

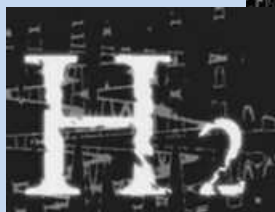
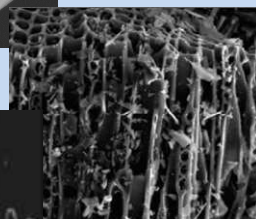
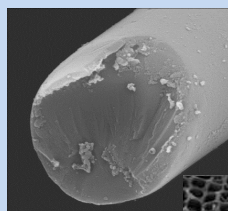
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



Tesis Doctoral



OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO
MEDIANTE GASIFICACIÓN DE
SÓLIDOS CARBONOSOS CON
VAPOR Y AGUA SUPERCRÍTICA

Nicolás Martín Sánchez

MARZO 2014

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física



**OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE
GASIFICACIÓN DE SÓLIDOS CARBONOSOS
CON VAPOR Y AGUA SUPERCRÍTICA**

TESIS DOCTORAL

Nicolás Martín Sánchez

2014

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física



**OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE
GASIFICACIÓN DE SÓLIDOS CARBONOSOS
CON VAPOR Y AGUA SUPERCRÍTICA**

Tesis Doctoral presentada por el Licenciado en
Ingeniería Química D. Nicolás Martín Sánchez
para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Salamanca

Febrero 2014

Fdo. D. Nicolás Martín Sánchez

Los Doctores D. FRANCISCO SALVADOR PALACIOS, Catedrático de Universidad, y
Dña. MARÍA JESÚS SÁNCHEZ MONTERO, Profesor Contratado Doctor, del
Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca,

CERTIFICAN:

Que la Memoria titulada: “*Obtención de hidrógeno mediante gasificación de sólidos carbonosos con vapor y agua supercrítica*”, correspondiente al Trabajo de Investigación realizado por el Licenciado D. Nicolás Martín Sánchez bajo su dirección en el Departamento de Química Física, reúne, a su juicio, las condiciones necesarias para optar al Grado de Doctor y por la presente autorizan su presentación.

Salamanca, Febrero de 2014

Fdo. D. Francisco Salvador Palacios

Fdo. Dña. María Jesús Sánchez Montero

El presente Trabajo se ha desarrollado dentro de las líneas de investigación del Grupo de Fluidos Supercríticos y Carbones Activados del Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca y ha sido financiado a través de los proyectos del Ministerio de Ciencia e Innovación, CTQ2009-10188PPQ, *“Estudio de procesos de gasificación de compuestos carbonosos con agua en condiciones ultrasupercríticas”*, del Ministerio de Economía y Competitividad CTQ2012-30909, *“Tratamientos avanzados con fluidos supercríticos para la regeneración y modificación de fibras de carbono activadas”*, y de la Junta de Castilla y León, Proyecto SA026A11-2, *“Obtención de hidrógeno por gasificación de carbón y biomasa con agua supercrítica”*.



ÍNDICE

ÍNDICE

	Página
INTRODUCCIÓN	13
IMPORTANCIA ENERGÉTICA Y MEDIOAMBIENTAL DEL HIDRÓGENO	15
Métodos de obtención de hidrógeno	17
<i>Electrolisis del agua</i>	17
<i>Métodos termoquímicos</i>	18
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	20
Propiedades	21
<i>Inhomogeneidades: Formación de clusters</i>	22
Aplicaciones	24
GASIFICACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS CON VAPOR Y AGUA SUPERCRÍTICA	27
Carbonización	28
Estudio de la reacción C/H₂O en condiciones de vapor	30
<i>Mecanismo de la reacción de gas de síntesis</i>	31
<i>Efecto de la presión en la velocidad de gasificación</i>	37
<i>Reacción de intercambio gas-agua</i>	37
<i>Formación de CH₄</i>	38
Estudio de la reacción C/H₂O en condiciones supercríticas	39
<i>Mecanismo de la reacción de gas de síntesis en condiciones supercríticas</i>	40
<i>Efecto de la temperatura y la presión en la velocidad de gasificación y la obtención de H₂</i>	41
<i>Reacción de intercambio gas-agua en condiciones supercríticas</i>	42
OBJETIVOS	45

EXPERIMENTAL	49
MATERIALES	49
Materiales de partida	49
<i>Fibra fenólica</i>	49
<i>Madera de encina</i>	51
Agente gasificante: Agua supercrítica	52
Otros reactivos y gases	56
METODOLOGÍA	57
Carbonización y pretratamientos	57
Gasificación	58
Caracterización de los gases producidos	62
Desorción a temperatura programada	65
Caracterización textural	66
<i>Modelo Brunauer, Emmett y Teller</i>	66
<i>Modelo Dubinin-Radushkevitch</i>	68
<i>Volumen total de poro</i>	69
<i>Volumen de mesoporo</i>	69
Equipos de adsorción de gases	69
RESULTADOS	73
CARBONIZACIÓN	73
GASIFICACIÓN	75
GASIFICACIÓN DE LA FIBRA	79
Estudio cinético de la gasificación de la fibra	79
<i>Efecto del tiempo en la cinética de gasificación y en la velocidad intrínseca de reacción</i>	79
<i>Efecto de la temperatura y la presión en la cinética de gasificación</i>	81
Análisis de gases	83
<i>Reacción de intercambio gas-agua</i>	86
<i>Formación de CH₄</i>	91
Energía de activación	95
Mecanismo de gasificación	98
<i>Análisis de la etapa cinética controlante</i>	103
<i>Autoinhibición por H₂</i>	105
Obtención de H₂ a partir de la fibra	107
<i>Concentración de H₂ en la corriente de gasificación</i>	108

<i>Producción de H₂</i>	111
<i>Rendimiento de producción de H₂</i>	113
GASIFICACIÓN DE LA MADERA DE ENCINA	117
Estudio cinético de la gasificación de la madera de encina	117
Energía de activación	118
Análisis de gases	123
<i>Reacción de intercambio gas-agua</i>	123
<i>Formación de CH₄</i>	127
Mecanismo de gasificación y análisis de la etapa cinética controlante	129
<i>Cambios en la etapa limitante asociados a la modificación de los grupos oxigenados superficiales</i>	134
<i>Autoinhibición por H₂</i>	137
Obtención de H₂ a partir de la madera de encina	140
<i>Concentración de H₂ en la corriente de gasificación</i>	140
<i>Producción de H₂</i>	143
<i>Rendimiento de producción de H₂</i>	149
CONCLUSIONES	155
ANEXOS	159
ANEXO I	161
ANEXO II	167
BIBLIOGRAFÍA	175

iNTRoDVCCiÓN



INTRODUCCIÓN

El progresivo agotamiento de las reservas naturales de combustibles fósiles, unido a los perjuicios medioambientales que conllevan su producción y consumo, obligan a la búsqueda de fuentes de energía limpias y duraderas.

El hidrógeno es la alternativa más atractiva de entre todas las que existen actualmente. En su uso como combustible, el hidrógeno es capaz de liberar grandes cantidades de energía sin generar especies contaminantes. Además, es el elemento más abundante de la naturaleza por lo que, a su carácter totalmente inocuo, hay que añadirle su gran disponibilidad, propiedades ambas imprescindibles para constituir una alternativa eficaz a los combustibles fósiles.

Sin embargo, su uso está aún lejos de ser generalizado debido a una serie de problemas relacionados con su obtención, manejo y almacenamiento.

Los métodos de obtención de hidrógeno son muy numerosos. Los más utilizados son el reformado de gas natural, la oxidación parcial de los hidrocarburos del petróleo y la gasificación de carbón. En todos ellos la producción de hidrógeno implica el consumo de grandes cantidades de energía debido al empleo de temperaturas muy elevadas, habitualmente superiores a 800 °C.

En los últimos años, la investigación del método de gasificación de carbón ha experimentado importantes avances gracias al empleo de agua supercrítica como agente gasificante. Con esta alternativa no sólo se trabaja a temperaturas inferiores y se reduce el gasto energético, sino que también se resuelven varios de los problemas asociados al método tradicional con vapor. A pesar de las grandes mejoras que puede aportar a este campo, hasta la fecha esta alternativa no ha sido investigada en profundidad y, por lo tanto, el potencial real de la obtención de hidrógeno mediante gasificación con agua supercrítica aún está por explorar.

En este contexto, este Trabajo se enmarca dentro de una línea de investigación sobre el uso de los fluidos supercríticos y los materiales carbonosos en la obtención y el almacenamiento de hidrógeno, que el Grupo de Fluidos Supercríticos y Carbones Activados lleva a cabo en el Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca.

En Trabajos anteriores, se analizó la posibilidad de solucionar el problema del almacenamiento de hidrógeno mediante su adsorción en materiales carbonosos adsorbentes activados con fluidos supercríticos [Montero, 2009].

En este Trabajo se investiga la obtención de hidrógeno mediante la gasificación de sólidos carbonosos con agua supercrítica, comparándola con el método tradicional de gasificación con vapor.

Esta investigación se realiza dentro del Proyecto CTQ 2009-10188 del Ministerio de Economía y Competitividad, relativo al estudio de procesos de gasificación de materiales carbonosos con agua hasta condiciones ultrasupercríticas y su aplicación a la obtención de hidrógeno.

IMPORTANCIA ENERGÉTICA Y MEDIOAMBIENTAL DEL HIDRÓGENO

Durante los últimos años, el mundo se está enfrentando a una crisis energética global provocada por el continuo aumento de la demanda de energía y los problemas asociados al uso generalizado de combustibles fósiles. Desde un punto de vista económico, estos productos provienen de regiones políticamente inestables, lo que provoca que sus precios sean elevados y poco estables. Por otro lado, el uso de estas fuentes de energía se considera la mayor fuente antropogénica de emisiones de CO₂, causa principal del calentamiento global y del cambio climático. A esta situación hay que añadir la estimación de que las reservas de petróleo del planeta se agotarán en 40 años aproximadamente.

Ante esta perspectiva, resulta imprescindible la búsqueda de combustibles alternativos económicamente competitivos, medioambientalmente aceptables y cuya obtención y posterior uso sean tecnológicamente viables. Se han propuesto numerosas opciones como el biodiesel, el metanol, el etanol, el hidrógeno, el gas natural, combustibles producidos en reacciones Fischer-Tropsch, la electricidad y la energía solar.

De entre todas ellas, el hidrógeno, H₂, se ha convertido en la alternativa más prometedora por las siguientes razones:

- Su gran disponibilidad: es el elemento más abundante de la naturaleza.
- Su carácter inocuo: el único producto de su combustión es el vapor de agua; no produce CO₂.
- Su elevado poder energético: contiene más energía por unidad de masa, 122 kJ/g, que cualquier otro combustible, figura 1.1.

Se espera que en el año 2040 el uso del H₂ como combustible en automoción pueda reemplazar el consumo de 18.3 millones de barriles de petróleo diarios (aproximadamente el 20 % de la producción diaria actual) [Balat, 2008].

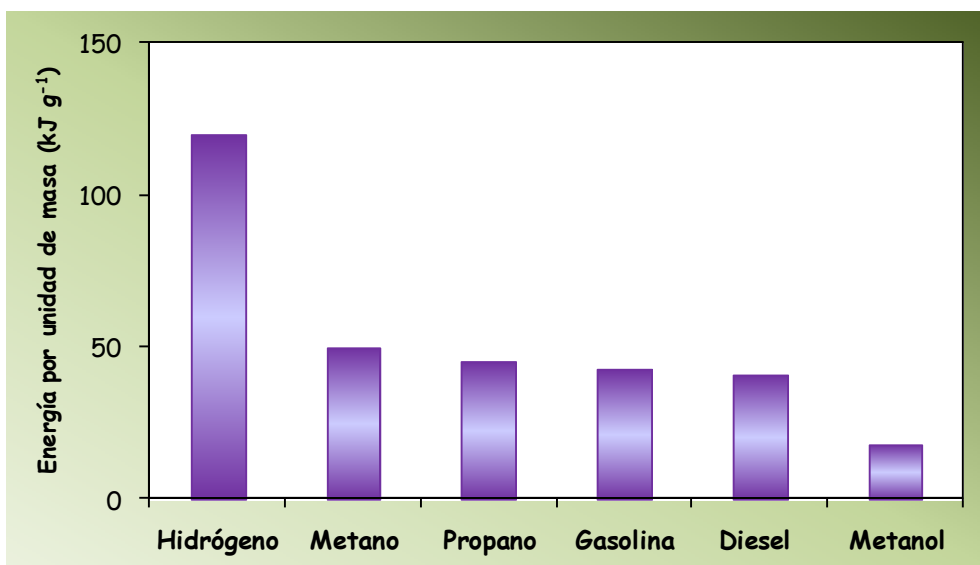


Figura 1.1. *Energía por unidad de masa de distintos combustibles.*

Además de un posible uso como combustible en el futuro, en la actualidad el H₂ tiene otras aplicaciones ampliamente desarrolladas [Dupont, 2007]:

- Síntesis de amoníaco y otros fertilizantes nitrogenados.
- Refinado y desulfuración del petróleo.
- Hidrogenación de residuos peligrosos.
- Síntesis de metanol, etanol y dimetil éter.
- Síntesis de Fischer-Tropsch.
- Combustible de cohetes.
- Combustible en hornos industriales de alta temperatura.

La principal desventaja del H₂ es que no es una fuente de energía primaria, sino que es un vector energético; es decir, ha de ser producido a partir de otros compuestos. No obstante, existe una gran variedad de fuentes a partir de las cuales puede obtenerse.

Otra desventaja es su baja densidad energética por unidad de volumen, figura 1.2, lo que hace que se requieran volúmenes de almacenamiento muy grandes para proporcionar cantidades de energía similares a las alcanzadas con otros combustibles. Su almacenamiento como líquido en contenedores criogénicos o en forma de hidruros y su adsorción sobre sólidos porosos se están estudiando como posibles soluciones a esta problemática.

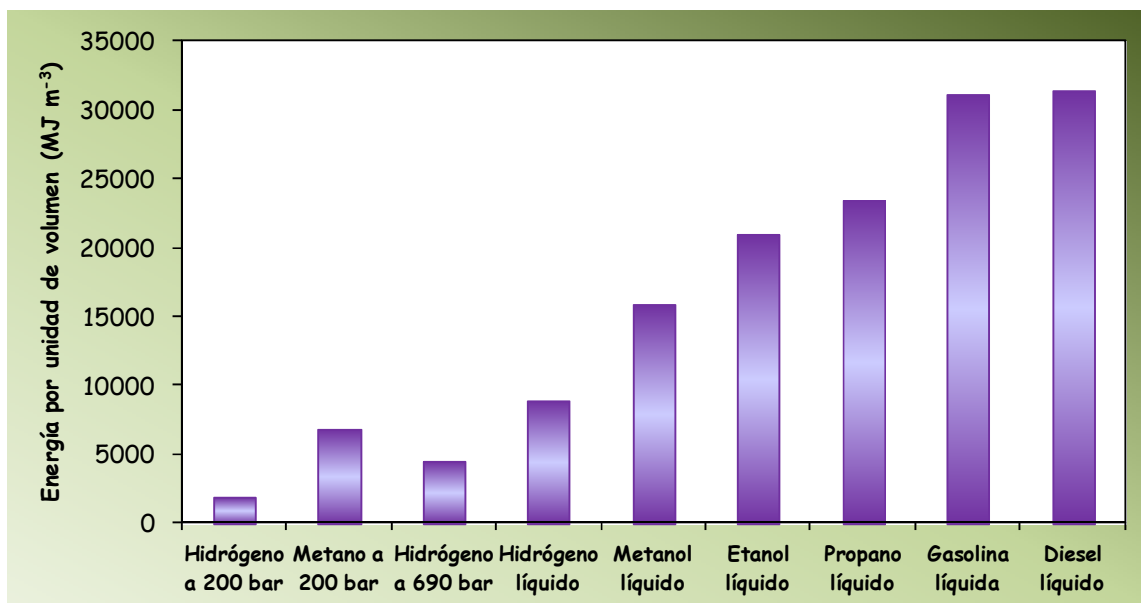


Figura 1.2. Energía por unidad de volumen de distintos combustibles.

Métodos de obtención de H₂

La posibilidad de emplear el H₂ como sustituto de los combustibles fósiles, pasa en gran medida por el desarrollo de métodos de obtención económicamente viables que utilicen materias primas con alta disponibilidad y bajo coste. Las fuentes a partir de las cuales se produce H₂ son el gas natural, el petróleo, el carbón, la biomasa y el agua.

Actualmente, el método de producción más barato y extendido es el reformado con vapor del CH₄ procedente del gas natural. Mediante este método se genera aproximadamente la mitad de la producción total de H₂.

Los métodos de obtención de H₂ se pueden clasificar en dos grandes grupos: métodos basados en la electrolisis del agua y métodos termoquímicos.

Electrolisis del agua

La electrolisis permite dissociar las moléculas de agua en sus dos componentes, oxígeno e hidrógeno. Habitualmente, y con el objetivo de desarrollar un método medioambientalmente respetable, se emplean energías renovables (eólica, solar) para generar la electricidad requerida.

Existen dos tipos de electrolizadores. Los convencionales, que emplean electrolitos alcalinos, y los de membrana de intercambio iónico, que se han desarrollado en los últimos años. Ambos consiguen eficacias elevadas, superiores al 85 %, pero el principal problema que presentan es su elevado precio.

Métodos termoquímicos

Como refleja la figura 1.3, el uso de diferentes materias primas mediante diversos tratamientos da lugar a multitud de métodos termoquímicos de obtención de H₂.

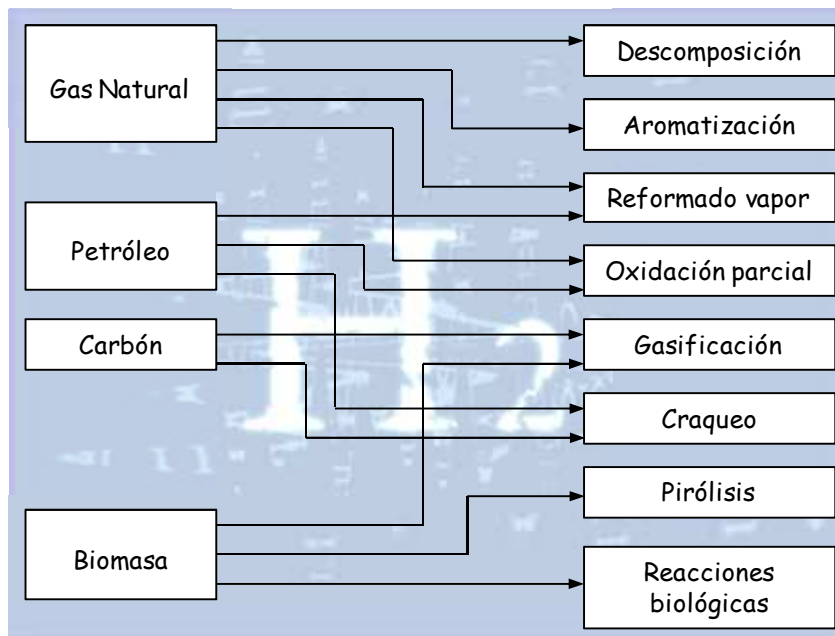


Figura 1.3. *Métodos termoquímicos de obtención de H₂.*

Los métodos termoquímicos más importantes son:

- Reformado con vapor del CH₄ procedente del gas natural [Balat, 2008]

El método de producción de H₂ más extendido se basa en la reacción del CH₄ con vapor de agua a altas temperaturas (425-1000 °C) y presiones (hasta 30 bar) sobre un catalizador, ecuación (1.1).



El gas de síntesis obtenido se introduce en un segundo reactor catalítico donde el CO reacciona con vapor de agua según la reacción de intercambio gas-agua, para generar más H₂ y CO₂. Finalmente, se purifica el H₂ producido separando el CO₂ mediante su absorción química en aminas o su adsorción en sólidos porosos. Los procesos de reformado de CO y/o purificación de H₂ también son necesarios en el resto de métodos termoquímicos. Los hidrocarburos del petróleo también pueden ser tratados mediante este procedimiento.

➤ Oxidación parcial de los hidrocarburos del petróleo [Navarro et al., 2007]

Los tiempos de reacción empleados son bajos debido a que la oxidación tiene lugar en reactores catalíticos que trabajan a alta temperatura (850-1000 °C). La ecuación (1.2) muestra el proceso ideal de oxidación.



La oxidación parcial catalítica es mucho más rápida que el correspondiente reformado, pero el rendimiento de producción de H₂ por unidad de C del hidrocarburo es menor.

➤ Gasificación de biomasa [Dinjus y Kruse, 2004; Guo et al., 2010; Kruse, 2008; Lu et al., 2012; Matsumura et al., 2005]

Los compuestos principales de la biomasa, tales como la glucosa, la celulosa, la lignina o la hemicelulosa, pueden ser gasificados con vapor a altas temperaturas para obtener H₂. La gasificación de biomasa real en esas condiciones presenta dos problemas fundamentales. Por un lado, los productos de la reacción no son los deseados: el gas producido contiene hidrocarburos pesados y además se generan cantidades importantes de alquitrán y carbonizado sólido. Por otro lado, sólo se pueden gasificar aquellos precursores que contengan un nivel de humedad inferior al 35 % [Demirbas, 2002].

El uso de agua en estado supercrítico como agente gasificante de la biomasa conlleva una serie de importantes ventajas frente al vapor. A temperaturas cercanas a 600 °C y presiones superiores al valor crítico (221 bar), el gas producido está exclusivamente formado por H₂, CO, CO₂ y CH₄. Además, el nivel de humedad de los precursores puede ser mayor que en el caso anterior. De esta forma se pueden aprovechar residuos sólidos con contenidos de humedad superiores al 50 %, como los generados en la agricultura y las industrias alimenticias.

Finalmente, el fluido supercrítico también impide la formación de carbonizados sólidos, por lo que la gasificación del alquitrán es el problema principal de este método de obtención.

➤ Gasificación de carbón

Las primeras compañías que gasificaron el carbón para producir gas combustible datan de 1912. Durante los años 30 se construyeron las primeras grandes plantas de gasificación de carbones minerales y en los años 50, este procedimiento comenzó a ser utilizado para obtener H₂. En la actualidad, la gasificación de carbón genera el 18 % del H₂ total producido, siendo la tercera fuente más abundante por detrás del gas natural y el petróleo. A pesar de ser una tecnología comercialmente madura, la investigación de la gasificación de materiales carbonosos para la obtención de H₂ ha seguido avanzando. En los últimos años, la aplicación de las propiedades de los fluidos supercríticos a este campo ha creado nuevas e interesantes perspectivas que hasta la fecha y en su gran mayoría, siguen sin ser investigadas.

FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

El descubrimiento de los fluidos supercríticos se remonta a 1869, cuando Thomas Andrews [Andrews, 1869] identificó el punto crítico del CO₂. Durante los siguientes 100 años, el estudio del estado supercrítico se centró en la determinación de propiedades termodinámicas orientadas a la aplicación de estos fluidos al campo de la ingeniería química. En los años 90, el desarrollo de nuevas aplicaciones como la oxidación supercrítica, renovó el interés por los fluidos supercríticos y provocó un gran incremento del número de investigaciones relacionadas con este tema.

Un fluido supercrítico se define como cualquier sustancia cuyas temperatura y presión se encuentran por encima de las de su punto crítico.

La figura 1.4 muestra un diagrama de fases P-T. Los estados sólido, líquido y gaseoso están separados por las correspondientes líneas de equilibrio en las que coexisten ambos estados.

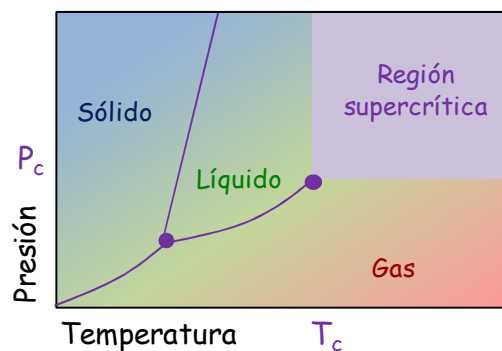


Figura 1.4. *Diagrama de fases presión-temperatura.*

El final de la curva de equilibrio líquido-gas está determinado por el punto crítico. La zona del diagrama en la que la temperatura y la presión son superiores a los valores del punto crítico constituye la región supercrítica. El diagrama de fases también muestra la no existencia de líneas de equilibrio entre la región supercrítica y las zonas de líquido y gas, lo que obliga a estos a adaptar sus propiedades a las del fluido supercrítico antes de su transición a ese estado.

Propiedades

En la región supercrítica, los valores de propiedades tan importantes como la densidad, la tensión superficial, la difusividad o la viscosidad, se encuentran entre los que presentan los líquidos y los gases.

Sin duda alguna, la propiedad más apreciable de los fluidos supercríticos es su gran compresibilidad, gracias a la cual su densidad se puede modificar fácilmente. El valor de la densidad en estado supercrítico es parecido al que posee el fluido en estado líquido. Esas elevadas densidades favorecen las interacciones entre las moléculas del fluido y las de los solutos, lo que explica sus buenas propiedades disolventes.

Modificando la densidad a través de cambios de presión y temperatura, figura 1.5, se puede controlar el valor de otras propiedades como el grado de disociación y los poderes de solvatación y dilución. El valor de la densidad también afecta fuertemente a propiedades físicas como la tensión superficial, la viscosidad o la difusividad.

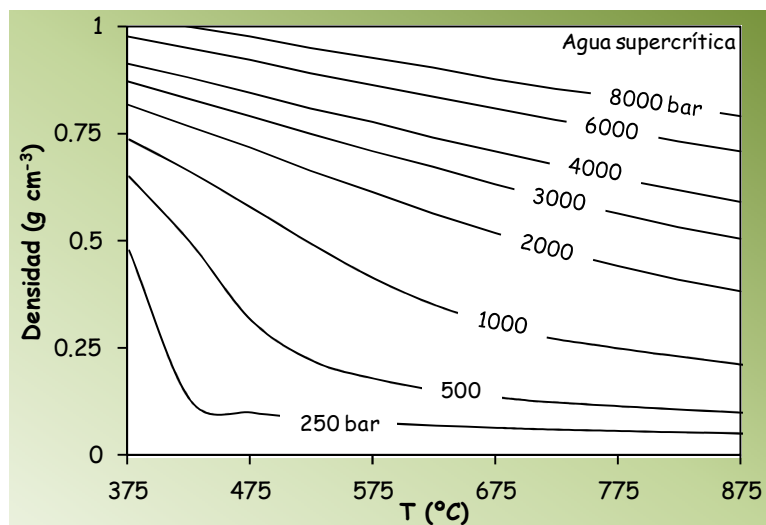


Figura 1.5. Densidad del agua supercrítica en función de su presión y temperatura.

