por la Comisión Europea, enero de 2017, para evaluar los resultados y avances de las iniciativas de su plan de acción 2015 para la economía circular se realizaron las siguientes declaraciones: <sup>[20]</sup>

F. Timmermans, vicepresidente primero de la Comisión Europea y responsable de desarrollo sostenible: *"Construir una economía circular en Europa sigue siendo una prioridad clave. Hemos realizado importantes progresos y estamos planificando nuevas iniciativas para los próximos dos años. Estamos cerrando el círculo de diseño, la producción, el consumo y la gestión de residuos, creando así una Europa más ecológica, circular y competitiva"*.

Jyrki Katainen, responsable de empleo, crecimiento, inversión y competitividad: *"La economía circular es un elemento indispensable para modernizar la economía europea y para realizar el urgente cambio sostenible"*.

Jonathan Taylor, vicepresidente del Banco Europeo de Inversiones (BEI): *"Consideramos que la economía circular es fundamental para invertir el curso del cambio climático, hacer un uso más sostenible de los recursos limitados en nuestro planeta y contribuir al crecimiento de Europa"*.

Por definición, la economía circular es restaurativa y regenerativa por diseño, y tiene como objetivo mantener los productos, componentes y materiales en su mayor utilidad y valor en todo momento. El concepto distingue entre ciclos técnicos y biológicos.

La economía circular es un ciclo de desarrollo positivo continuo que preserva y realza el capital natural, optimiza los rendimientos de los recursos y minimiza los riesgos del sistema mediante la gestión de existencias finitas y flujos renovables. Funciona eficazmente en cada escala. También proporciona múltiples mecanismos de creación de valor que están disociados del consumo de recursos finitos.<sup>[21]</sup>

En resumen, la economía circular consta de tres principios básicos:

- Preservar y mejorar el capital natural mediante el control de existencias finitas y el equilibrio de los flujos de recursos renovables.
- Optimizar los rendimientos de los recursos mediante la circulación de productos, componentes y materiales a la máxima utilidad en todo momento, tanto en ciclos técnicos como biológicos.
- Fomentar la eficacia del sistema revelando y diseñando externalidades negativa

Sin embargo, las características del modelo describen la economía circular en su versión más pura: diseñar buenos residuos, trabajar hacia la energía proveniente de fuentes renovables, pensar en los sistemas y en sus cascadas y ciclos de vida y construir la resiliencia a través de la diversidad (Figura 11).

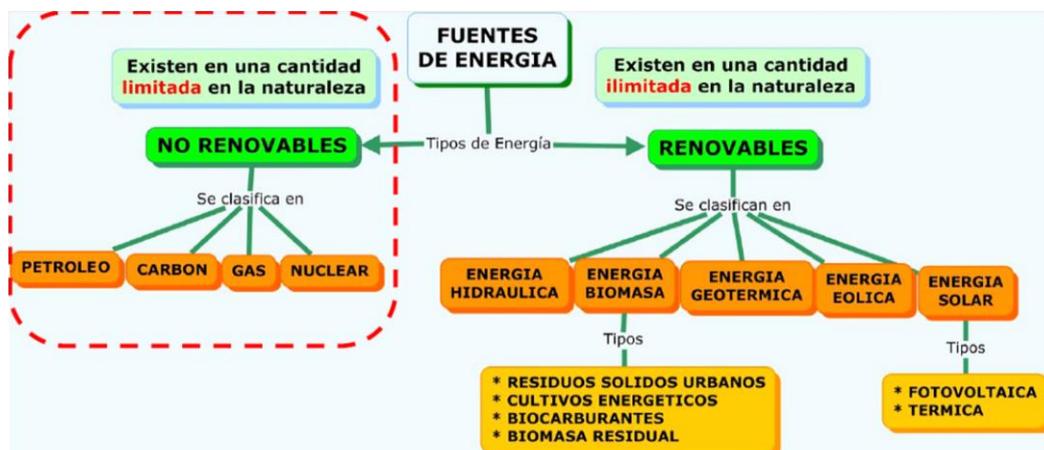


**Figura 11.** Representación de los dos modelos económicos planteables. Fuente: WhyMaps Youtube - Fundación COTEC

Por lo consiguiente, tal y como se argumenta en el modelo de economía circular, la utilización de las energías renovables (EERR) como fuente de producción energética es de amplia importancia y consideración.

Las EERR se clasifican en eólica, geotérmica, hídrica (hidroeléctrica, mareomotriz, marina) solar (fotovoltaica y térmica) y la biomasa, de la cual se producen distintos biocarburantes (Figura 12).

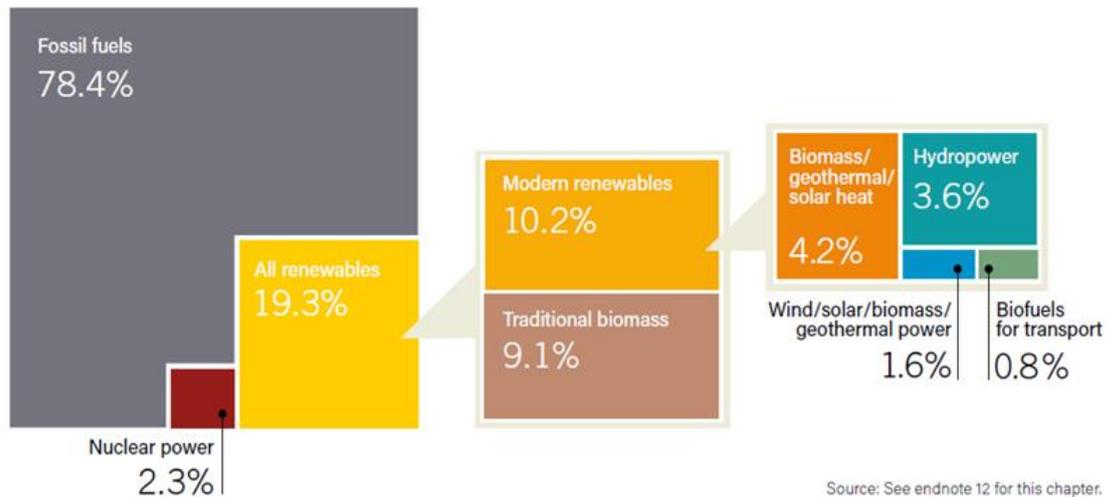
Las EERR son las energías que se obtiene de fuentes naturales virtualmente inagotables, ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen, o porque son capaces de regenerarse por medios naturales. También presentan una característica muy importante, a diferencia de las no renovables como las fósiles, y es su distribución geográfica de una manera mucho más regular, estable y equitativa.<sup>[22]</sup>



**Figura 12.** Esquema de las principales fuentes de energía renovables y no renovables. Fuente: <sup>[22]</sup>

El consumo mundial estimado de energías renovables, en relación con los combustibles fósiles y la energía nuclear, viene detallado en la siguiente Figura 13. Esta distribución es un poco distinta de la mencionada en la Figura 1, la cuál iba relacionada con la distribución de consumo energético en EEUU.

En este caso, la distribución media mundial se reduce un poco en el uso de los combustibles fósiles y energía nuclear y aumenta en el uso de energías renovables (2015, REN21).



**Figura 13.** Distribución global de energías renovables en 2015. Fuente: REN21

Las ventajas asociadas al uso de estas EERR son los siguientes:

- Son limpias, inagotables y diversas en función de la región (autóctonas), evitando la dependencia de la importación exterior y controlada (Europa es la mayor importadora)
- No producen emisiones de CO<sub>2</sub>, salvo los residuos sólidos urbanos (RSU)
- Permiten desarrollar tecnologías propias e incluso crean más puestos de trabajo
- Pueden instalarse en ámbitos rurales, cosa que favorece el equilibrio con las zonas más desarrolladas

Sin embargo, de momento aun presentan ciertas carencias como: su tecnología debe mejorar, su rendimiento de momento es bajo y su almacenamiento es complicado. <sup>[22]</sup>

Otra consideración, a primera vista parece que la promoción de las energías renovables supone sólo realizar una revolución tecnológica: sustituir los combustibles fósiles y nucleares por las energías renovables. Pero la realidad es que es necesaria una transformación más compleja.

Por un lado, los combustibles fósiles tienen grandes cualidades. Son recursos de gran densidad energética y el petróleo es de fácil manejo. Además, constituyen la materia prima de una cantidad enorme de productos omnipresentes en nuestra vida cotidiana. Así que cualquier alternativa sostenible tiene que ser capaz también de ofrecer los servicios que nos da el sistema actual, si pretende su sustitución total.

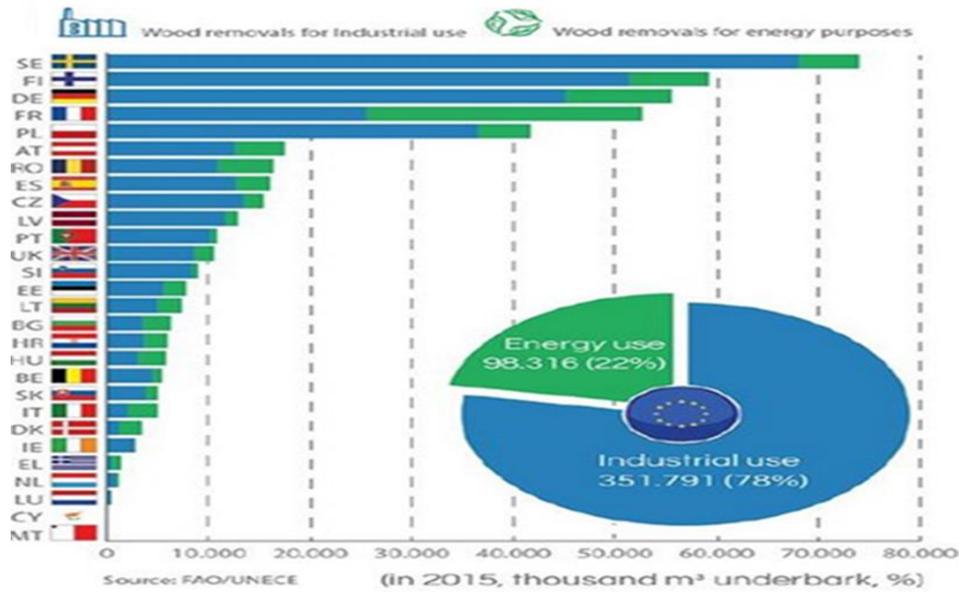
Por tanto, sobre las renovables recae la responsabilidad de seguir satisfaciendo las necesidades de la sociedad. En este caso, también se presenta el hidrógeno, el cual ha llegado para transformarse en el combustible del futuro, además de ser un gran almacenador de energía.

Actualmente, cualquier política energética tiene cuatro objetivos básicos: la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>, la mejora de la independencia y la seguridad energética, la promoción de la competencia en los mercados energéticos y de la competitividad internacional de las empresas nacionales, y la accesibilidad de los precios energéticos para el público y la economía en general. <sup>[24]</sup>

Históricamente, la biomasa ha sido una de las energías más utilizadas por el hombre, ya que la combustión de la madera ha acompañado a la sociedad humana desde sus comienzos prehistóricos. De todos modos, la consideración de la biomasa se acentúa a medida que se toma consciencia del efecto invernadero. El tándem biomasa-energía aparece entonces como un medio para "invertir y redistribuir" los átomos de carbono entre los usos energéticos, la atmósfera y las plantas y sin ningún tipo de aporte suplementario de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. <sup>[18]</sup>

En el 2014, la Comisión Europea publicó un informe sobre la sostenibilidad de la biomasa sólida y gaseosa para la generación de energía. El informe también incluía información sobre la situación y planificación de la Unión Europea para maximizar los beneficios vía la utilización de la biomasa mientras se mejoraban los impactos negativos en el medio ambiente. <sup>[17]</sup>

En la Figura 14 se muestran las cantidades de madera utilizadas como fuente de biomasa para consumo energético o uso industrial, por parte de los estados miembros de UE en 2015, según su uso industrial o como fuente energética.



**Figura 14.** Extracciones de madera en función de su uso final de los estados miembros UE (2015). Fuente: European Biomass Association

## 1.2 BIOMASA

### 1.2.1 Generalidades

Según el artículo 2 de la directiva reglamento de la Unión Europea del 27 de septiembre de 2001, se define a la biomasa como “la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas sustancias vegetales y animales), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales”.

La biomasa es producida por los organismos vivos, principalmente a través de las plantas y también de los animales, los insectos y los microorganismos. En el caso de las plantas, el ciclo del proceso de la fotosíntesis comprende la toma de sales minerales, agua y CO<sub>2</sub> del aire para alimentarse. Seguidamente y en presencia de luz, las plantas son capaces de obtener hidratos de carbono y liberar oxígeno a la atmósfera. La biomasa es el resultado del procesamiento de la materia orgánica durante este proceso de la fotosíntesis.

La biomasa puede obtenerse de forma natural o artificial, produciendo un amplio rango de productos aptos para ser utilizados como combustibles así como otros productos o compuestos de alto valor añadido. <sup>[18]</sup>

Principalmente está compuesta por carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S) así como, en menor medida, otros elementos inorgánicos como el aluminio (Al), silicio (Si), potasio (K), calcio (Ca), sodio (Na) en sus cenizas.

La composición total de la biomasa, sin embargo, depende de la variedad, aunque aproximadamente la composición media se compone de 49% de C, 6% de H, 0.8% de O y un 0.2% de N. Otra medida a tener en cuenta es el porcentaje de compuestos volátiles, de carbón fijo y de cenizas con unos valores medios del 18%, 77% y 5% respectivamente. <sup>[25]</sup>

El mundo vegetal constituye la única fuente de biomasa-energía cultivada específicamente o producida naturalmente y cosechada: madera y productos agrícolas.

Sin embargo, la producción indirecta de biomasa se refiere a lo que se denomina biomasa secundaria. Abarca a todos los residuos derivados de materias primas de origen vegetal o animal, habiendo sufrido o no modificaciones químicas o físicas. Estos desechos proceden de la industria, de particulares, del comercio, etc. <sup>[18]</sup>

Los bosques representan la mayor parte, alrededor de un 80%, del almacén de carbono de la biosfera terrestre. Por otra parte, la biomasa actualmente representa el 14% del consumo energético en el mundo. Si la combustión directa de la madera representa de lejos la principal utilización de la biomasa, a finales del s. XX se ha visto el desarrollo de formas de bioenergías más modernas, principalmente tras las sucesivas crisis del petróleo y la reciente problemática de contaminación ambiental.

Esquemáticamente se pueden diferenciar tres fuentes de biomasa: los cultivos, la madera y sus derivados, y los residuos. Esta última agrupa la fracción fermentable de los residuos gestionados, urbanos e industriales, así como las deyecciones animales. <sup>[26]</sup>

Debido a su riqueza en carbono orgánico, la biomasa puede servir como fuente renovable de energía mediante su combustión directamente y como fuente renovable de productos químicos de alto valor añadido. Además, el ciclo del carbono señala que esta producción de energía a partir de la biomasa, genera menos emisiones de CO<sub>2</sub>, ya que al ser un CO<sub>2</sub> de origen biológico, se puede considerar que será consumido y reabsorbido por el ambiente.

Por otra parte, esta doble funcionalidad de la biomasa también permite establecer sinergias entre ambas aplicaciones, surgiendo así conceptos como el de la biorrefinería (más especificado en apartado 1.2.4), pero cuyo propósito viene detallado en la Figura 15 esquematizando las rutas básicas de producción y su obtención de productos de interés.



La celulosa forma haces de fibras que proporcionan la fuerza y resistencia del material. Es el componente mayoritario de las paredes celulares de las plantas y la forma de almacenamiento principal de la luz absorbida durante la fotosíntesis.

Consiste de cadenas poliméricas semi-cristalinas de glucosa, que se mantienen rígidamente unidas mediante enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares para formar segmentos cristalinos y amorfos. Está compuesta por alrededor de unas 10.000 unidades de glucosa y tiene un peso molecular del orden de 1MDa.

La celulosa normalmente representa entre el 40-50% del peso total de la biomasa. Es relativamente higroscópica y es capaz de absorber entre el 8-14% del agua en condiciones atmosféricas de 20°C y una humedad relativa del 60%.

La hemicelulosa constituye la adhesión entre y alrededor de los haces de celulosa. Consiste en cadenas poliméricas más cortas y ramificadas de varios azúcares C<sub>6</sub> y C<sub>5</sub>. Los azúcares C<sub>6</sub> consisten principalmente en glucosa además de con manosa y galactosa, mientras que los azúcares C<sub>5</sub> incluyen xilosa y arabinosa.

Los aspectos importantes de la estructura y composición de la hemicelulosa son la carencia de cristalinidad, un alto grado de ramificaciones y la presencia de grupos acetilo conectados a la cadena polimérica. La cadena contiene unas 200 unidades de azúcar y tiene un peso molecular de unos 30 kDa.

Además, la hemicelulosa no es soluble en agua a bajas temperaturas, sin embargo, la hidrólisis empieza a temperaturas inferiores que la celulosa, a unos 150°C. La presencia de ácido mejora la solubilidad de la hemicelulosa en agua.

Por último, la lignina es un polímero tridimensional de propilfenol que está incrustada y unida a la hemicelulosa. Es altamente resistente a la degradación y proporciona rigidez a la estructura y resistencia mecánica a la madera.

Sus grupos fenol también proporcionan actividad antibacteriana que protege a la lignocelulosa contra microorganismos. El peso molecular de la lignina es de hasta 20 KDa, correspondiente a una red de unas 120 unidades de propilfenol.

Sin embargo, la lignocelulosa también contiene varios componentes secundarios tales como proteínas, aceites terpénicos, ácidos grasos y ésteres y materiales inorgánicos. Sin embargo, para la producción sostenible de biomasa, los materiales inorgánicos necesitan ser reciclados o eliminados.

El aporte de la biomasa producida en la superficie del globo terrestre es considerable:  $10 \cdot 10^{11}$  t/año (2010, *US Department of Energy*), cuya mayor parte está constituida de lignocelulosa, con cantidades más bajas de almidón y sacarosa ( $10^8$ t). Únicamente  $6 \cdot 10^9$ t son utilizadas por el hombre.

