

## Estudio cinético de la producción de hidrógeno mediante gasificación con vapor de agua de carbonizados de origen lignocelulósico

Nerea Rivas-Márquez\*, Ramiro Ruiz-Rosas, Juana María Rosas, José Rodríguez-Mirasol, Tomás Cordero

Universidad de Málaga, Andalucía Tech., Departamento de Ingeniería Química, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga  
 nerearivasmarquez@uma.es

Palabras clave: biomasa, vapor de agua, gasificación, reactividad.

### Introducción

La demanda de hidrógeno ha aumentado considerablemente en las últimas décadas y se prevé que para 2050 se precisen 500 millones de toneladas, principalmente debido a su aplicación como vector energético. El suministro de este hidrógeno proviene, casi en su totalidad, del reformado húmedo de gas natural y otros recursos fósiles. Resulta, por tanto, de vital importancia encontrar una alternativa renovable, con capacidad de reducción de CO<sub>2</sub>, que contribuya a la neutralidad climática. En este sentido, una opción prometedora sería la gasificación de biomasa (recurso renovable de alta disponibilidad y bajo coste) con vapor de agua, para obtener una amplia variedad de productos primarios, como el gas de síntesis, o secundarios, como combustibles y productos químicos de alto valor añadido. Debido a la diversidad de biomasa existente, es importante adquirir conocimientos sobre la reactividad de los sólidos carbonosos y la cinética de la reacción, que se relacionan, intrínsecamente, con las condiciones de operación y las características de la biomasa. Por tanto, el objetivo de este trabajo se centra en el desarrollo de un modelo cinético para la gasificación con vapor de agua de los carbonizados de diferentes tipos de biomasa lignocelulósica, para maximizar la producción de hidrógeno.

### Experimental

Se han evaluado cuatro tipos de biomasa residual lignocelulósica (cáñamo (TC), hueso de aceituna (HA), cáscara de almendra (CA) y cáscara de almendra lavada con una disolución acuosa diluida de HCl (CAL)) como materia prima para la gasificación con vapor de agua. Los carbonizados correspondientes se obtuvieron mediante pirólisis convencional en un reactor de lecho fijo, a una temperatura de 800 °C durante 1 h, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. A continuación, estos carbones se gasificaron con un 30 %v de vapor de agua en un reactor de lecho fijo de corriente descendente, en un rango de temperatura entre 800 - 900 °C, hasta conversión completa. La evolución de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> se analizó de forma continua empleando un detector de infrarrojos, Siemens Ultramat 23 y Calomat.

### Resultado y discusión

Teniendo en consideración la distribución de productos gaseosos y la pérdida de peso durante la reacción de gasificación, se llevó a cabo un estudio cinético del proceso empleando tres modelos gas-sólido representativos: i) el modelo volumétrico (VM), ii) el modelo de grano (GM) y, iii) el modelo de poro aleatorio (RPM). El modelo que mejor predice la reactividad de los carbones durante la gasificación con vapor de agua es aquel que considera un modelo de poro aleatorio, aunque la precisión del ajuste obtenido no fue del todo adecuada.

Por este motivo, se consideró la contribución en paralelo del efecto catalítico de la materia inorgánica contenida en el carbonizado. En este caso, se mejoró significativamente la precisión del modelo, en todos los casos, menos con el carbonizado de HA, donde la contribución del efecto catalítico es, prácticamente, despreciable, dado el bajo contenido de materia inorgánica que presenta ( $\approx 1$  %m de cenizas en base seca).

En la Figura 1.a se representan las curvas de conversión frente al tiempo a diferentes temperaturas para el carbonizado de TC, donde puede observarse la bondad del ajuste para el modelo RPM que tiene en cuenta el efecto catalítico. Además, la reactividad del sólido también se ve afectada sustancialmente por el contenido de álcalis de los diferentes tipos de biomasa, tal y como se expone en las curvas de conversión frente a tiempo a 900 °C para los diferentes carbonizados representadas en la Figura 1.b. A partir de estos resultados, se puede establecer el siguiente orden de reactividad para los correspondientes carbonizados: TC > CA > CAL > HA, que mantiene una relación directa con la cantidad de materia inorgánica que contienen, la cual está compuesta principalmente por K y Ca, que presentan un bien conocido efecto catalítico en el proceso de gasificación de estos sólidos carbonosos.

Por último, el seguimiento de la evolución de los gases permitió establecer la contribución de la reacción de water gas shift a la relación de H<sub>2</sub>/CO, así como dilucidar el mecanismo de reacción más probable, obteniéndose un modelo cinético que considera la contribución catalítica de la materia inorgánica y que permite predecir la composición gaseosa y establecer las condiciones óptimas de producción de hidrógeno en el rango de condiciones estudiadas.

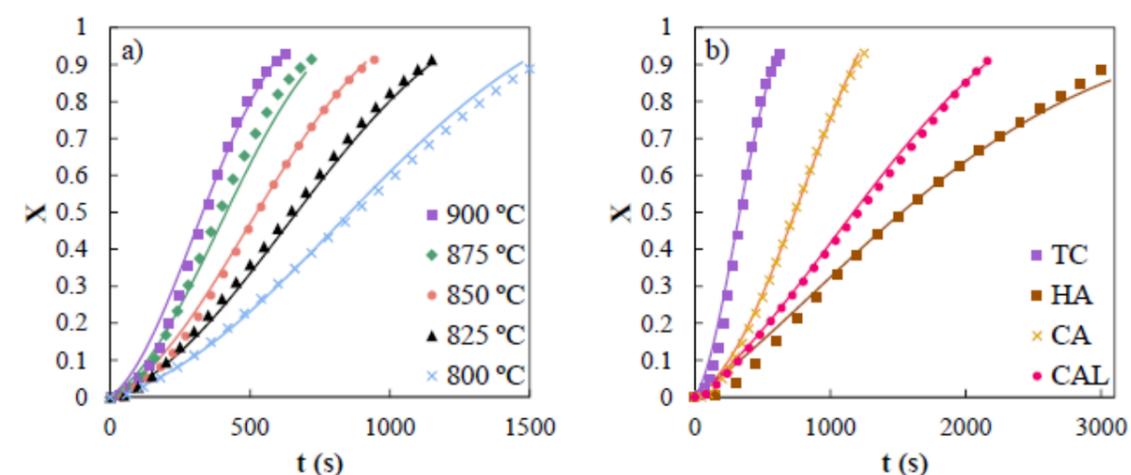


Figura 1. Valores de conversión (X) frente a tiempo de reacción (t) experimentales y predichos por el modelo cinético RPM con efecto catalítico para la gasificación: a) de carbonizado de biomasa TC a diferentes temperaturas y, b) de diferentes carbonizados de biomasa a 900 °C.

### Conclusiones

Los resultados sugieren que el modelo que más se ajusta a los datos experimentales es el modelo de poro aleatorio con contribución en paralelo del efecto catalítico de los álcalis presentes en la materia inorgánica. El modelo desarrollado permite predecir la conversión del sólido y la producción de hidrógeno, así como la composición del gas de salida bajo distintas condiciones de operación para los cuatro carbonizados obtenidos.

### Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada a través de los proyectos RTI2018-097555-B-100, PID2022-140844OB-I00 y TED2021-131324B-C21 por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea "Next GenerationEU"/PRTR.