A pesar de los posibles cambios que estas propiedades puedan experimentar, en general la viscosidad es menor que la de los líquidos. Así, en la región supercrítica las características hidrodinámicas son más favorables que en estado líquido aunque no se llegan a alcanzar los valores de viscosidad del estado gaseoso.

La tensión superficial es muy baja, dotando al fluido supercrítico de una gran capacidad para penetrar a través sólidos porosos y lechos empaquetados.

Los coeficientes de difusión son mayores que los del estado líquido, lo que facilita la transferencia de materia. De esta forma, todos aquellos procesos limitados por las etapas difusionales se acelerarán en condiciones supercríticas.

Inhomogeneidades: Formación de clusters [Kajimoto, 1999; Tucker, 1999]

Dos de las características más llamativas de los fluidos supercríticos son sus inhomogeneidades y las fluctuaciones que sufren en el tiempo.

A temperaturas cercanas a las del punto crítico, las moléculas del fluido son capaces, por sí mismas, de formar agregados de varias moléculas conocidos como clusters (figura 1.6, estado 1). Esta disposición es claramente diferente a la de los líquidos, que presentan un nivel de homogeneidad mucho mayor.

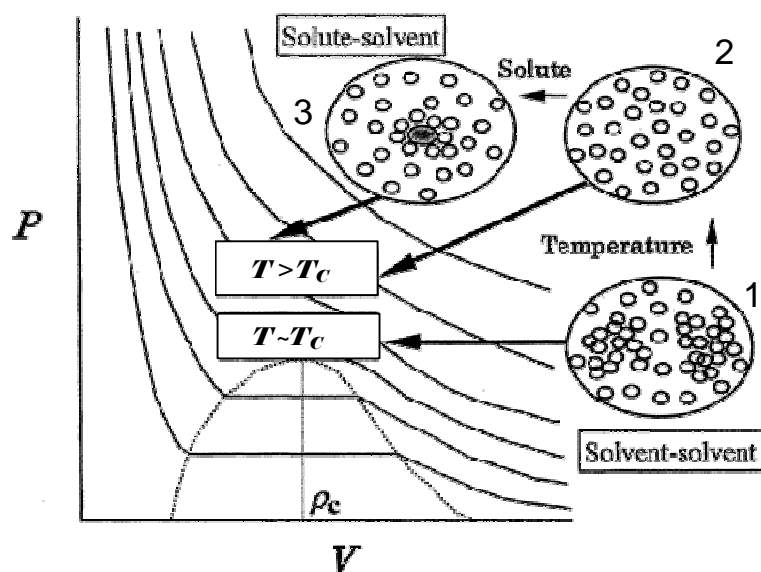


Figura 1.6. Cambios experimentados por los clusters en función de la temperatura y la presencia de moléculas de soluto.

A temperaturas superiores a las del punto crítico, los agregados desaparecen progresivamente y la homogeneidad del fluido aumenta (figura 1.6, estado 2). Sin embargo, la presencia de un soluto cuya interacción con el disolvente sea atractiva [Debenedetti, 1987] provoca la formación de un cluster de moléculas de disolvente a su alrededor (figura 1.6, estado 3). La forma del cluster y el número de moléculas que lo integran no son constantes. La región cercana a la molécula de soluto es bastante dinámica, con moléculas de disolvente penetrando y abandonando la zona, figura 1.7.

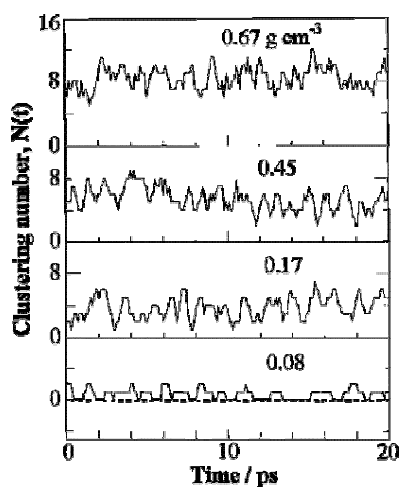


Figura 1.7. Fluctuación con el tiempo del número de moléculas de disolvente que integran el cluster.

La existencia de los clusters ha sido probada a través de cálculos termodinámicos y medidas experimentales (espectroscopía, resonancia magnética nuclear, fluorescencia) y se ha estudiado en profundidad su influencia en procesos de fotodisociación, recombinación, isomerización, transferencia electrónica, etc.

El efecto que los clusters pueden ejercer en estos procesos es contradictorio. Por un lado pueden actuar como un obstáculo que dificulta el movimiento de los reactivos, lo que ralentiza su velocidad. En otras ocasiones facilitan la formación del estado de transición de la reacción y, como consecuencia, reducen su energía de activación [Akiya y Savage, 1998; Yagasaki et al., 2002].

Aplicaciones

Las propiedades de los fluidos supercríticos los convierten en unos candidatos ideales para el desarrollo de nuevos procesos químicos, siendo el CO₂ y el agua los más utilizados hasta el momento.

Las aplicaciones más importantes de los fluidos supercríticos son:

- Extracción

Se basa en los elevados poder solubilizante y difusividad de los fluidos supercríticos. Entre los disolventes más empleados se encuentran tanto compuestos apolares (CO₂ e hidrocarburos) como fuertemente polares (trifluorometano y agua).

El CO₂ supercrítico es el más empleado debido a sus bajas constantes críticas, sus excelentes propiedades disolventes, por no ser tóxico, inflamable o corrosivo y por la facilidad para eliminarlo de los productos una vez que estos han sido extraídos. Gracias a estas propiedades, el CO₂ supercrítico es una alternativa eficaz a los disolventes halogenados y aromáticos utilizados en química orgánica y además, es medioambientalmente más respetable.

- Preparación y síntesis de materiales

Consiste en la preparación de materiales sólidos con propiedades controladas. Destaca la obtención de aerogeles y la síntesis de micropartículas.

Los aerogeles son materiales sólidos que se obtienen a partir de geles húmedos mediante un secado en condiciones especiales que permite conservar la estructura del gel original. La obtención de micropartículas con distribución de tamaños controlados es mejor que a través del método convencional de cristalización porque se consigue una elevada nucleación y se reduce el crecimiento de cristales.

- Fluidos supercríticos como medio de reacción [Baiker, 1999; Brennecke y Chateaneuf, 1999; Ding et al., 1996; Jessop et al., 1999; Marrone, 2013; Savage et al., 1995; Savage, 1999]

Los fluidos supercríticos son especialmente interesantes para ser utilizados como medios de reacción en procesos orgánicos por varias razones: (i) además de presentar baja viscosidad y alta difusividad, sus propiedades disolventes son únicas y fácilmente modificables, (ii) las elevadas presiones propias del estado supercrítico afectan al volumen de activación y éste a las cinéticas de reacción, (iii) la separación de los productos del medio de reacción es sencilla.

Todas estas características permiten, al igual que ocurría en su aplicación como medio de extracción, usar los fluidos supercríticos como sustitutos de los disolventes orgánicos tradicionales, altamente tóxicos y/o contaminantes.

La especie más utilizada como medio de reacción es el CO₂. Entre los procesos estudiados se encuentran reacciones de hidrogenación (particularmente beneficiadas por la alta miscibilidad del H₂ en los fluidos supercríticos), hidroformilación, hidrosililación, metátesis y cicloadición. Estos procesos se llevan a cabo en condiciones catalíticas homogéneas. Los catalizadores más habituales son compuestos organometálicos con átomos de manganeso, cobalto, rodio o rutenio y las condiciones de reacción no superan los 100 °C y 300 bar.

El CO₂ supercrítico también se utiliza como medio de reacción en procesos catalíticos heterogéneos como alquilaciones, síntesis de Fischer-Tropsch y reacciones de hidrogenación e isomerización. El uso del fluido supercrítico resulta muy interesante porque desaparecen las limitaciones a la transferencia de materia y se habilita toda la superficie catalítica disponible. Por otro lado, todas las etapas cinéticas involucradas pueden manejarse directa o indirectamente a través de la presión, lo que proporciona un gran control de la velocidad y la selectividad de la reacción. Los catalizadores empleados son especies metálicas (soportadas o no) y zeolitas, y se alcanzan temperaturas y presiones de 400 °C y 200 bar.

En cuanto al agua supercrítica, encuentra su principal aplicación como medio de reacción en las oxidaciones supercríticas. Estos procesos se basan en la capacidad de este fluido supercrítico para disolver totalmente el oxígeno y los compuestos orgánicos. Al encontrarse el combustible y el oxidante en una única fase, se produce una oxidación rápida y altamente eficaz. La adición de catalizadores tales como metales nobles u óxidos de metales de transición aumenta la velocidad de la reacción hasta en dos órdenes de magnitud.

Este tipo de oxidaciones ofrecen una vía eficaz de destrucción de residuos orgánicos peligrosos no degradables mediante el tratamiento convencional de incineración. Las condiciones habituales de operación oscilan entre 500-650 °C y 250-300 bar, con tiempos de residencia de cercanos a un minuto. En esas condiciones no se producen dioxinas, furanos, NO_x, ni otros productos peligrosos, lo que pone de manifiesto la inocuidad de la técnica.

- Fluidos supercríticos como reactivos [Elliott, 2008; Kruse, 2008; Matsumura et al., 2005]

En condiciones de presión y temperatura adecuadas, el agua no es sólo un excelente disolvente de compuestos orgánicos y gases, sino que se convierte en un poderoso agente reactivo.

Uno de los procesos en los que se aprovechan estas propiedades es la gasificación de biomasa. El principal objetivo de estos tratamientos es la obtención de H₂ a partir de residuos con altos contenidos de humedad, sin recurrir a temperaturas excesivamente elevadas (en torno a los 600 °C). Diferentes compuestos orgánicos, lodos de drenaje, desperdicios agrícolas y residuos del procesado de alimentos son algunos de los materiales que se emplean como materias primas.

La gasificación de la biomasa se puede facilitar usando catalizadores heterogéneos. Los más investigados son metales como el níquel y el rutenio, aunque también se han publicado estudios acerca de la capacidad de los carbones activados para catalizar estas reacciones.

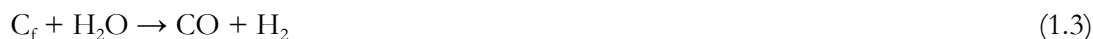
En las dos últimas décadas, la elevada reactividad del agua supercrítica también se ha aprovechado para gasificar carbones con el objetivo de producir H₂. El empleo de agua supercrítica como agente gasificante presenta importantes ventajas frente al método tradicional con vapor, las cuales están descritas en profundidad en el siguiente apartado.

GASIFICACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS CON VAPOR Y AGUA SUPERCRÍTICA

La gasificación de sólidos carbonosos es uno de los métodos de obtención de H₂ más extendidos. Los precursores más utilizados son carbones minerales de bajo rango como los bituminosos y los lignitos. En el procedimiento tradicional, estos materiales son expuestos a una corriente de vapor de agua sobrecalentado (800-1000 °C) que los gasifica, siendo el H₂ uno de los gases producidos en la reacción.

La necesidad de optimizar este método de obtención de H₂ ha provocado que estos sistemas hayan sido investigados en profundidad durante las últimas décadas. Los estudios revelan que la gasificación, cuyo desarrollo global está representado por la reacción C/H₂O, es un proceso muy complejo en el que tienen lugar múltiples reacciones de forma simultánea.

La reacción de gasificación consiste en el ataque de las moléculas de agua a la superficie carbonosa. Este proceso, denominado reacción de gas de síntesis, genera H₂ y CO como productos, ecuación (1.3).



Una de las características de los sistemas de gasificación es el exceso de agente gasificante empleado. Debido a ello, el CO generado en la reacción de gas de síntesis puede reaccionar con el exceso de H₂O según la reacción de intercambio gas-agua, ecuación (1.4), para generar CO₂ y más H₂.



La reacción de intercambio gas-agua no es la única reacción secundaria dentro del sistema C/H₂O, ya que el ataque de las moléculas de H₂O al carbono también produce CH₄ como producto minoritario. El CH₄ también se puede generar si parte del H₂ producido en otras reacciones se reabsorbe sobre la superficie carbonosa y la gasifica parcialmente. Además, una vez desorbido el CH₄ puede participar en otras reacciones secundarias como el equilibrio de metanación, en las que también están involucradas otras especies como el H₂O, el H₂ o el CO.

La presión y temperatura escogidas para llevar a cabo la gasificación determinan la importancia de cada reacción específica en el proceso global C/H₂O. Como consecuencia de ello las

condiciones experimentales determinarán la velocidad de la gasificación y la composición de los gases obtenidos en la misma.

Carbonización

El proceso de gasificación viene normalmente precedido de la carbonización del precursor. Esta etapa inicial ejerce una influencia significativa en la gasificación posterior, ya que el desarrollo de la reacción C/H_2O no depende exclusivamente de las condiciones experimentales sino que también es función de las propiedades del carbonizado [Jüntgen y van Heek, 1979; Zhang et al., 2008].

La carbonización consiste en someter al sólido a una corriente de gas inerte a altas temperaturas. Su objetivo es eliminar impurezas del precursor (volátiles, alquitranes) para obtener un sólido con un alto grado de pureza en carbono. Los precursores que se pueden utilizar en la obtención de un carbonizado son muy variados: madera de árbol, residuos vegetales, carbones minerales de diferentes rangos, resinas poliméricas, etc.

En función del tipo de precursor empleado se obtienen carbonizados con unas características físicas y químicas diferentes. Su reactividad depende de las siguientes propiedades [Laurendeau, 1978; Liu et al., 2000]:

✓ Estructura química: el número de sitios activos susceptibles de ser gasificados depende de ella. La Teoría del Sitio Activo afirma que estos sitios son la base de la gasificación pues en ellos tiene lugar la quimisorción de reactivos, la migración de complejos intermedios y la desorción de los productos. Existen diferentes tipos de sitios activos [Radović et al., 1983]: (i) átomos de carbono unidos a heteroátomos (sobre todo hidrógeno y oxígeno), (ii) átomos nuevos generados durante la carbonización o la gasificación, (iii) átomos que se quedan “aislados” y que están unidos al resto de la estructura carbonosa por un solo enlace (figura 1.8) o (iv) átomos que se encuentran en los bordes de las capas carbonosas. Así, las zonas más reactivas serán las dislocaciones, los bordes cristalinos y los centros heterocíclicos. Los materiales amorfos presentan un mayor número de estas irregularidades superficiales y por ello son más reactivos.

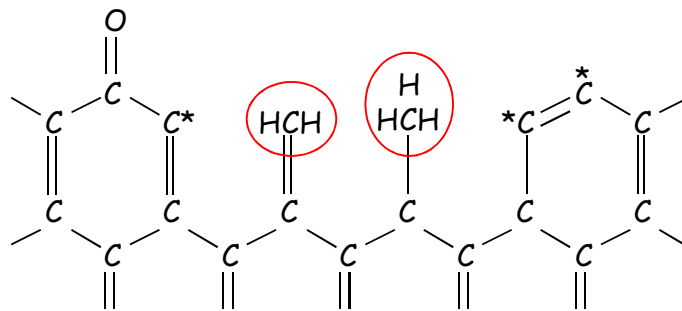


Figura 1.8. Átomos aislados o colgados, susceptibles de ser gasificados.

✓ Materia mineral: algunos metales como Fe, Na, K o Ca son capaces de catalizar la reacción de gas de síntesis. Su presencia en la superficie del carbonizado ejerce un efecto catalítico que acelera no sólo la gasificación, sino también la formación de CO_2 [Hashimoto et al., 1986]. Dependiendo de la temperatura de carbonización, algunos de ellos pueden llegar a desactivarse por reducción o sinterización [Radović et al., 1983]. La gasificación de algunos carbonizados, sobre todo la de los procedentes de carbones minerales de bajo rango, está fuertemente influenciada por este fenómeno.

✓ Porosidad: determina el área superficial disponible (y por tanto el número de sitios activos) e influye directamente en las velocidades de difusión de los gases y la concentración local de las especies reactivas.

La reactividad del carbonizado también depende de las condiciones de carbonización, siendo la temperatura la variable con mayor influencia. Temperaturas elevadas dan lugar a carbonizados más compactos, más ordenados y con una estructura más orientada, es decir, aumentan el grado de cristalización del sólido [Everson et al., 2013; Goring et al., 1952b; Russell et al., 1999; Senneca et al., 1998], figura 1.9.

El realineamiento aromático que experimenta la matriz carbonosa provoca una disminución del número de irregularidades superficiales. En ese caso, la energía necesaria para que la reacción $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ tenga lugar aumenta [Everson et al., 2013], por lo que la reactividad de los sólidos cristalinos es inferior a la de los materiales amorfos.

La gasificación de carbonizados obtenidos de diferentes precursores y en diferentes condiciones de carbonización son sensiblemente distintas.

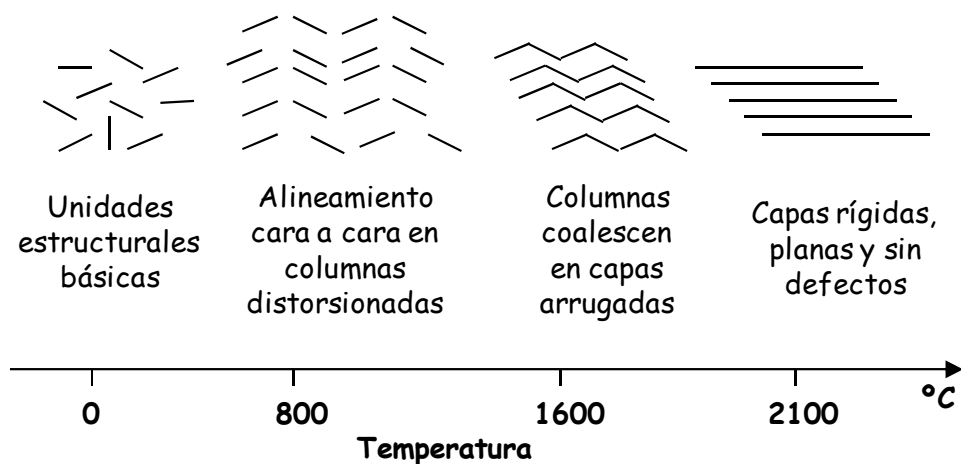


Figura 1.9. *Diferentes grados de cristalización que la estructura del carbonizado alcanza en función de la temperatura de carbonización.*

Los carbonizados amorfos que contienen materia mineral se gasifican fácilmente pero el análisis del proceso es muy difícil por la gran variedad de reacciones que tienen lugar en esos sistemas. Las conclusiones obtenidas en la gasificación de uno de esos precursores son difícilmente aplicables a otro precursor diferente [Goring et al., 1952b].

Los materiales cristalinos con elevados contenidos en carbono requieren condiciones de gasificación más severas pero permiten estudiar en profundidad la reacción C/H_2O . Así, Yang y Yang [Yang y Yang, 1985], afirman que el material ideal para este cometido sería una monocapa de un cristal de grafito, ya que los únicos sitios activos existentes se encuentran perfectamente definidos en los bordes de la monocapa.

Estudio de la reacción C/H_2O en condiciones de vapor

Tradicionalmente, la gasificación de sólidos carbonosos se ha realizado utilizando vapor a presión atmosférica o ligeramente comprimido [Binford Jr. y Eyring, 1956; van Heek y Mühlen, 1991]. El objetivo de estos trabajos es entender el desarrollo de la reacción C/H_2O a un nivel fundamental, para poder aplicar los conocimientos adquiridos en el diseño de procesos de obtención de H_2 altamente eficaces.

Mecanismo de la reacción de gas de síntesis

En primer lugar, se investiga detalladamente cómo se produce el ataque de las moléculas de H₂O a las superficies carbonosas.

La mayoría de autores coinciden en que este ataque tiene lugar mediante la adsorción disociativa de una molécula de H₂O [Blackwood y McGrory, 1958; Espinal et al., 2009; Gadsby et al., 1946; Goring et al., 1952b; Goring et al., 1953; Long y Sykes, 1948; Strickland-Constable, 1950]. La ecuación (1.5) muestra el proceso disociativo comúnmente aceptado, aunque otros autores han propuesto otras alternativas que se ajustan mejor a sus resultados, ecuaciones (1.6) [Yang y Duan, 1985] y (1.7) [Hüttinger, 1988].



Johnstone et al. [Johnstone et al., 1952] son los únicos que afirman que las moléculas de H₂O se adsorben sobre la superficie carbonosa sin sufrir disociación, ecuación (1.8).



Debido a la estructura física de los carbonizados, el fenómeno de adsorción no se produce de forma homogénea en todas las superficies del sólido. Como ya se ha comentado, gran parte de los sitios activos se encuentran en los bordes y dislocaciones de los planos grafiticos, pudiendo presentar esos bordes una estructura en zig-zag o con forma de silla (*armchair*), figura 1.10. Debido al fenómeno de inhibición por H₂ posteriormente descrito, el H₂O se adsorbe preferencialmente sobre las caras *armchair*, y por lo tanto en ellas se produce la reacción de gas de síntesis [Hüttinger, 1988; Hüttinger y Merdes, 1992; Yang y Duan, 1985; Yang y Yang, 1985].

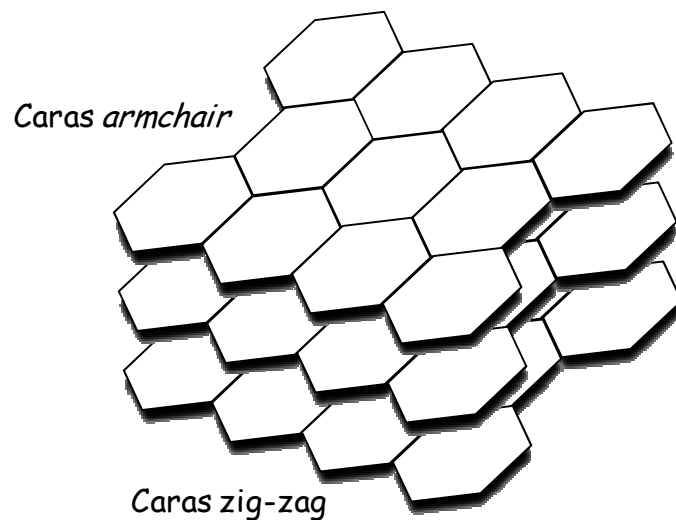
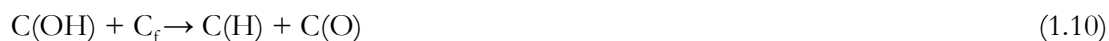


Figura 1.10. *Caras armchair y zig-zag ubicadas en los bordes de los planos gráficos.*

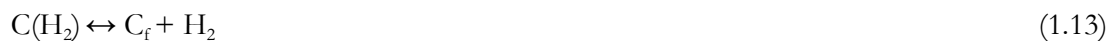
Tras la adsorción y disociación de la molécula de H_2O y partiendo de la reacción que más se emplea para describir el ataque, ecuación (1.5), el grupo $C(OH)$ daría lugar a un grupo semiquinónico por la transferencia del átomo de hidrógeno a un sitio activo adyacente que puede estar o no hidrogenado, ecuaciones (1.9) y (1.10), respectivamente.



La gasificación de la matriz carbonosa tendrá lugar por la continua desorción de los grupos semiquinónicos en forma de moléculas de CO , ecuación (1.11).

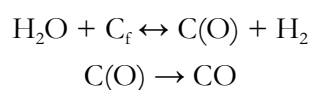


Durante la reacción también se produce H_2 por la colisión de dos grupos $C(H)$, ecuación (1.12), o por la desorción desde un grupo $C(H_2)$, ecuación (1.13).



Una vez propuestas las etapas fundamentales a través de las cuales se gasifica el sólido, los autores plantean mecanismos que integran dichas reacciones y describen el desarrollo de la gasificación desde una perspectiva global. A partir de estos mecanismos se obtienen diferentes modelos que predicen la velocidad de gasificación y que, dependiendo de la calidad del modelo obtenido, se ajustan en mayor o menor medida a los datos experimentales. La aparición de varios modelos surge de las diferentes interpretaciones acerca de qué etapa cinética controla la velocidad global de gasificación. Dos fenómenos han sido considerados como los que controlan la velocidad del proceso, dando lugar a dos modelos generales: el de intercambio de oxígeno y el de inhibición por H₂.

El modelo de intercambio de oxígeno, esquema 1.1, defiende que el paso lento de la gasificación es la desorción de las moléculas de CO desde los grupos semiquinónicos, ecuación (1.11).



Esquema 1.1. *Modelo de intercambio de oxígeno.*

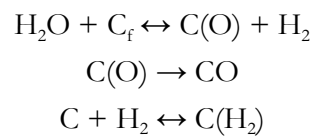
La ecuación (1.14) muestra la expresión tipo Langmuir-Hinshelwood de la velocidad de gasificación a la que conduce este modelo [Gadsby et al., 1946; Long y Sykes, 1948]:

$$r = \frac{a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + b \cdot P_{\text{H}_2} + c \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.14)$$

El segundo modelo se basa en la consideración del fenómeno de inhibición por H₂ como etapa limitante. La inhibición por H₂ ha sido ampliamente estudiada en los trabajos de gasificación a bajas presiones. La conclusión general es que el H₂ ocupa parte de los sitios activos, lo que provoca la disminución de la velocidad global de gasificación al no estar la totalidad de ellos disponibles [Blackwood y McCarthy, 1967; Espinal et al., 2009; Giberson y Walker, 1966; Goring et al., 1952a; Hüttinger, 1988; Hüttinger y Merdes, 1992; Lussier et al., 1998; Montet y Myers, 1971; Yang y Duan, 1985; Yang y Yang, 1985]. Debido a la geometría de la molécula de H₂, la adsorción inhibitoria se produce preferencialmente sobre las caras zig-zag de los carbonizados, razón por la cual las caras más reactivas son las *armchair* [Yang y Duan, 1985; Yang y Yang, 1985].

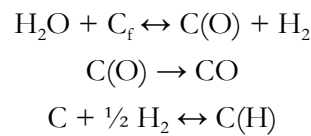
Se han descrito dos tipos de inhibición por hidrógeno que dan lugar a dos modelos diferentes.

La inhibición asociativa sucede por la adsorción de una molécula de H_2 sobre un sitio activo y se considera reversible puesto que el H_2 así retenido se desorbe a temperaturas inferiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ [Lussier et al., 1998]. El mecanismo basado en este tipo de inhibición está mostrado en el esquema 1.2. Este mecanismo conduce a una expresión de la velocidad de gasificación igual a la del modelo de intercambio de oxígeno, ecuación (1.14).



Esquema 1.2. *Modelo de inhibición asociativa de H_2 .*

Por otro lado, la inhibición disociativa se produce por la adsorción disociativa de una molécula de H_2 y se considera irreversible puesto que el H_2 así retenido sólo se desorbe a temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ [Lussier et al., 1998]. El mecanismo asociado a esta inhibición se muestra en el esquema 1.3 y desemboca en la expresión de la velocidad de gasificación recogida en la ecuación (1.15).