Además de la utilización de la madera para energía y materiales de construcción, el 95% de la biomasa recogida es para usos alimentarios. De todos modos, la finalidad primera de las producciones agrícolas es la alimentación tanto humana como animal.

En Europa se producen actualmente unas  $8 \cdot 10^6$ t anuales de agrorrecursos de los cuales  $37 \cdot 10^6$  son de celulosa. Aproximadamente  $17 \cdot 10^6$ t de sacarosa se obtienen a partir de la remolacha y  $7,7 \cdot 10^6$ t de almidón a partir del trigo, del maíz y de la patata. Más de la mitad de estos recursos vegetales son utilizados en el ámbito no alimentario.

Los bosques representan la mayor parte (alrededor del 80%) del almacén de carbono de la biosfera terrestre. Este almacén, estimado entre 500 y 600 GtC es de un orden de magnitud comparable al de la atmósfera (760GtC en los años 1990). Además, los intercambios entre estos compartimentos son rápidos. Se estima que la fijación fotosintética anual de carbono por la biosfera es alrededor de 120 GtC.

Esquemáticamente se pueden diferenciar tres fuentes de biomasa: los cultivos (anuales o perennes), la madera y sus derivados y los residuos. La última categoría agrupa la fracción fermentable de los residuos gestionados, urbanos e industriales, así como las deyecciones animales. Los residuos procedentes de la silvicultura o de la agricultura (corteza de la madera, serrín, paja de cereales, etc.) quedan agrupadas en las dos primeras fuentes. <sup>[26]</sup>



**Imagen 1.** Bosque de especies pinaceae

### 1.2.3 Principales fuentes de obtención de la biomasa

#### 1.2.3.1 Residuos agrícolas y forestales

Los problemas fundamentales a los que se enfrenta el aprovechamiento de la biomasa procedente de residuos agrícolas y forestales son las dificultades en la obtención de la misma. Tanto el proceso de extracción como manipulación y transporte pueden resultar complicados o con un coste considerable y que puede hacer disminuir su rentabilidad y la lógica final de su uso.

Los residuos agrícolas y forestales (provenientes de limpiezas, podas, talas, etc.) resultan heterogéneos, ya que la composición de los mismos es variable, a su vez, el origen de los mismos también resulta bastante heterogéneo, porque la dependencia de los mismos va en función de la ubicación de los cultivos y el clima entre otros.

La biomasa forestal incluye aquella generada en los bosques y montes que se puede utilizar tanto como materia prima o como combustible. <sup>[27]</sup>

También se puede definir como aquellos materiales lignocelulósicos producidos en los bosques y montes y para los que no existe (aún) destino comercial establecido, pero que aunque no tengan valor comercial, se pueden revalorizar al ser utilizados con fines energéticos.

La madera también posee un valor económico como material de construcción, por tanto, no resultaran como producto de mucho interés, aquellas especies cuyas puedan ser aprovechadas para otros sectores. Cuando se hable de residuo forestal, no se tendrá en cuenta la biomasa extraída directamente de los bosques, tales como la madera, el corcho, las resinas, el esparto y otros tipos de biomasa de interés industrial, sino que se hará referencia a los residuos forestales e industriales procedentes de procesos afines.

La biomasa obtenida del aprovechamiento forestal comprende claras, podas, brotes y todo tipo de material extraído directamente, por tanto, resulta una mezcla heterogénea. También se tienen en cuenta los serrines, virutas, cortezas y pequeños trozos de madera procedentes de las transformaciones o gestiones industriales.

Dentro del bajo monte, podemos destacar los brotes de cepa y especies que tradicionalmente se ha utilizado para el uso de leñas o carbones, sin embargo, existen especies que por falta de recursos, no han sido eliminadas de los bosques, produciendo una potencial peligrosidad o empeoramiento de los incendios forestales.

Es así como este tipo de biomasa de origen forestal, suele quedar esparcida por los bosques sin triturarse o agruparse, cosa que a menudo provocan impactos ambientales como las plagas o parásitos. La descomposición de este tipo de biomasa es muy lenta, y los grandes volúmenes que suelen generarse en el proceso de poda hacen necesaria la búsqueda de una solución rentable y que permita el aprovechamiento eficaz de estos recursos forestales residuales.

En el caso de los cultivos lignocelulosicos agrícolas, se puede distinguir entre los cultivos de secado tradicional, los de regadío y las nuevas especies. Tradicionalmente se han utilizado especies como los cereales, el aceite de colza o de girasol, entre otros. Sin embargo, estos cultivos no resultan de especial interés para la producción de biomasa, puesto que conllevan un conflicto ético asociado al competir directamente con la producción alimentaria.

La característica fundamental de los residuos agrícolas es que presentan una gran heterogeneidad, lo cual podrá ser negativo ya que en muchos procesos se debe homogeneizar la biomasa para que pueda ser tratada. La naturaleza de los mismos será herbácea o leñosa, en función del cultivo de origen. Los cultivos herbáceos pueden incluir pajas, tallos, cascarillas procedentes de cultivos hortícolas, y también cultivos leñosos, los cuales corresponderán a restos de podas, plantas viejas, etc.

También existe la posibilidad de los residuos sólidos generados por industrias alimentarias, como la del tomate, espárragos, pimientos, alcachofas, champiñones, cerezas, etc. ya que generan una gran cantidad de residuos por el descarte de la materia prima o por los sólidos resultantes del agua de lavado. Se estima que en este tipo de industrias se generan entre el 15-20% de residuos agrícolas sólidos. <sup>[24]</sup>

En resumen, se presenta un reto en la búsqueda de residuos lignocelulósicos dentro de los residuos generados a partir de la vida cotidiana, en cualquiera de los niveles.



**Imagen 2.** Residuos agrícolas y de industria alimentaria

### 1.2.3.2 Residuos sólidos urbanos e industriales

Según el BOE del 29 de julio de 2011, se define residuo como "cualquier sustancia u objeto que su poseedor deseche o tenga la intención u obligación de desechar. Por residuos domésticos se entiende aquellos generados en los hogares como consecuencia de las actividades domésticas. Además, los residuos generados en servicios o industrias también se consideran domésticos.

Por otro lado, se considera *bioresiduo* a los residuos biodegradables de jardines y parques urbanos, residuos alimenticios y de cocina procedentes de hogares, restaurantes, servicios, etc. así como los procedentes de las plantas de procesamiento de alimentos. <sup>[28]</sup>

Debido al desarrollo de los países, a la tendencia al consumo generada en los últimos años, al aumento de población y a la tendencia de utilizar productos envasados junto a una mentalidad aún demasiado poco recicladora, se ha producido un incremento considerable de la producción de residuos sólidos urbanos (RSU). En muchos casos, su gestión en los vertederos resulta un gran inconveniente para la ciudadanía a parte de un coste considerable.

Los RSU están compuestos de fracciones orgánicas e inorgánicas. La fracción orgánica de los RSU (*FORSU*) son los restos de comida, papel, cartón, plásticos y todo tipo de textiles, gomas y maderas. El porcentaje de materia orgánica en los RSU es del 50-60%, y es precisamente esta parte, la más susceptible a ser usada como biomasa.

Por otra parte, la fracción inorgánica es aquella compuesta por materiales de vidrio, cerámica, latas, entre otros. El papel residual procedente de periódicos, impresos, libros, cartones, embalajes y todo el material celulósico utilizados en la vida cotidiana también entran dentro de esta clasificación.

Otros de los residuos importantes, fundamentalmente maderas tratadas, son los generados en las industrias como parte de su actividad. Muchas de las maderas se utilizan en el transporte, organización o gestión en las mismas industrias.

Mención especial presentan los residuos procedentes de las depuradoras, los cuáles resultan residuos sólidos y semisólidos en agua. La gestión de estos residuos se procede en los vertederos municipales.

Las aguas residuales originadas en núcleos urbanos son principalmente de origen doméstico. Se calcula que el volumen oscila entre 200-400 litros de agua residual por habitante y día. Aquí entran los residuos fecales urbanos junto con los procedentes del lavado y las aguas residuales urbanas.

Dichos vertidos se tratan en las plantas EDAR, y una vez pasados por procesos físicos, químicos y biológicos, se obtienen una serie de fangos y lodos que pueden ser utilizados como biomasa. <sup>[29]</sup>



**Imagen 3.** Vertedero de Residuos Sólidos Urbanos (RSU)

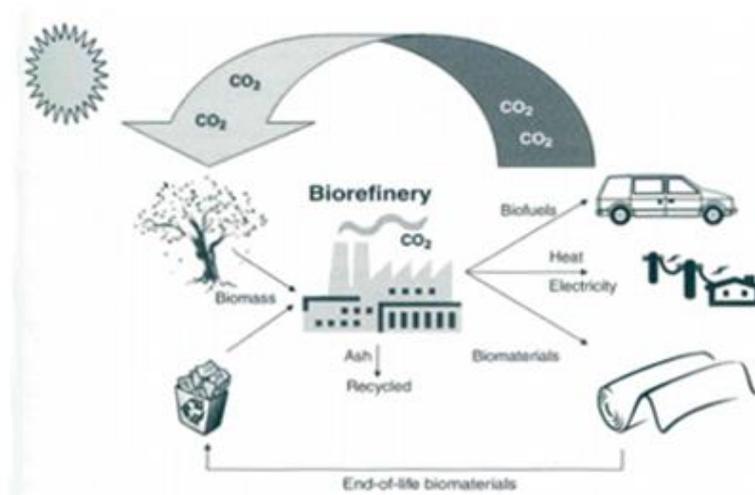
#### 1.2.4 Usos de la biomasa

Como ya se ha mencionado, la biomasa es una fuente prometedora de combustibles sólidos que podría competir con los combustibles fósiles como el petróleo y el carbón debido a su bajo nivel de emisiones de gases de efecto invernadero y su rendimiento aceptable en los procesos térmicos.

Brevemente indicado en el apartado 1.2.1, el concepto de biorrefinería es la idea para la formulación y obtención de todos estos combustibles alternativos que se pueden obtener de la biomasa.

La biorrefinería abarca un amplio rango de tecnologías, capaces de separar los recursos biomásicos (madera, raíz, etc.) en sus unidades fundamentales (carbohidratos, triglicéridos, proteínas, etc), las cuales pueden ser reconvertidas en productos químicos de alto valor añadido.

Por lo tanto, se define biorrefinería como una instalación (o red de instalaciones) que integra los procesos y el equipo técnico necesario para producir combustibles de transporte, energía y productos químicos de interés a partir de la biomasa (Figura 17). El concepto es análogo al de una refinería convencional, lo cual produce esta multitud de combustibles y productos, pero de fuentes fósiles como es el petróleo. <sup>[30]</sup>



**Figura 17.** Ciclo integrado para la producción de tecnologías sostenibles. Fuente: Gabriele Centi, Rutger A. van Santen. *Catalysts for the Renewables. From Feedstock to Energy Production.* WILEY-VCH. 2007

Las moléculas extraídas de recursos basados en la biomasa, ya contienen grupos funcionales, de modo que la síntesis de productos químicos a partir de las mismas requiere, generalmente, un menor número de pasos sintéticos que las iniciadas a partir de alcanos. Otra ventaja es que los productos basados en la biomasa pueden mostrar propiedades únicas de biodegradabilidad y biocompatibilidad, así como el valor añadido de la etiqueta asociada al concepto "bio".

Sin embargo, esta alta funcionalización no permite emplear los procesos convencionales establecidos y optimizados en los hidrocarburos y se requieren estrategias de síntesis o producción alternativas como:

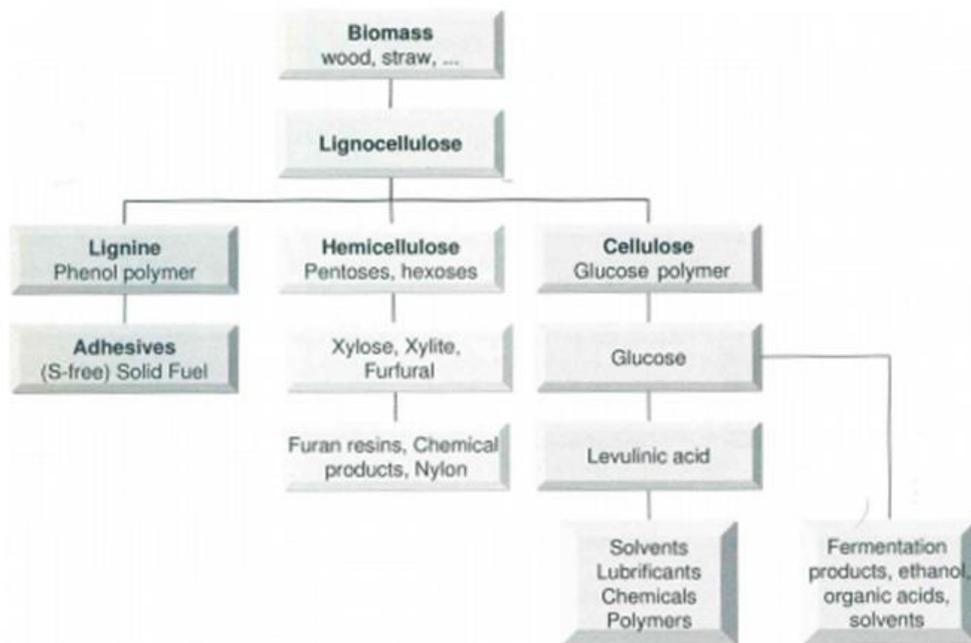
- De biomasa a productos a través de moléculas degradadas.
  - o Ejemplos: proceso de gasificación, pirólisis de biomasa
- De biomasa a productos a través de moléculas plataforma
  - o Ejemplos: Rutas de fermentación, rutas catalíticas
- De biomasa a productos a través de reacciones en cascada
  - o Ejemplos: Combinaciones de moléculas con las mismas funcionalidades

De otro modo, los biocombustibles producidos a partir de la biomasa pueden ser igualmente líquidos, sólidos o gaseosos. Incluyen bioetanol, biobutanol, biodiesel, aceites vegetales, biogás e hidrógeno. Básicamente se caracterizan por generar, de manera significativa, menos (e incluso neutros) gases de efecto invernadero que los combustibles fósiles y de manera creciente a medida que se desarrollan métodos más eficientes para la producción de los mismos, ya que la mayor parte de las emisiones son en durante proceso de producción y no en su combustión. <sup>[31]</sup>

En el Sexto Programa Marco de la Unión Europea se fija como objetivo “el desarrollo de tecnologías eficaces energética y económicamente para la producción de gases ricos en hidrógeno a partir de distintas biomazas, incluyendo los residuos procedentes de biomazas”. Por su parte, el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) dentro del programa *Vision 21* está financiando proyectos dirigidos a la separación de hidrógeno de mezclas de gases obtenidas en diferentes procesos industriales, siendo un ejemplo de los mismos la gasificación. [32]

Otra característica fundamental de la biomasa es que puede considerarse como portadora del gas de síntesis, siendo esta una de la mayor ventaja de la utilización de la biomasa con fines energéticos y de producción de combustible.

El gas de síntesis o *syngas* es un combustible gaseoso obtenido a partir de sustancias ricas en carbono como la biomasa además de la hulla, el carbón, el coque o la nafta, cuando son sometidas a un proceso químico a alta temperatura. Este gas de síntesis es una mezcla que contiene cantidades variables de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y monóxido de carbono (CO) en una relación de 2 a 1. [33]



**Figura 18.** Esquema de las transformaciones en una biorrefinería. Fuente: Gabriele Centi, Rutger A. van Santen. *Catalysts for the Renewables. From Feedstock to Energy Production.* WILEY-VCH. 2007

## 1.2.5 Tecnologías de conversión físico-química de biomasa utilizadas

### 1.2.5.1 Gasificación (GSF)

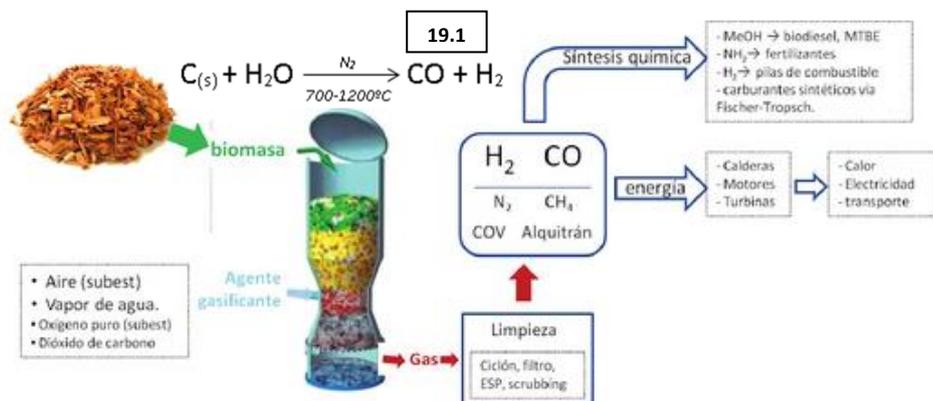
La gasificación de la biomasa es una tecnología con más de cien años de antigüedad. Hoy es vista como una alternativa de producción a los combustibles convencionales. Gasificación es un proceso térmico en el cual combustibles sólidos como la madera, residuos agrícolas y otros tipos de biomasa seca son convertidos en un gas combustible con el objetivo de producir el llamado *gas de síntesis*, el producto con mayor interés. [34]

Este proceso se basa en la descomposición térmica de la biomasa en presencia de un oxidante o *agente gasificante*, que normalmente es oxígeno o vapor de agua a altas temperaturas (entre 700-1200°C). Es un proceso realizado en continuo donde este agente gasificante entra en contacto con la muestra de la biomasa durante un ciclo de entre 4 y 6 horas. El agente gasificante viene arrastrado por un corriente de N<sub>2</sub> inerte a los procesos de la reacción.

Es importante tamizar la biomasa antes de ser utilizada en la gasificación, para no perturbar al rendimiento de la reacción. El tamaño normal de tamización para el proceso de gasificación de biomasa suele estar entre un margen de 0,2-0,4mm

En presencia de este agente oxidante a elevadas temperaturas, las largas moléculas poliméricas de la biomasa se descomponen a moléculas pequeñas y gases ligeros como el CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e hidrocarburos ligeros. Además produce cenizas, carbón, una especie de alquitrán y otros contaminantes minoritarios (Figura 19). [35]

El proceso principal, y más interesante, que se produce en el reactor de gasificación es la de producción del gas de síntesis siguiendo la reacción principal de la gasificación entre el carbono presente y el vapor de agua (Figura 19.1).