Esquema 1.3. *Modelo de inhibición disociativa de H_2 .*

$$r = \frac{a \cdot P_{H_2O}}{1 + b \cdot P_{H_2}^{1/2} + c \cdot P_{H_2O}} \quad (1.15)$$

El modelo de inhibición por H_2 habitualmente aceptado es el de inhibición asociativa. No obstante, algunos trabajos defienden que el modelo correcto es el disociativo [Giberson y Walker, 1966; Montet y Myers, 1971] o incluso que el fenómeno inhibitorio que controla la gasificación depende de la temperatura [Yang y Duan, 1985].

Otros autores incluyen en sus mecanismos otros tipos de inhibición [Hüttinger, 1988] o incorporan las reacciones de formación de CH_4 [Blackwood y McGrory, 1958; Mühlen et al., 1985], dando lugar a modelos más precisos pero con un nivel de complejidad mucho mayor.

Cabe destacar que la pérdida de masa del precursor no es el único efecto que la gasificación ejerce sobre la estructura carbonosa. El ataque del H_2O se produce en las caras *armchair*, pero una vez desorbidos los productos de reacción esas caras quedan en disposición zig-zag [Hüttinger y Merdes, 1992]. Al principio del proceso la proporción entre ambas caras es indefinida, pero debido a esos cambios la proporción de caras zig-zag aumenta con el avance de la reacción. Al ser éstas menos reactivas, la consecuencia es que la velocidad intrínseca de gasificación (velocidad de gasificación por unidad de masa puntual de precursor [Roberts y Harris, 2000]) disminuye con el tiempo [Jüntgen, 1981]. La ralentización de la gasificación es más marcada para los precursores amorfos no grafiticos [Goring et al., 1952b].

Otro tipo de sitios que participan de forma activa en la gasificación son los átomos de carbono que se encuentran unidos a heteroátomos, destacando entre ellos los grupos oxigenados superficiales.

Blackwood y McGrory [Blackwood y McGrory, 1958] encuentran que la presencia de átomos de carbono unidos a átomos de oxígeno acelera la gasificación. La eliminación de estos grupos en forma de CO estará acompañada por la fijación de otro átomo de oxígeno, procedente de una molécula de H_2O , sobre un sitio activo adyacente.

Según Hermann y Hüttinger [Hermann y Hüttinger, 1986] los grupos involucrados son hidroxilos y éteres. Los hidroxilos se forman por adsorción disociativa del H_2O en los sitios C_f y pueden dar lugar a un grupo éter por condensación o a una molécula de CO por desorción. Además, las moléculas de H_2O también se pueden disociar sobre un “puente éter”, produciendo un grupo hidroxilo. La importancia de cada uno de estos procesos depende de la temperatura de gasificación, figura 1.11.

Espinal et al. [Espinal et al., 2009] en su estudio teórico acerca de la naturaleza de la reacción $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$, confirman mediante cálculos termodinámicos que las superficies oxidadas son más reactivas que las que no contienen oxígeno.

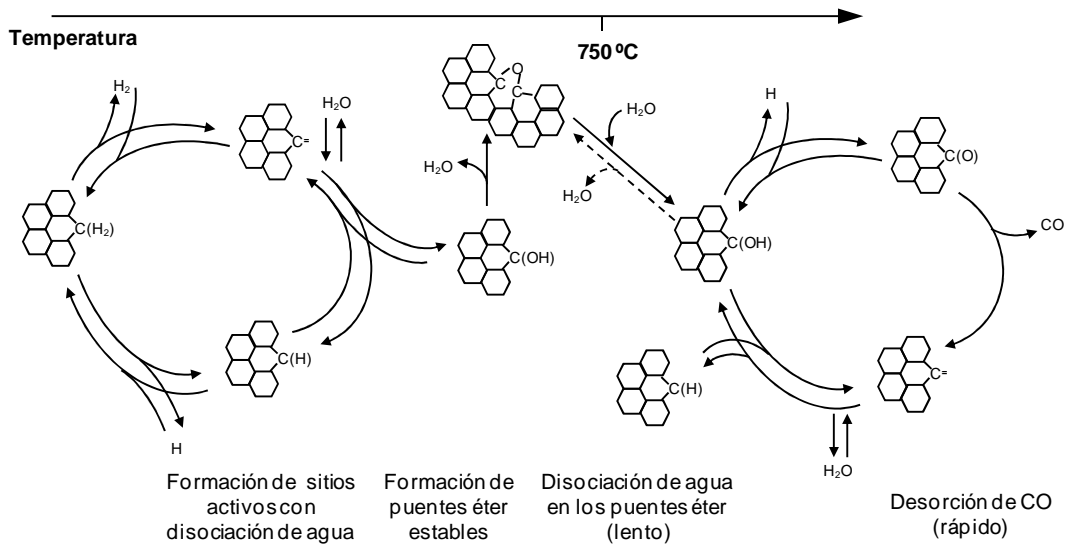


Figura 1.11. Mecanismo de gasificación en función de la temperatura propuesto por Hermann y Hüttinger [Hermann y Hüttinger, 1986].

Aunque existe una gran variedad de mecanismos propuestos, una conclusión común a todos ellos es que los únicos productos primarios de la reacción de gas de síntesis son el CO y el H₂ [Blackwood y McGrory, 1958; Hüttinger y Merdes, 1992; Johnstone et al., 1952; Long y Sykes, 1948]. Los otros productos obtenidos en la reacción C/H₂O son el CO₂, procedente de la reacción de intercambio gas-agua, y el CH₄, procedente de varias reacciones en las que participan la matriz carbonosa, H₂O, CO y H₂.

Únicamente Goring et al. [Goring et al., 1953] han propuesto que el CO₂ también se genera como producto primario de la reacción de gas de síntesis en condiciones de vapor. Esos autores afirman que para que todo el CO₂ que registran se formase exclusivamente en la reacción de intercambio gas-agua, ésta tendría que ser varios órdenes de magnitud más rápida que la reacción C/H₂O, lo que no se cumple. Proponen que el CO₂ se forma por la colisión de dos complejos semiquinónicos móviles, teoría compartida por Espinal et al. [Espinal et al., 2009].

Efecto de la presión en la velocidad de gasificación

Los estudios de gasificación con vapor realizados hasta la fecha trabajan con intervalos de presión nunca superiores a 100 bar [Liu y Niksa, 2004]. Los resultados obtenidos revelan que la velocidad de gasificación depende de la presión del vapor.

Blackwood y McGrory [Blackwood y McGrory, 1958] afirman que la reactividad aumenta al comprimir el vapor desde 1 hasta 50 bar. Resultados semejantes encuentran Goring et al. [Goring et al., 1952b] y Hüttinger [Hüttinger, 1988] en intervalos de 1 a 30 bar y de 1 a 10 bar, respectivamente.

Por su parte, Mühlen et al. [Mühlen et al., 1985] aseguran que la velocidad de gasificación de un carbonizado procedente de un carbón bituminoso sólo aumenta al comprimir el vapor desde 1 hasta 10 bar. El aumento de la presión hasta 100 bar no provoca cambios significativos en la reactividad.

Roberts et al. [Roberts et al., 2000; Roberts y Harris, 2000] llegan a unas conclusiones parecidas, siendo 30 bar la presión por encima de la cual afirman que la gasificación no se acelera.

Reacción de intercambio gas-agua

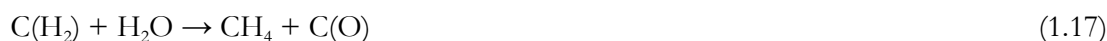
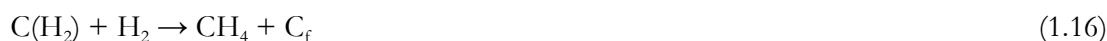
El estudio de esta reacción es especialmente útil para los procesos orientados a la obtención de H₂, puesto que altas conversiones de la reacción de intercambio gas-agua permiten aumentar su producción y facilitan su posterior separación de la corriente global.

En los tratamientos que emplean vapor como agente gasificante, las cantidades de CO₂ obtenidas son pequeñas debido a que en esas condiciones la reacción de intercambio gas-agua es muy lenta [Graven y Long, 1954]. De esta forma, las corrientes obtenidas son prácticamente mezclas equimolares de CO e H₂. Esos efluentes se tratan posteriormente en reactores catalíticos de reformado con vapor atmosférico que convierten el CO en H₂ y CO₂ a través de la reacción de intercambio gas-agua [Navarro et al., 2007]. Debido al carácter exotérmico de la reacción a presión atmosférica, esta operación tiene que realizarse en dos reactores independientes: uno de alta temperatura que suele usar Fe₂O₃-Cr₂O₃ como catalizador y otro de baja temperatura con Cu-ZnO-Al₂O₃.

Formación de CH₄

El otro compuesto mayoritariamente formado en estos sistemas es el CH₄. En precursores con altos contenidos en hidrógeno, este gas se puede desprender de la superficie carbonosa por pirólisis durante la exposición al agente gasificante caliente. Sin embargo, habitualmente el CH₄ se forma como producto de una reacción entre el carbono y un gas.

Los primeros trabajos en condiciones atmosféricas [Goring et al., 1952b; Goring et al., 1953] encuentran indicios de que el CH₄ puede formarse por dos procesos, uno de hidrogenación directa del carbonizado, ecuación (1.16), y otro en el que está involucrado el agua, ecuación (1.17). En general, los resultados muestran que la formación de CH₄ aumenta con la presión del vapor.



La gasificación de los grupos C(H₂) por acción del agua es propuesta como la reacción principal de formación de CH₄ por Blackwood y McGrory [Blackwood y McGrory, 1958], mientras que Hüttinger y Merdes [Hüttinger y Merdes, 1992] no observan evidencias de que el CH₄ se forme por ninguna de las dos reacciones anteriores. Defienden que (i) este gas es un producto primario formado directamente en la superficie carbonosa, pero a través de un complejo intermedio de naturaleza desconocida y (ii) que su velocidad de formación es proporcional a la presión del vapor utilizado. Ambos trabajos coinciden en señalar que la presencia de átomos de carbono “aislados” o “colgados” (ver figura 1.8) es imprescindible en la formación de CH₄.

Liu et al. [Liu et al., 2000] también obtienen mayores cantidades de CH₄ al comprimir el vapor desde 1 a 30 bar, pero en su caso argumentan que se debe al desplazamiento del equilibrio de metanación, ecuación (1.18), hacia la formación de CH₄.



Por otro lado, la temperatura hace disminuir la concentración de CH₄ en el gas debido a que su formación mediante el equilibrio de metanación es exotérmica [Jin et al., 2010; Lin et al., 2001;

Yamaguchi et al., 2009]; es decir, a altas temperaturas se promueve el reformado del CH₄ formado en la superficie carbonosa.

Estudio de la Reacción C/H₂O en condiciones supercríticas

La gasificación de sólidos carbonosos con agua supercrítica presenta una serie de importantes ventajas con respecto al uso de vapor [Yamaguchi et al., 2009; Zhang et al., 2010]:

- ✓ El agua supercrítica es capaz de disolver compuestos orgánicos y los gases producidos.
- ✓ Su viscosidad es menor y su difusividad mayor que las del vapor, por lo que la resistencia a la transferencia de materia es menor.
- ✓ Las temperaturas necesarias para llevar a cabo la gasificación son menores.
- ✓ La gasificación es más rápida.
- ✓ La separación del CO₂ de la corriente efluente se puede conseguir con facilidad por simples cambios de presión y temperatura.

Además, el uso de agua supercrítica permite integrar en un único reactor la reacción de gasificación y el reformado del CO producido, debido a la mayor velocidad de la reacción de intercambio gas-agua en esas condiciones. La tabla 1.1 recoge los valores de concentración de CO (y del resto de gases producidos) en el efluente, presentados en algunos trabajos de gasificación con agua supercrítica.

La cantidad de CO en la corriente es mucho menor que en los tratamientos con vapor, por lo que el proceso de obtención de H₂ puro a partir de la corriente gaseosa producida se verá facilitado.

Tabla 1.1. *Condiciones de gasificación y composición y concentración del gas efluente para procesos de gasificación con agua supercrítica.*

Investigación	Precursor	P (bar)	T (°C)	Concentración (%)			
				H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
[Lin et al., 2001]	Carbón mineral	600	650	55	1	31	13
[Zhang et al., 2010]	Carbón mineral	250	600	35	5	50	10
[Matsumura et al., 1997]	Carbón mineral	250-350	600-650	64	1	33	2

Mecanismo de la reacción de gas de síntesis en condiciones supercríticas

A pesar de las evidentes ventajas que este tipo de tratamiento presenta respecto al uso de vapor, el mecanismo a través del cual el agua supercrítica gasifica un sólido carbonoso aún no está claro.

Algunos autores [Matsumura et al., 1997; Molina-Sabio et al., 2006; Montané et al., 2009], afirman que el mecanismo de reacción no cambia al pasar de condiciones subcríticas a supercríticas.

Molina-Sabio et al. [Molina-Sabio et al., 2006] preparan adsorbentes a partir de un carbonizado vegetal usando vapor a 800 °C y presión atmosférica, y agua supercrítica a 655 °C y 290 bar. Encuentran que la energía de activación de la gasificación con vapor es menor que con agua supercrítica. Deducen que la activación con vapor está controlada por un efecto conjunto de la reacción química y los procesos difusionales, mientras que en el caso del agua supercrítica sólo hay control químico.

Salvador et al. [Salvador et al., 2007; Salvador et al., 2008], también preparan adsorbentes usando carbones vegetales y fibras fenólicas que gasifican con vapor a presión atmosférica y agua supercrítica a 290 bar en un intervalo de temperaturas desde 630 a 750 °C. Proponen que al pasar al estado supercrítico sí que se producen cambios en el mecanismo de reacción. Estos cambios se deben a (i) el acceso del agua supercrítica a un mayor número de sitios activos, (ii) el aumento de la concentración de reactivo en la superficie carbonosa y (iii) la formación de *clusters* sobre los propios sitios activos. Al formarse agregados de moléculas de H₂O sobre los grupos semiquinónicos, estos son gasificados antes de ser desorbidos. Según esta teoría, el CO₂

también se generaría como producto primario de la reacción de gas de síntesis en condiciones supercríticas, ecuación (1.19).



Zhang et al. [Zhang et al., 2010] gasifican lignitos a 200-300 bar y 500-650 °C. Destacan el carácter extractivo del agua supercrítica frente a su poder de gasificación. Según estos autores el agua supercrítica reaccionaría con los enlaces de baja energía de la estructura del lignito por hidrólisis directa. En definitiva, el fluido atacaría al sólido extrayendo los grupos funcionales de su matriz en lugar de gasificar su estructura carbonosa.

Efecto de la temperatura y la presión en la velocidad de gasificación y la obtención de H₂

Todos los autores aseguran que un aumento de la temperatura acelera la gasificación [Cai et al., 2004; Jin et al., 2010; Li et al., 2010; Lin et al., 2001; Salvador et al., 2007; Salvador et al., 2008; Yamaguchi et al., 2009; Zhang et al., 2010]. La cantidad de gas producido es mayor y como consecuencia, la producción de H₂ se ve favorecida [Jin et al., 2010; Li et al., 2010; Lin et al., 2001; Yamaguchi et al., 2009; Zhang et al., 2010].

También coinciden al afirmar que la reactividad de las gasificaciones supercríticas es mucho mayor que en el caso de los tratamientos con vapor [Molina-Sabio et al., 2006; Montané et al., 2009; Salvador et al., 2007; Salvador et al., 2008].

El análisis de la influencia de la presión en la zona supercrítica sí que ha sido motivo de discrepancias. Algunas investigaciones encuentran que la reactividad no depende de la presión en el intervalo 250-350 bar [Cai et al., 2004; Jin et al., 2010; Li et al., 2010; Matsumura et al., 1997]. En otras ocasiones, los resultados revelan que el proceso se acelera ligeramente al comprimir el agua supercrítica desde la presión crítica hasta 300 ó 375 bar [Montané et al., 2009; Zhang et al., 2010].

Lin et al. [Lin et al., 2001] encuentran que en la gasificación de carbonizados de origen mineral, la cantidad total de gas producido aumenta progresivamente en el intervalo 120-1050 bar. Por otro lado, la concentración del H₂ en el efluente se mantiene constante desde 120 a 600 bar, pero al aumentar la presión hasta 1050 bar disminuye en un 10 % aproximadamente debido a

la promoción de las reacciones de formación de CH_4 . La riqueza del gas en H_2 aumenta significativamente al calentar el agua supercrítica desde 600 a 700 °C.

El efecto de las variables experimentales en la concentración de H_2 también es analizado por Matsumura et al. [Matsumura et al., 1997] durante la gasificación de un carbón activado en el intervalo de temperaturas desde 600 a 650 °C y de presiones desde 250 a 350 bar. Al contrario que en el caso anterior, afirman que ésta no depende de ninguna de estas dos variables y es igual a un 64%.

Reacción de intercambio gas-agua en condiciones supercríticas

Uno de los problemas del método de obtención de H_2 a partir de la gasificación de sólidos carbonosos con vapor es la necesidad de reformar el CO producido en una operación posterior para aumentar la eficacia del tratamiento. Las características de la reacción de intercambio gas-agua en condiciones de baja presión obligan a realizar este reformado en dos reactores catalíticos diferentes.

Una opción mucho más interesante para obtener H_2 a partir de una corriente de CO es su reformado con agua supercrítica [Sato et al., 2004; Watanabe et al., 2004]. Esta operación no requiere del uso de catalizadores porque es mucho más rápida que con vapor. Sorprendentemente, los resultados revelan que en esas condiciones la reacción no se comporta como exotérmica. Las conclusiones apuntan a que el mecanismo de reacción cambia de iónico a radicalario, razón por la cual la velocidad de reacción es mucho más rápida que con vapor y además aumenta con la temperatura. Como consecuencia el grado de conversión de CO aumenta con la temperatura [Holgate et al., 1992; Lee et al., 2002; Yamaguchi et al., 2009].

Los autores también prestan especial atención a la importancia que la presión y la formación de agregados o clusters tienen en el proceso.

Helling y Tester [Helling y Tester, 1987], sugieren que debido a que en la región supercrítica el número de puentes de hidrógeno que presenta el H_2O es limitado, ésta podría formar una estructura ordenada y aislada sobre las moléculas de soluto. Esa “caja” estabilizaría la existencia de radicales y/o estados de transición y promovería la reacción entre las moléculas de soluto y las de disolvente.

En su estudio teórico, Melius y Bergan [Melius y Bergan, 1990] enfatizan que el agua supercrítica puede actuar como agente solvatante y catalizador de la reacción y proponen que la reacción tiene lugar en dos etapas, siendo el ácido fórmico el elemento intermedio. A través de cálculos termodinámicos, encuentran que la energía de activación de ambas etapas disminuye cuanto mayor es el número de moléculas de agua que participan en el estado de transición, figura 1.12.

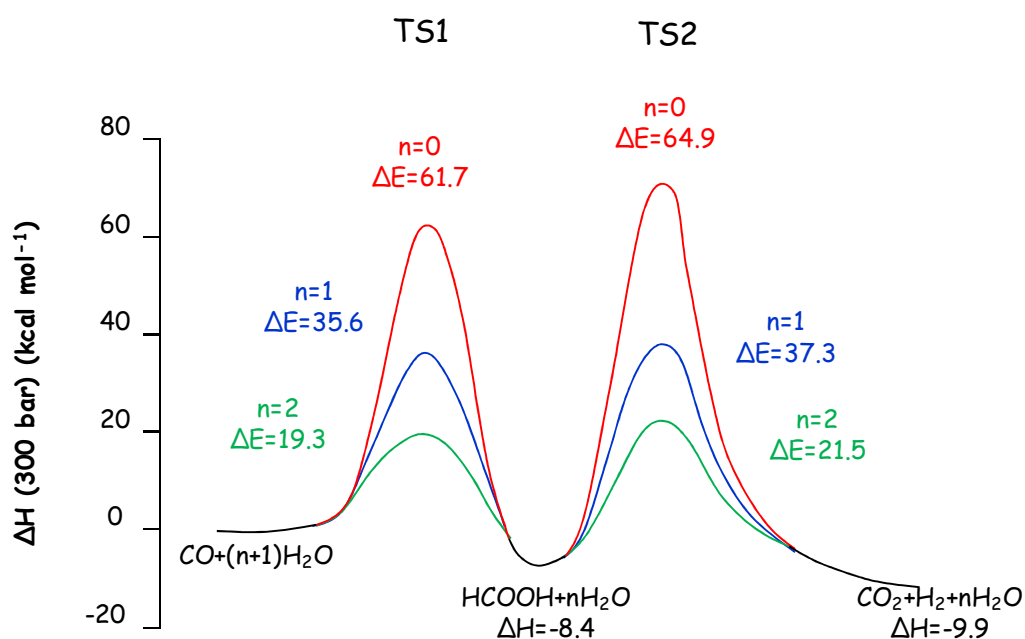


Figura 1.12. Energías de activación de la reacción de intercambio gas-agua en función del número de moléculas de agua en el cluster, n [Melius y Bergan, 1990].

Rice et al. [Rice et al., 1998] analizan de forma conjunta el efecto de los clusters y de la presión en la reacción. La Teoría del Estado de Transición, ecuación (1.20), afirma que la magnitud y el signo del volumen de activación, ΔV^\ddagger (diferencia entre el volumen molar parcial del complejo activado y la suma de los de los reactivos), determina la relación entre la presión y la constante de velocidad de la reacción, k .

$$\left(\frac{d \ln k}{dP} \right) = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (1.20)$$

En la reacción de intercambio gas-agua, el agua supercrítica se incorpora a la estructura del estado de transición o bien lo estabiliza a través de fuerzas electrostáticas solvatantes. Por lo tanto, ΔV^\ddagger es negativo y la velocidad de la reacción aumenta con la presión, al menos hasta que la densidad del sistema se aproxime a la del cluster. Mediante cálculos experimentales hallan el número de moléculas de agua que forman parte del complejo activo en el estado de transición, ξ_{tr} , y estudian cómo afectan la presión y la temperatura a dicho número. Concluyen que incluso a 600 bar y 520 °C, la velocidad sigue siendo menor a la de los procesos catalíticos de reformado con vapor.

OBJETIVOS

El objetivo global de este Trabajo es la investigación de una reacción de gran trascendencia tecnológica, en un medio como el del agua supercrítica, en el que la química y el comportamiento de las reacciones son poco conocidos. El Trabajo pretende recoger las peculiaridades de este medio de reacción, estudiando la reacción de gasificación y aplicándola a la obtención de hidrógeno a partir de diferentes materiales carbonosos.

Los objetivos específicos que se pretenden con la realización de este Trabajo son:

- i) Estudio cinético de la reacción de gasificación en un amplio intervalo de presiones, que comprenderá desde presión atmosférica (vapor), pasando por la región supercrítica (agua supercrítica), hasta presiones de 1000 bar (agua ultrasupercrítica). Identificar y cuantificar los productos de la reacción. Estudiar el efecto de las variables: temperatura, presión y caudal, sobre la velocidad de reacción.
- ii) Hacer un estudio comparativo de la gasificación de dos precursores diferentes: madera de encina, muy amorfa, y una fibra fenólica, que presenta un grado de cristalinidad mayor.
- iii) Proponer los posibles mecanismos por los que transcurre la gasificación en función del estado en el que se encuentre el agente gasificante.
- iv) Por otro lado y como aplicación de los estudios anteriores, se investigará la obtención de hidrógeno y la pureza de esta especie en la mezcla de gases producidos. Se cuantificará el rendimiento de producción de hidrógeno y se estudiará el efecto que sobre este rendimiento tienen las variables experimentales presión y temperatura.



EXPERiMENTAL



EXPERIMENTAL

En este apartado se describen las propiedades más importantes de los materiales utilizados en este estudio, así como las técnicas experimentales empleadas en la gasificación de los sólidos carbonosos y los procedimientos seguidos para la correcta caracterización de este proceso.

MATERIALES

Materiales de partida

Fibra fenólica

La fibra de carbón utilizada ha sido obtenida por carbonización de un fibra textil fenólica, Novoloid, fabricada y suministrada por Kynol, Japón. Esta fibra se fabrica mediante la polimerización de fenol y formaldehído en presencia de un catalizador ácido. Inicialmente se obtiene una resina polimérica, Novolac, con una estructura tridimensional cruzada y amorfa semejante a las resinas fenólicas, con un contenido en carbono de aproximadamente el 78 %. La figura 2.1 muestra la estructura química típica de la resina Novolac.

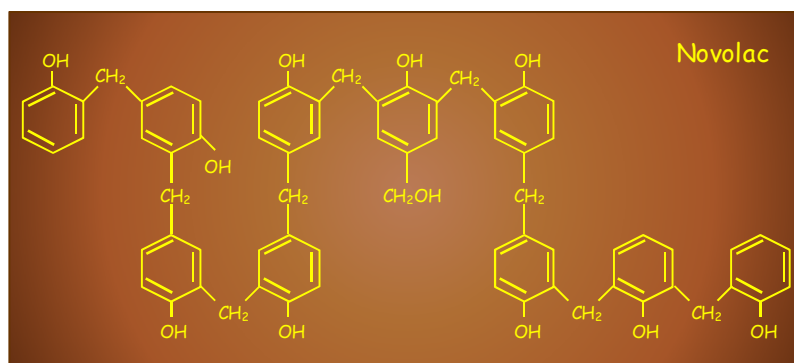


Figura 2.1. Estructura típica de la resina Novolac.

Con la adición de formaldehído se forma la fibra Novoloid, que presenta la estructura química mostrada en la figura 2.2. Dicha fibra tiene aproximadamente la siguiente composición: 76 % de carbono, 18 % de oxígeno y 6 % de hidrógeno.

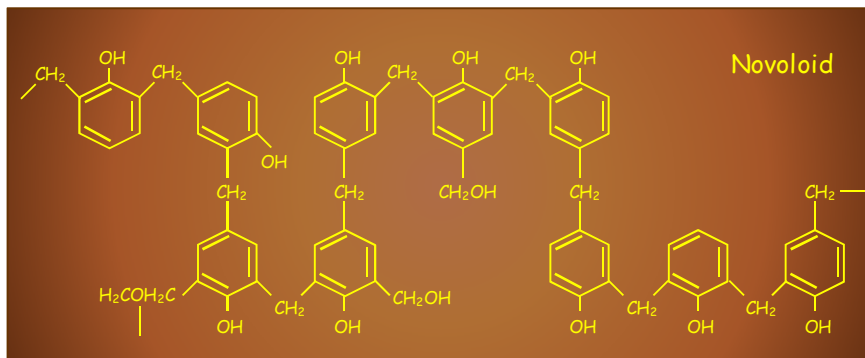


Figura 2.2. Estructura típica de la fibra Novoloid.

Como consecuencia de esa estructura, la fibra Novoloid es insoluble y no funde, poseyendo unas propiedades físicas y químicas que claramente la distinguen de todas las demás fibras naturales y artificiales. Su diámetro medio tiene un valor comprendido entre 2 y 10 denier (unidad empleada como medida del calibre del hilo que indica el número de gramos que hay en 9000 metros lineales de hilo). La fibra virgen es de color dorado, posee un porcentaje de humedad relativamente alto y se oscurece gradualmente con el tiempo y la exposición al calor, aunque este cambio no conlleva ninguna alteración de sus propiedades.

Se usa principalmente como aislamiento contra el fuego, el calor, el frío, las sustancias químicas, la electricidad y el ruido, y como material de partida para la preparación de fibras de carbón. Esta fibra se fabrica en una amplia variedad de formas textiles tales como hilos, cordones, tejidos, etc. En este estudio se ha partido de la fibra en forma de cordón, figura 2.3.



Figura 2.3. Fibra Novoloid en forma de cordón.

Madera de encina

La madera es un material complejo, con unas propiedades y características que dependen de su composición y constitución. Está formada por diversos tipos de células especializadas, que constituyen los diferentes tejidos que a su vez se encargan de realizar las funciones principales del árbol. Es una sustancia fibrosa, organizada y esencialmente heterogénea, producida por un organismo vivo como es el árbol.

El origen vegetal de la madera, hace de ella un material con unas características peculiares que la diferencia de otros de origen mineral. Sus componentes orgánicos son:

- Celulosa: 40-50 %. Es el principal componente estructural de la madera. Es un biopolímero lineal compuesto exclusivamente de moléculas de β -glucosa. Constituye la pared celular de las células vegetales gracias a que los puentes de hidrógeno establecidos entre las moléculas de glucosa dan lugar a fibras compactas. Su fórmula orgánica es $(C_6H_{10}O_5)_n$, siendo n del orden de varios miles de unidades.
- Hemicelulosa: 20-25 %. Forma parte de la pared celular, recubriendo las fibras de celulosa. Por lo tanto, puede definirse como un agente aglomerante que confiere rigidez a la célula y la protege de la presión que el resto de células adyacentes ejercen sobre ella. Es un polímero cuyas fórmulas son $(C_5H_8O_4)_n$ y $(C_6H_8O_4)_n$, siendo el valor de n de centenares de unidades.
- Lignina: 25-30 %. Participa en múltiples funciones, tanto metabólicas como estructurales, que son esenciales para la vida vegetal. Proporciona rigidez a la pared celular y actúa como puente de unión entre las fibras de madera, creando un material altamente resistente a los impactos, compresiones y flexiones
- Resinas, taninos, grasas: % restante. Estos componentes están constituidos principalmente por carbono (45-50 %), oxígeno (38-42 %), hidrógeno (6 %) y nitrógeno (1 %), existiendo otros compuestos minoritarios como: fósforo, azufre, potasio, calcio, sodio, etc.

La madera de encina, figura 2.4, es compacta, dura, pesada y con un elevado poder calorífico, utilizándose principalmente en la producción de carbón vegetal de enorme calidad.

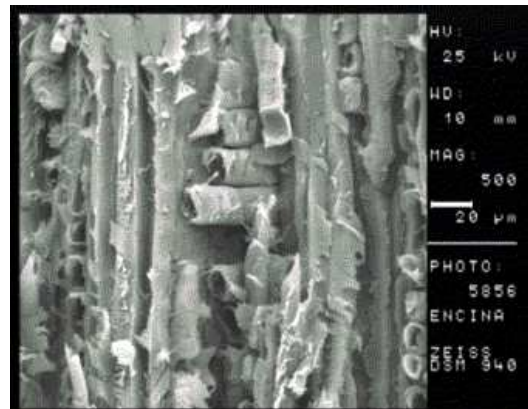


Figura 2.4. *Imagen y fotografía de microscopía electrónica de la madera de encina.*

Agente gasificante: Agua supercrítica

El agua presenta un punto crítico bastante alto en comparación con otros disolventes (ver tabla 2.1), $T_c = 374\text{ °C}$ y $P_c = 221\text{ bar}$, lo que en principio no le correspondería si se tiene en cuenta el pequeño tamaño de su molécula. Dentro de la región supercrítica, las propiedades de este fluido varían continuamente, siendo muy diferentes a las que pueda presentar en sus estados líquido y gaseoso.

Tabla 2.1. *Puntos críticos de algunas sustancias.*

Sustancia	T_c (°C)	P_c (bar)
C_2H_6	32.3	48.8
CO_2	31.3	73.8
N_2O	36.5	72.4
NH_3	132	114
C_3H_{12}	197	33.7
C_2H_5OH	241	61.4
$C_{10}H_{22}$	345	21.2
H_2O	374	221

Los cambios en sus propiedades termodinámicas se reflejan en su diagrama de fases, figura 2.5. Esta figura recoge dos diagramas extendidos a muy altas presiones y temperaturas, mostrando la gran variedad de estados termodinámicos en los que se puede presentar el agua.

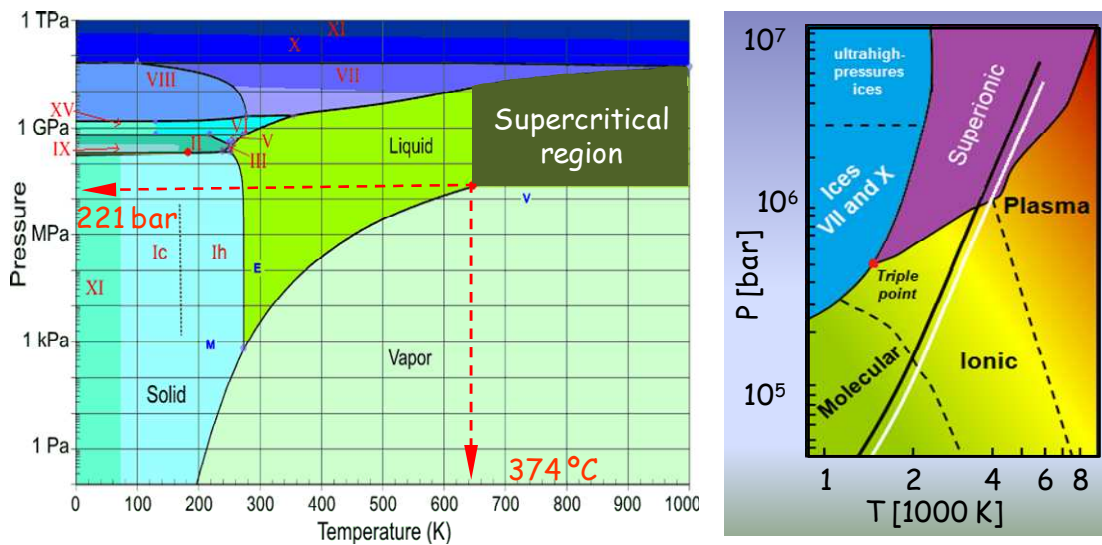


Figura 2.5. Diagramas de fases del agua extendidos a altas presiones y temperaturas [Redmer et al., 2011].

Muchas de las propiedades únicas del agua en estado líquido se deben a que todas sus moléculas están interconectadas mediante enlaces de hidrógeno. En general, estos enlaces se debilitan a medida que aumenta la temperatura y disminuye la densidad del fluido, tal y como muestra la figura 2.6 [Mizan et al., 1996].

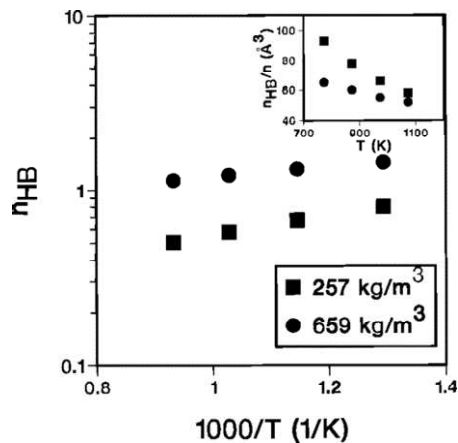


Figura 2.6. Número de enlaces de hidrógeno del agua en función de su temperatura y densidad [Mizan et al., 1996].

Debido a la progresiva desaparición de esa red infinita de enlaces de hidrógeno, la estructura del agua en la región supercrítica es significativamente diferente [Galkin y Lunin, 2005]. Las moléculas de agua se agrupan formando clusters que permanecen unidos entre sí mediante enlaces de hidrógeno, aunque el tamaño de esos clusters disminuye a altas temperaturas y bajas densidades [Akiya y Savage, 2002; Kalinichev y Churakov, 1999].

Los importantes cambios que experimenta la estructura del agua en estado supercrítico le confieren unas propiedades peculiares.

Su *constante dieléctrica* a 1 bar y 25 °C, 78.5 [Uematsu y Frank, 1980], varía hasta 5-10 en las proximidades del punto crítico y sigue disminuyendo con la temperatura en la región supercrítica, figura 2.7. Esto implica que el agua líquida en condiciones estándar es capaz de enmascarar con efectividad las cargas de iones, por lo que puede disolver los compuestos iónicos. Sin embargo, en condiciones sub- y supercríticas, sus moléculas ya no son capaces de apantallar los iones eficazmente; estos se reagrupan y por tanto no se disuelven [Chialvo et al., 1998; Ikushima et al., 1998; Wallen et al., 1998].

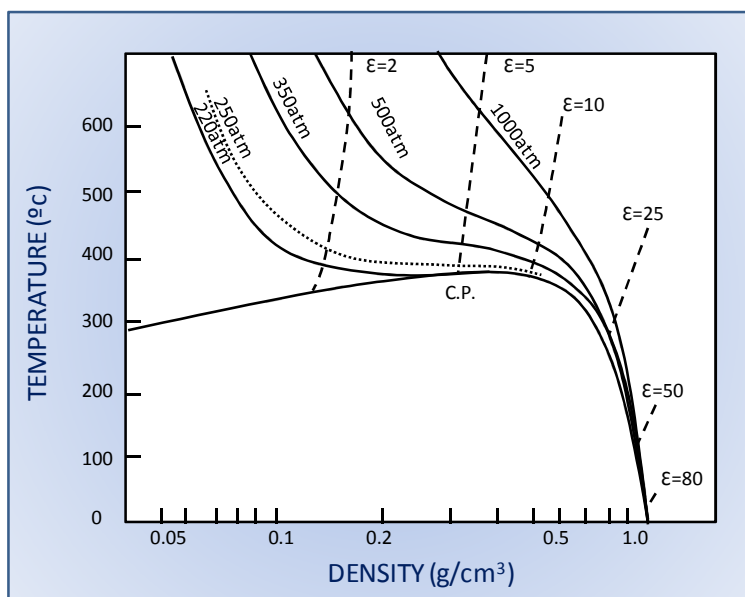


Figura 2.7. Variación de la constante dieléctrica del agua con la temperatura y la presión.

En consecuencia, el agua supercrítica se comporta como un disolvente apolar: disuelve todo tipo de compuestos orgánicos y gases tales como O₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, etc., mientras que la solubilidad de las sales inorgánicas disminuye drásticamente.

La figura 2.8 muestra la evolución del producto iónico del agua con la temperatura a una presión de 240 bar. En la región subcrítica, esta propiedad aumenta ligeramente con la temperatura y alcanza un valor máximo de 10⁻¹¹ (tres órdenes de magnitud mayor que en condiciones normales) al acercarse al punto crítico. Superada esa temperatura, su valor decae primero de forma abrupta y después sigue disminuyendo de forma suave en la región supercrítica. Esto indica que el agua subcrítica es una fuente importante de iones H⁺ y OH⁻ frente al agua líquida y supercrítica, ambas ligeramente disociadas.

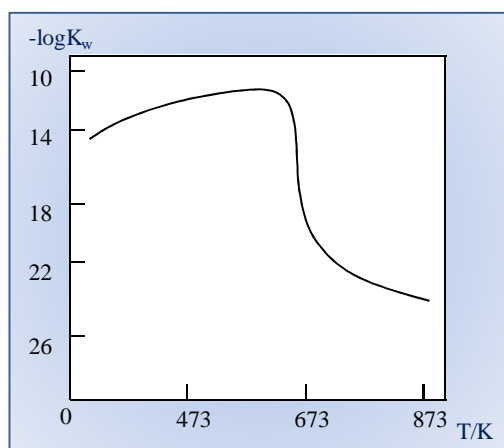


Figura 2.8. Producto iónico del agua a 240 bar [Akiya y Savage, 2002].

La *densidad* es una de las propiedades más importantes de cualquier sustancia, condicionando muchas de sus características. La figura 2.9 muestra los cambios que experimenta la densidad del agua en un amplio intervalo de presiones y temperaturas. En las cercanías del punto crítico el agua se caracteriza por tener una compresibilidad infinita. Por esta razón, pequeños cambios de temperatura y presión provocan grandes variaciones de la densidad [Galkin y Lunin, 2005].

El agua supercrítica posee baja *viscosidad* y alta *difusividad* porque la ruptura de la red de enlaces de hidrógeno reduce la resistencia a los movimientos translacionales y rotacionales. En cuanto a la *capacidad calorífica*, ésta experimenta grandes variaciones con la presión y la temperatura, alcanzando un valor infinito en el punto crítico.

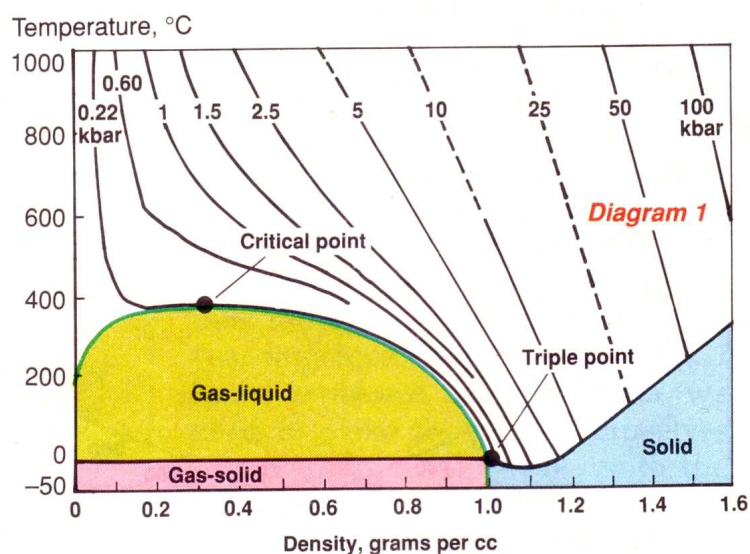


Figura 2.9. Variación de la densidad del agua con la presión y la temperatura.

Otros reactivos y gases

Para la realización del trabajo experimental se emplearon los siguientes productos:

- Nitrógeno líquido como baño termostático en el equipo de adsorción.
- Nitrógeno gas de elevada pureza (99.999 %), empleado como adsorbato en la medida de áreas superficiales, para crear atmósfera inerte en el proceso de carbonización y en la eliminación del oxígeno del agua empleada en la gasificación.
- Helio de elevada pureza (99.999 %), para la calibración de los espacios libres de los bulbos portamuestras en el equipo de adsorción.
- Argón de elevada pureza (99.999 %), usado como gas de arrastre y limpieza en el espectrómetro de masas, para suministrar atmósfera inerte en el precalentamiento y limpiar la línea de análisis de gases antes del inicio de la gasificación y como gas portador en los experimentos de desorción a temperatura programada
- Hidrógeno de elevada pureza (99.999 %), para la calibración del espectrómetro de masas.
- Monóxido de carbono de elevada pureza (99.999 %), para la calibración del espectrómetro de masas.
- Metano de elevada pureza (99.999 %), para la calibración del espectrómetro de masas.

Los productos previamente citados fueron suministrados por Air Liquide

-
- Agua desionizada y desgasificada, usada como agente activante en los procesos de gasificación. Fue purificada con un equipo Milli-Q Gradient A UV Millipore, de la casa Ríos S.
 - Líquido refrigerante, empleado en la camisa externa de la trampa fría, proporcionado por Industrias DURAX.

METODOLOGÍA

Carbonización y pretratamientos

Los precursores carbonizados se obtuvieron a partir de 250 g de fibra Novoloid y 400 g de madera de encina tratados en atmósfera inerte de N₂. El proceso se realizó bajo un flujo de 300 cm³ min⁻¹ de N₂ con una rampa de calentamiento inicial de 5 °C min⁻¹ hasta alcanzar una temperatura de 700 °C. Esa temperatura se mantuvo durante 90 minutos para conseguir la total eliminación de los compuestos volátiles. Tras ese tiempo, la cámara de carbonización se enfrió lentamente en atmósfera de N₂ hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La elección de la temperatura final de carbonización se realizó en función de los siguientes criterios:

- Era suficientemente alta para conseguir un material libre de volátiles.
- No era tan alta como para generar precursores con un alto grado de cristalización. En ese caso, la reactividad del material obtenido sería baja [Laurendeau, 1978] y el seguimiento prolongado del flujo de gases producidos, inviable.

Este proceso de carbonización se llevó a cabo en la instalación mostrada en la figura 2.10. Consta de una cámara de carbonización de acero inoxidable con zona central de 25 cm de longitud y 10 cm de diámetro externo. La cámara se introduce en el horno y una corriente de N₂ regulada con un controlador másico Kinetics, modelo UFC-7300, arrastra los productos volátiles resultantes de la pirólisis. Un termopar en contacto con el material a carbonizar mide la temperatura en la cámara de carbonización. El calentamiento del horno se controla a partir de un programador Eurotherm, modelo 902, que permite programar diferentes rampas de calentamiento y mantener la temperatura de carbonización deseada.

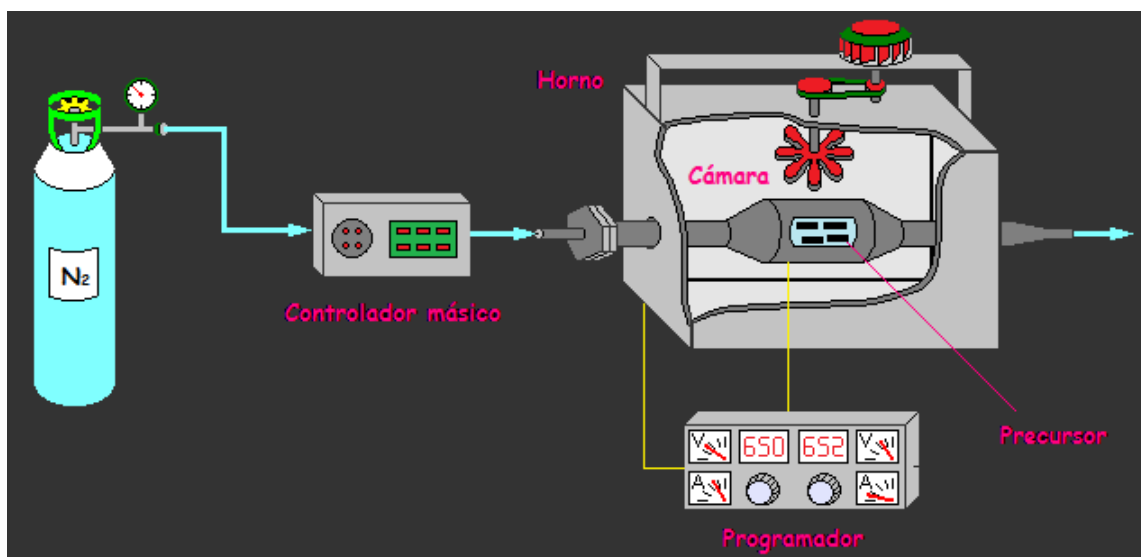


Figura 2.10. *Instalación de carbonización.*

Cabe destacar que el carbonizado de madera de encina necesitó de una serie de tratamientos adicionales antes de ser gasificado. Fue molido y tamizado seleccionando las partículas de entre 1.4 y 2.0 mm y posteriormente lavado con agua en ebullición. El lavado se realizó para eliminar el polvo depositado en las partículas del carbonizado. Finalmente, el carbonizado se secó en una estufa a 110 °C durante dos días y se almacenó fuera del contacto del aire para su posterior gasificación.

Pese a estar convenientemente lavado, se comprobó que el paso de una corriente de agua a través de un lecho de este material provocaba el arrastre de cierta cantidad de partículas que podían obstruir algunos elementos del sistema como tubos capilares o válvulas de regulación de presión. Para evitar esta situación se hicieron circular 7 cm³ min⁻¹ de agua desionizada y desgasificada calentados hasta 110 °C durante 1 h a través de los lechos antes del inicio de la gasificación.


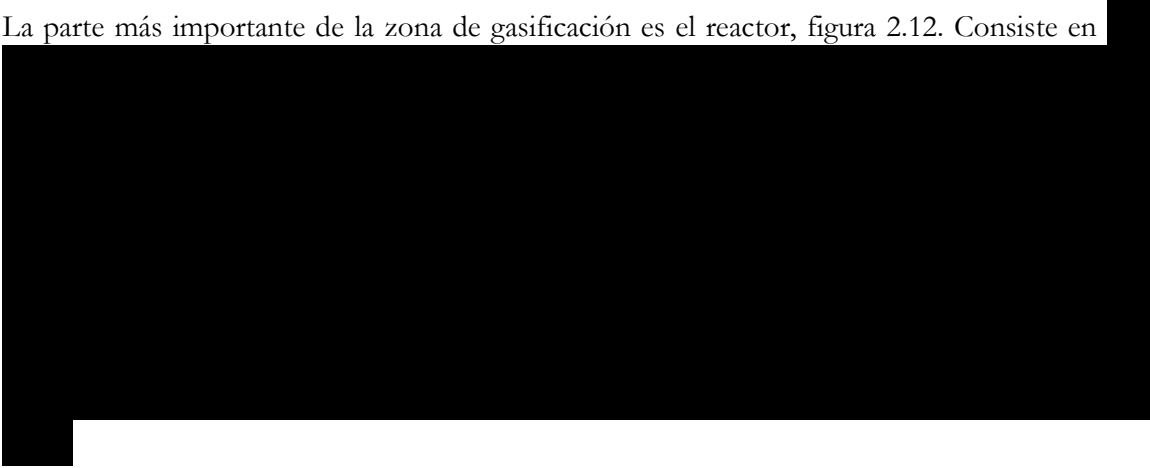
Gasificación

Los carbonizados fueron sometidos a procesos de gasificación con vapor y agua supercrítica en condiciones variables de presión, temperatura, tiempo y caudal.

La fibra carbonizada se gasificó a 610, 630, 650 y 670 °C durante tiempos no superiores a 450 minutos. En el caso del carbonizado de madera de encina las temperaturas fueron 540, 575 y 610 °C y los tiempos no superiores a 360 minutos. Los valores mínimos de temperatura responden a aquellas condiciones por debajo de las cuales el caudal de gases producidos no era detectable en el medidor de caudal. Las velocidades de gasificación a las mayores temperaturas eran considerablemente altas, siendo desaconsejable superarlas si se quería mantener un control adecuado del proceso. La presión y el caudal de gasificación máximos alcanzados fueron 1000 bar y 5 cm³ min⁻¹, respectivamente.

Una imagen y un esquema de la instalación utilizada en la gasificación y caracterización de los gases se muestran en la figura 2.11.

La parte más importante de la zona de gasificación es el reactor, figura 2.12. Consiste en



Tras colocar el reactor en el interior del horno, se calienta el sistema hasta que se alcanza la temperatura de gasificación. Durante este precalentamiento el carbonizado se mantiene en atmósfera inerte gracias a la circulación de una corriente de Ar. Como se comenta más adelante, se escoge Ar (frente al N₂, más habitual) para evitar interferencias en el posterior análisis de los gases.

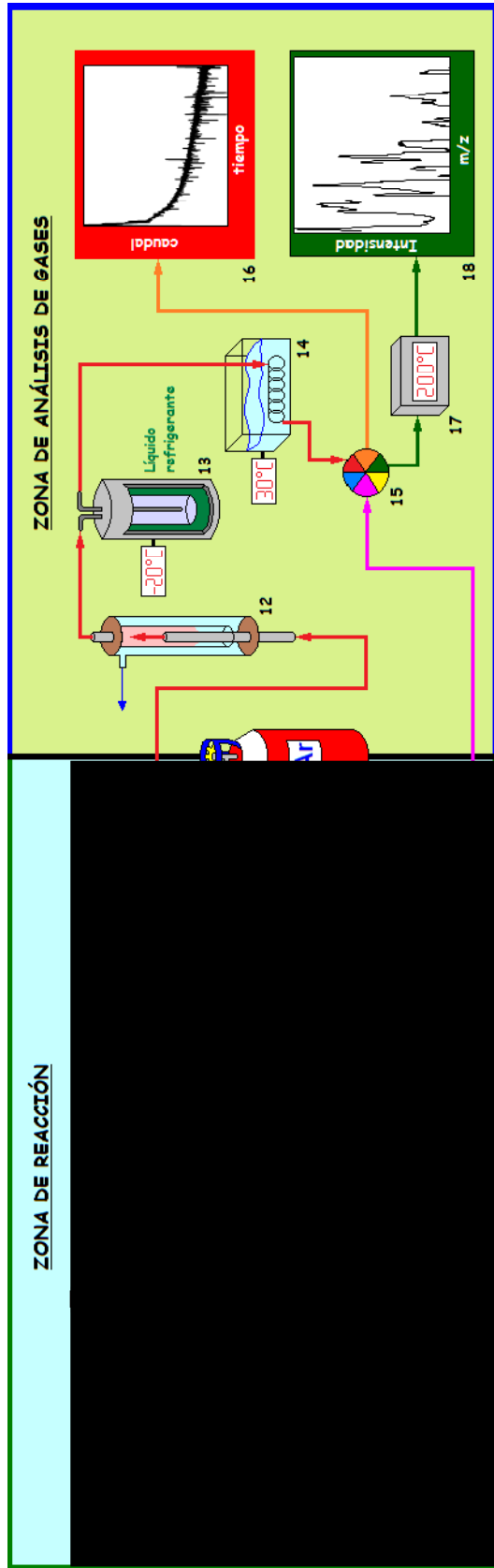


Figura 2.11. *Instalación de gasificación.*

(12) Separador líquido-gas, (13) Trampa fría, (14) Baño termostático, (15) Válvula de seis vías, (16) Caudalímetro, (17) Horno, (18) Espectrómetro de masas.