**Figura 19.** Esquema de la gasificación de biomasa y la reacción de gas de síntesis (19.1)

### 1.2.5.2 Torrefacción (TRF)

Un poco más sencilla que el proceso de la gasificación, la torrefacción es más utilizada como un proceso de pre-tratamiento o de obtención de sólidos torrefactados.

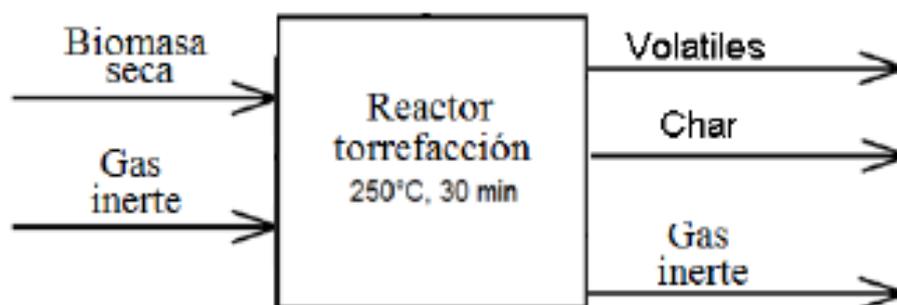
El proceso de torrefacción también se realiza en continuo dentro del reactor. Este proceso elimina la humedad, algunos volátiles y mejora la densidad energética de la biomasa y su moliendabilidad.

El proceso transforma la biomasa en un producto con mejores características que la biomasa original, lo que reduce los costes de transporte, almacenamiento y molienda debido a la pulverización fina obtenida en el proceso. <sup>[36]</sup>

Es un proceso que se da a cabo a menores temperaturas, en un rango de entre 250 y 400°C y un tiempo de residencia medio, entre 15 y 30 minutos, produciendo un residuo sólido con un gran rendimiento en masa de alrededor del 87%. Cuando la temperatura de la torrefacción es muy elevada, de unos 400°C, el poder calorífico inferior de la madera tratada por torrefacción se sitúa en torno los 27 MJ/kg. <sup>[25]</sup>

Los dos parámetros principales a tener en cuenta en la torrefacción son la temperatura y el tiempo de residencia, el cual limitará el grado de la torrefacción. <sup>[37]</sup>

El esquema de la torrefacción se muestra en la siguiente Figura 20.



**Figura 20.** Balance de masas del proceso de torrefacción

### 1.2.5.3 Carbonización hidrotermal (HTC)

En el proceso de carbonización hidrotermal (*HTC*) la materia orgánica de la biomasa se descompone y se transforma en un producto similar al lignito por medio de un tratamiento térmico bajo la influencia de la temperatura y en presencia de agua.

El agua se encuentra en una temperatura por encima de su punto de ebullición entre 180°-220°C y en un sistema sometido a una presión autógena, entre 6-20h.

A diferencia de los dos anteriores, el proceso de *HTC* realizado en este TFM se realiza en un reactor discontinuo, en modo batch, sin acoplamiento a ningún detector de salida, teniendo que analizar los gases mediante el pinchazo manual en un cromatógrafo de gases independiente.

El proceso de *HTC* es exotérmico y es capaz de reducir la cantidad de oxígeno e hidrógeno del carbón generado, respecto a la contenida en la biomasa de la alimentación.

El carbón neutral generado después del proceso, o biocarbón, puede incinerarse o utilizarse para todos los usos industriales tradicionalmente reservados al lignito. El proceso transforma todo el carbono de los restos vegetales el carbón sin liberar ni dióxido de carbono ni metano. <sup>[38]</sup>

La *HTC* comprende etapas de hidrólisis de la biomasa (formando moléculas más pequeñas), deshidratación y condensación o polimerización. Tampoco requiere ningún pretratamiento de modificación del contenido en agua, de alrededor de un 40% en peso para biomazas lignocelulósicas.

El uso de esta agua en condiciones subcríticas en el proceso de *HTC* da como resultado una menor cantidad de productos no condensables como el H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, aumentando así el rendimiento de la reacción al carbón. Una posible vía de valorización del líquido post *HTC* podría ser el reformado con vapor, debido a que posee un elevado número de productos solubles en agua y una elevada cantidad de la misma, por lo que puede actuar como reactante en este tipo de reacciones.

Como conclusión, las reacciones por *HTC* presentan la ventaja que necesitan menor energía de activación que las de gasificación o torrefacción. La degradación inicial de la biomasa empieza con una reacción de hidrólisis que requiere una baja energía de activación.

En general, se puede utilizar como proceso de tratamiento pero también, igual que la torrefacción, como procedimiento de pretratamiento para la gasificación, ya que el producto obtenido también puede mejorar sus rendimientos.

### 1.2.6 Biomasa como portadora de hidrógeno

Sin duda la reducción del uso de materiales fósiles en la producción industrial ha de venir de la mano del empleo eficiente de la biomasa. Además de una fuente importante de carburantes, la biomasa puede proporcionar otras materias primas para la industria química. Todos los esfuerzos y logros en la preparación de combustibles, como el etanol, el gas de síntesis o el glicerol, a partir de la biomasa, son válidos en relación a materias primas industriales. Además pueden constituir bloques útiles para la síntesis, y que resultan difícilmente asequibles a partir de los materiales de origen fósil. <sup>[39]</sup>

El hidrógeno no es un recurso energético, pero si un perfecto portador de energía. Este hidrógeno presenta tres fuentes de obtención principales: del agua mediante la electrólisis, del reformado de gas natural con vapor de agua o de la gasificación de la biomasa (tal y como se ha mencionado brevemente en el apartado 1.2.5.1).

Además de la conversión química (reformado y gasificación) y de la electrólisis del agua, el hidrógeno también se puede obtener a partir de procesos fotolíticos, biológicos o electroquímicos. Es evidente que la investigación en sus vías de obtención presenta, actualmente, un gran interés.

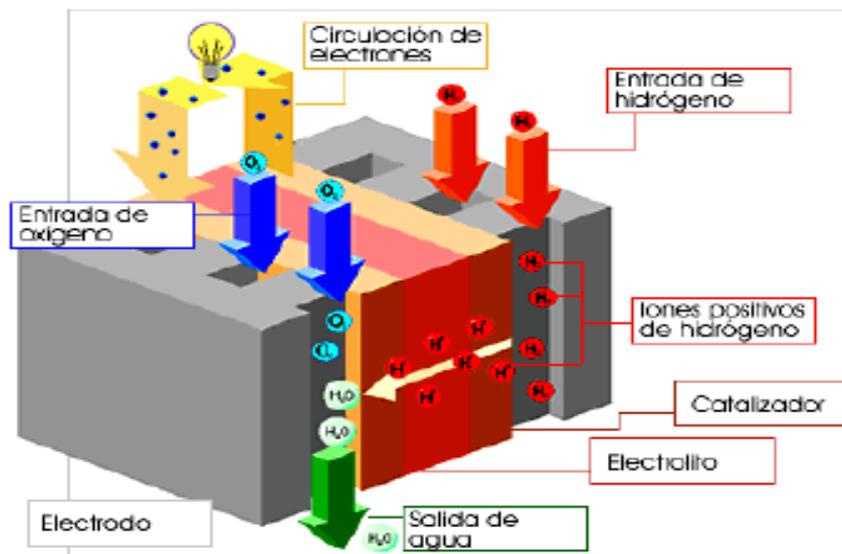
La producción de hidrógeno tiene amplias aplicaciones interesantes de salida como combustible gracias a su condición de vector energético mediante su uso en las pilas de combustible. Sin embargo, uno de los conflictos latentes más importantes asociados a la tecnología del hidrógeno es su escaso uso en procesos cotidianos (transporte) o su almacenamiento y distribución.

De todos modos, la transición hacia la economía del hidrógeno es evidente, siendo un sector que cada día crece más en inversiones e innovaciones. Esto es debido al hecho de que el uso de hidrógeno como combustible no produce contaminantes ambientales de efecto invernadero y cambio climático, ya que el subproducto que se obtiene durante su uso en una pila de combustible es agua. <sup>[22]</sup>

Por otra parte, las pilas de combustible producen electricidad y calor. Hay de muchos tipos pero casi todas ellas constan de dos electrodos – uno negativo o ánodo y otro positivo o cátodo – intercalados en un electrolito.

El hidrógeno actúa como combustible y alimenta el ánodo mientras que el aire alimenta el cátodo. Activado por un catalizador, el hidrógeno se separa en protones y electrones, que siguen distintos caminos hasta el cátodo. Los electrones atraviesan un circuito externo, que crea un flujo de electricidad.

Los protones migran a través del electrolito hasta el cátodo, donde se encuentran con el oxígeno y los electrones, produciendo agua y calor (Figura 21).<sup>[40]</sup>



**Figura 21.** Esquema fundamental de una pila de combustible.  
Fuente: WorldWide Fuell Cells

En términos finales, se puede concluir que la producción de hidrógeno y su implementación en sus múltiples aplicaciones son de una gran importancia y de elevada urgencia. Presenta una seguridad ambiental y sanitaria además de una combustión limpia.

Es en el contexto actual de búsqueda de alternativas energéticas viables y sostenibles, que el hidrógeno se posiciona en muchos escenarios como el vector energético y de combustible del futuro para muchos sectores. En este sentido, el presente TFM se centra en la obtención de hidrógeno a partir fuentes de energía renovables como la biomasa. Concretamente se estudiarán tres tipos diferentes de biomasa y su gasificación para la producción sostenible de hidrógeno.

## 2. OBJETIVOS

El presente proyecto presentado como Trabajo Final de Máster (TFM) del Máster de Química Sostenible, surge de la motivación personal de realizar un trabajo relacionado con materias primas o energías de origen renovable. Esta motivación deriva de la idea de que la investigación de estas alternativas es, actualmente, de alta importancia para lograr su mejor implementación en un futuro próximo, para lograr este tránsito hacia un futuro más sostenible, desde el punto de vista energético.

El proyecto se engloba en una pequeña colaboración con la empresa *Germans Cañet-Xirgu* ([www.xirgu.net](http://www.xirgu.net)), localizada en el municipio de Cassà de la Selva (Girona). Esta empresa se dedica a la gestión y tratamiento de residuos y el presente proyecto se enmarca en sus líneas de gestión de biomasa vegetal de origen forestal e industrial.

De estos tipos de biomasa de origen lignocelulósico se han obtenido las tres muestras que serán la base del estudio que se presenta en este TFM. Se trata de residuos forestales, subproductos o reciclados con un bajo valor añadido, y que, mediante los tratamientos aquí estudiados, intentaremos encontrar vías alternativas que permitan su mejor aprovechamiento como fuente de energía renovable y medioambientalmente más sostenible.

En este sentido, el objetivo principal de este TFM es la gasificación de los tres tipos de biomasa vegetal para el análisis de los compuestos de salida y la potencial obtención de hidrógeno y/o gas de síntesis. Dos componentes vitales en la producción sostenible de energía a partir de fuentes de energías renovables.

Además de este objetivo general, otros objetivos más específicos son:

- Identificar y caracterizar físico-químicamente los distintos tipos de biomasa provenientes de los alrededores de la provincia de Girona, tanto las de origen forestal como industrial
- Estudiar la influencia de dos procesos de pretratamiento de la biomasa original, HTC y torrefacción, sobre el proceso de posterior de gasificación y sus productos de reacción.
- Valorar posibles implementaciones potenciales para los servicios de la empresa *Germans Cañet-Xirgu*, de acuerdo con esta salida sostenible alternativa de sus residuos.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1 PREPARACIÓN DE LAS BIOMASAS UTILIZADAS

##### 3.1.1 Tipos de biomásas y origen

Para el presente proyecto se dispone de tres tipos de biomásas recogidas de las instalaciones de la empresa, localizadas en el municipio de Cassà de la Selva (Girona), el día 3 de febrero de 2017.

Los tres tipos de biomasa en los que se fundamentará el proyecto son los siguientes:

- Biomasa forestal (**BM1**): proveniente de actividades de limpieza forestal, recogida de las podas, etc. Apariencia tipo astillas.
- Biomasa de residuos urbanos e industriales (**BM2**): proveniente de residuos de industrias, ebanisterías, deshechos de madera, embalajes, palés, etc. Apariencia tipo serrín.
- Biomasa de residuos urbanos e industriales + CaX (**BM3**): mismo origen que BM2 con añadido de una mezcla óxido de calcio (CaO) mayoritario y de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), entre un 15-40% en peso según las pretensiones de los clientes de la empresa. Apariencia tipo serrín arenoso.

El uso actual de las BM1 y BM2 por parte de la empresa es únicamente como combustible para calderas de biomasa, aprovechando su poder calorífico en combustión. En cambio, el uso de la BM3 es como materia prima para la fabricación de camas de animales de granja, ya que el óxido de calcio proporciona unas condiciones antimicrobianas adicionales que protegen a las crías del ganado.



**Imagen 4.** Tipos de biomasa utilizadas en el proyecto y sus apariencias

La biomasa vegetal de los residuos de las podas forestales (BM1), proviene mayoritariamente de la zona geográfica de les Gavarres, provincia de Girona, marcada de color azul en la Imagen 5. Las especies vegetales que abundan en esta zona son principalmente de la familia de las pináceas. Por otra parte, las biomásas de origen industrial y urbano (BM2 y BM3), que son los residuos de maderas y vegetales de industrias, también proceden de la misma zona geográfica de la provincia de Girona.



**Imagen 5.** Zona geográfica del origen de la BM1 recogida por la empresa

### 3.1.2 Preparación de las biomásas

Antes de cualquier tratamiento o procedimiento es necesario efectuar una etapa de preparación y pretratamiento físico de las muestras, para homogeneizar, deshumedecer y reducir el tamaño de partícula.

Estas etapas previas, permiten obtener el tipo de muestras correspondientes tanto para cualquiera de los análisis de caracterización, como para su introducción en los reactores de gasificación o HTC, ya que este tipo de procesos requieren tamaños de partícula pequeños y uniformes en el interior de los reactores.

La etapa final de secado permite eliminar una gran parte de agua presente en las muestras, ya que se debe eliminar la mayor cantidad de agua posible para obtener unos buenos rendimientos energéticos en estos procesos.

Los tres procesos de preparación de las muestras son los siguientes:

1. Triturado de las muestras con una trituradora o molino para una pulverización y reducción de los tamaños de partícula
2. Tamizado de la mezcla resultante para obtener el tamaño óptimo
3. Secado de la muestra y eliminación de la humedad en mufla de 100°C durante unas 12 horas.

La primera etapa de triturado se realiza con un molino como el de la siguiente Imagen 6.



**Imagen 6.** Fase de trituración de las biomásas con los utensilios utilizados

Seguidamente, el proceso de tamizado se realiza con un tamiz de sólidos de 0,25mm de luz. Este es el tamaño deseado de las partículas con el que obtendremos las muestras después de separarlas por el tamiz, recogidas en la parte inferior del tamiz, por lo que serán muestras de un tamaño de partícula menor de 0.25mm (Imagen 7).



**Imagen 7.** Tamiz de 0,25mm con el colector inferior

Por último, el secado se realiza introduciendo las muestras en una mufla a unos 100 grados durante unas horas, normalmente 12h. Previamente las muestras se depositan en crisoles de porcelana y son cubiertos con papel de aluminio agujereado para evitar posibles contaminaciones. Este proceso elimina el agua presente en las muestras y permite calcular el grado de humedad de las muestras (Imagen 8).



**Imagen 8.** Mufla para el secado de las muestras

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS BIOMASAS FRESCAS

Las técnicas de caracterización determinarán las propiedades físico-químicas más destacables de cada tipo de biomasa empleada. En este caso, se escoge una muestra de cada tipo de biomasa fresca, se seca y se somete a molienda y tamizado.

Los análisis que efectuaremos de caracterización de estas muestras de biomasa fresca serán los siguientes:

- Análisis Elemental (AE): Determinación de C, H, N y S
- Análisis químico (ICP-OES): disgregación de la biomasa, filtrado y análisis del líquido. resultante por ICP-OES. Determinación de Ca, Si y Al
- Termogravimetría (Tg): Determinación de la pérdida de masa con temperatura
- Análisis de volátiles
- Análisis de cenizas
- Determinación del Carbón Fijo (CF)
- Poder Calorífico: Poder Calorífico Superior (PCS) y Poder Calorífico Inferior (PCI)

### 3.2.1 Determinación humedad

Este análisis se efectúa en función del peso obtenido de cada muestra antes y después del secado dentro de la mufla. Inicialmente, se pesa **1g** de cada muestra de biomasa fresca con la balanza analítica. Se utiliza biomasa triturada y tamizada a 0,25mm que se coloca en un crisol dentro de la estufa. Después de 12h dentro de la estufa a 100°C se vuelve a pesar la muestra. La diferencia de peso obtenida entre el antes y el después corresponde al grado de humedad presente de la muestra.

Este porcentaje o grado de humedad (%H) se mide según la siguiente relación matemática:

$$\%H = \frac{P1 - P2}{P1} \times 100$$

Dónde P1 es el peso inicial de la muestra y P2 el peso final seco.

### 3.2.2 Análisis Elemental (AE)

Esta técnica consiste en la determinación del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. Se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra a partir de una combustión con oxígeno puro a una temperatura de 100°C. Los diferentes productos de combustión como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> son transportados con helio como gas portador e inerte, a través de un tubo de reducción.

Los gases producidos son separados en una columna cromatográfica. Se miden sus cantidades presentes mediante sus diferentes conductividades térmicas. El analizador elemental utilizado es un *Fisons EA1108*. Los campos de aplicación del AE son diversos. Van desde el análisis de combustibles fósiles (carbón, coque, gasolina, aceite minerales, gasoil, etc.) hasta la industria farmacéutica y la química fina, pasando por el análisis de suelos, industria alimenticia, cerámicas, etc.

Para este tipo de análisis basta con una pequeña cantidad de la muestra de cada tipo de biomasa depositada en un *ependorf* (Imagen 9).