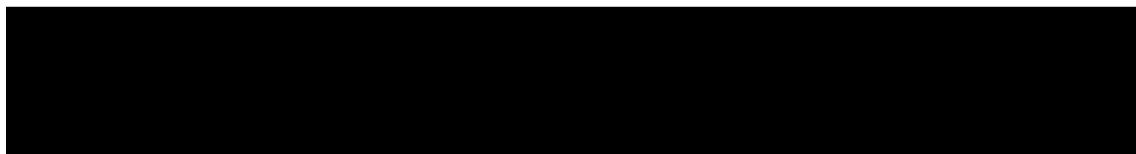


Figura 2.12. *Reactor de gasificación.*

Cuando se alcanza la temperatura de gasificación, se inicia la circulación del agua previamente desgasificada con N_2 mediante el empleo de dos bombas HPLC. La tabla 2.2 muestra las características de las bombas utilizadas. Un esquema del sistema utilizado para bombear agua se encuentra en la figura 2.11.

Tabla 2.2. *Características de las bombas empleadas en la instalación de gasificación.*

	Bomba 1	Bomba 2
<i>Marca</i>	Shimadzu	ChromTech
<i>Modelo</i>	LC-10AS	UHP 1500
<i>Presión máxima de bombeo (bar)</i>	220	1100
<i>Caudal máximo de bombeo ($cm^3 min^{-1}$)</i>	10	5

En el caso más habitual, el agua es inicialmente impulsada por la bomba 1 con un caudal de $5 cm^3 min^{-1}$ hacia un depósito vertical. La parte superior de ese depósito está conectada a una válvula de regulación de presión tarada a 20 bar mientras que la inferior se conecta a la entrada de la bomba 2. La bomba 2 impulsa $3 cm^3 min^{-1}$ de agua (previamente presurizada a 20 bar) a la presión de gasificación deseada. Los $2 cm^3 min^{-1}$ restantes, abandonan la zona de bombeo a través de la válvula de regulación de presión superior. La presurización del agua antes de su entrada a la bomba 2 permite eliminar cualquier burbuja que pueda portar el agua (aunque ha sido convenientemente gasificada) y evitar problemas de cavitación, suministrando un caudal continuo y estable al reactor de gasificación.

En la mayoría de experimentos se utilizó un caudal de $3 cm^3 min^{-1}$, por lo que el valor de este parámetro se obviará en adelante. Sólo en aquellas gasificaciones realizadas con un caudal diferente se especificará el valor concreto.

El correcto funcionamiento del sistema de bombeo se chequea antes y después de cada experimento, confirmando que las gasificaciones se realizan con el caudal deseado.

Independientemente del caudal empleado, la bomba 1 siempre impulsa un caudal $2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ mayor que el de la bomba 2. Para gasificaciones con vapor a presión atmosférica únicamente se utilizó la bomba 1.

El agua presurizada atraviesa las dos zonas de precalentamiento del reactor, entrando en la cámara de reacción a la temperatura y presión necesarias. La corriente atraviesa el lecho de carbonizado gasificándolo y los gases producidos abandonan el reactor junto con el agua que no ha reaccionado.

La corriente efluente atraviesa un intercambiador de calor refrigerado por agua y así es enfriada. La presión de todo el sistema se controla mediante una válvula de regulación de presión ubicada a la salida del intercambiador de calor. Las gasificaciones con vapor comprimido se controlan mediante válvulas de muelle; las gasificaciones con agua supercrítica se controlan mediante una válvula de tornillo.

Caracterización de los gases producidos

La completa caracterización de los gases producidos se ha usado para estudiar la gasificación en profundidad. La corriente de gases se ha caracterizado cuantitativamente registrando el caudal de gases producidos en cada instante; y cualitativamente mediante el análisis puntual de las especies producidas así como de la concentración de cada una de esas especies en el gas.

La figura 2.11 muestra una imagen y un esquema del sistema de análisis de gases que, junto a la zona de reacción, completa la instalación de gasificación.

Antes del inicio de los análisis (durante el precalentamiento del reactor), se hace circular una corriente de Ar a través de todo ese circuito para eliminar el aire presente y limpiar la cámara de análisis del espectrómetro.

El caudal de gases producidos se registra en un medidor de caudal Restek modelo ProFlow 6000. El medidor es capaz de medir flujos de gases desde 0.5 a $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y toma un dato cada 0.6 segundos aproximadamente. El gas a analizar debe estar seco y, para que los datos sean comparables, termostatado a una determinada temperatura.

El acondicionamiento de la corriente efluente tiene lugar en tres equipos consecutivos.

-
- Un separador líquido-gas formado por dos tubos concéntricos de vidrio, donde los gases producidos se separan del agua que no ha reaccionado en el reactor.
 - Una trampa fría, que consta de dos tubos concéntricos de acero inoxidable y una camisa externa por la que circula un líquido refrigerante a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. La humedad que pueda portar el gas se congela en las paredes del tubo externo, mientras que el gas seco y frío abandona la trampa por la parte superior del tubo interno.
 - Un serpentín sumergido en un baño termostático en el que el gas se calienta hasta $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Las especies producidas y su concentración en el gas se analizaron en un espectrómetro de masas Omnistar modelo GSD 300 O. El gas a analizar debe estar lo más seco posible para evitar dañar el filamento del equipo de análisis, lo que se consigue con el separador de gases y la trampa fría. Además y aunque el equipo presenta una manguera de entrada termostataada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, es conveniente calentar previamente el gas hasta dicha temperatura. En caso contrario se puede producir la condensación de cualquier resto de humedad, lo que puede provocar obstrucciones en el equipo. Por ello, la entrada del espectrómetro de masas está precedida por un horno.

La caracterización de los gases en el espectrómetro de masas implica determinar en primer lugar las especies presentes a través de los espectros de masas de los gases generados. Los espectros se repitieron en diferentes condiciones de gasificación y se observó que los compuestos mayoritariamente producidos eran siempre los mismos. Una vez conocidos dichos gases, se calibró el equipo para que éste mida correctamente la concentración de cada uno de ellos en el gas.

Los estudios iniciales revelaron que, entre los gases mayoritariamente producidos, se encontraban el CO y el CO₂. El CO y el N₂ comparten el pico m/z 28. En caso de usarse N₂ como gas portador la señal del CO contendría un error, razón por la cual se emplea Ar como gas portador y de limpieza, así como durante el precalentamiento del reactor. También se analiza la señal del O₂ para descartar la presencia de aire procedente del exterior en el circuito, lo que interferiría en la señal del CO y del CO₂.

También se observó que el H₂ era una de las especies producidas. La baja densidad de este gas puede provocar que, en caso de medir su concentración de forma continua, se acumule progresivamente en la cámara de análisis generando datos falsos. Por ello la concentración de los gases se mide puntualmente y entre dos registros consecutivos, la cámara del análisis se limpia con una corriente de Ar que elimina cualquier resto de gas remanente del análisis anterior.

La integración de los análisis continuo del caudal y discontinuo de la concentración se realiza a través de una válvula de 6 vías, figura 2.13. Cuenta con dos entradas (Ar como gas de arrastre y corriente de gas producido), dos salidas (espectrómetro de masas y caudalímetro) y dos tomas interconectadas entre sí a través de un lazo de análisis. Cuando la válvula se encuentra en posición de carga, el gas producido circula a través del lazo hasta el medidor de caudal mientras que la cámara de análisis se limpia con Ar. En posición de análisis, el gas circula directamente hasta el caudalímetro y el Ar arrastra el gas presente en el lazo en ese instante para su análisis en el espectrómetro. Con esta disposición se registra el caudal sin interrupción a la vez que se obtienen datos puntuales de concentración en el gas.

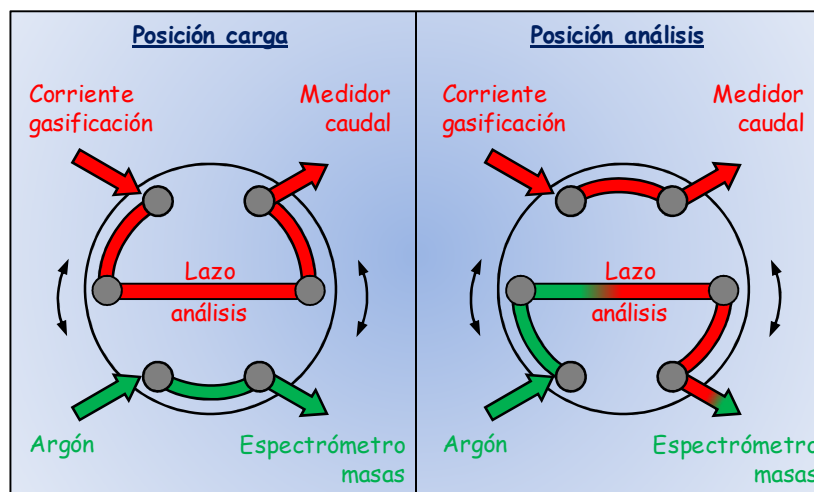


Figura 2.13. *Funcionamiento de la válvula de seis vías.*

La figura 2.14 muestra, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos en un análisis puntual de la concentración. El área de cada pico se calcula por integración y la proporción entre áreas revela la concentración de las diferentes especies en la mezcla.

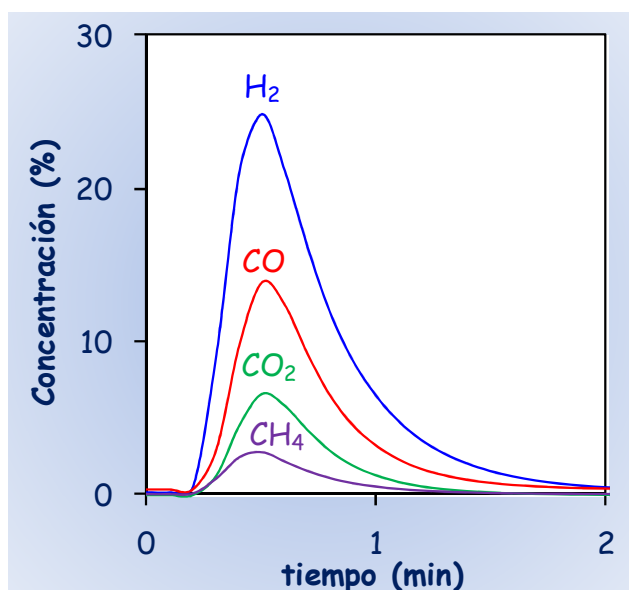


Figura 2.14. Pico de análisis característico.

Desorción a temperatura programada, TPD

Los experimentos de TPD se realizaron de forma semejantes a los de gasificación con las siguientes modificaciones:

- ✓ El caudal de agua es sustituido por una corriente de $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de Ar, suministrada a través de un controlador másico Kinetics, modelo UFC-7300.
- ✓ La válvula de regulación de presión se retira y se realiza una conexión directa hasta el separador líquido-gas para minimizar las pérdidas de carga.
- ✓ Se emplea una rampa de calentamiento de 5 °C min^{-1} hasta alcanzar 700 °C .

Los gases efluentes son analizados en el espectrómetro de masas (técnica TPD-MS) para determinar su composición y concentración.

Caracterización textural

La textura de un sólido poroso se puede definir como la geometría detallada del espacio de huecos y poros [Sing et al., 1985]. Los sólidos porosos contienen cavidades, canales e intersticios en general más profundos que anchos [Rouquerol et al., 1994]. Algunas propiedades físicas como la densidad, la conductividad térmica y la resistencia mecánica dependen de la estructura porosa del sólido. Debido a su importancia, es necesario realizar una adecuada caracterización textural del sólido, determinando parámetros tales como el área superficial específica o el volumen total de poros. Uno de los procedimientos más utilizados en la determinación de la textura del sólido es la adsorción física de gases.

La cantidad adsorbida en la superficie del sólido depende de la temperatura, la presión y la interacción existente entre el gas (adsorbato) y el sólido (adsorbente). La relación a temperatura constante entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas se conoce como isoterma de adsorción.

En función de las propiedades del adsorbente (estructura porosa, naturaleza de sus grupos superficiales) y del gas pueden presentarse diferentes tipos de isotermas de adsorción [Brunauer et al., 1940]. El estudio de la forma de la isoterma de adsorción unido a su análisis mediante distintos modelos matemáticos nos permite conocer la estructura porosa de los sólidos. Distintos adsorbatos se han utilizado en la determinación de la porosidad, pero son las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C las más utilizadas.

Modelo Brunauer, Emmett y Teller

Una de las teorías más relevantes en la descripción de las isotermas de adsorción de gases ha sido la teoría de adsorción en multicapa de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [Brunauer et al., 1938]. Según esta teoría, la isoterma de adsorción puede ser descrita por la ecuación (2.1):

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \cdot x}{(1-x)(1-x+C \cdot x)} \quad (2.1)$$

donde n representa la cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio P ; n_m es la cantidad de gas adsorbido cuando la superficie del adsorbente está cubierta por una capa

monomolecular completa; x es la presión relativa (P/P^0) siendo P^0 la presión de vapor de saturación del gas adsorbido; y C es una constante.

El método BET se basa en la transformación de la ecuación anterior a una forma lineal, ecuación (2.2):

$$\frac{P}{n(P^0 - P)} = \frac{1}{C \cdot n_m} + \left(\frac{C - 1}{C \cdot n_m} \right) \cdot \frac{P}{P^0} \quad (2.2)$$

De acuerdo con esta ecuación, la representación de $P/[n(P^0 - P)]$ frente a P/P^0 debe ser una línea recta cuyas pendiente y ordenada en el origen permitan calcular los valores de n_m y C . Esta representación presenta algunas limitaciones. Los autores del modelo comprobaron que la linealidad de la ecuación (2.2) se reducía a un intervalo pequeño de presiones: $P/P^0 = 0.05 - 0.30$. Otras transformaciones de la ecuación original permiten determinar el valor de n_m directamente de la pendiente [Salvador et al., 2002], ecuación (2.3).

$$\frac{x}{n(1 - x^2)} = \frac{1}{C \cdot n_m} + \frac{1}{n_m} \cdot \frac{x}{1 - x} \quad (2.3)$$

El cálculo de n_m mediante esta variante es más simple y preciso, puesto que no está afectado por el error de la ordenada. Una vez calculada la capacidad de la monocapa, basta conocer la superficie ocupada por una molécula adsorbida, a_m , para determinar el área superficial del sólido, A_s , ecuación (2.4).

$$A_s = n_m \cdot N_A \cdot a_m \quad (2.4)$$

siendo N_A el número de Avogadro. Si esta expresión se refiere a unidad de masa de sólido se obtendrá el área superficial específica, S_{BET} .

$$S_{BET} = A_s/m \quad (2.5)$$

siendo m la masa del sólido. En el caso del N_2 , se supone que la monocapa BET tiene un empaquetamiento compacto, con $a_m(N_2) = 0.162 \text{ nm}^2$ a -196 °C [Gregg y Sing, 1982].

Modelo de Dubinin-Radushkevitch

Dubinin, Radushkevitch y Astakhov desarrollaron una ecuación para estimar el volumen de microporos a partir de los tramos de baja y media presión de las isothermas de adsorción. Definen el grado de llenado de los microporos, ϕ , como:

$$\phi = V / V_0 \quad (2.6)$$

donde V es el volumen de adsorbato condensado en los microporos para un valor de temperatura T y presión relativa p/p^0 y V_0 es el volumen total de microporos accesibles al adsorbato. La teoría se resume en la ecuación de Dubinin-Astakhov, ecuación (2.7):

$$\phi = \frac{V}{V_0} = \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta \cdot E_0} \right)^n \right] \quad (2.7)$$

siendo $A = RT \ln (P/P^0)$; n un parámetro que toma un valor igual a 2 para una amplia variedad de materiales microporosos; β es el factor de afinidad, siendo igual a 0.33 en el caso de la adsorción de N_2 ; y E_0 es la energía característica de adsorción. Sustituyendo el valor de A en la ecuación (2.7) y tomando logaritmos se obtiene la ecuación (2.8):

$$\log(V) = \log(V_0) - B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{P^0}{P} \right) \quad (2.8)$$

donde $B = 2.303 (R^2/E_0^2)$.

La representación gráfica de $\log(V)$ frente a $\log^2(P^0/P)$ es una línea recta, de cuya ordenada en el origen y pendiente se pueden obtener V_0 y E_0 , respectivamente. A partir de la E_0 se puede determinar la anchura media de poro, L . Stoeckli y Ballerini [Stoeckli y Ballerini, 1991] propusieron la ecuación empírica (2.9):

$$L = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (2.9)$$

donde L se expresa en nm y E_0 en kJ mol^{-1} . Esta ecuación es válida para materiales microporosos con un valor de E_0 comprendido entre 20 y 42 kJ mol^{-1} . Para valores de E_0 inferiores a 20 kJ mol^{-1} se emplea la ecuación (2.10):

$$L = \frac{24}{E_0} \quad (2.10)$$

Volumen total de poro

El volumen total de poro, V_T , se calcula a partir del volumen adsorbido a la presión relativa $P/P^0 = 0.95$, $V_{0.95}$, transformándolo en el volumen correspondiente de N_2 líquido mediante la ecuación general de los gases ideales, ecuación (2.11):

$$V_T = \frac{P \cdot V_{0.95} P_m}{R \cdot T \rho_{\text{N}_2}} \quad (2.11)$$

siendo $\rho_{\text{N}_2} = 0.818 \text{ g cm}^3$, $P = 1 \text{ atm}$, P_m el peso molecular del N_2 , R la constante de los gases y $T = 273 \text{ K}$.

Volumen de mesoporo

El volumen de mesoporo, V_{meso} , se calcula por diferencia entre el volumen total y el volumen de microporo, ecuación (2.12).

$$V_{\text{meso}} = V_T - V_0 \quad (2.12)$$

Equipos de adsorción de gases

La adsorción de N_2 a -196 °C se llevó a cabo en un sistema volumétrico Micromeritics ASAP 2010, que utiliza tres sensores de presión, de 0 a 1, de 0 a 10 y de 0 a 1000 mmHg. El equipo consta de un sistema de desgasificación y otro de adsorción.

En primer lugar se realiza el calibrado de la cámara de dosificación con un volumen conocido, así como del espacio libre del portamuestras, que corresponde al espacio del tubo portador

considerado a partir de la válvula que lo pone en contacto con el resto del sistema. El calibrado de los tubos portamuestras se realiza con los tubos vacíos y se corrige el volumen de la muestra a partir de sus valores de masa y densidad real.

Para realizar un análisis, inicialmente se desgasifican alrededor de 0.30 g de muestra a 350 °C durante 24 horas usando una bomba rotatoria de aceite que alcanza vacíos de hasta 10^{-3} mmHg. Una trampa de N₂ líquido colocada entre la bomba y el tubo portamuestras protege las muestras de contaminación por el aceite.

Concluida la desgasificación, el tubo se cierra automáticamente mediante un tapón especial y se coloca en el sistema de adsorción, donde se alcanzan vacíos de hasta 10^{-7} mmHg mediante la combinación de una bomba rotatoria y una bomba turbomolecular. El sistema de adsorción consta de dos tubos, ambos con camisa isotérmica. Uno corresponde al portador de la muestra adsorbente, mientras que el otro tiene como finalidad medir la presión de vapor cada dos horas de experimentación. Para presiones bajas, en las que los valores de presión relativa son inferiores a 2.75×10^{-3} , se realiza la isoterma mediante inyecciones progresivas de gas al sistema, hasta conseguir que la muestra adsorba alrededor de $5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. La adsorción del gas se produce de forma continua hasta alcanzar el equilibrio; en ese momento el programa mide la presión media y, al conocer tanto la presión como el volumen iniciales, determina el volumen exacto de gas adsorbido. Para presiones superiores y para la desorción, el equipo incorpora como predeterminados los valores de las altas presiones de equilibrio, calculando el volumen adsorbido cuando se alcanza dicho equilibrio. El último punto de desorción se determina a una presión relativa de 0.02 para comprobar si existe retención de gas a bajas presiones.

RESULTADOS



RESULTADOS

CARBONIZACIÓN

La reactividad de los carbonizados preparados depende de las condiciones de carbonización y de la estructura química, la materia mineral y la porosidad del precursor. En este estudio se emplean unas condiciones fijas de carbonización pero al gasificar dos materiales diferentes, la fibra fenólica y la madera de encina, se pone de relieve la importancia del tipo de precursor en el proceso de gasificación.

Durante la carbonización de la fibra Novoloid a 700 °C se generan gran cantidad de volátiles y alquitranes. En este proceso, la fibra original experimenta una pérdida de masa cercana al 45 %. La carbonización genera una estructura plana hexagonal mostrada en la figura 3.1, con un contenido en carbono cercano al 95 %.

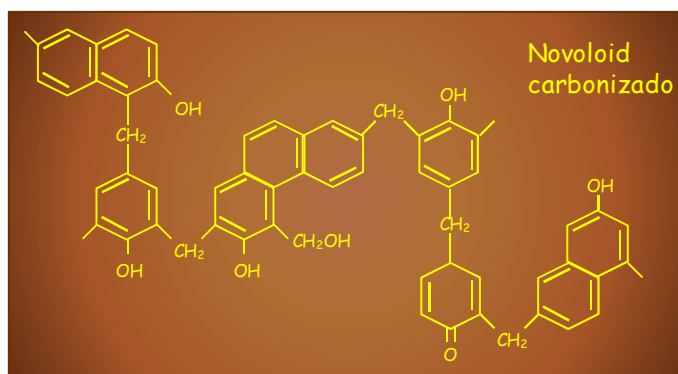


Figura 3.1. Estructura de la fibra Novoloid carbonizada a 700 °C.

En el caso de la madera de encina, las pérdidas de masa ascienden a un 70 %. A pesar de que este valor es sensiblemente superior al que experimenta la fibra el contenido en carbono de este carbonizado es inferior, en torno al 90 %, debido a la mayor heterogeneidad del material de partida.

Los dos carbonizados fueron caracterizados texturalmente mediante sus isotermas de adsorción-desorción de N₂, figura 3.2. En función de lo establecido en la clasificación de la IUPAC, ambas isotermas son de tipo I. Los dos sólidos adsorben cantidades apreciables de N₂

a presiones muy bajas y describen un codo muy pronunciado, revelando que ambos son esencialmente materiales microporosos.

En el caso del carbonizado de madera de encina la isoterma describe un pequeño bucle de histerésis, que indica que el material presenta algo de mesoporosidad. Por otro lado, el carbonizado de fibra textil adsorbe una cantidad de N_2 superior a la del carbonizado de madera de encina presentando un área superficial y un volumen de microporo mayores, lo que le confieren una estructura microporosa más desarrollada.

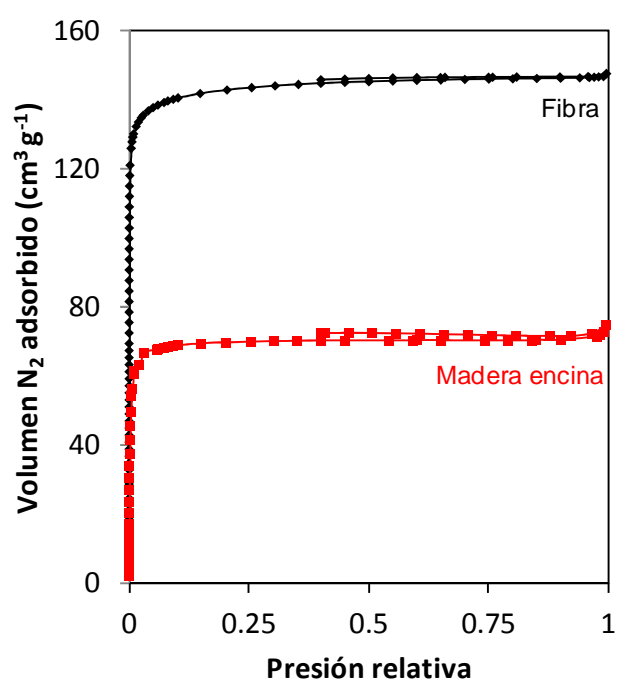


Figura 3.2. *Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los carbonizados de la fibra y la madera de encina.*

Los valores de S_{BET} , $V_0(N_2)$ y V_{meso} de ambos sólidos están recogidos en la tabla 3.1. En esa tabla también se observa que los microporos del carbonizado de madera de encina son más anchos que los de la fibra.

Conviene señalar que a partir de este punto se obviaré el término “carbonizado” para facilitar la lectura del manuscrito, refiriéndose a los carbonizados de fibra fenólica y madera de encina simplemente como “fibra” y “madera de encina”, respectivamente.

Tabla 3.1. Características texturales de los carbonizados.

Muestra	S_{BET} (m^2g^{-1})	$V_0(\text{N}_2)$ (cm^3g^{-1})	V_{meso} (cm^3g^{-1})	E_a (kJ mol^{-1})	L (nm)
Fibra	558	0.222	0.003	29.41	0.600
Madera de encina	274	0.123	0.015	16.29	1.473

GASIFICACIÓN

Finalizado el proceso de carbonización, se aborda el estudio cinético y mecanicista de la reacción de gasificación tratando la fibra y la madera de encina en diferentes condiciones de presión, temperatura, tiempo y caudal.

Antes de iniciar los estudios de gasificación, conviene señalar que la instalación construida consta de múltiples equipos que funcionan simultáneamente. Esta disposición aumenta de forma significativa las posibles fuentes de error en la obtención de los resultados experimentales. Con el objetivo de analizar la reproducibilidad de los datos, varios experimentos fueron repetidos, tanto con la fibra como con la madera de encina. Algunos de los resultados obtenidos están representados en la figura 3.3.

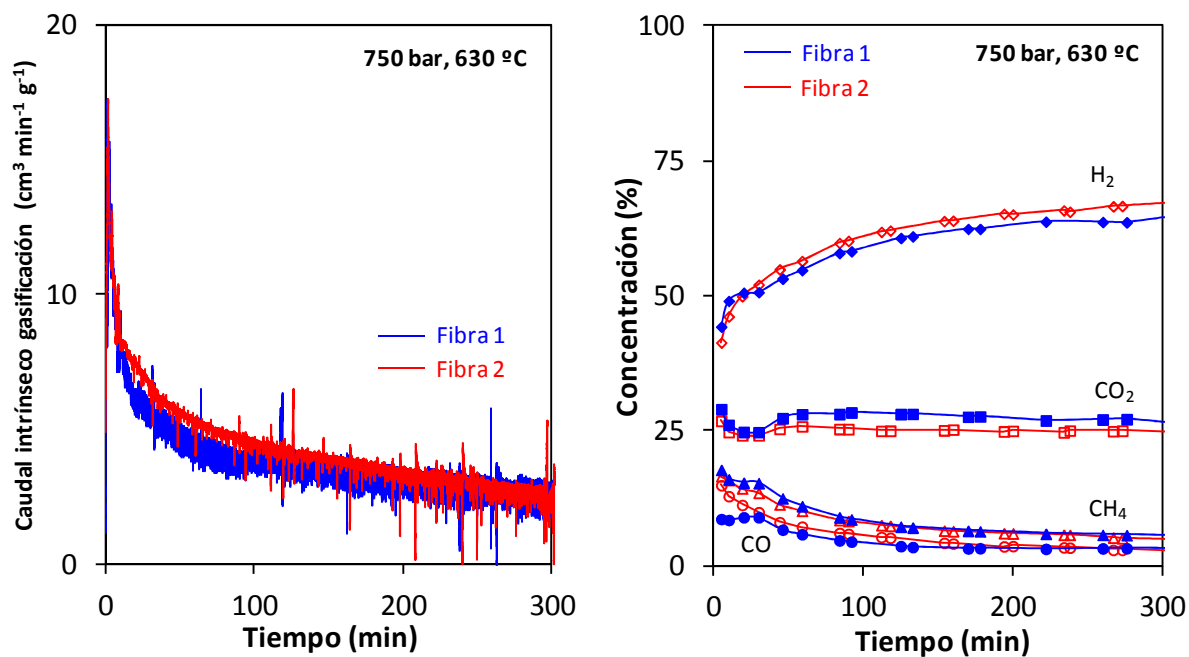


Figura 3.3. Ejemplo de reproducibilidad de los datos obtenidos.

Los caudales de gasificación son muy parecidos, al igual que sucede con las concentraciones de los cuatro gases analizados, para las que se obtienen diferencias inferiores al 1-2 %. La fiabilidad de los experimentos realizados queda confirmada por la elevada reproducibilidad de los análisis.

Una posible fuente de errores en la instalación es el separador líquido-gas. El CO₂ que pudiese estar disuelto en el agua líquida que abandona ese equipo quedaría sin contabilizar, introduciendo un determinado error en los resultados. Para profundizar en esta cuestión, se realizaron varias determinaciones de la cantidad de CO₂ que portaba ese agua mediante la adición de una disolución de Ca(OH)₂ [Matsumura et al., 1997]. En ningún caso se observó la precipitación de CaCO₃, lo que sugirió que las pérdidas de CO₂ en el separador líquido-gas no eran significativas. Es probable que la brusca despresurización que sufre la corriente efluente antes de llegar al separador provoque que todo el CO₂ se libere súbitamente y como consecuencia, la cantidad de este gas que queda disuelta en el agua que se desecha sea despreciable.

Para poder confirmar esta situación se compararon, para todos los experimentos realizados, las masas de (i) carbono perdido en la gasificación del carbonizado y (ii) carbono que portaban los gases procedentes del reactor.

Como se comenta más adelante, los gases analizados en todos los experimentos son H₂, CO, CO₂ y CH₄. Para todas las muestras gasificadas se calculó el volumen de CO, CO₂ y CH₄ generados y a partir de ello se obtuvo la masa total de carbono que portaban los gases. La masa de carbono del carbonizado consumida se calculó pesando el sólido antes y después de la gasificación. La figura 3.4 muestra la masa de carbono que portan los gases analizados frente al gastado en la gasificación de la fibra y la madera de encina. Es importante señalar que los datos de esa figura representan gasificaciones realizadas a diferentes presiones y temperaturas, con caudales variables y durante distintos tiempos y a pesar de ello, todos se ajustan a una misma recta.

Para los dos sólidos estudiados la pendiente de esta recta es prácticamente igual a 1. Es decir, las cantidades de carbono gasificado y calculado a partir del análisis de gases coinciden, confirmando que el CO₂ que abandona el separador líquido-gas es despreciable. En consecuencia, no es necesario aplicar ninguna corrección a los datos obtenidos.

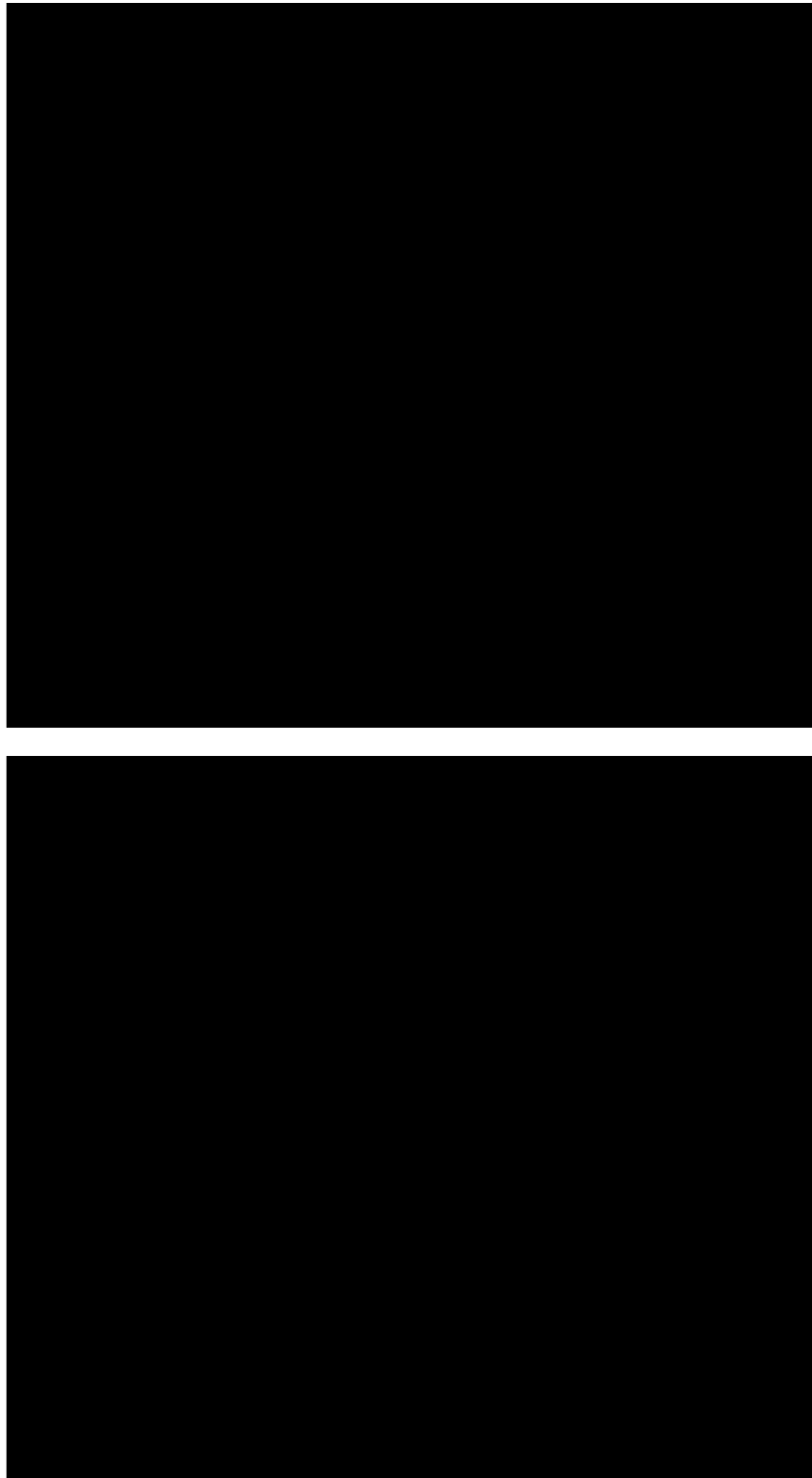


Figura 3.4. *Masa de carbono registrada en los gases producidos frente a masa de carbonizado gasificada para la fibra y la madera de encina.*

Resulta interesante comprobar que, aunque las dos rectas presentan pendientes iguales, la ordenada en el origen de la correspondiente a la madera de encina es diferente a cero. La causa de este desplazamiento es el pretratamiento al que son sometidas todas las muestras de madera de encina antes de su gasificación (ver apartado Experimental). Durante ese pretratamiento se pierde una cierta cantidad de carbonizado al ser arrastrado con la corriente acuosa, que no se ve finalmente reflejada en el volumen de carbono que portan los gases, lo que provoca el desplazamiento de la recta.

Esas dos rectas no sólo sirven para confirmar que se analiza la totalidad del carbono gasificado. Si se calculan las cantidades de CO, CO₂ y CH₄ producidos en cada instante de la gasificación y se aplican las correlaciones mostradas en la figura 3.4, se podrá obtener la evolución de la masa de sólido que queda en el reactor con el tiempo. De esta forma, se puede:

1. Conocer el grado de gasificación o burn-off (BO) de cada muestra en cada instante. El BO se define como, ecuación (3.1):

$$BO = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (3.1)$$

donde m_0 y m_t son la masa de carbonizado al inicio y tras un tiempo t de gasificación, respectivamente.

2. Calcular las velocidades intrínsecas de gasificación, ecuación (3.2), parámetro necesario para una correcta caracterización del proceso [Roberts y Harris, 2000].

$$r = -\frac{1}{m} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (3.2)$$

donde r es la velocidad intrínseca de gasificación en $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, m es la masa de sólido que queda en cada instante de la gasificación y t es el tiempo.

Los estudios de gasificación se inician utilizando el material más indicado para abordar el estudio de la reacción C/H₂O por su pureza, la fibra de carbono. En segundo lugar, se realizará el mismo estudio con la madera de encina y se compararán las gasificaciones de los dos sólidos.

GASIFICACIÓN DE LA FIBRA

La reacción principal que tiene lugar en la gasificación de un material carbonoso como la fibra es la *reacción de gas de síntesis*, ecuación (3.3). Tradicionalmente se ha encontrado que los productos primarios de esta reacción son el CO y el H₂.



Una de las características de los sistemas de gasificación de sólidos carbonosos con vapor y agua supercrítica es el empleo de grandes cantidades de H₂O. Como consecuencia, el CO producido en la reacción principal puede reaccionar con el H₂O en una reacción secundaria, la *reacción de intercambio gas-agua*, ecuación (3.4), en la que se produce CO₂ y más H₂.



Paralelamente a estas reacciones también tienen lugar otras reacciones secundarias, cuya naturaleza se estudiará más adelante, en las que se genera el otro producto mayoritario de estos sistemas de gasificación, el CH₄.

Estudio cinético de la gasificación de la fibra

Efecto del tiempo en la cinética de gasificación y en la velocidad intrínseca de reacción

La figura 3.5 muestra la evolución del BO de la fibra frente al tiempo para unas condiciones de gasificación de 240 bar y 650 °C. Se observa como a medida que avanza la gasificación, ésta se hace cada vez más lenta. Este comportamiento es, en parte, la consecuencia del progresivo consumo de sitios activos que tiene lugar a medida que transcurre el proceso.

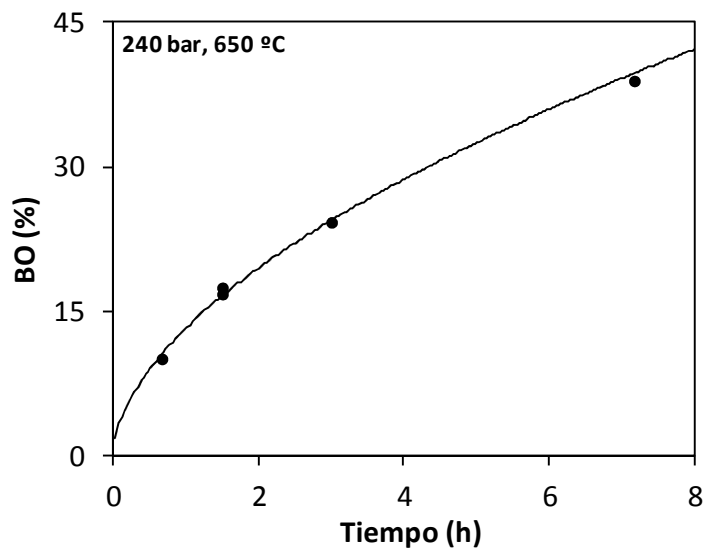


Figura 3.5. Efecto del tiempo en la velocidad de gasificación.

La representación de la velocidad intrínseca de reacción en función del BO, figura 3.6, nos ofrece más información acerca de la evolución de la reacción. En el caso de que la ralentización se debiese exclusivamente a la disminución del número de sitios activos, la velocidad intrínseca de reacción debería permanecer constante frente al BO. Sin embargo, en la figura se observa que la reactividad del sólido disminuye a medida que transcurre la reacción.

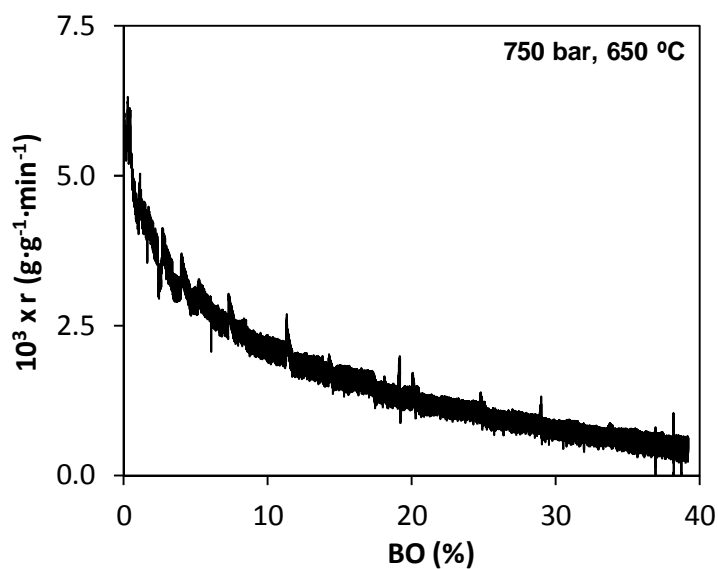


Figura 3.6. Velocidad intrínseca de reacción a lo largo de la gasificación.

Esta tendencia puede explicarse atendiendo al reordenamiento aromático descrito por Hüttinger y Merdes [Hüttinger y Merdes, 1992], según el cual la reactividad intrínseca disminuye con el avance del proceso debido a que las caras *arm-chair* son gasificadas generándose en su lugar caras zig-zag de baja reactividad. Por lo tanto, la evolución de la figura 3.6 no se debe exclusivamente al consumo de sitios activos, sino que también viene provocada por un continuo cambio en la naturaleza del sólido que reduce progresivamente su reactividad.

Efecto de la temperatura y la presión en la cinética de gasificación

El efecto de la temperatura y de la presión en el BO alcanzado por la fibra tras 450 minutos de gasificación está representado en la figura 3.7. Los datos de BO mostrados en dicha figura se obtuvieron a partir de las pesadas del sólido antes y después de la gasificación.

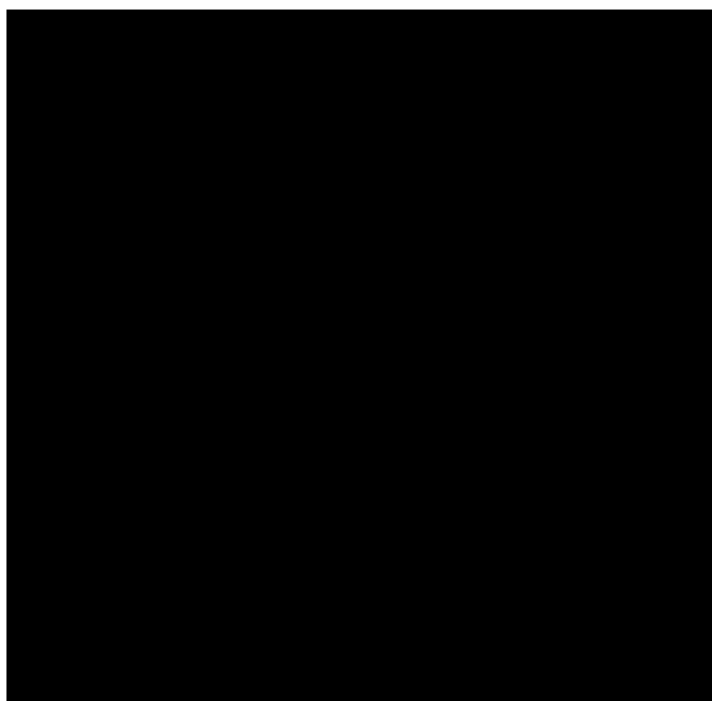


Figura 3.7. *Efecto de la presión y de la temperatura en la velocidad de gasificación de la fibra.*

El BO aumenta con la temperatura debido a que la reacción de gas de síntesis es un fenómeno endotérmico. La temperatura ejerce una gran influencia en el proceso: para una presión determinada, el BO puede variar hasta en un 35-40 % para diferencias de temperatura de 60 °C.

El efecto de la presión no es tan claro como el de la temperatura. En primer lugar, el BO aumenta significativamente al cambiar el agente gasificante de vapor a presión atmosférica a agua supercrítica a 240 bar.

Para profundizar en el efecto que la presión ejerce sobre la velocidad de la reacción en la zona subcrítica, se realizaron una serie de experimentos a 630 °C en los que se cubrió ese intervalo de presiones, figura 3.8.

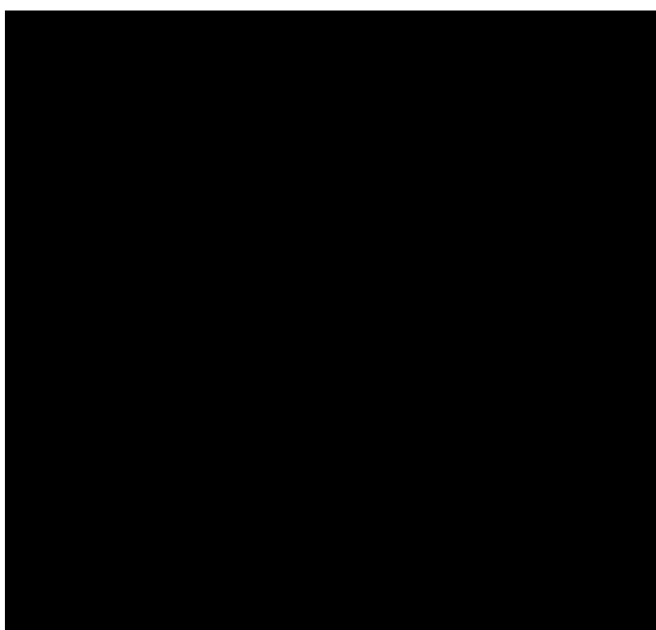


Figura 3.8. *Efecto de la presión en la velocidad de gasificación en condiciones subcríticas.*

El BO crece rápidamente al comprimir el vapor desde 1 hasta 50 bar; por encima de ese valor, el BO aumenta más lentamente y de forma casi lineal con la presión hasta superar el punto crítico. El vapor más comprimido tiene una mayor accesibilidad al interior del sólido. Al ser la fibra un sólido con una microporosidad muy desarrollada este fenómeno es especialmente importante porque la compresión del vapor le permite alcanzar y gasificar un mayor número de sitios activos. El resultado es la aceleración de la gasificación con la presión mostrada en la figura 3.8.

En cuanto a la zona supercrítica, al sobrepasar la presión crítica la reacción se acelera ligeramente con la progresiva compresión del fluido. En este caso, es probable que una vez superado el punto crítico y debido a la gran penetrabilidad del agua supercrítica, todos los sitios

activos sean accesibles al agente gasificante con independencia de la presión de trabajo. Esa característica del fluido supercrítico implica que el incremento de la reactividad no se debe a diferencias en la penetrabilidad del agente gasificante.

La aceleración persiste hasta alcanzar una presión para la que la velocidad de gasificación es máxima. La figura 3.7 muestra que, aparentemente, la presión óptima de gasificación disminuye con el aumento de la temperatura. Por encima de ese valor óptimo el BO desciende con la presión, siendo esta tendencia más marcada para las temperaturas mayores.

Los resultados aquí presentados no han sido observados con anterioridad en ningún estudio y no tienen una explicación inmediata. El estudio en profundidad de la gasificación descrito en los apartados siguientes esclarece sus causas.

Análisis de gases

Una parte fundamental en el estudio de la gasificación de los carbonizados es el análisis de las especies que se generan en ese proceso.

El primer paso de este estudio debe ser la identificación de las especies que se producen en la gasificación. La figura 3.9 presenta los espectros de masas de los gases generados en la gasificación de la fibra y de la madera de encina. Dichos espectros revelan que los gases obtenidos en la gasificación son básicamente los mismos. Estos espectros fueron repetidos para diferentes presiones y temperaturas y se comprobó que los picos detectables eran siempre los mismos, aunque la intensidad de su señal variaba en función de las condiciones de la gasificación.

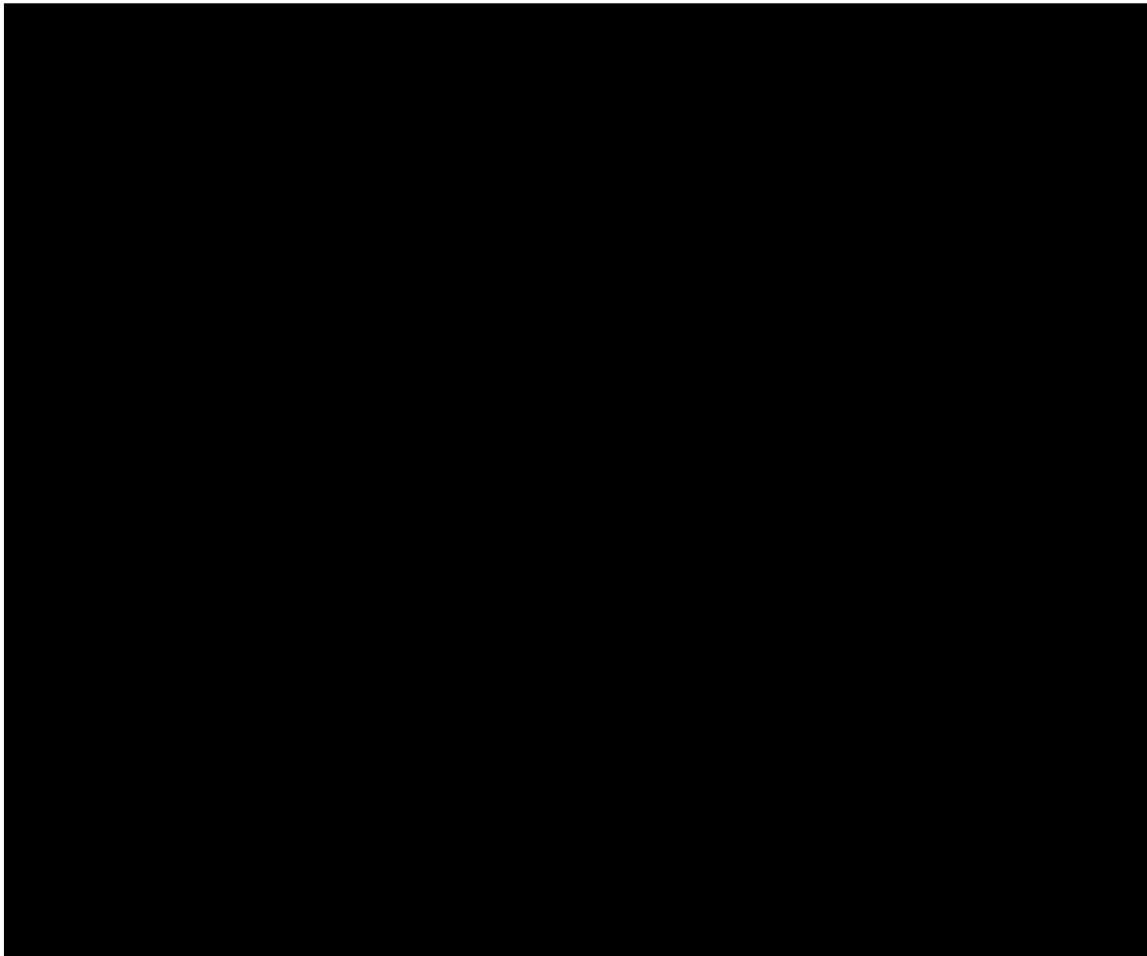


Figura 3.9. *Espectros de masas de los gases generados en la gasificación de la fibra y la madera de encina.*

La tabla 3.2 muestra las especies que pueden asociarse a cada pico. La intensidad asociada a cada pico puede ser la suma de las señales producidas por varios gases o sus fragmentos porque la instalación empleada carece de cromatógrafos u otros aparatos que separen las especies que se generan en cada muestra. Debido a ello, en algunas relaciones m/z se han incluido todas las especies que podrían contribuir a la señal final registrada.