**Imagen 9.** Muestras depositadas en ependorfs para los análisis de AE, ICP y TG

### 3.2.3 Análisis químico (ICP-OES)

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye una técnica analítica llamada ICP-OES

Esta técnica analítica se basa en la introducción continua de la muestra líquida, y mediante un sistema de nebulización, se forma un aerosol que se transporta hasta la antorcha de plasma mediante un corriente inerte de argón (Ar).

En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características para cada elemento. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas.

Mediante esta técnica analítica de ICP-OES, se pueden detectar y cuantificar la mayoría de los elementos del sistema periódico, en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud (de los ng/l a los mg/l) además de poder llevar a cabo la determinación de los elementos en un análisis multielemental que provee la composición de la muestra analizada. Además de ser una técnica de análisis inorgánico elemental, también se puede utilizar para ciertas determinaciones isotópicas.

### 3.2.4 Termogravimetría (TG)

Tipo de análisis de muestras gravimétrica, dónde se determina las variaciones y pérdidas de masa en función del aumento de temperatura en una curva de variación determinada.

Para los cálculos de la variación de la masa, se necesita una balanza de gran precisión, una termobalanza. En el horno de la termogravimetría se necesita un calentamiento homogéneo y poder alcanzar unas temperaturas de entre 800-1000°C en unas etapas y aumentos determinados.

La señal obtenida es transformada a una curva termogravimétrica dónde se indican las descomposiciones y variaciones de masa en función del nivel de temperatura.

### 3.2.5 Determinación de volátiles

La determinación de volátiles se rige por la norma UNE 32-019-84 de Combustibles minerales sólidos, que describe el contenido en materiales volátiles de los combustibles volátiles sólidos a la pérdida de masa que experimentan estos combustibles como cuando se calientan fuera del contacto con aire, descontada la masa correspondiente a su humedad.

El método para la determinación de volátiles de una muestra se basa en el calentamiento de la muestra en ausencia de aire, a una temperatura de 900°C. Esta temperatura es proporcionada por una rampa de calentamiento de aproximadamente unas tres horas.

En este análisis también se utilizan las muestras trituradas, tamizadas a 0,25mm y secas después de dejarlas a la mufla de secado el día anterior.

Se coloca **1g** de cada biomasa seca en un crisol de cuarzo con tapa en la mufla especial, previamente calentada. Los resultados obtenidos se expresan como la relación porcentual entre la pérdida de masa de la muestra debida al calentamiento y la masa original. Se debe tener en cuenta que el carbón empleado ya está seco.

Una vez terminada la fase de calentamiento se colocan los crisoles de cuarzo con las muestras en el interior y se pesan para saber el peso exacto de la muestra y el crisol y para poder obtener la diferencia de peso después del proceso.

Los crisoles se introducen dentro de la mufla durante unos 7 minutos (Imagen 10). La cantidad perdida durante el proceso serán los compuestos volátiles presentes en cada tipo de biomasa.

Una vez terminado el proceso y habiendo dejado enfriar a las muestras a temperatura ambiente, se procede a una nueva pesada para calcular la pérdida de peso durante el calentamiento.



**Imagen 10.** Mufla especial para la determinación de volátiles con una muestra en el interior

### 3.2.6 Determinación de cenizas

La determinación de cenizas se rige por la norma UNE 32-004-84. Las cenizas son el residuo de la incineración al aire del carbón y proceden de los compuestos inorgánicos presentes inicialmente en las sustancias carbonosas y en las materias minerales asociadas.

La composición y la cantidad de las cenizas dependerán en gran parte de las condiciones de incineración.

En los análisis de cenizas también se utilizan las muestras trituradas, tamizadas a 0,25mm y secas. Primero se pesa un exceso de cada biomasa y se deja en la mufla de secado durante unas 12h. Una vez seca, se pesa **1g** exacto y se coloca en un crisol normal o cápsula de porcelana.

Para la determinación de las cenizas se utilizará una mufla con una rampa de calentamiento progresivo determinada: de 0 a 250°C en media hora, de 250 a 500°C también en media hora y de 500 a 815°C en otra media hora. Después se mantiene estable a 815°C durante una hora (Imagen 11).

Se sacan de la mufla, se dejan enfriar y se pesan según la fórmula correspondiente. Se mide el porcentaje de cenizas en las biomásas.

El contenido de cenizas se expresa como la relación porcentual entre la masa del residuo después de la incineración y la masa de la muestra original.

Una vez realizado el proceso, se retira la cápsula del horno con las cenizas, se deja enfriar durante 10 minutos sobre bloque metálico y se pesa el crisol para determinar la pérdida de masa.



**Imagen 11.** Horno para la determinación de cenizas con las tres muestras de biomásas depositadas en cápsulas de porcelana

### 3.2.7 Análisis de los poderes caloríficos (PCS y PCI)

Las propiedades energéticas de la biomasa vienen determinadas por el denominado Poder Calorífico Superior (PCS), cuya unidad más frecuente es Kcal/kg. Se define como la cantidad de calor desprendido por la combustión completa de un kilogramo de combustible a presión constante. Esta también es la energía que mantiene unidos los átomos en las moléculas de combustible menos la energía utilizada en la formación de nuevas moléculas en las materias formadas en la combustión.

También se puede expresar a partir del Poder Calorífico Inferior (PCI). Este refleja la cantidad de calor desprendido, una vez se ha descontado el calor absorbido en la evaporación del agua contenida en la biomasa.

El PCS supone que todos los elementos de combustión, tanto combustible como aire, son tomados a 0°C mientras que los productos, los gases de combustión, son llevados a 0°C también, por lo que el vapor de agua se encontrará totalmente condensado. El vapor de agua puede provenir tanto de la humedad del propio combustible como de ser formada por la combustión del hidrogeno del combustible. El aporte de calor debido a la condensación del vapor de agua es de 597 kcal/kg.

En el cálculo del PCI se asume que el vapor de agua contenido en los gases de la combustión no condensa y por tanto, no hay aporte adicional de calor por condensación del vapor de agua. Sólo se dispone del calor de oxidación del combustible. Mientras se determina el PCS experimentalmente en un calorímetro, también se puede obtener el PCI por un cálculo a partir del PCS.

El PCS se calcula a partir del uso de la fórmula de Milne, basada a partir de la composición en análisis elemental de la materia, unas constantes determinadas para cada elemento y el porcentaje de cenizas. La fórmula de Milne es la siguiente:

$$\text{PCS}_M \text{ (MJ/kg)} = 0,341 \times \%C + 1,322 \times \%H - 0,12 \times \%O - 0,12 \times \%N + 0,0686 \times \%S \times \text{cenizas}$$

donde: C, H, O, N, S y cenizas son las fracciones másicas de la muestra seca.

En cambio, el cálculo de PCI requiere la cuantificación del hidrógeno presente en la muestra, contenido de humedad (porcentaje en peso) y el calor procedente de la condensación del vapor de agua formada en el ensayo de la combustión de biomasa (597kcal/kg agua condensada).

La relación entre PCS y PCI es la siguiente:

$$\text{PCI (MJ/kg)} = \text{PCS (MJ/kg)} - 2,49 \text{ (MJ/kg)} \times G$$

Siendo G, el porcentaje en peso del agua formada por la combustión del hidrógeno (%H) más la humedad del combustible (kg agua/kg combustible), por lo tanto:

$$G = 9H + H_2O$$

Considerando que se forman 9 kg de agua al oxidar un kg de hidrógeno, siendo H el porcentaje de hidrógeno contenido en el combustible (en tanto por uno) y H<sub>2</sub>O el porcentaje de humedad (en tanto por cien).

Por ello, se usa la denominación de poder calorífico superior para el calor verdaderamente producido en la reacción de combustión y poder calorífico inferior para el calor realmente aprovechable, el producido sin tener en cuenta la energía de la condensación del agua y otros procesos de pequeña importancia.

Cuanto mayor sea la cantidad relativa de hidrógeno en la composición química del combustible, mayor diferencia (también relativa) habrá entre los dos calores definidos.

### 3.3 REACCIONES UTILIZADAS

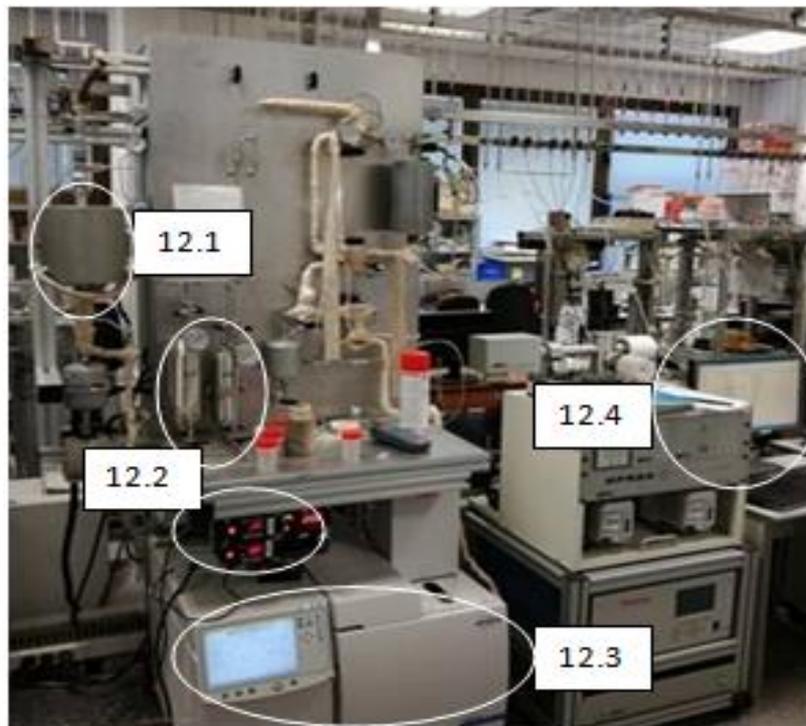
#### 3.3.1 Reactor de gasificación

##### 3.3.1.1 Proceso de gasificación (GSF)

El proceso de gasificación, como ya se ha mencionado en el apartado 1.2.5.1, tiene como objetivo principal la producción de hidrógeno/gas de síntesis.

Esta reacción se realiza en un reactor continuo de lecho fijo con su salida acoplada a un cromatógrafo de gases equipado con dos detectores: FID y TCD. Esto permite analizar los compuestos de salida automáticamente con el soporte de un software particular (*KMR, Kinetic Modelic Reactor*).

Todo el montaje completo del reactor viene detallado en la figura siguiente (Imagen 12). Está formado por el horno (12.1) donde se dispone del reactor de cuarzo con las muestras de biomasa y donde se pueden alcanzar temperaturas entre 700°C y 1000°C; los controladores de flujo (12.2) para la alimentación del agua y del nitrógeno; el cromatógrafo de gases acoplado (Fig 12.3) y finalmente el ordenador con el software de trabajo (12.4).



**Imagen 12.** Montaje completo del reactor de gasificación utilizado

Los pasos a seguir para realizar el proceso de gasificación vienen detallados a continuación:

1. Antes de añadir las muestras de biomasa, se tiene que comprobar el reactor para ver si el sistema funciona correctamente. Básicamente consiste en comprobar si hay fugas en el reactor o en alguno de los puntos de conexión o juntas metálicas. Para saberlo, se abre el corriente de  $N_2$  acoplado y se deja pasar por el reactor, mientras tanto se aplica el *spray antifuga* por todas las juntas del sistema. Si no aparecen fugas, se considera que el sistema es hermético y se procede con la reacción.
2. Antes de colocar el reactor con la biomasa, se encienden previamente los controladores de alimentación de agua (0,028 ml/min), el horno y de la alimentación de  $N_2$  (60 ml/min).
3. Una vez encendidos se coloca el reactor con la biomasa tamizada en el interior, en el interior del horno y se cierra. Se utiliza una cantidad de **1,8g** para todas las biomásas y se depositan directamente dentro del reactor con la ayuda de un embudo. (Imagen 13)



**Imagen 13.** Reactor tubular con la cantidad de BM3 dentro del horno

4. Una vez el horno ha llegado a 700°C (al cabo de unas 2 horas) se pone en marcha el software del ordenador que analizara todas las etapas de Loops y Líneas (detectores FID y TCD) del CG para ir resolviendo los picos de los cromatogramas y caracterizar los compuestos salientes.
5. Una vez terminado el proceso de gasificación, al cabo de 2h 40min, se para la temperatura del horno y las alimentaciones de agua y nitrógeno. Se deja estabilizar y enfriar hasta el día siguiente.
6. Una vez a temperatura ambiente, se saca del reactor la biomasa no gasificada y se pesa. Esta diferencia de peso entre la cantidad final e inicial nos indica la posible cantidad de compuestos que se han eliminado y la cantidad de cenizas presentes en la biomasa. Se guarda una pequeña cantidad en un *ependorf* para su análisis por AE y ICP-OES (Imagen 14).



**Imagen 14.** Apariencia final del residuo sólido de la muestra una vez realizada la gasificación

7. Una vez sacado el sólido obtenido, se limpia el reactor con acetona y al baño de ultrasonidos durante un tiempo determinado, con el fin de limpiar todo el alquitrán producido durante la reacción.

Cabe destacar que en el proceso de gasificación de las biomásas realizado en este estudio no se utilizan catalizadores, únicamente se puede tener en cuenta el calcio añadido en la BM3 pero para fines comerciales de la empresa colaboradora. Los catalizadores que se suelen utilizar en este proceso suelen ser metales aunque dependen del tipo de reactor o lecho que se utilice en cada caso.

### 3.3.1.2 Proceso de Torrefacción (TRF)

El proceso de torrefacción se utiliza de la misma manera que la gasificación, repitiendo todas las etapas previas por solo cambiando las condiciones de tratamiento de la biomasa.

A diferencia de la gasificación, no se utiliza corriente de agua, realizándose un procedimiento únicamente térmico.

En el proceso de torrefacción de este estudio, tampoco se utilizan catalizadores.

También se depositan **1,8g** iniciales de cada biomasa dentro de la columna. Se calienta la biomasa hasta unas temperaturas de alrededor de los 250°C durante 30 minutos. Una vez transcurrido este tiempo se para el horno y se deja enfriar.

Se pesa la biomasa restante del proceso de torrefacción y se vuelve a meter dentro de la columna, con el fin de empezar el proceso de gasificación anterior de la misma manera.

En este sentido, la etapa de torrefacción nos proporciona unas condiciones más suaves, que crean una fase de pretratamiento de las muestras. Con proceso de torrefacción se pretende concentrar la cantidad de carbono en la muestra final con el fin de que la etapa posterior de gasificación se pueda llevar acabo de mera más eficiente.

Por lo tanto, en las muestras del proceso combinado de torrefacción y gasificación, la cantidad de biomasa que utilizará en la segunda etapa de gasificación será menor que con la gasificación individual, puesto que en la primera etapa de torrefacción, cierta cantidad de biomasa ya se habrá desprendido en forma de gases.

### 3.3.2 Reactor de Carbonización Hidrotermal (HTC)

Como se ha comentado con anterioridad en el apartado 1.2.5.3, el proceso de HTC, la biomasa se transforma en presencia de agua, bajo la influencia de temperatura y presión.

Para la realización del proceso de HTC a escala de laboratorio se recurre al uso de un reactor en *batch* especial para este tipo de reacciones bajo la influencia de temperatura y presión autógena (Imagen 15).



**Imagen 15.** Reactor batch para el proceso de HTC

Las características del reactor y del proceso conllevan a unas condiciones de presión autógena del sistema, que se controla por medio de un manómetro, y sube gradualmente hasta los 20bar (de manera autógena). La temperatura se programa automáticamente en el sistema de control digital del reactor. Esta temperatura se mide con la incorporación de un termopar que se introduce por una cánula.

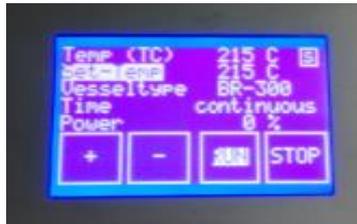
El proceso completo para la utilización de este reactor de HTC se detalla a continuación:

1. Primero se cierra el reactor herméticamente y se comprueban las fugas a 40bar con  $N_2$ . Si no se observa disminución de presión al cabo de unos 20 minutos, esto indica que no hay fugas en el sistema. Antes de la primera reacción también se mide la presión autógena que generan solo 150ml de agua dentro del reactor en función de la temperatura de la reacción. Se realiza una prueba en blanco, sin ninguna biomasa.
2. Seguidamente se empieza con una prueba con biomasa. Se abre el reactor y se saca el termopar de la cánula.
3. Se introducen **5g** de biomasa junto a **150ml** de agua desionizada. Esta proporción es en exceso de agua ya que la relación tiene que ser como mínimo de 1:10. Se añade un agitador magnético. (Imagen 16)



**Imagen 16.** Cantidad de biomasa para introducir al reactor de HTC mezclada con el agua en el cilindro de teflón interior

4. Se cierra el reactor y se comprueban las fugas introduciendo una pequeña cantidad de N<sub>2</sub> (30bar). Cuando se comprueba que no hay fuga se elimina el N<sub>2</sub> por la vía de venteo.
5. Se empieza la reacción programando una temperatura de 230°C, junto a unas 400rpm. (Imagen 17)



**Imagen 17.** Programador estándar de las condiciones de HTC

6. Por último, una vez el reactor ha llegado a la temperatura de operación, se deja 20h a la temperatura indicada.

Una vez terminada el tiempo de reacción se procede a sacar la muestra resultante y separar los líquidos, gases y sólidos.

Antes de nada, con una jeringa se recolectan los gases de salida una vez terminada la reacción.