Tabla 3.2. Picos m/z que aparecen en el espectro de masas de los gases generados durante la gasificación de la fibra y la madera, junto con las especies a las que pueden estar asociados.

m/z	Especie	m/z	Especie	m/z	Especie
1	H_2	16	CH_4	28	CO , N_2
2	H_2	17	CH_3	29	C_2H_5
12	C	18	CH_2	30	C_2H_4
13	CH	19	C_2H	31	C_2H_3
14	CH_2	20	C_2H_2	32	CO_2
15	CH_3	21	C_2H_3	33	C_2H_5O
26	C_2H_2	22	C_2H_4	34	C_2H_7
27	C_2H_3	23	C_2H_5	35	C_2H_9
28	CO , N_2	24	C_2H_7	36	C_2H_{11}
29	C_2H_5	25	C_2H_9	37	C_2H_{13}
30	C_2H_4	26	C_2H_{11}	38	C_2H_{15}
31	C_2H_3	27	C_2H_{13}	39	C_2H_{17}
32	CO_2	28	C_2H_{15}	40	C_2H_{19}
33	C_2H_5O	29	C_2H_{17}	41	C_2H_{21}
34	C_2H_7	30	C_2H_{19}	42	C_2H_{23}
35	C_2H_9	31	C_2H_{21}	43	C_2H_{25}
36	C_2H_{11}	32	C_2H_{23}	44	C_2H_{27}
37	C_2H_{13}	33	C_2H_{25}	45	C_2H_{29}
38	C_2H_{15}	34	C_2H_{27}	46	C_2H_{31}
39	C_2H_{17}	35	C_2H_{29}	47	C_2H_{33}
40	C_2H_{19}	36	C_2H_{31}	48	C_2H_{35}
41	C_2H_{21}	37	C_2H_{33}	49	C_2H_{37}
42	C_2H_{23}	38	C_2H_{35}	50	C_2H_{39}
43	C_2H_{25}	39	C_2H_{37}	51	C_2H_{41}
44	C_2H_{27}	40	C_2H_{39}	52	C_2H_{43}
45	C_2H_{29}	41	C_2H_{41}	53	C_2H_{45}
46	C_2H_{31}	42	C_2H_{43}	54	C_2H_{47}
47	C_2H_{33}	43	C_2H_{45}	55	C_2H_{49}
48	C_2H_{35}	44	C_2H_{47}	56	C_2H_{51}
49	C_2H_{37}	45	C_2H_{49}	57	C_2H_{53}
50	C_2H_{39}	46	C_2H_{51}	58	C_2H_{55}
51	C_2H_{41}	47	C_2H_{53}	59	C_2H_{57}
52	C_2H_{43}	48	C_2H_{55}	60	C_2H_{59}
53	C_2H_{45}	49	C_2H_{57}	61	C_2H_{61}
54	C_2H_{47}	50	C_2H_{59}	62	C_2H_{63}
55	C_2H_{49}	51	C_2H_{61}	63	C_2H_{65}
56	C_2H_{51}	52	C_2H_{63}	64	C_2H_{67}
57	C_2H_{53}	53	C_2H_{65}	65	C_2H_{69}
58	C_2H_{55}	54	C_2H_{67}	66	C_2H_{71}
59	C_2H_{57}	55	C_2H_{69}	67	C_2H_{73}
60	C_2H_{59}	56	C_2H_{71}	68	C_2H_{75}
61	C_2H_{61}	57	C_2H_{73}	69	C_2H_{77}
62	C_2H_{63}	58	C_2H_{75}	70	C_2H_{79}
63	C_2H_{65}	59	C_2H_{77}	71	C_2H_{81}
64	C_2H_{67}	60	C_2H_{79}	72	C_2H_{83}
65	C_2H_{69}	61	C_2H_{81}	73	C_2H_{85}
66	C_2H_{71}	62	C_2H_{83}	74	C_2H_{87}
67	C_2H_{73}	63	C_2H_{85}	75	C_2H_{89}
68	C_2H_{75}	64	C_2H_{87}	76	C_2H_{91}
69	C_2H_{77}	65	C_2H_{89}	77	C_2H_{93}
70	C_2H_{79}	66	C_2H_{91}	78	C_2H_{95}
71	C_2H_{81}	67	C_2H_{93}	79	C_2H_{97}
72	C_2H_{83}	68	C_2H_{95}	80	C_2H_{99}
73	C_2H_{85}	69	C_2H_{97}	81	C_2H_{101}
74	C_2H_{87}	70	C_2H_{99}	82	C_2H_{103}
75	C_2H_{89}	71	C_2H_{101}	83	C_2H_{105}
76	C_2H_{91}	72	C_2H_{103}	84	C_2H_{107}
77	C_2H_{93}	73	C_2H_{105}	85	C_2H_{109}
78	C_2H_{95}	74	C_2H_{107}	86	C_2H_{111}
79	C_2H_{97}	75	C_2H_{109}	87	C_2H_{113}
80	C_2H_{99}	76	C_2H_{111}	88	C_2H_{115}
81	C_2H_{101}	77	C_2H_{113}	89	C_2H_{117}
82	C_2H_{103}	78	C_2H_{115}	90	C_2H_{119}
83	C_2H_{105}	79	C_2H_{117}	91	C_2H_{121}
84	C_2H_{107}	80	C_2H_{119}	92	C_2H_{123}
85	C_2H_{109}	81	C_2H_{121}	93	C_2H_{125}
86	C_2H_{111}	82	C_2H_{123}	94	C_2H_{127}
87	C_2H_{113}	83	C_2H_{125}	95	C_2H_{129}
88	C_2H_{115}	84	C_2H_{127}	96	C_2H_{131}
89	C_2H_{117}	85	C_2H_{129}	97	C_2H_{133}
90	C_2H_{119}	86	C_2H_{131}	98	C_2H_{135}
91	C_2H_{121}	87	C_2H_{133}	99	C_2H_{137}
92	C_2H_{123}	88	C_2H_{135}	100	C_2H_{139}
93	C_2H_{125}	89	C_2H_{137}	101	C_2H_{141}
94	C_2H_{127}	90	C_2H_{139}	102	C_2H_{143}
95	C_2H_{129}	91	C_2H_{141}	103	C_2H_{145}
96	C_2H_{131}	92	C_2H_{143}	104	C_2H_{147}
97	C_2H_{133}	93	C_2H_{145}	105	C_2H_{149}
98	C_2H_{135}	94	C_2H_{147}	106	C_2H_{151}
99	C_2H_{137}	95	C_2H_{149}	107	C_2H_{153}
100	C_2H_{139}	96	C_2H_{151}	108	C_2H_{155}
101	C_2H_{141}	97	C_2H_{153}	109	C_2H_{157}
102	C_2H_{143}	98	C_2H_{155}	110	C_2H_{159}
103	C_2H_{145}	99	C_2H_{157}	111	C_2H_{161}
104	C_2H_{147}	100	C_2H_{159}	112	C_2H_{163}
105	C_2H_{149}	101	C_2H_{161}	113	C_2H_{165}
106	C_2H_{151}	102	C_2H_{163}	114	C_2H_{167}
107	C_2H_{153}	103	C_2H_{165}	115	C_2H_{169}
108	C_2H_{155}	104	C_2H_{167}	116	C_2H_{171}
109	C_2H_{157}	105	C_2H_{169}	117	C_2H_{173}
110	C_2H_{159}	106	C_2H_{171}	118	C_2H_{175}
111	C_2H_{161}	107	C_2H_{173}	119	C_2H_{177}
112	C_2H_{163}	108	C_2H_{175}	120	C_2H_{179}
113	C_2H_{165}	109	C_2H_{177}	121	C_2H_{181}
114	C_2H_{167}	110	C_2H_{179}	122	C_2H_{183}
115	C_2H_{169}	111	C_2H_{181}	123	C_2H_{185}
116	C_2H_{171}	112	C_2H_{183}	124	C_2H_{187}
117	C_2H_{173}	113	C_2H_{185}	125	C_2H_{189}
118	C_2H_{175}	114	C_2H_{187}	126	C_2H_{191}
119	C_2H_{177}	115	C_2H_{189}	127	C_2H_{193}
120	C_2H_{179}	116	C_2H_{191}	128	C_2H_{195}
121	C_2H_{181}	117	C_2H_{193}	129	C_2H_{197}
122	C_2H_{183}	118	C_2H_{195}	130	C_2H_{199}
123	C_2H_{185}	119	C_2H_{197}	131	C_2H_{201}
124	C_2H_{187}	120	C_2H_{199}	132	C_2H_{203}
125	C_2H_{189}	121	C_2H_{201}	133	C_2H_{205}
126	C_2H_{191}	122	C_2H_{203}	134	C_2H_{207}
127	C_2H_{193}	123	C_2H_{205}	135	C_2H_{209}
128	C_2H_{195}	124	C_2H_{207}	136	C_2H_{211}
129	C_2H_{197}	125	C_2H_{209}	137	C_2H_{213}
130	C_2H_{199}	126	C_2H_{211}	138	C_2H_{215}
131	C_2H_{201}	127	C_2H_{213}	139	C_2H_{217}
132	C_2H_{203}	128	C_2H_{215}	140	C_2H_{219}
133	C_2H_{205}	129	C_2H_{217}	141	C_2H_{221}
134	C_2H_{207}	130	C_2H_{219}	142	C_2H_{223}
135	C_2H_{209}	131	C_2H_{221}	143	C_2H_{225}
136	C_2H_{211}	132	C_2H_{223}	144	C_2H_{227}
137	C_2H_{213}	133	C_2H_{225}	145	C_2H_{229}
138	C_2H_{215}	134	C_2H_{227}	146	C_2H_{231}
139	C_2H_{217}	135	C_2H_{229}	147	C_2H_{233}
140	C_2H_{219}	136	C_2H_{231}	148	C_2H_{235}
141	C_2H_{221}	137	C_2H_{233}	149	C_2H_{237}
142	C_2H_{223}	138	C_2H_{235}	150	C_2H_{239}
143	C_2H_{225}	139	C_2H_{237}	151	C_2H_{241}
144	C_2H_{227}	140	C_2H_{239}	152	C_2H_{243}
145	C_2H_{229}	141	C_2H_{241}	153	C_2H_{245}
146	C_2H_{231}	142	C_2H_{243}	154	C_2H_{247}
147	C_2H_{233}	143	C_2H_{245}	155	C_2H_{249}
148	C_2H_{235}	144	C_2H_{247}	156	C_2H_{251}
149	C_2H_{237}	145	C_2H_{249}	157	C_2H_{253}
150	C_2H_{239}	146	C_2H_{251}	158	C_2H_{255}
151	C_2H_{241}	147	C_2H_{253}	159	C_2H_{257}
152	C_2H_{243}	148	C_2H_{255}	160	C_2H_{259}
153	C_2H_{245}	149	C_2H_{257}	161	C_2H_{261}
154	C_2H_{247}	150	C_2H_{259}	162	C_2H_{263}
155	C_2H_{249}	151	C_2H_{261}	163	C_2H_{265}
156	C_2H_{251}	152	C_2H_{263}	164	C_2H_{267}
157	C_2H_{253}	153	C_2H_{265}	165	C_2H_{269}
158	C_2H_{255}	154	C_2H_{267}	166	C_2H_{271}
159	C_2H_{257}	155	C_2H_{269}	167	C_2H_{273}
160	C_2H_{259}	156	C_2H_{271}	168	C_2H_{275}
161	C_2H_{261}	157	C_2H_{273}	169	C_2H_{277}
162	C_2H_{263}	158	C_2H_{275}	170	C_2H_{279}
163	C_2H_{265}	159	C_2H_{277}	171	C_2H_{281}
164	C_2H_{267}	160	C_2H_{279}	172	C_2H_{283}
165	C_2H_{269}	161	C_2H_{281}	173	C_2H_{285}
166	C_2H_{271}	162	C_2H_{283}	174	C_2H_{287}
167	C_2H_{273}	163	C_2H_{285}	175	C_2H_{289}
168	C_2H_{275}	164	C_2H_{287}	176	

Como medida de seguridad frente a posibles daños en el equipo también se analizó el H₂O, cuya señal aparecía en el espectro a pesar de la instalación del separador líquido-gas y de la trampa fría.

Una vez conocidos los gases que iban a ser analizados, se estudió la influencia que las condiciones de gasificación ejercían sobre sus concentraciones. Como ya se ha comentado, la reacción principal de gasificación viene acompañada de otros procesos secundarios como la reacción de intercambio gas-agua y las reacciones de formación de CH₄. Las diferentes velocidades de esas reacciones determinan las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄ y la pureza de H₂ en el gas producido.

Uno de los resultados más significativos obtenidos en este Trabajo es la producción de grandes cantidades de CO₂ para aquellas gasificaciones realizadas en condiciones supercríticas. La presencia de este gas en la corriente efluente está estrechamente relacionada con la reacción de intercambio gas-agua, así que este proceso fue estudiado en profundidad. En concreto, las características de la reacción de intercambio gas-agua se investigaron a partir de la relación entre las concentraciones de CO y CO₂.

Reacción de intercambio gas-agua

La figura 3.10 recoge la evolución de las concentraciones de CO y CO₂ durante la gasificación de la fibra a 500 bar y diferentes temperaturas. La concentración de CO disminuye al aumentar la temperatura, mientras que la concentración de CO₂ experimenta la tendencia opuesta. Este comportamiento responde al mecanismo radicalario que rige esta reacción en condiciones supercríticas y según el cual, la conversión de CO a CO₂ aumenta con la temperatura [Holgate et al., 1992; Lee et al., 2002; Yamaguchi et al., 2009].

En general, también se observa que la concentración de CO disminuye con el avance de la gasificación. Esta tendencia puede ser una consecuencia de la ralentización que sufre la gasificación con el transcurso del proceso. La cantidad de CO generada en la reacción de gas de síntesis es menor y, proporcionalmente, una fracción mayor de ese CO es transformada en la reacción de gas de síntesis. Como consecuencia la concentración de CO₂ en el gas (no su producción) aumenta ligeramente con el tiempo.



Figura 3.10. *Evolución de las concentraciones de CO y CO₂ durante la gasificación de la fibra a 500 bar y diferentes temperaturas.*

Por otro lado, la figura 3.11 recoge la evolución de las concentraciones de CO y CO₂ durante la gasificación de la fibra a 630 °C en el intervalo de presiones investigado. Al igual que ocurre en la figura 3.10, es evidente que existe una relación directa entre las concentraciones de ambas especies. En este caso, la concentración de CO₂ aumenta con la presión mientras que la de CO disminuye.

En principio se puede descartar que el níquel de las paredes del reactor esté catalizando de forma significativa la oxidación del CO, ya que esa disminución es lenta y progresiva y sólo en condiciones ultrasupercríticas se registran valores de concentración de CO cercanos a cero.

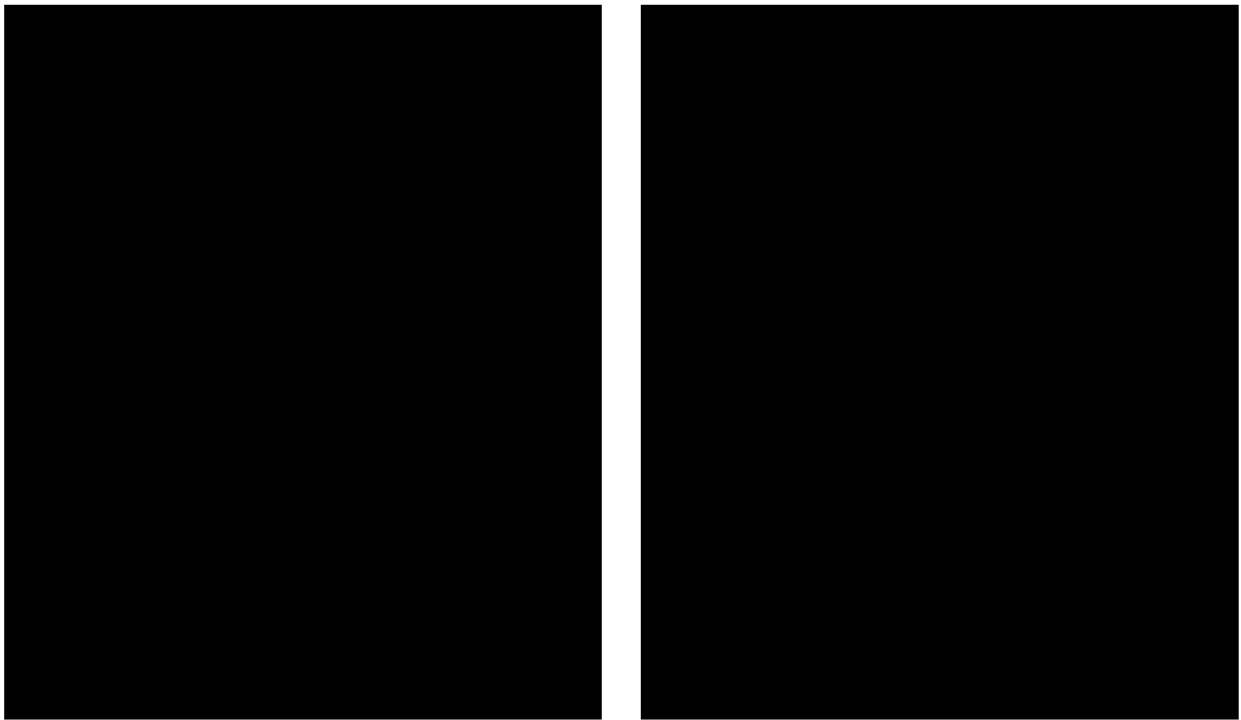
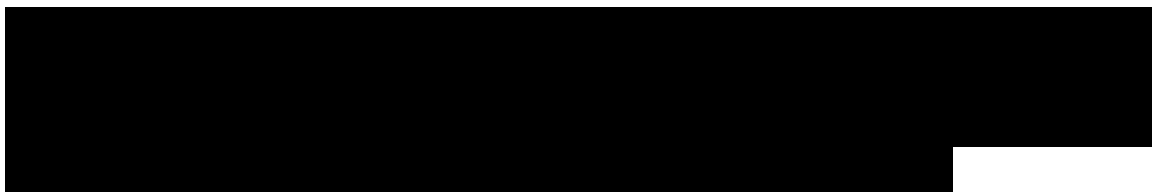


Figura 3.11. *Evolución de las concentraciones de CO y CO₂ durante la gasificación de la fibra a 630 °C y diferentes presiones.*

El aumento de la conversión del CO en condiciones supercríticas ha sido observada en investigaciones previas [Melius y Bergan, 1990; Rice et al., 1998; Taylor et al., 2003]. En ellas, se relaciona la aceleración de la reacción con la facilidad que tienen los fluidos supercríticos para formar clusters. Según estos autores la energía de activación del proceso disminuye al aumentar el número de moléculas de H₂O que participan en la formación del complejo activado.

En este Trabajo hemos calculado el número de moléculas de H₂O que integran el cluster en función de la presión y la temperatura, utilizando para ello el procedimiento descrito por Rice et al. [Rice et al., 1998]. A continuación se muestran los resultados obtenidos. La totalidad de los cálculos realizados están detallados en el Anexo I.



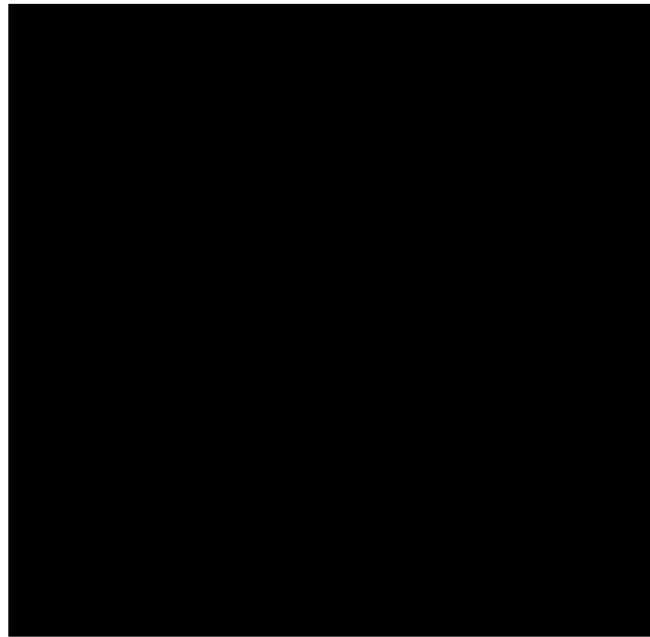


Figura 3.12. *Variación de ξ_{13} con la presión y la temperatura.*

[Redacted text block]

En resumen, el incremento de la conversión de CO con la presión en la región supercrítica se puede interpretar como el resultado del creciente número de moléculas de H₂O que entran a formar parte del complejo activado.

[Redacted text block]

[Redacted text block]



El análisis conjunto de las figuras 3.10 y 3.12 pone de manifiesto que la temperatura ejerce dos efectos contrarios en la reacción de intercambio gas-agua. Por un lado, aporta una energía que incrementa la velocidad de esta reacción endotérmica. Por el contrario, disminuye la densidad del fluido supercrítico y como consecuencia los clusters formados están integrados por un menor número de moléculas de H₂O, fenómeno que ralentiza la conversión de CO.

Para profundizar en esta cuestión, se presentan las concentraciones de CO de los experimentos realizados a 1000 bar y diferentes temperaturas, figura 3.13.

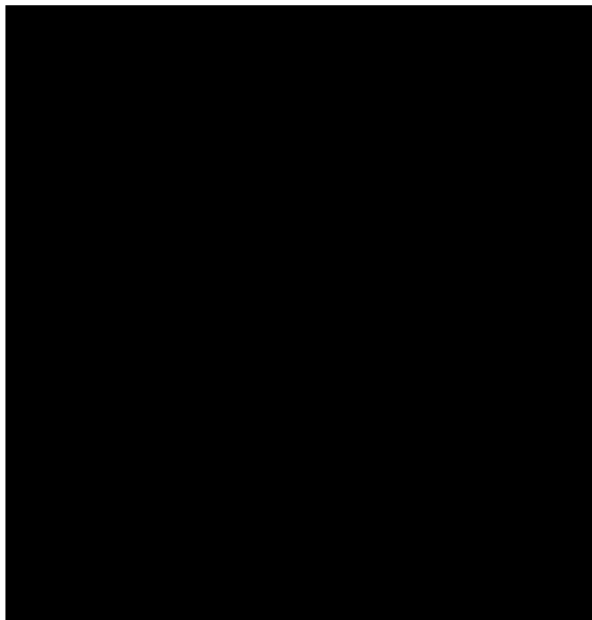


Figura 3.13. *Evolución de la concentración de CO durante la gasificación de la fibra a 1000 bar.*

La figura confirma la gran influencia que tiene la formación de clusters en la reacción ya que las concentraciones registradas son inferiores al 3-4 %, incluso para la menor temperatura. También muestra que las concentraciones de CO disminuyen ligeramente al aumentar la temperatura aunque ξ_{ts} disminuye y el cluster se aleja de la saturación. Así, se puede afirmar que el beneficio energético que la temperatura aporta a la reacción es más importante que el perjuicio que ella misma causa por la reducción de ξ_{ts} .

Como se ha demostrado, las condiciones supercríticas provocan una gran aceleración de la reacción de intercambio gas-agua. Los resultados recogidos en otros trabajos afirman que, a pesar de dicho desplazamiento, la velocidad de esta reacción en ausencia de catalizadores sigue siendo sensiblemente menor que la de la reacción de gas de síntesis [Melius y Bergan, 1990; Rice et al., 1998]. Por esta razón existen serias dudas de que, en el caso de que el CO y el H₂ sean los únicos productos primarios de la reacción de gas de síntesis, todo el CO producido se convierta a CO₂ durante el corto tiempo de residencia que los productos gaseosos permanecen en el sistema para este tipo de reactores en flujo.

Formación de CH₄

El espectro de masas de la figura 3.9 refleja que, aparte de los productos de las reacciones de gas de síntesis y de intercambio gas-agua, el CH₄ también se genera como producto mayoritario de la reacción general C/H₂O. La figura 3.14 muestra que en condiciones subcríticas la producción de CH₄ aumenta con la presión. Este comportamiento coincide con el observado por otros autores [Blackwood y McGroory, 1958; Goring et al., 1952a; Goring et al., 1953; Hüttinger y Merdes, 1992; Liu et al., 2000]. En ella también se observa que por debajo del punto crítico la concentración de CH₄ en el gas producido es independiente de esta variable. De esta forma, el incremento en la producción de CH₄ con la presión registrado en la zona subcrítica se debe exclusivamente a la aceleración de la velocidad de gasificación.

Los trabajos publicados en los que se investiga la formación de CH₄ en gasificaciones supercríticas son más escasos. Únicamente Lin et al. [Lin et al., 2001] encuentran que el volumen de CH₄ generado en la gasificación de un carbón bituminoso a 1050 bar es un 10 % mayor que a 230 bar. En esta investigación se observa que en gasificaciones con agua supercrítica la concentración de CH₄ en el gas producido aumenta con la presión, figura 3.15, alcanzando sus mayores valores en condiciones ultrasupercríticas.

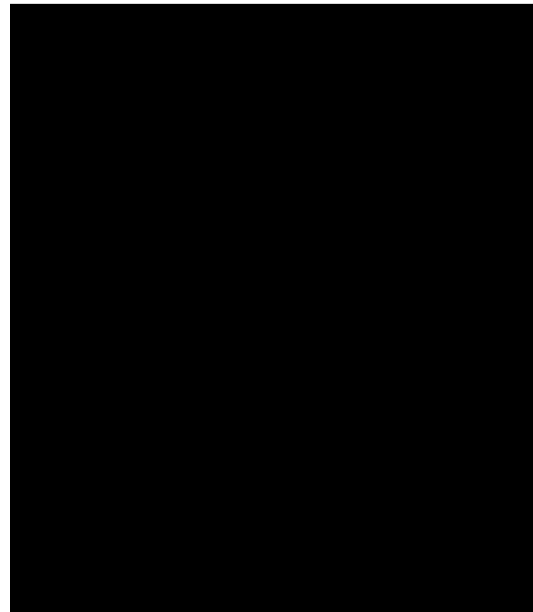
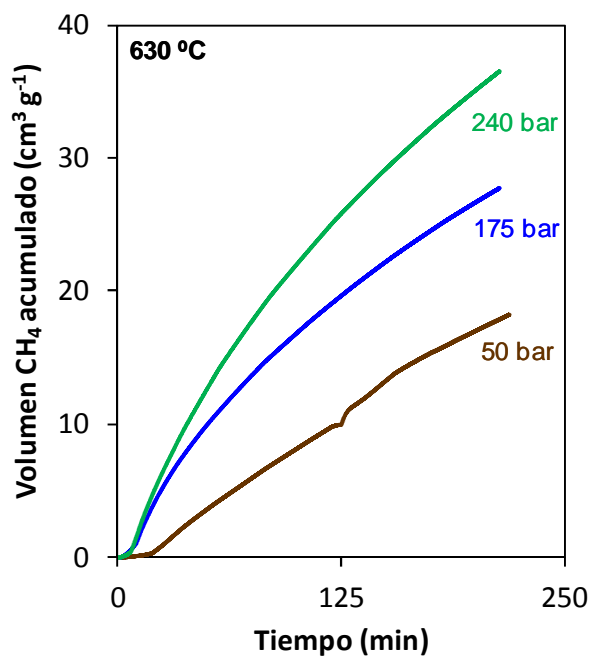


Figura 3.14. *Volumen de CH₄ formado y concentración de CH₄ en el efluente para gasificaciones de la fibra realizadas a presiones inferiores y ligeramente superiores a la crítica.*

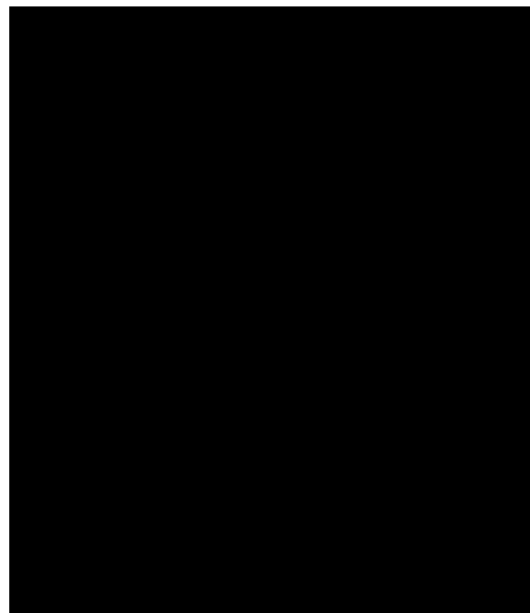
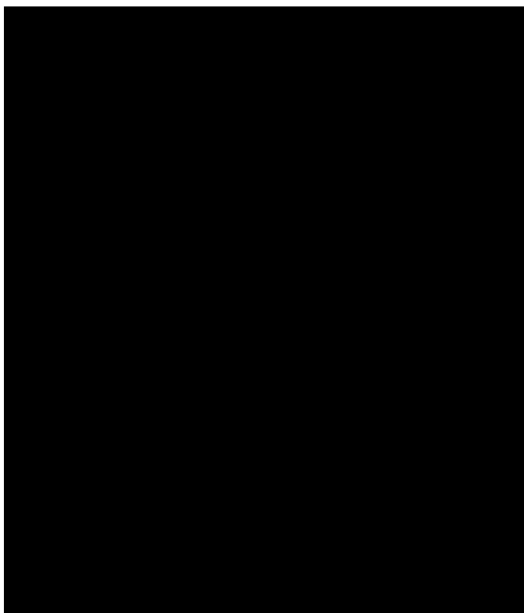


Figura 3.15. *Concentración de CH₄ en el efluente y volumen de CH₄ acumulado en gasificaciones de la fibra realizadas a presiones superiores a la crítica.*

Estos resultados concuerdan con un mecanismo de formación de CH₄ según el cual los grupos C(H₂) formados durante el ataque del H₂O a la estructura carbonosa, son gasificados por otra molécula de agua, ecuación (3.5), antes de que se produzca la desorción de la molécula de H₂.