Todos los pasos a seguir una vez se termina la reacción se detallan a continuación:

7. Se desconecta el reactor de las vías de gases y se deja enfriar todo el reactor con hielo, para que baje a temperatura ambiente. Este proceso también conlleva la pérdida de presión en el interior del autoclave. Una vez alcanza la temperatura ambiente, y antes de abrir el reactor, se abre una válvula para dejar escapar los gases de salida y recogerlos con una jeringuilla (18.1). Estos gases serán pinchados posteriormente en un cromatógrafo de gases (CG) auxiliar (18.2). (Imagen 18)



**Imagen 18.** Recolección de los gases de salida (18.1) y pinchazo en el CG (18.2)

8. Una vez pinchados los gases, se dispone a abrir el reactor para realizar la filtración con un *Buchner* y un montaje al vacío típico. Se vierten todos los líquidos y sólidos resultantes en el cilindro de teflón. (Imagen 19)



**Imagen 19.** Cilindro de teflón del reactor HTC y montaje de filtrado al vacío

9. Una vez filtrado, se guardan los líquidos resultantes y el sólido obtenido en el filtro. El sólido se guarda entre 6-12h en la mufla de 100°C con el fin de secar la muestra y deshumedecerla. (Imagen 20)



**Imagen 20.** Sólido resultante de la filtración en el Buchner

10. Estos líquidos y sólidos secos obtenidos para cada biomasa, son guardados en pequeños viales o *ependorfs* para analizarlos por AE, ICP-OES para el calcio (BM3) o CG.

Por último, en el proceso de HTC de este estudio, tampoco se utilizan catalizadores. Los que se suelen utilizar son ácidos como cítrico o sulfúrico, entre otros.

### 3.4 INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA

#### 3.4.1 Cromatografía de Gases (FID i TCD)

La cromatografía de gases (CG) es probablemente la técnica cromatográfica más utilizada como técnica analítica por su buena capacidad de separación y sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles. El hecho de que con esta técnica las mezclas sean separadas en fase gaseosa, establece los límites de su utilización, que estarán marcados fundamentalmente por la estabilidad térmica de los compuestos.

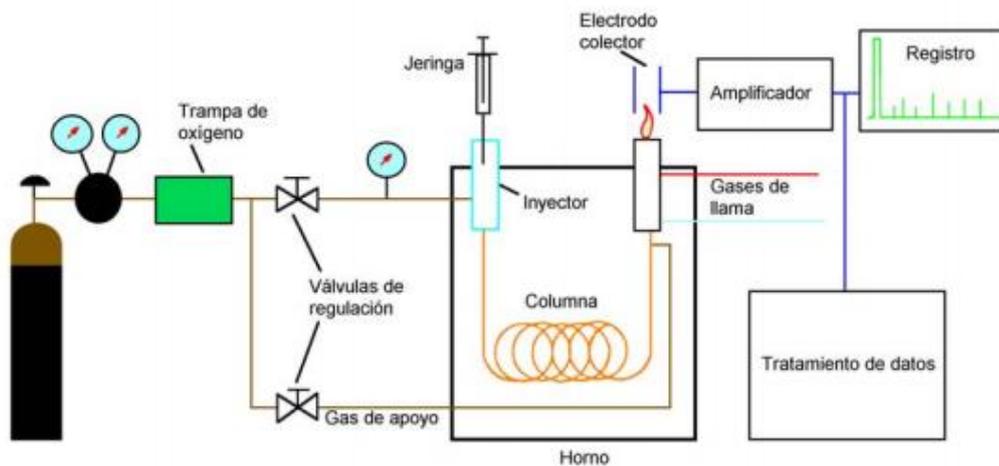
Para analizar un análisis mediante cromatografía de gases, se inyecta una pequeña cantidad de la muestra a separar en una corriente de un gas inerte a elevada temperatura.

Esta corriente de gas, atraviesa una columna cromatográfica que separará los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas líquido), de adsorción (cromatografía gas sólido) o también por mezcla de ambos.

Los componentes separados, emergerán de la columna a intervalos discretos y pasarán a través de un sistema de detección adecuado, o bien serán dirigidos hacia un dispositivo de recogida de muestras (Imagen 21).

En la presente TFM Para el análisis de los compuestos de reacción se utilizó un cromatógrafo de gases (*Varian 3800*) equipado con dos columnas (TRB-5, L= 30m, DI=0.25 mm; *CarboSieve SII*, L= 3m, DI = 2,1 mm) y dos detectores, uno de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización por llama (FID).

Se obtiene el cromatograma con los diferentes picos que se integran para obtener el valor correspondiente a sus áreas, esto permite cuantificar la cantidad de H<sub>2</sub>, CO y subproductos que contiene cada muestra.



**Imagen 21.** Esquema básico de un cromatógrafo de gases

## 4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS BIOMASAS FRESCAS

#### 4.1.1 Composición (AE y ICP-OES)

Se han utilizado dos técnicas de análisis para obtener la composición de las diferentes biomásas: análisis elemental (AE) y análisis por ICP-OES.

El análisis elemental nos proporciona la composición de la muestra en elementos como el nitrógeno (N), el carbono (C), el hidrógeno (H) y el azufre (S). Por otra parte, el ICP-OES nos proporcionará información sobre el porcentaje de otros elementos como el calcio (Ca), el aluminio (Al) y el silicio (Si).

Las biomásas utilizadas para este análisis no presentan otro tratamiento más allá de la trituración, tamizado y secado para eliminar humedad. La composición de la biomasa fresca viene detallada en la siguiente Tabla 1

**Tabla 1.** Composición porcentual de cada tipo de biomasa utilizada

Muestras	%C	%H	%S	%Ca	%Al	%Si
<b>BM1</b>	45,60	5,91	0	1,47	1,08	9,87
<b>BM2</b>	46,06	6,16	0	0,95	0,22	2,34
<b>BM3</b>	13,92	2,53	0,12	10,86	0,5	5,09

*Análisis elemental (AE): %C, %H, %S / ICP-OES: %Ca, %Al y %Si*

En términos individuales, se observa que las biomásas BM1 y la BM2 presentan composiciones muy parecidas de carbono e hidrógeno. Este resultado se puede explicar teniendo en cuenta que ambas biomásas tienen el mismo origen lignocelulósico ya que provienen de la madera.

En cuanto a la biomasa BM3 se evidencia importantes diferencias con las dos anteriores. Este resultado se debe a que esta muestra resulta de una mezcla de biomasa lignocelulósica con carbonato de calcio y óxido de calcio. Esta biomasa "mezclada" se emplea en la fabricación de camas para crías de animales, donde la adición de los compuestos de calcio tiene una función antimicrobiana. Por lo tanto, como era de esperar, en esta biomasa se observan porcentajes de carbono e hidrógeno mucho menores que en las otras muestras, a la vez que las concentraciones de calcio son significativamente mayores.

### 4.1.2 Termogravimetría (TG)

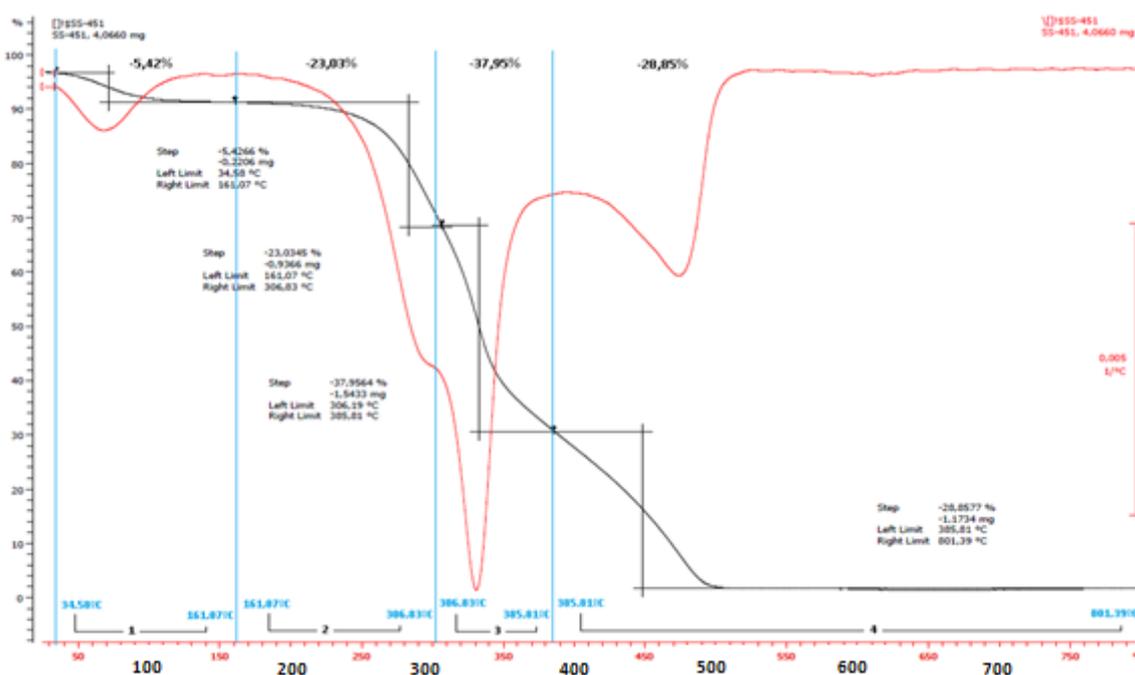
Las curvas de pérdida de masa en función de la temperatura, se muestran en las Figuras 1, 2 y 3.

En el caso de las muestras BM1 y BM2, de composición parecida, se observan tendencias y porcentajes de pérdida similares.

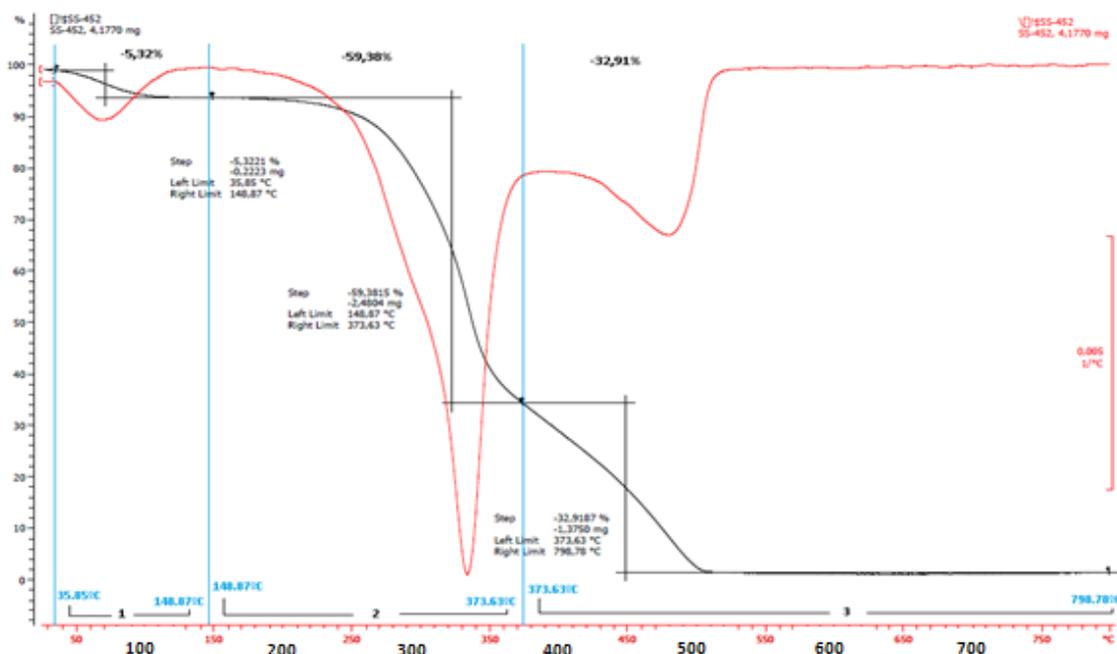
Como se puede ver en las Figuras 22 y 23, la primera pérdida de masa aparece a temperaturas inferiores a los 150°C. Dicha pérdida se corresponde, fundamentalmente, con la evaporación de la humedad contenida en la biomasa. En ambas biomásas supone una pérdida de masa entre el 5-5,5%.

Seguidamente, se observa una segunda pérdida de masa localizada entre 200 y 400°C. En esta etapa tiene lugar la descomposición de dos importantes componentes de la biomasa lignocelulosa: la celulosa y hemicelulosa.

Por último, aparece una tercera pérdida de masa entre los 400 y 550°C, la cual corresponde a la descomposición del tercer componente de la biomasa lignocelulósica: la lignina. Se trata del componente de la lignocelulosa de mayor peso molecular, el cual se encuentra presenta en menor porcentaje (30%).<sup>[41]</sup>



**Figura 22.** Resultado del análisis termogravimétrico de la BM1



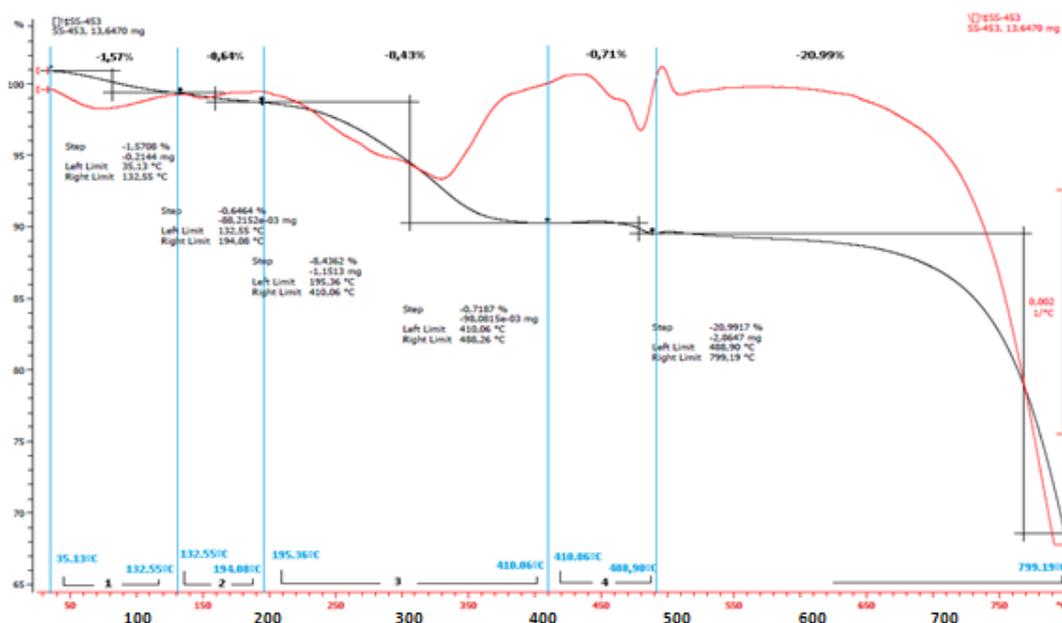
**Figura 23.** Resultado del análisis termogravimétrico de la BM2

Por otra parte, la BM3, mezcla de biomasa lignocelulósica con compuestos de calcio, presenta un perfil de pérdida de masa ligeramente distinta a las dos anteriores tal y como se aprecia en la Figura 24.

La primera pérdida de masa localizada también a temperaturas inferiores de 150°C, se puede asignar a la pérdida de humedad (1.57%). El segundo pico (200-400°C) también se puede relacionar con la descomposición de celulosa+hemicelulosa y supone un pérdida el 8.43%.

En esta biomasa la descomposición de la lignina también aparece entre 400 y 550°C (0.71%). Finalmente aparece un pico a mayores temperaturas que no ha podido caracterizarse por completo, pero que se sabe se corresponde con la descomposición del carbonato cálcico presente en esta muestra (20.99%)<sup>[41]</sup>.

Los bajos porcentajes de pérdida de peso correspondientes a la celulosa, hemicelulosa y lignina observados en esta muestra, se pueden explicar teniendo en cuenta que se trata de una biomasa que está mezclada con carbonato y óxido de calcio. Por tanto, el contenido de biomasa lignocelulósica por unidad de masa es mucho menor que en las muestras BM1 y BM2, donde todo es biomasa.



**Figura 24.** Resultado del análisis termogravimétrico de la BM3

### 4.1.3 Determinación de la humedad

Para la determinación de la humedad de las tres biomásas frescas, trituradas y tamizadas, se utilizó una estufa a 100°C durante unas 12h.

Los resultados del grado de humedad obtenidos de las tres biomásas, siguiendo el procedimiento detallado en el apartado 3.2.1, se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Determinaciones del grado de humedad de cada biomasa

Grado humedad	Peso inicial (g)	Peso final (g)	% de humedad
<b>BM1</b>	1,008	0,829	<b>17,5</b>
<b>BM2</b>	1,000	0,815	<b>18,0</b>
<b>BM3</b>	1,004	0,690	<b>31,0</b>

Como se puede ver las biomásas BM1 y BM2 presentan un grado de humedad similar. La diferencia con respecto a biomasa BM3, donde se observa un mayor grado de humedad, se puede explicar por la presencia del óxido y carbonato de calcio, que adsorberían humedad ambiental.

#### 4.1.4 Cenizas y volátiles

La determinación de las cenizas obtenidas en cada tipo de biomasa se presenta en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Porcentaje de cenizas de cada biomasa fresca

Muestra	peso inicial (g)	peso final (g)	% cenizas
<b>BM1</b>	1,007	0,010	<b>1,07</b>
<b>BM2</b>	1,001	0,005	<b>0,52</b>
<b>BM3</b>	0,999	0,602	<b>60,26</b>

Por otra parte, la determinación de los compuestos volátiles presentes en cada tipo de biomasa fresca se muestra en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Porcentaje de volátiles de cada biomasa fresca

Muestra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	% volátiles
<b>BM1</b>	0,89	0,732	<b>82,15</b>
<b>BM2</b>	0,90	0,76	<b>83,86</b>
<b>BM3</b>	0,99	0,39	<b>39,35</b>

Como era de esperar la biomasa BM3 presenta un elevado porcentaje de cenizas, debido a la presencia del calcio, a diferencia de BM1 y BM2 dónde son valores ínfimos.

En el caso de los volátiles se observa contenidos similares en las biomásas BM1 y BM2, mientras que en la muestra de BM3 el porcentaje es mucho menor. De nuevo la mezcla con los compuestos de calcio podría justificar estos resultados.

El aspecto de los residuos de la determinación de las cenizas y los volátiles se muestra en la Imagen 22. El aspecto de los residuos obtenidos en los volátiles para las tres biomásas presenta una apariencia de color claro (Imagen 22.1). Para las cenizas, las BM1 y BM2 presentan un color negro y aspecto compacto, mientras que la muestra BM3 presenta un color marrón claro y aspecto pulverulento (Imagen 22.2).



**Imagen 22.** Apariencia física de las muestras de biomasa después del análisis de volátiles (22.1) y cenizas (22.2)

#### 4.1.5 Carbón fijo y poderes caloríficos (PCS i PCI)

La expresión de la determinación de carbón fijo corresponde al porcentaje de biomasa que no forma parte de los compuestos volátiles ni cenizas en una muestra. Los resultados de carbón fijo en las biomásas frescas se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Contenido de carbón fijo para cada tipo de biomasa fresca

Muestra	% cenizas	% volátiles	Carbón fijo (%)
<b>BM1</b>	1,07	82,15	<b>16,77</b>
<b>BM2</b>	0,52	83,86	<b>15,61</b>
<b>BM3</b>	60,26	39,35	<b>0,38</b>

Tal y como ocurría en las composiciones de las biomásas frescas, el contenido en carbón fijo, directamente proporcional al poder calorífico de las muestras, también sigue la misma tendencia. Tanto la BM1 como la BM2 presentan valores similares y significativamente mayores al carbón fijo de la muestra BM3. De nuevo, la justificación a estos resultados vendría dada por la mezcla de la biomasa con los compuestos de calcio, que lleva a que la cantidad de biomasa contenida en la muestras BM3 por unidad de masa sea significativamente menor que en anteriores.

Para el cálculo del PCS se ha utilizado la fórmula detallada en el apartado 3.2.7 que es en función de los resultados de AE y cenizas. El PCI se calcula mediante una fórmula dependiente del PCS. Los PCS y los PCI se muestran en la siguiente Tabla 6.

**Tabla 6.** Resultados de los PCS y de los PCI para cada biomasa

Muestra	PCI	G	PCS (MJ/kg)
<b>BM1</b>	<b>15,63</b>	0,71	<b>22,86</b>
<b>BM2</b>	<b>15,35</b>	0,74	<b>23,32</b>
<b>BM3</b>	<b>12,86</b>	0,54	<b>6,57</b>

Estos resultados indican que las BM1 y BM2 son mucho más energéticas porque sus PCS y PCI son substancialmente más elevados que los de la BM3. El bajo valor de PCS y PCI obtenido para la muestra BM3 se puede justificar por los elevados porcentajes de compuestos de calcio que presenta, los cuales, como se puede comprobar en la fórmula de determinación de PCI y PCS (apartado 3.2.7), no contribuyen en su determinación.

## 4.2 GASIFICACIÓN (GSF)

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el proceso de gasificación se erige como el fundamento principal del presente TFM.

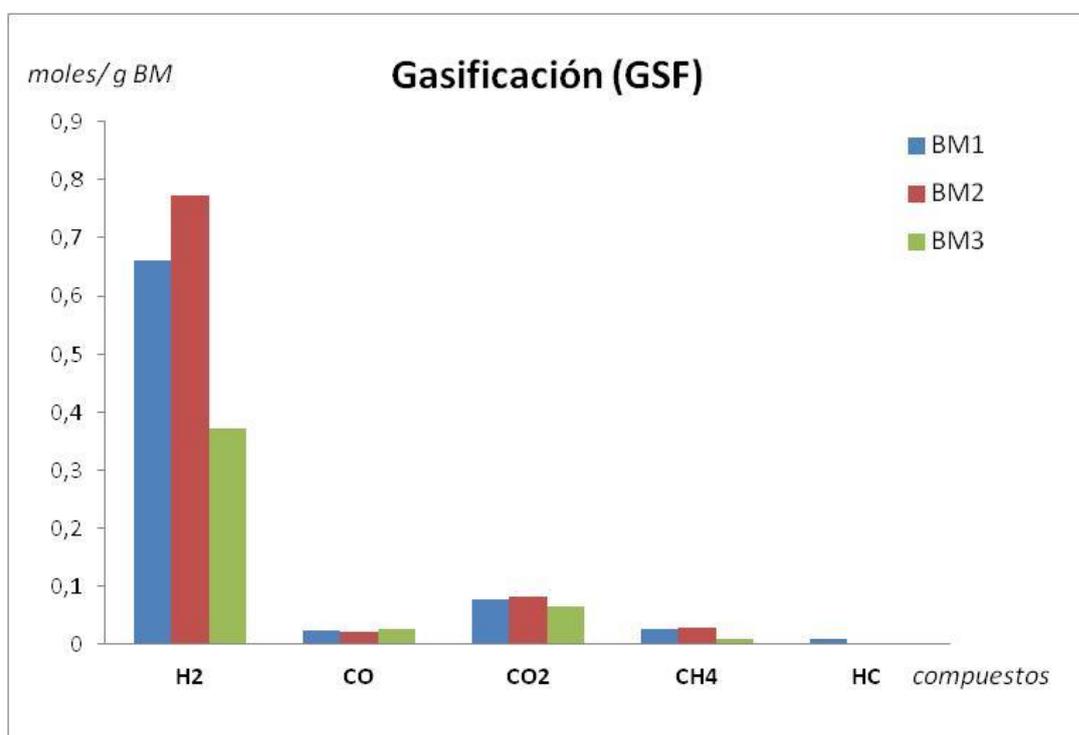
Las condiciones del proceso y su metodología (descritos ampliamente en el apartado 3.3.1.1) son las siguientes:

- Reactor continuo de lecho fijo
- Cantidad gasificada cada biomasa: 1,8g
- Condiciones de gasificación: T=700°C; P atm; 60 ml/min N<sub>2</sub>; 0,028 ml/min H<sub>2</sub>O; tiempo de reacción=2h40min

Los gases producidos son analizados *in situ* en un cromatógrafo de gases acoplado al gasificador. La biomasa residual, no gasificada, se analizará mediante AE (%N, %C, %H, %S) y ICP-OES (%Ca).

### 4.2.1 Reacción de Gasificación (GSF)

En la Figura 25 se presentan la composición de los gases obtenidos en la gasificación de las tres biomásas frescas estudiadas en este TFM.



**Figura 25.** Moles de los productos obtenidos en el proceso de gasificación

Como se puede ver los gases que se producen en mayor proporción son el H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y metano. También se detectan trazas de otros hidrocarburos como etano y etileno (HC). Como era de esperar, el hidrógeno es el producto gaseoso mayoritario, el cual se obtendría de acuerdo con la siguiente reacción [R1] que se produce en la gasificación:



De acuerdo con esta reacción, cabría esperar porcentajes similares H<sub>2</sub> y CO. Sin embargo se observa cantidades significativas menores de CO. Este resultado se podría explicar considerando la reacción de *wáter gas shift* que podría estar favorecida por las elevadas concentraciones de agua utilizadas durante la gasificación [R2].



Finalmente la presencia de metano se puede explicar por las reacciones de metanación sufridas por el CO y CO<sub>2</sub> en presencia del H<sub>2</sub> producido en la misma reacción [R3 y R4].



Comparando las diferentes biomásas encontramos que las muestras BM1 y BM2 presentan producciones similares de todos los gases, lo que es de esperar teniendo en cuenta su mismo origen lignocelulósica. En cuanto a la muestra BM3, el porcentaje de gases producido es significativamente menor, debido su menor contenido en biomasa lignocelulósica por unidad de masa, contrarrestado con el añadido de calcio.

Además de los gases producidos durante la gasificación, se obtiene un residuo sólido que se corresponde con la parte de la biomasa que no ha sido gasificada. La composición de este residuo de las tres biomásas estudiadas se presenta en la Tabla 7.

Muestra	%N	%C	%H	%S	%Ca	Peso final	%C gasificado
<b>BM1</b>	0 (0,2)	<b>83,54</b> (45,60)	1,04 (5,91)	0 (0)	-	0,28g (1,8g)	<b>85,2</b>
<b>BM2</b>	0 (0,77)	<b>84,15</b> (46,06)	0,94 (6,16)	0 (0)	-	0,18g (1,8g)	<b>88,8</b>
<b>BM3</b>	0 (0,87)	<b>1,12</b> (13,92)	1,21 (2,53)	0 (0,12)	<b>48,36</b> (10,86)	0,98g (1,8g)	<b>46,3</b>

**Tabla 7.** Composición de las biomásas después del proceso de GSF

Lo primero que observamos es que las tres muestras de biomasa no son completamente gasificadas. Concretamente las muestras BM1 y BM2 se gasifican en un 85-90%, mientras que la muestra BM3 no llega al 50%.

Este resultado está relacionado con la composición de cada biomasa, que en el caso de la muestra BM3 recordamos que contiene un elevado contenido en calcio. Por tanto, la muestra BM3 es la que sufre una menor gasificación. Entre paréntesis se muestran las composiciones obtenidas para las biomásas de la muestra BM3 frescas y el peso de biomasa del que se parte para hacer la gasificación. Se ha determinado para el residuo que queda tras la gasificación de la muestra BM3.

*Condiciones de GSF: T=700°C; P atm; 60 ml/min N<sub>2</sub>; 0,028 ml/min H<sub>2</sub>O; t=2h40min*

*Análisis elemental (AE): %C, %H, %S / ICP-OES: %Ca.*

*Entre paréntesis se muestran las composiciones obtenidas para las biomásas*

*frescas y el peso de biomasa del que se parte para hacer la gasificación.*

En cuanto a las muestras BM1 y BM2 se puede ver que el residuo está formado fundamentalmente por carbono, lo que sugiere que habría que elevar la temperatura de reacción o utilizar determinados catalizadores que permitan una gasificación completa de las biomásas estudiadas. La muestra BM3 también presenta una pequeña cantidad de carbono, lo que también sería indicativo de que la gasificación no ha sido completa.

### 4.3 CARBONIZACIÓN HIDROTHERMAL MÁS GASIFICACIÓN (HTC+GSF)

#### 4.3.1 Carbonización Hidrotermal (HTC)

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la gasificación de las muestras de biomasa que previamente han sido pretratadas por HTC.

Con este pretratamiento se pretende obtener una biomasa concentrada en carbono. Uno de los principales problemas que presenta el aprovechamiento industrial de la biomasa es el bajo contenido de carbono que presenta por unidad de peso, lo que lleva a que se tengan que procesar grandes volúmenes de biomasa para generar cantidades aprovechables de gases. Con pretratamientos como el HTC y la Torrefacción (TRF) se pretende incrementar el contenido en carbono por unidad de masa, con el fin de disminuir los volúmenes de biomasa a gestionar. Esta concentración del carbono supondrá importantes beneficios para el proceso de gasificación, ya que para un mismo peso de biomasa la producción de gases debería incrementarse significativamente.

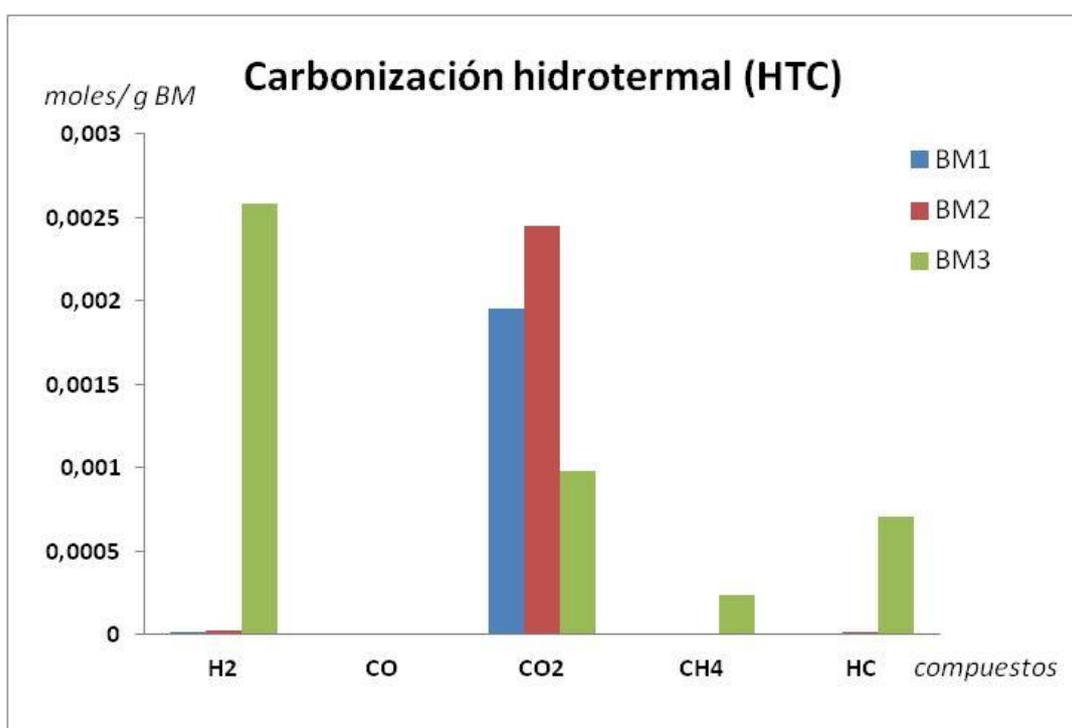
Las condiciones del proceso de HTC y su metodología (descritos más ampliamente en el apartado 3.3.2) son las siguientes:

- Reactor batch discontinuo.

- Biomasa pretratada por HTC: 5g
- Condiciones de HTC: T=220°C; P(autógena)= 20bar; 400rpm; t=20h

Una vez terminado el proceso de HTC y separados los líquidos y los sólidos por filtración, se analiza la composición elemental de los sólidos mediante AE (%N, %C, %H, %S) e ICP-OES (%Ca). Los líquidos sobrantes del HTC no se han considerado este estudio, dada que el 99% es agua y el 1% restante corresponde a compuestos orgánicos de difícil identificación. Los gases producidos se han analizado mediante cromatografía de gases.

En la Figura 26 se muestra la composición de estos gases generados en cada biomasa durante el proceso de HTC.



**Figura 26.** Moles de los gases producidos durante el pretratamiento por HTC

Lo primero que observamos es que su concentración es muy baja, siendo la muestra BM3 la que produce una mayor cantidad. Como se puede ver se produce fundamentalmente CO<sub>2</sub>, excepto la muestra BM3 que produce mayoritariamente H<sub>2</sub>, lo que podría estar relacionado con las elevadas concentraciones de calcio que presenta esta muestra. El calcio podría estar favoreciendo el reformado de los compuestos orgánicos solubles que se están pasando a la fase acuosa.<sup>[42]</sup>

La fase líquida del HTC no ha sido analizada, ya que necesitaría de un estudio detallado de identificación que, por demanda de tiempo, se decidió no realizar en este TFM. No obstante, en bibliografía se pueden encontrar trabajos de HTC realizados con biomasa lignocelulósica, en los que se indica

que los componentes mayoritarios de esta fase son compuesto fenólicos y derivados del furano<sup>[43]</sup>

El reformado de estos compuestos, debido a la presencia de calcio, podría justificar la producción de hidrógeno detectada en la muestra BM3. Con el fin de comprobar esta hipótesis se están realizando diferentes estudios, fuera del ámbito de este TFM, ya que si se ratifica sería un dato importante a tener en cuenta para la obtención de una fase acuosa con bajo contenido en compuestos orgánicos y por lo tanto, de bajo poder contaminante. Hay que tener en cuenta que uno de los grandes problemas del HTC es la generación de grandes cantidades de agua con compuestos orgánicos solubles de gran poder contaminante, por lo que dichas aguas han de ser tratadas antes de su vertido al exterior, con el consiguiente gasto energético que penaliza considerable la instauración del proceso industrial.

En cuanto a los gases producidos, en el caso del H<sub>2</sub> se observa que la única biomasa que obtiene valores apreciables es la BM3, estas diferencias respecto a BM1 y BM2 pueden ser debidas a la presencia del calcio. Este mismo efecto se detecta en la producción de metano y de hidrocarburos ligeros.

En cuanto a la fracción sólida que se recupera tras la filtración, su composición se muestra en la Tabla 8. Entre paréntesis se muestra las composiciones y pesos de la biomasa de partida.

**Tabla 8.** Composición de las biomasas después de HTC

Muestra	%N	%C	%H	%S	%Ca	Peso final
<b>BM1</b>	0,36 (0,2)	<b>67,83</b> (45,60)	4,96 (5,91)	0	-	1,57g (5g)
<b>BM2</b>	1,49 (0,77)	<b>69,15</b> (46,06)	5,06 (6,16)	0	-	1,92g (5g)
<b>BM3</b>	0 (0,87)	12,73 (13,92)	1,42 (2,53)	0	<b>2,82</b> (10,86)	3,31g (5g)

Condiciones de HTC: T=220°C; P (autógena)= 20bar; 400rpm; t=20h

Análisis elemental (AE): %C, %H, %S / ICP-OES: %Ca.

Entre paréntesis se muestran las composiciones obtenidas para las biomasas frescas y el peso de biomasa del que se parte para la HTC

El proceso de HTC separa los aniones hidróxido (OH<sup>-</sup>) y los cationes hidrógeno (H<sup>+</sup>) de las moléculas orgánicas, que pasan a formar agua. Estas moléculas orgánicas deshidratadas se combinan para formar numerosos compuestos, diferentes al carbono, siendo un proceso muy parecido al de carbonización natural.<sup>[38]</sup>

Como se puede ver las muestras BM1 y BM2 presentan una mayor cantidad de carbono que su biomasa de partida, mientras que en la muestra BM3 prácticamente no se modifica. De nuevo la presencia de elevadas concentraciones de calcio podrían ser las responsables de estas diferencias. Se hace necesaria, por tanto, la realización de estudios adicionales que permitan determinar la extensión en la que el Ca ejerce su influencia.

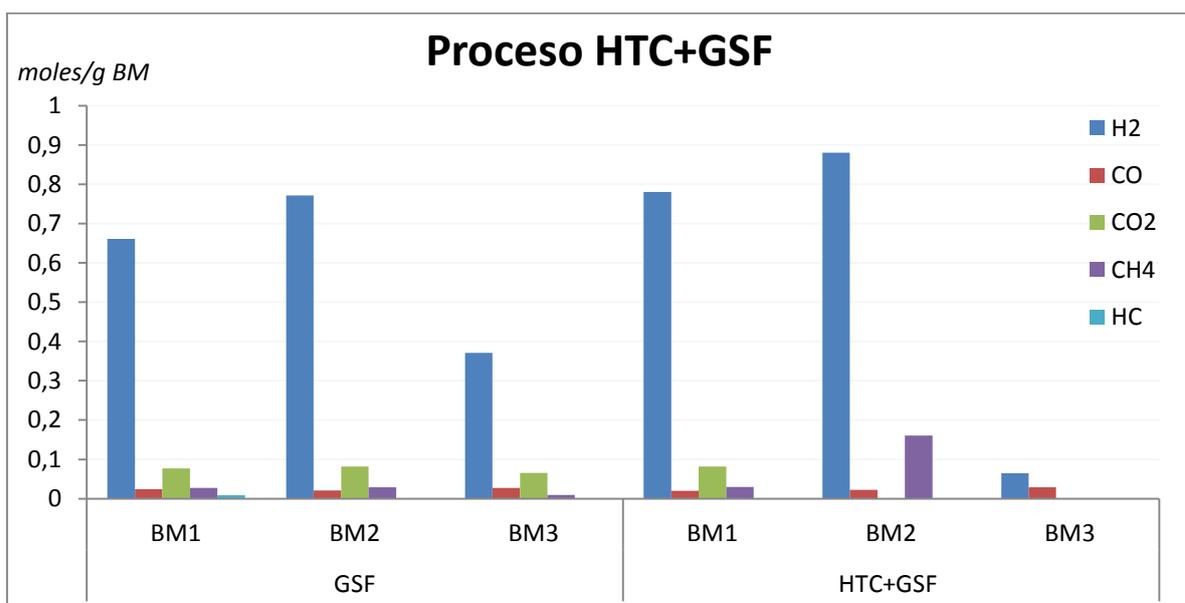
Por falta de tiempo dichos estudios han quedado fuera de los objetivos principales del presente TFM. Excepto para la muestra BM3, se puede concluir que el proceso de HTC ha logrado los objetivos que nos planteábamos de concentrar el contenido de carbono en la muestra de biomasa, alcanzando un nivel de concentración cercano al 50%.

#### 4.3.2 Gasificación de muestras pretratadas por HTC (HTC+GSF)

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la gasificación de las biomásas previamente tratadas por HTC.

Para las BM1 y BM2, 1.8 gramos de los sólidos filtrados y secos (1.4 g para la muestra BM3), procedentes del proceso de HTC, se depositan en el reactor y se lleva a cabo el proceso de gasificación siguiendo la metodología anteriormente descrita en el apartado 3.3.1.1.

La distribución de los gases obtenidos en la gasificación para cada biomasa pretratada por HTC y sin pretratar se muestra en la Figura 27.



**Figura 27.** Moles de gases producidos en HTC+GSF en comparación con la GSF

Como se puede ver existe un claro incremento en la producción de H<sub>2</sub> en la BM1 y BM2, mientras que la producción de CO no sufre variaciones significativas. La producción de CO<sub>2</sub> se mantiene similar para la muestra BM1, mientras que para la BM2 y BM3 no se detecta su formación. Pensamos que la no detección de CO<sub>2</sub> se debe a un fallo en el análisis de este gas, ya que no se entiende que su producción este suprimida. En cuanto a la producción hidrocarburos ligeros se puede ver que es similar en las muestras pretratadas y sin pretratar, mientras que la producción de metano se incrementa únicamente para la muestra BM2.

De manera general se puede decir que el pretratamiento con HTC incrementa la producción de hidrógeno por unidad de masa durante el proceso de gasificación. Un estudio más detallado de la economía del proceso será determinante a la hora de establecer si este incremento en la producción de hidrógeno resulta suficientemente beneficioso para hacer que el proceso industrial resulte viable.

Un dato a favor de esta viabilidad sería el problema de la distribución y transporte que presenta el aprovechamiento de la biomasa. Procesos como el HTC en los lugares de producción de biomasa podría solucionar parte de esta distribución y transporte, ya que se podría generar en cada explotación particular una biomasa concentrada en carbón cuyo transporte hacia las grandes plantas de gasificación resultaría ahora más barato.

Finalmente en la Tabla 9 se muestra el análisis del residuo que queda tras la gasificación de las tres biomásas tratadas. Entre paréntesis se presenta las composiciones de las biomásas pretratadas por HTC.

**Tabla 9.** Composición de las biomásas después de HTC+GSF

Muestra	%N	%C	%H	%S	%Ca	Peso final	% C Gasificado
<b>BM1</b>	1,38 (0,36)	<b>89,87</b> (67,83)	0,89 (4,96)	0	-	0,58g (1,8g)	<b>57,38</b>
<b>BM2</b>	2,37 (1,49)	<b>97,75</b> (69,15)	0,95 (5,06)	0	-	0,68g (1,8g)	<b>46,97</b>
<b>BM3</b>	0,13 (0)	7,15 (12,73)	0,38 (1,42)	0	<b>22,41</b> (2,82)	0,19g (*1,4g)	<b>92,2</b>

1. Condiciones de HTC: T=220°C; P (autógena)= 20bar; 400rpm; t=20h
  2. Condiciones de GSF: T=700°C; P atm; 60 ml/min N<sub>2</sub>; 0,028 ml/min H<sub>2</sub>O; t=2h40min
- Análisis elemental (AE): %C, %H, %S / ICP-OES: %Ca.  
Entre paréntesis se muestran las composiciones obtenidas para las biomásas pretratadas por HTC después de la gasificación

Lo primero que llama la atención es que la gasificación de las muestras pretratadas disminuye considerablemente si comparamos con la gasificación de las muestras sin pretratar (Tabla 7). Aunque se consigue aumentar el contenido en carbono en las muestras pretratadas, la gasificación no parece mejorarse, por lo menos en las condiciones en las que estamos realizando nuestros ensayos.

No obstante, y a pesar del menor porcentaje de gasificación experimentado por estas muestras, se ha visto que la cantidad de hidrógeno producido es significativamente mayor. Por lo tanto, si lográramos incrementar el porcentaje de gasificación, la mejora en la producción de hidrogeno sería mucho más evidente.

Solo la muestra BM3 mantiene altos niveles de gasificación que podrían ser achacados a la presencia del calcio. No obstante, el porcentaje de calcio en esta muestra cae significativamente tras el HTC. Este resultado se podría explicar teniendo en cuenta que parte del calcio podría disolverse, pasando a la disolución acuosa, y perdiéndose tras el filtrado de la fase sólida. Esta disolución parcial del calcio hace que su concentración en la fase solida disminuya, pudiendo explicar que la gasificación del carbón sea ligeramente inferior tras la gasificación de la biomasa pretratada.

#### 4.4 TORREFACCIÓN MÁS GASIFICACIÓN (TRF+GSF)

##### 4.4.1 Torrefacción (TRF)

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la gasificación de las muestras de biomasa que previamente han sido sometidas a un proceso de pretratamiento por TRF.

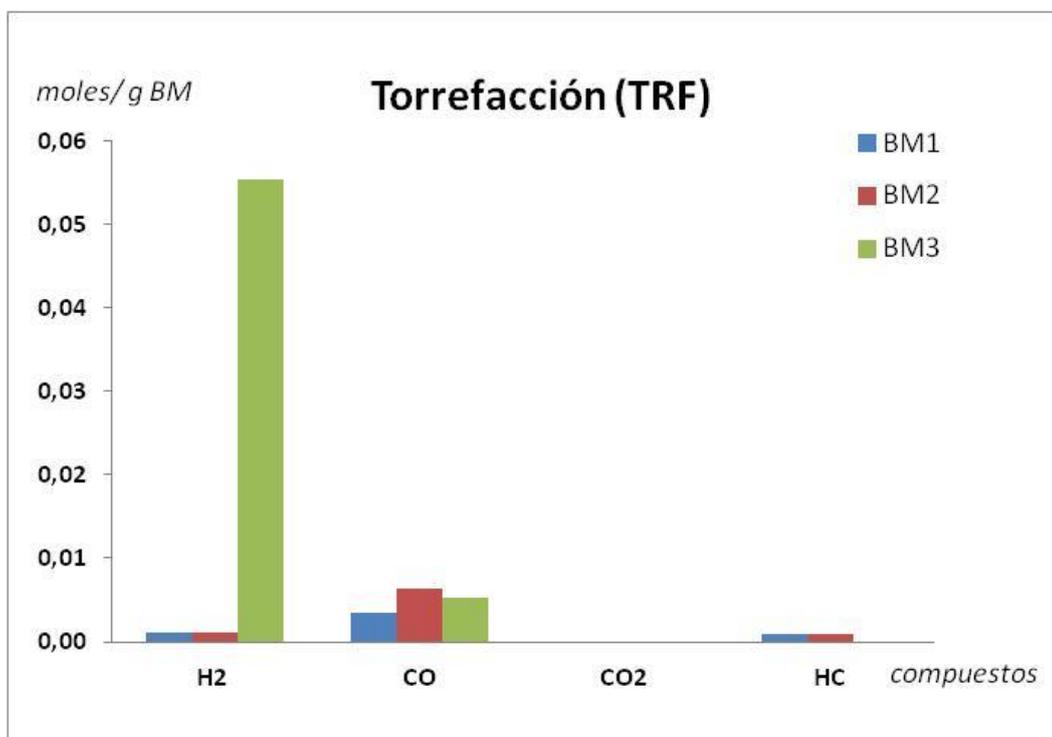
Con este pretratamiento también se pretende obtener una biomasa concentrada en carbono, con los consiguientes beneficios que esta concentración traería para la distribución y transporte de la biomasa y su posterior gasificación.

La TRF se realiza en el mismo reactor que la gasificación. Las condiciones de la TRF y su metodología (descritos más ampliamente en el apartado 3.3.1.2) son las siguientes:

- Reactor continuo de lecho fijo.
- Biomasa pretratada por TRF: 1,8g
- Condiciones de TRF: T=250°C; Patm; 60ml/min N<sub>2</sub>; t=30min

Los gases producidos durante la TRF se analizaron en un cromatógrafo de gases acoplado al sistema de reacción. La composición del sólido resultante se llevo a cabo por análisis elemental mediante AE (%N, %C, %H, %S) e ICP-OES (%Ca).

En la Figura 28 se muestra la distribución de gases obtenida para cada biomasa durante el proceso de TRF.



**Figura 28.** Moles de los gases producidos en el pretratamiento por TRF

Como se puede ver la producción de gas en este proceso es considerablemente mayor a la del HTC. Llama la atención la elevada producción de H<sub>2</sub> en la muestra BM3, lo cual sería justificable por la presencia de calcio, el cual, como ya se indicó para el HTC, podría estar actuando como catalizador de reformado de ciertos compuestos ligeros que se generan durante la TRF como acético, metanol, fórmico e hidrocarburos ligeros. <sup>[42]</sup>

Dichos compuestos provienen de la descomposición de la hemicelulosa, descomposición que además produce otros compuestos como agua, CO y CO<sub>2</sub>. <sup>[36]</sup>

La presencia de agua en la biomasa fresca, junto a la producida por descomposición de la hemicelulosa, estaría favoreciendo el reformado de los compuestos volátiles, generándose, de esta manera, el hidrógeno que se ha detectado.

Tras el hidrógeno, el gas que se produce en mayor proporción es el CO. Su formación, como ya se ha indicado anteriormente, proviene fundamentalmente de la descomposición de la hemicelulosa, aunque también podría ser producto del reformado de los componentes ligeros procedentes de dicha descomposición.

En la Tabla 10 se muestra el análisis de las biomásas tras el pretratamiento por TRF. Entre paréntesis se presenta las composiciones de las biomásas antes el pretratamiento y los gramos de biomasa de partida.

**Tabla 10.** Composición de las biomásas después de TRF

Muestras	%N	%C	%H	%S	%Ca	Peso final
<b>BM1</b>	0,28 (0,2)	<b>56,7</b> (45,60)	5,32 (5,91)	0	-	1,05g (1,8g)
<b>BM2</b>	0,86 (0,77)	<b>56,65</b> (46,06)	5,32 (6,16)	0	-	0,89g (1,8g)
<b>BM3</b>	0,36 (0,87)	13,15 (13,92)	1,92 (2,53)	0	<b>11,05</b> (10,86)	1,46g (1,8g)

Condiciones de TRF: T=250°C; P atm; 60ml/min N<sub>2</sub>; t=30min

Análisis elemental (AE): %C, %H, %S / ICP-OES: %Ca.

Entre paréntesis se muestran las composiciones obtenidas para las biomásas frescas y el peso de biomasa del que se parte para la TRF

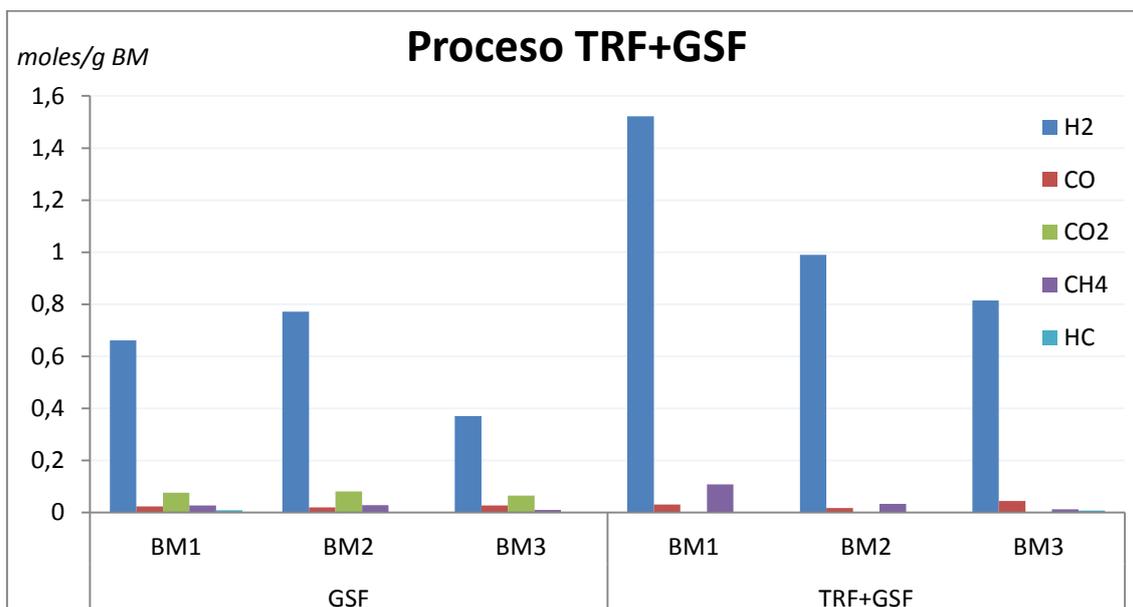
Como se puede ver, para las biomásas BM1 y BM2 se consigue concentrar el carbono alrededor del 20%, concentración claramente inferior a la conseguida con el HTC (50%). En cuanto a la biomasa BM3 se puede ver que no se producen cambios significativos debido a su elevado contenido en compuestos de calcio. Quizás resaltar una pequeña baja del contenido en carbono e hidrógeno que estaría en concordancia con la producción de hidrógeno y CO detectada para esta muestra.

#### 4.4.2 Gasificación de muestras pretratadas por TRF (TRF+GSF)

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la gasificación de las biomásas previamente tratadas por TRF.

El procedimiento seguido es el mismo que el anteriormente descrito en el apartado 3.3.1.1.

La distribución de los gases obtenidos en la gasificación de las biomásas pretratadas y sin pretratar se muestra en la Figura 29.



**Figura 29.** Moles de gases producidos en la TRF+GSF en comparación con la GSF

Como se puede observar existe un claro incremento en la producción de H<sub>2</sub> en todas las biomásas. Dicho incremento es claramente superior al obtenido cuando el pretratamiento utilizado es el HTC (Tabla 9). En la producción del resto de gases no detectan diferencias significativas.

Finalmente en la Tabla 11 se muestra el análisis del residuo que queda tras la gasificación de las tres biomásas pretratadas. Entre paréntesis se presentan las composiciones de las biomásas pretratadas por TRF antes de ser gasificadas.

**Tabla 11.** Composición de las biomásas después de TRF+GSF

Muestra	%N	%C	%H	%S	%Ca	Peso final	%C gasificado
<b>BM1</b>	0,26 (0,28)	<b>82,41</b> (56,7)	0,99 (5,32)	0	-	0,2g (1,05g)	<b>72,3</b>
<b>BM2</b>	0,69 (0,86)	<b>84,12</b> (56,6)	1,05 (5,32)	0	-	0,18g (0,89g)	<b>69,9</b>
<b>BM3</b>	0 (0,36)	2,36 (13,15)	1,77 (1,92)	0	<b>40,38</b> (11,05)	0,9 (1,46g)	<b>88,9</b>

1. Condiciones de TRF: T=250°C; P atm; 60ml/min N<sub>2</sub>; t=30min
2. Condiciones de GSF: T=700°C; P atm; 60 ml/min N<sub>2</sub>; 0,028 ml/min H<sub>2</sub>O; t=2h40min  
Análisis elemental (AE): %C, %H, %S / ICP-OES: %Ca.  
Entre paréntesis se muestran las composiciones obtenidas para las biomásas pretratadas por TRF después de la gasificación

Como se puede ver el porcentaje de carbono gasificado está más cercano al de la muestra sin pretratar (Tabla 7). Este resultado indicaría que la torrefacción sería más adecuada para obtener una biomasa concentrada en carbono fácilmente gasificable, por lo menos en las condiciones en las que estamos realizando la reacción de gasificación.

En cuanto al calcio presente en la muestra BM3 se puede ver que existe una clara concentración. Este resultado sería debido al hecho de que ahora no tenemos una fase líquida en la que podría perderse por disolución, como ocurría en el pretratamiento por HTC.

---

## 5. CONCLUSIONES

Las conclusiones generales del presente proyecto se detallan lista continuación:

- ✓ Se han estudiado y caracterizado tres tipos de biomasa de origen lignocelulósico. La composición de BM1 y BM2 fue similar y equivalente a una biomasa típica. La BM3 presentó diferencias muy posiblemente debido a su alto porcentaje de calcio al contener un añadido de compuestos de calcio (CaO y CaCO<sub>3</sub>).
- ✓ El principal producto de la gasificación de las tres biomásas fue el hidrógeno, además de bajos porcentajes de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y de trazas de hidrocarburos ligeros. Sin embargo, la producción de CO es menor de lo esperada (gas de síntesis), seguramente debido a la influencia de las reacciones paralelas. Estos productos son producidos principalmente en BM1 y BM2 a diferencia de la BM3.
- ✓ Los pretratamientos por HTC y TRF han logrado producir biomásas con mayor porcentaje de carbono que sus respectivas biomásas frescas, siendo el proceso de HTC el que consigue una mayor concentración del carbono. No obstante, dicho proceso genera un residuo líquido de alto poder contaminante que ha de ser tratado antes de su vertido al exterior.
- ✓ El pretratamiento por HTC mejora los rendimientos a hidrógeno durante la gasificación. Sin embargo, el porcentaje de carbono gasificado es menor que el gasificado en las muestras sin pretratar debido a que las condiciones de presión del proceso generan un carbón con menos poder de gasificación.
- ✓ El pretratamiento por TRF mejora considerablemente los rendimientos a hidrógeno durante la gasificación. Con este pretratamiento se producen unos carbonos más finos que conllevan a las mayores producciones de hidrógeno, siendo el porcentaje de carbono gasificado similar al gasificado en la biomasa fresca.

Estudios futuros:

- Analizar los compuestos presentes en los líquidos residuales de los procesos de HTC. Dependiendo de los compuestos que estuvieran presentes, se podría diseñar un proceso de reformado de dichos líquidos. De esta forma se obtendría hidrógeno que podría unirse al producido en la etapa gasificación. Al mismo tiempo se obtendría una agua "limpia" que podría reutilizarse en la gasificación.
- La presencia de compuestos de calcio parece tener ciertos efectos beneficiosos en la gasificación, ya que mejora los rendimientos a hidrógeno. Sería interesante introducir ciertas concentraciones de Ca u otros metales alcalinos en las biomásas BM1 y BM2 para ver su comportamiento.

## 6. REFERENCIAS

- [1] Duarte, C. et. al. (2007) Cambio global. Impacto de la actividad humana sobre el sistema Tierra, Madrid: CSIC
- [2] Standard Eurobarometer 86 – Wave EB86.2 – TNS opinion & social. “Public opinion in the European Union, First results”. Comisión Europea. Otoño 2016.
- [3] NASA. Warmest Year On Record Globally. [www.nasa.gov/press-release/nasa-noaa-data-show-2016-warmest-year-on-record-globally](http://www.nasa.gov/press-release/nasa-noaa-data-show-2016-warmest-year-on-record-globally) [última visita: junio 2017]
- [4] Pardo, M. El impacto social del Cambio Climático. Universidad Carlos III de Madrid, Departamento de Ciencia Política y Sociología. 2007.
- [5] What We Know. The Reality, Risks and Response to Climate Change. The AAAS Climate Science Panel. Mario Molina et al. 2011.
- [6] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Climate Change Status. 2009.
- [7] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, 2014, [www.ipcc.cd/report/ar5/wg3/](http://www.ipcc.cd/report/ar5/wg3/) [última visita: mayo 2017]
- [8] Yale University, School of Forestry and Environmental Studies. Noviembre 2016. [http://e360.yale.edu/digest/2016\\_hottest\\_year\\_on\\_record\\_wmo\\_12\\_degrees\\_c](http://e360.yale.edu/digest/2016_hottest_year_on_record_wmo_12_degrees_c) [última visita: junio 2017]
- [9] United Nations. Framework Convention on Climate Change. The Paris Agreement. [http://unfccc.int/paris\\_agreement/items/9485.php](http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php) [última visita: junio 2017]
- [10] McMichael, A.J; Rosalie E Woodruff and Simon Hales (2006) “Climate change and human health: present and future risks”, The Lancet, Vol. 367, nº 9513: 859-869.
- [11] Jonathan Neale. World pledges to increase emissions. Global Climate Jobs. Campaign against climate change, 2015. [www.campaigncc.org/worldpledges](http://www.campaigncc.org/worldpledges) [última visita: mayo 2017]
- [12] Global Greenhouse Gas Emissions Data. United States Environmental Protection Agency, EPA. [www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data](http://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data) [última visita: mayo 2017]
- [13] Las Relaciones Internacionales de las Regiones: Energía e Infraestructura - La nueva agenda internacional. Kolling, M., Fernandes-Sola, N., Aranda, J., 1ª edición, 2008. Pressas Universitarias de Zaragoza
- [14] Jonathan Neale. Stop Global Warming. Change the World. Bookmarks Publications, Londres, 2008.
- [15] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, REN21. Renewables 2017 Global Status Report

- [16] M. Pacesila et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 56, 2016, 156–170
- [17] State of play on the sustainability of solid and gaseous biomass used for electricity, heating and cooling in the EU. Sustainability report. European Commission. 2014 [www.ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy/biomass](http://www.ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy/biomass) [última visita: junio 2017]
- [18] La biomasa, fundamentos, tecnologías y aplicaciones. Alain Damien. AMV Ediciones. Primera edición, 2010
- [19] D. Bayón et al. *Decrecimiento: 10 preguntas para entenderlo y debatirlo*, El Viejo Topo, Barcelona, 2012.
- [20] Comisión Europea. Comunicado de prensa. Economía circular: La Comisión cumple sus promesas, ofrece orientaciones sobre la valorización energética a partir de residuos y trabaja con el BEI para impulsar la inversión. 26 enero de 2017.
- [21] Ellen MC Arthur Foundation. *The Essence of the Circular Economy*. 2016 [www.ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy/overview/characteristics](http://www.ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy/overview/characteristics) [última visita: junio 2017]
- [22] A. Chica, M. Domine. Apuntes asignatura Materias Primas Renovables, Máster Química Sostenible (ITQ-UPV), Tema Asignaturas. Curso 2016-2017.
- [23] Cambio climático y energías renovables. Ecología política - Cuadernos de debate internacional. Revista bianual, Enero 2010. Editorial Icaria
- [24] Tecnologías de las energías renovables. Club Español de la Energía. Instituto Español de la Energía. 2001. Ediciones VII, VIII, IX y X. Biomasa.
- [25] R. Wei et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 68 (2017). 511-524.
- [26] Paul Colonna. *La química Verde*. Editorial ACRIBIA. 2010.
- [27] B. Velázquez Martí, *Aprovechamiento de los residuos forestales para uso energético*, Ed. UPV, Valencia, 2006.
- [28] Boletín Oficial del Estado. 2011. [www.boe.es/boe/dias/2011/07/09/pdfs/BOE-A-2011-13046.pdf](http://www.boe.es/boe/dias/2011/07/09/pdfs/BOE-A-2011-13046.pdf) [última visita: junio 2017]
- [29] Programas y Actividades de Educación Ambiental. Capítulo 18: Energía de la Biomasa y de los Residuos Sólidos. [www.comunidad.eduambiental.org/file.php/1/capitulo18.pdf](http://www.comunidad.eduambiental.org/file.php/1/capitulo18.pdf) [última visita: junio 2017]
- [30] Cardenas Vargas R., Tesis Doctoral. *Biorefinerías para la producción de biocombustibles de segunda generación*. Instituto Ingeniería Eléctrica. Universitat Politècnica de València. 2012.
- [31] La biomasa: tipos y aprovechamientos en una Biorrefinería Lignocelulósica. *Biotecnología industrial: el concepto de biorrefinería*. Juan Carlos Villar. Centro de Investigación Forestal del INIA. 2013.

- [32] J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour\*, G. San Miguel. La economía del hidrogeno – Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. Producción y almacenamiento de hidrógeno. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET)
- [33] G. Peres, A. P., et al., Application of biomass to hydrogen and syngas production. Chemical Engineering Transactions, 2013. 32: p. 589-594.
- [34] Gasificación de Biomasa Para la Producción de Combustibles de Bajo Poder Calorífico y su utilización en generación de potencia. Augusto C., Zapata A. Scientia et Technica , 25, 2004.
- [35] A. Kumar, David D. Jones, Milford A. Hanna. Thermochemical Biomass Gasification: A review of the Current Status of the Technology. Energies, 2009, 2, 556-581.
- [36] Javier Gil. La torrefacción: una tecnología innovadora en el pretratamiento y densificación energética de la biomasa. Energética XXI, Septiembre 09, 63-65.
- [37] M. P Robbins, G. Evans, J. Valentine, et al. Prog. Energy Comb. 2012, 38, 138-155.
- [38] Carbonización Hidrotermal (HTC). AgroWaste. 2010
- [39] Corma, Iborra & Velty, 2007; Díaz-Álvarez , 2011.
- [40] Carrette, Friedrich, Stimming. Fuel Cells Fundamentals and Applications. Review. FUEL CELLS 2001, 1, No. 1.
- [41] Margarita Penedo-Medina et al. Análisis Termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. Universidad de Oriente, Facultad de Ingeniería Química. Abril 2011.
- [42] Chheda Juben Memchand, Powell Joseph Broun, Direct aqueous phase reforming of bio-based feedstocks. Word Patent WO2011082000 (A1) to Shell Oil Co.
- [43] Ling-Ping Xiao, Zheng-Jun Shi, Feng Xu, Run-Cang Sun. Calcium-assisted hydrothermal carbonization of an alginate for the production of carbon microspheres with unique surface nanopores. Materials Letters 67(1):365-368, January 2012

## 7. APENDICES

### i. Lista de acrónimos

BM1: **B**iomasa forestal

BM2: **B**iomasa industrial y urbana tipo serrín

BM3: **B**iomasa industrial y urbana tipo serrín con añadido de calcio

AE: **A**nálisis Elemental

PCI: **P**oder **C**alorífico **I**nferior

PCS: **P**oder **C**alorífico **S**uperior

TG: **T**ermogravimetría

GSF: **G**asificación

HTC: Carbonización Hidrotermal (en inglés, *Hydrothermal Carbonization*)

TRF: **T**orrefacción

## ii. Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estado del suministro energético actual en EEUU (Marzo 2016). Fuente: Instiute For Energy Research (IER).....	<b>p.6</b>
<b>Figura 2.</b> Emisiones totales de CO <sub>2</sub> , por sectores, en los países de la OCDE en 1995 y 2015. Fuente: Agencia Internacional de Energía (IEA) .....	<b>p.7</b>
<b>Figura 3.</b> Estado actual de las emisiones de CO <sub>2</sub> (en ppm). Fuente: Climate NASA.....	<b>p.8</b>
<b>Figura 4.</b> Proyecciones del aumento de temperatura relativa con las emisiones de CO <sub>2</sub> desde 1890. Fuente: Climate Central / IPCC.....	<b>p.8</b>
<b>Figura 5:</b> Analisis de la variación de temperatura global y por hemisferios. Abril 2017. Fuente: National Climatic Data Center, National Oceanic and Atmospheric Administration, US Department of Commerce.....	<b>p.9</b>
<b>Figura 6:</b> Emisores globales de emisiones de CO <sub>2</sub> provenientes de la combustión de recursos fósiles y de procesos industriales (2015). Fuente: Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy.....	<b>p.10</b>
<b>Figura 7:</b> Principales países productores de petróleo del mundo (2014). Fuente: Maps of World.....	<b>p.11</b>
<b>Figura 8:</b> Reservas de petróleo de los primeros 15 países suministradores de combustibles fósiles (2014). Fuente: Energy Colective / BP .....	<b>p.12</b>
<b>Figura 9:</b> Evolución de los precios del barril de petróleo (\$) entre el período 1861-2015 en función de acontecimientos o conflictos globales (2016). Fuente: BP .....	<b>p.12</b>
<b>Figura 10.</b> Evolución de producción mundial de petróleo. Fuente: Property Investing.....	<b>p. 13</b>
<b>Figura 11.</b> Representación de los dos modelos económicos planteables. Fuente: WhyMaps Youtube - Fundación COTEC.....	<b>p.16</b>
<b>Figura 12.</b> Esquema de las principales fuentes de energía renovables y no renovables. Fuente: <sup>[22]</sup> .....	<b>p.16</b>
<b>Figura 13.</b> Distribución global de energías renovables en 2015. Fuente: REN2.....	<b>p.17</b>
<b>Figura 14.</b> Extracciones de madera en función de su uso final de los estados miembros UE (2015). Fuente: European Biomass Association .....	<b>p.19</b>
<b>Figura 15.</b> Esquema básico de una biorrefinería UE. Fuente: Gabriele Centi, Rutger A. van Santen. Catalysts for the Renewables. From Feedstock to Energy Production. WILEY-VCH. 2007.....	<b>p.21</b>
<b>Figura 16.</b> Estructura de los compuestos mayoritarios de la lignocelulosa: celulosa, lignina y hemicelulosa. Fuente: Gabriele Centi, Rutger A. van Santen. Catalysts for the Renewables. From Feedstock to Energy Production. WILEY-VCH. 2007 .....	<b>p.21</b>
<b>Figura 17.</b> Ciclo integrado para la producción de tecnologías sostenibles. Fuente: Gabriele Centi, Rutger A. van Santen. Catalysts for the Renewables. From Feedstock to Energy Production. WILEY-VCH. 2007.....	<b>p.28</b>

<b>Figura 18.</b> Esquema de las transformaciones en una biorrefinería. Fuente: Gabriele Centi, Rutger A. van Santen. Catalysts for the Renewables. From Feedstock to Energy Production. WILEY-VCH. 2007.....	<b>p.29</b>
<b>Figura 19.</b> Esquema de la gasificación de biomasa y reacción de gas de síntesis (19.1).	<b>p.30</b>
<b>Figura 20.</b> Balance de masas del proceso de torrefacción.....	<b>p.31</b>
<b>Figura 21.</b> Esquema de una pila de combustible. Fuente: WorldWide Fuell Cells.....	<b>p.34</b>
<b>Figura 22.</b> Resultado del análisis termogravimétrico de la BM1 .....	<b>p.55</b>
<b>Figura 23.</b> Resultado del análisis termogravimétrico de la BM2 .....	<b>p.56</b>
<b>Figura 24.</b> Resultado del análisis termogravimétrico de la BM3 .....	<b>p.57</b>
<b>Figura 25.</b> Moles de los productos obtenidos en el proceso de gasificación .....	<b>p.60</b>
<b>Figura 26.</b> Moles de los gases producidos durante el pretratamiento por HTC .....	<b>p.63</b>
<b>Figura 27.</b> Moles de gases producidos en HTC+GSF en comparación con la GSF.....	<b>p.65</b>
<b>Figura 28.</b> Moles de los gases producidos en el pretratamiento por TRF.....	<b>p.68</b>
<b>Figura 29.</b> Moles de gases producidos en la TRF+GSF en comparación con la GSF.....	<b>p.70</b>

### iii. Índice de Imágenes

<b>Imagen 1.</b> Bosque de especias pinaceae .....	<b>p.23</b>
<b>Imagen 2.</b> Residuos agrícolas y de industria alimentaria.....	<b>p.25</b>
<b>Imagen 3.</b> Vertedero de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) .....	<b>p.27</b>
<b>Imagen 4.</b> Tipos de biomasa utilizadas en el proyecto y sus apariencias .....	<b>p.36</b>
<b>Imagen 5.</b> Zona geográfica del origen de la BM1 recogida por la empresa .....	<b>p.37</b>
<b>Imagen 6.</b> Fase de trituración de las biomásas con los utensilios utilizados .....	<b>p.38</b>
<b>Imagen 7.</b> Tamiz de 0,25mm con el colector inferior .....	<b>p.38</b>
<b>Imagen 8.</b> Mufla para el secado de las muestras .....	<b>p.38</b>
<b>Imagen 9.</b> Muestras dipositadas en eppendorfs para los análisis de AE, ICP y TG .....	<b>p.40</b>
<b>Imagen 10.</b> Mufla especial para la determinación de volátiles .....	<b>p.42</b>
<b>Imagen 11.</b> Horno para la determinación de cenizas con las tres muestras de biomásas depositadas en cápsulas de porcelana .....	<b>p.43</b>
<b>Imagen 12.</b> Montaje completo del reactor de gasificación utilizado .....	<b>p.46</b>
<b>Imagen 13.</b> Reactor tubular con la cantidad de BM3 dentro del horno .....	<b>p.47</b>

<b>Imagen 14.</b> Apariencia final del residuo sólido de la muestra una vez realizada la gasificación .....	<b>p.47</b>
<b>Imagen 15.</b> Reactor batch para el proceso de HTC .....	<b>p.49</b>
<b>Imagen 16.</b> Cantidad de biomasa para introducir al reactor de HTC mezclada con el agua en el cilindro de teflón interior.....	<b>p.50</b>
<b>Imagen 17.</b> Programador estándar del las condiciones de HTC .....	<b>p.50</b>
<b>Imagen 18.</b> Recolección de los gases de salida (18.1) y pinchazo en el CG (18.2).....	<b>p.51</b>
<b>Imagen 19.</b> Cilindro de teflón del reactor HTC y montaje de filtrado al vacío.....	<b>p.51</b>
<b>Imagen 20.</b> Sólido resultante de la filtración en el Buchner .....	<b>p.52</b>
<b>Imagen 21.</b> Esquema básico de un cromatógrafo de gases .....	<b>p.53</b>
<b>Imagen 22.</b> Apariencia física de las muestras de biomasa después del análisis de volátiles (22.1) y cenizas (22.2) .....	<b>p.58</b>

#### iv. Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Composición porcentual de cada tipo de biomasa utilizada .....	<b>p.54</b>
<b>Tabla 2.</b> Determinaciones del grado de humedad de cada biomasa .....	<b>p.57</b>
<b>Tabla 3.</b> Porcentaje de cenizas de cada biomasa fresca .....	<b>p.58</b>
<b>Tabla 4.</b> Porcentaje de volátiles de cada biomasa fresca .....	<b>p.58</b>
<b>Tabla 5.</b> Contenido de carbón fijo para cada tipo de biomasa fresca.....	<b>p.59</b>
<b>Tabla 6.</b> Resultados de los PCS y de los PCI para cada biomasa.....	<b>p.59</b>
<b>Tabla 7.</b> Composición de las biomasas después del proceso de GSF .....	<b>p.61</b>
<b>Tabla 8.</b> Composición de las biomasas después de HTC .....	<b>p.64</b>
<b>Tabla 9.</b> Composición de las biomasas después de HTC+GSF .....	<b>p.66</b>
<b>Tabla 10.</b> Composición de las biomasas después de TRF .....	<b>p.69</b>
<b>Tabla 11.</b> Composición de las biomasas después de TRF+GSF .....	<b>p.70</b>