En principio no se puede descartar completamente que parte del H₂ generado en las reacciones de gas de síntesis y de intercambio gas-agua gasifique algunos de esos grupos C(H₂). En ese caso, el CH₄ se estaría formando mediante un mecanismo de hidrogasificación, ecuación (3.6).



Sin embargo, parece poco probable que en este tipo de sistemas caracterizados por el fuerte exceso de agua empleado, este mecanismo ejerza un papel significativo en la formación del CH₄ frente al previamente descrito.

A pesar del efecto que la presión tiene sobre la concentración de CH₄, la producción neta de este gas sigue una tendencia diferente. Como resultado de la aceleración de la gasificación y el enriquecimiento de la corriente en CH₄, la producción aumenta de forma clara al comprimir el agua supercrítica desde 240 hasta 500 bar. Para presiones superiores, la ralentización de la gasificación provoca que a 750 bar la producción sea prácticamente igual que a 500 bar (la menor velocidad de gasificación se compensa con el aumento de la concentración) y que a 1000 bar disminuya claramente.

La influencia de la temperatura en la concentración de CH₄ en el gas producido se recoge en la figura 3.16, comprobándose que disminuye con el aumento de esta variable. Para poder comprender estos resultados, es necesario tener en cuenta que en un sistema con H₂O en exceso, el CH₄ puede participar en las reacciones mostradas en las ecuaciones (3.7) y (3.8).



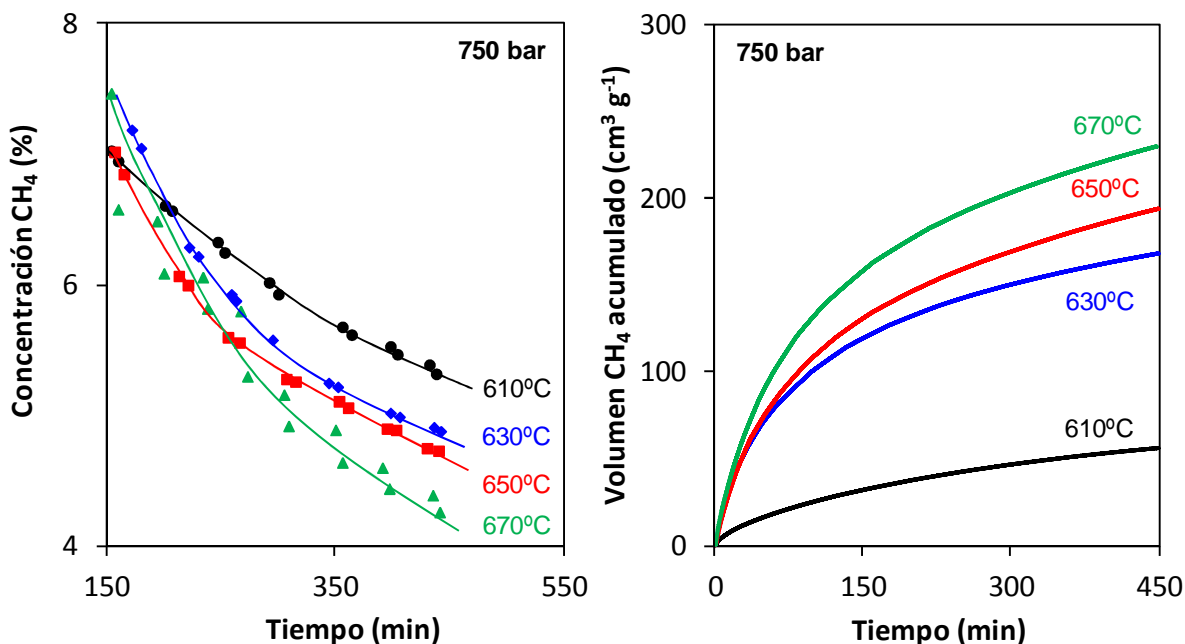


Figura 3.16. Concentración de CH₄ en el efluente y volumen de CH₄ acumulado en gasificaciones de la fibra realizadas a 750 bar y diferentes temperaturas.

La formación de H₂ y CO a través del equilibrio de metanación, ecuación (3.7), es un fenómeno endotérmico, al igual que lo es la reacción de reformado propuesta por Lin et al. [Lin et al., 2001], ecuación (3.8). El carácter endotérmico de ambas reacciones explica que la concentración de CH₄ disminuya a medida que el agente gasificante se calienta.

A pesar del empobrecimiento del gas en CH₄, su producción total aumenta con la temperatura gracias a la aceleración de la gasificación, figura 3.16.

Los datos recogidos en este apartado coinciden en un aspecto, ya que todos ellos muestran una reducción de la concentración de CH₄ en el efluente con el tiempo. En otros trabajos en los que se estudian los mecanismos de formación de CH₄ en este tipo de sistemas, se señala que aquellas irregularidades superficiales que contienen átomos aislados o colgados juegan un papel fundamental en su producción [Blackwood y McGroary, 1958; Hüttinger y Merdes, 1992]. Como se ha descrito en apartados anteriores, el avance de la gasificación no sólo consume los sitios activos sino que también provoca un cambio en la naturaleza del sólido que reduce su reactividad. Estos resultados sugieren que esos cambios también provocan que a medida que transcurre el proceso, el número de átomos aislados presentes en la superficie carbonosa se reduzca y provoque que la concentración de CH₄ en el efluente disminuya paulatinamente.

Energía de activación

La cinética de la reacción heterogénea de gasificación del carbonizado se puede caracterizar a partir de la medida de la reactividad, ecuación (3.2). Aplicando la definición de BO de la ecuación (3.1) la reactividad se puede expresar según la ecuación (3.9).

$$r = \frac{1}{(1-BO)} \cdot \frac{dBO}{dt} \quad (3.9)$$

A temperatura constante y en ausencia de catalizadores, la velocidad de reacción es función de la concentración de los reactivos. Se asume un orden uno con relación a la concentración de centros activos en el carbonizado y un pseudo-orden cero con respecto al agua debido a que está en exceso, para obtener la ecuación (3.10).

$$r = \frac{1}{(1-BO)} \cdot \frac{dBO}{dt} = k_c C_c \quad (3.10)$$

siendo k_c la constante de velocidad y C_c la concentración de centros activos en el carbonizado. Reordenando:

$$\frac{dBO}{dt} = k_c C_c (1-BO) \quad (3.11)$$

La ecuación (3.11) no se puede integrar porque C_c varía con el transcurso de la gasificación y esa funcionalidad es desconocida. No obstante, Radovic et al. [Radović et al., 1983] propusieron la resolución de la ecuación particularizándola para condiciones iniciales de reacción, ecuación (3.12):

$$k_c = \frac{\left(\frac{dBO}{dt}\right)_{t=0}}{C_{c,0}} \quad (3.12)$$

Si se considera la dependencia de la reactividad con la temperatura expresada en la ecuación de Arrhenius:

$$\left(\frac{dBO}{dt}\right)_{t=0} = C_{C,0} \cdot A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.13)$$

donde A y E_a son el factor preexponencial y la energía de activación inicial de la reacción de gasificación. Tomando logaritmos:

$$\ln\left(\frac{dBO}{dt}\right)_{t=0} = \ln(C_{C,0} \cdot A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.14)$$

donde el término $(dBO/dt)_{t=0}$ corresponde a la pendiente inicial de la representación del BO frente al tiempo.

Así, el cálculo del valor de E_a asociado a una determinada presión implica conocer la evolución del BO frente al tiempo a diferentes temperaturas. Para ello en cada experimento se registra, desde el inicio de la gasificación, el caudal de gas producido y las concentraciones de las especies que lo integran. La combinación de ambos datos permite calcular los flujos másicos de CO, CO₂ y CH₄. Conociendo estos flujos se calculan las masas de carbono que se gasifica (relación de la figura 3.5) y la del carbonizado que permanece en el reactor en cada instante del tratamiento. Es decir, se obtiene la variación del BO a lo largo de la gasificación.

Una vez completadas las curvas BO vs t para diferentes temperaturas, se calcula la pendiente inicial de cada curva y se representa $\ln[(dBO/dt)_{t=0}]$ frente al inverso de la temperatura. La figura 3.17 recoge los valores del logaritmo neperiano de la reactividad inicial frente al inverso de la temperatura para las diferentes presiones investigadas.

La pendiente de la recta que se ajusta a dichos datos es igual a E_a/R . La evolución de la E_a inicial con la presión para la gasificación de la fibra se muestra en la figura 3.18. El valor más alto corresponde a la gasificación con vapor a presión atmosférica. La E_a de la reacción al emplear agua supercrítica a una presión ligeramente superior a la crítica es sensiblemente menor que la registrada para el vapor. Una vez dentro de la región supercrítica, el aumento de la presión provoca un descenso del valor de E_a suave y constante.

El estudio de los mecanismos de gasificación aporta la información necesaria para interpretar la evolución de E_a con la presión observada.

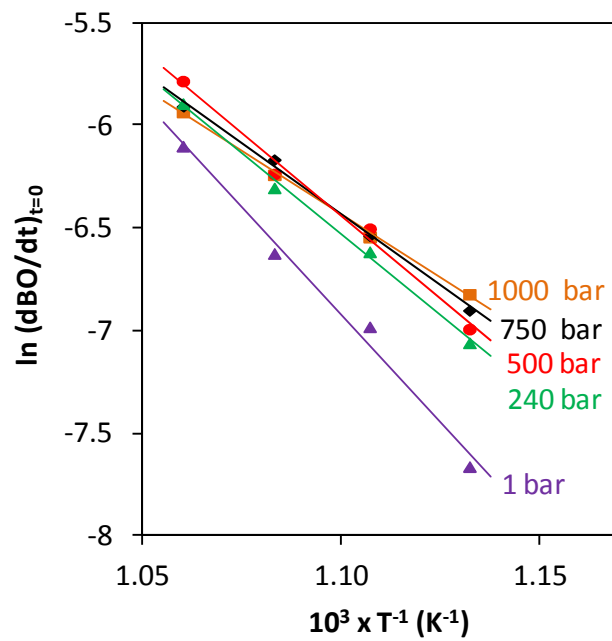


Figura 3.17. Logaritmo neperiano de la reactividad inicial frente al inverso de la temperatura para las diferentes presiones investigadas.

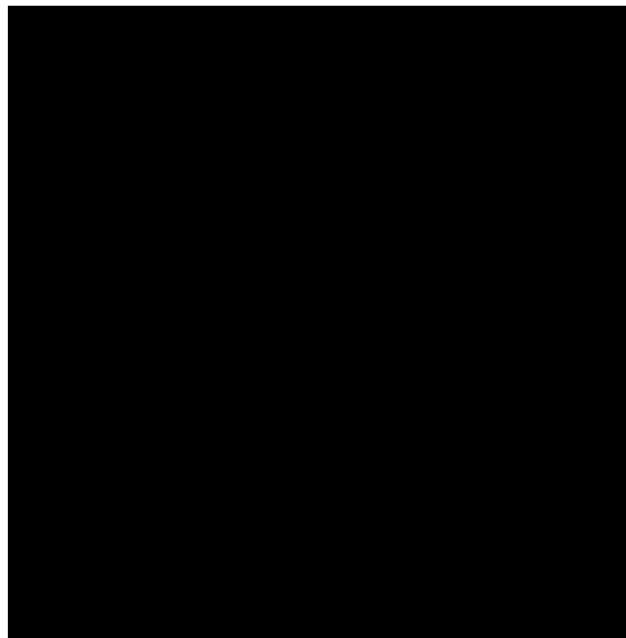


Figura 3.18. Efecto de la presión en la E_a de la gasificación de la fibra.

Mecanismo de gasificación

El mecanismo de la reacción C/H₂O entre sólidos carbonosos y vapor a presión atmosférica o ligeramente comprimido ha sido estudiado en profundidad en otros trabajos [Blackwood y McGrory, 1958; Gadsby et al., 1946; Goring et al., 1952a; Goring et al., 1953; Hüttinger y Merdes, 1992; Laurendeau, 1978; Long y Sykes, 1948; Roberts et al., 2000; Strickland-Constable, 1950]. La figura 3.19 muestra un esquema de dicho mecanismo en el que se han omitido las reacciones en las que participa el CH₄.

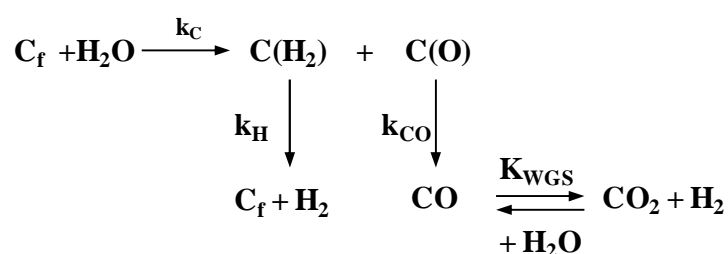


Figura 3.19. Mecanismo de gasificación de sólidos carbonosos con vapor.

Los centros activos del material carbonoso son atacados por las moléculas de H₂O produciendo H₂ y CO, que a su vez puede participar en la reacción secundaria de intercambio gas-agua. En función de la etapa que se considere como la controlante de la gasificación, se obtienen los modelos de intercambio de oxígeno y de inhibición por H₂.

Sin embargo, los mecanismos que rigen la gasificación con agua en condiciones supercríticas están aún por determinar. Por esta razón no existe una explicación inmediata a la brusca disminución de E_a asociada a la compresión del fluido desde 1 a 240 bar.

La E_a de la gasificación de la fibra con vapor a presión atmosférica es igual a kJ mol⁻¹. Este elevado valor es característico de procesos cuya etapa controlante es la reacción química, mientras que aquellos procesos controlados por las etapas difusionales normalmente presentan valores de E_a inferiores a 40 ó 50 kJ mol⁻¹ [Dousti et al., 2013; Lengke y Tempel, 2001; Liu et al., 2013]. Una opción que explicaría esa disminución de E_a es un cambio en la etapa limitante de la reacción, según el cual la gasificación pasaría a estar controlada por procesos difusionales.

Para investigar esta posibilidad se estudió el efecto del caudal en la cinética de gasificación a 500 bar, figura 3.20.

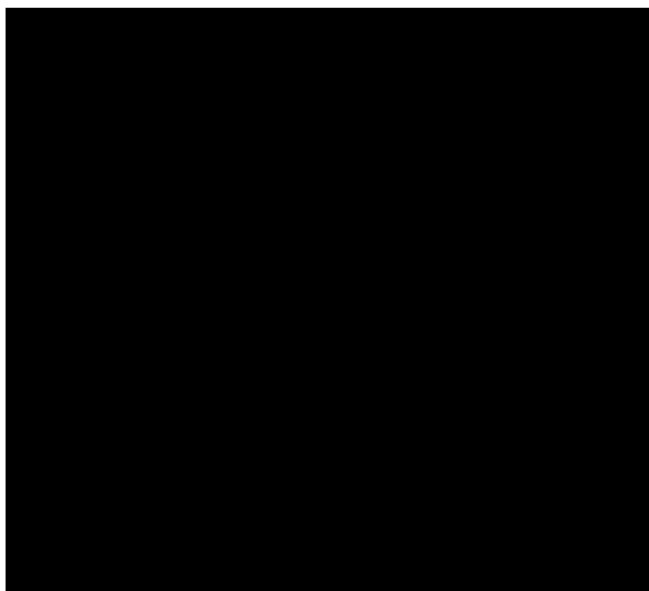


Figura 3.20. *Efecto del caudal en el BO.*

En este punto es necesario señalar que el carbonizado procedente de la fibra se caracteriza por su elevada área superficial y la pequeña anchura de sus poros (ver tabla 3.1). Para los menores caudales se obtienen bajos BOs porque las restricciones difusionales asociadas a esta configuración estructural impiden que el agente gasificante alcance todos los sitios activos. El incremento del caudal minimiza esa resistencia y facilita el acceso a los sitios activos, alcanzándose valores de BO cada vez mayores. Para un caudal de $3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (el utilizado en el resto de experimentos) todas las restricciones difusionales han sido superadas. La gasificación no se acelera más cuando se emplean caudales superiores a ese valor crítico porque todos los sitios activos ya son accesibles.

A pesar de estas evidencias, algunos autores defienden que en reacciones con sólidos microporosos la insensibilidad de la velocidad de gasificación al tamaño de partícula o al caudal es una condición necesaria pero no suficiente para demostrar la ausencia de limitaciones a la transferencia de materia intraparticular [Radović et al., 1983].

Para obtener más información sobre esta cuestión se calculó el Módulo de Wagner, M_w . Este parámetro teórico indica la relación entre las velocidades de reacción química y difusión interna

[Bouzaza et al., 2004]. Se puede considerar que el proceso está libre de restricciones difusionales cuando M_w es menor que 1. Los cálculos se realizaron para la totalidad del intervalo de presiones estudiado y las temperaturas menor y mayor, 610 y 670 °C y están detallados en profundidad en el Anexo II. Los resultados están recogidos en la figura 3.21.



Figura 3.21. *Cálculo de M_w a 610 y 670 °C para diferentes presiones y tiempos de gasificación.*

La figura muestra que M_w es menor que 1 para todas las condiciones experimentales investigadas. Estos resultados confirman que en la región supercrítica la gasificación sigue estando controlada por la reacción química.

Descartada la opción del cambio de etapa controlante, un fenómeno que puede explicar esa disminución de E_a es un cambio en el mecanismo de gasificación del sólido carbonoso.

Como se ha comentado durante los estudios de la reacción de intercambio gas-agua, el H_2O forma clusters alrededor de las moléculas de CO que afectan directamente a la velocidad de esta reacción. La formación de clusters se caracteriza por ser un fenómeno no selectivo, es decir, que no sólo se desarrolla alrededor de un soluto en disolución sino que también puede producirse sobre una superficie sólida.

En nuestro caso particular, los clusters también se formarán sobre los sitios activos del sólido carbonoso.

El hecho de que los sitios activos estén recubiertos por varias moléculas de agua permite volver a la discusión previamente planteada acerca de si el CO y el H₂ son realmente los únicos productos primarios cuando se utiliza agua supercrítica como agente gasificante.

La figura 3.22 aporta más información sobre la cuestión.



Figura 3.22. *Evolución de la concentración de CO y CO₂ en función del caudal de agua.*

Una de las conclusiones habituales de las investigaciones sobre la gasificación con vapor es que el paso limitante de la reacción C/H₂O es la desorción de los grupos semiquinónicos C(O) en forma de CO [Gadsby et al., 1946; Long y Sykes, 1948]. En condiciones supercríticas

[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted], el mecanismo de la reacción C/H₂O para la gasificación de la fibra en condiciones supercríticas podría ser el mostrado en la figura 3.23.

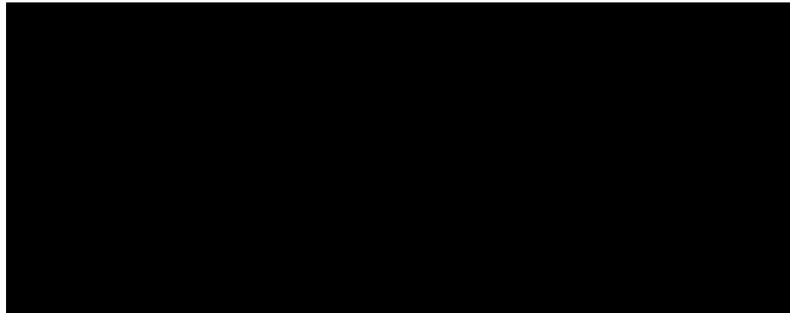




Figura 3.23. *Mecanismo de gasificación de sólidos carbonosos con agua supercrítica.*

Análisis de la etapa cinética controlante

Una vez estudiado el mecanismo de gasificación se va a analizar la etapa que controla la velocidad global de gasificación. De los resultados obtenidos en el estudio del efecto del caudal y el cálculo de M_w se concluye que las etapas de difusión externa e interna no controlan el proceso. Por lo tanto la gasificación está controlada por la velocidad de alguna/s de las reacciones mostradas en la figura 3.23.

Teniendo en cuenta el mecanismo de gasificación y conociendo las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄ se puede calcular de forma teórica la concentración de H₂ que debería portar el gas efluente en caso de que las constantes k_{H_2} , k_{CO} y k_{CO_2} fuesen del mismo orden. Así: (i) por cada molécula de CO registrada se genera una de H₂, (ii) independientemente de que el CO₂  , por cada molécula de este gas se forman dos de H₂ y (iii) por cada molécula de CH₄ se dejan de producir dos de H₂. Este cálculo no es totalmente correcto ya que no considera algunas reacciones secundarias en las que está involucrado el H₂ descritas en el apartado acerca de la Formación del CH₄. Sin embargo, se ha considerado que esta aproximación aporta una información suficientemente válida como para identificar la etapa controlante.

En la figura 3.24 se comparan las concentraciones real y teórica para diferentes condiciones experimentales. En todos los casos la concentración de H₂ experimental es claramente superior a la calculada a través del balance de los gases que portan carbono, revelando que la desorción de H₂ a partir de los grupos C(H₂) es más rápida que la desorción/gasificación de los grupos C(O).

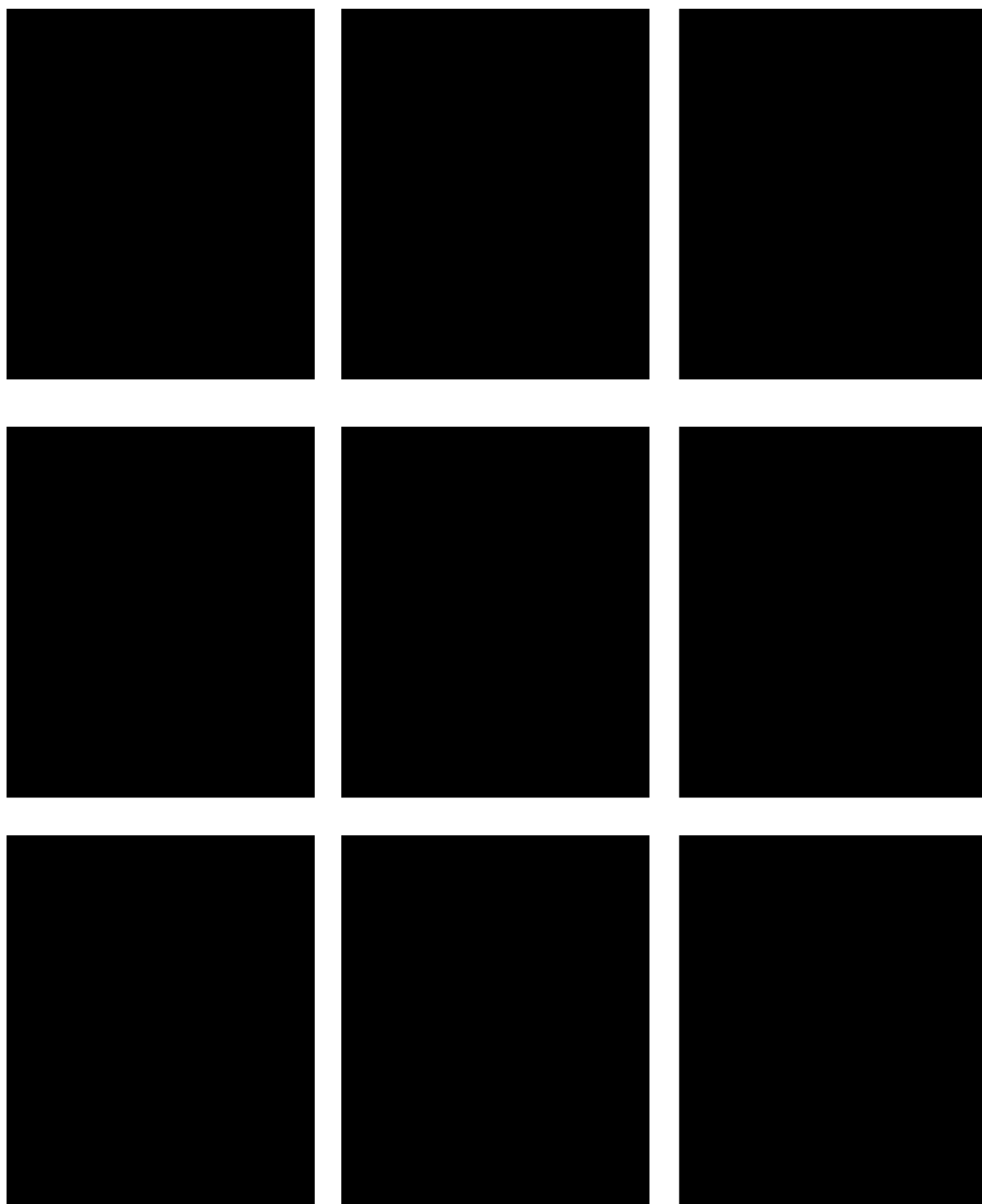


Figura 3.24. *Comparación de las concentraciones de H₂ experimentales y teóricas para diferentes condiciones de gasificación de la fibra.*

Estos resultados implican que la adsorción de oxígeno procedente del H₂O en la estructura carbonosa da lugar a grupos superficiales difíciles de degradar y/o gasificar. Por lo tanto, es probable que parte de esos grupos permanezcan en el sólido una vez finalizada la gasificación. La adsorción del H₂O también provoca que el hidrógeno se incorpore a la estructura carbonosa, pero los datos indican que en estas condiciones su desorción es más rápida que la de los grupos que contienen oxígeno.

En definitiva,

Esta conclusión

coincide con las encontradas en bibliografía ya que, como se ha comentado, esa etapa ha sido habitualmente identificada como la limitante de la gasificación.

Autoinhibición por H₂

El mecanismo propuesto explica la influencia de la presión en la E_a y en las concentraciones de CO y CO₂, pero no aclara la existencia de la presión óptima de gasificación observada en la figura 3.7. Atendiendo a la reducción de la E_a con la presión encontrada en la zona supercrítica los mayores BOs deberían alcanzarse para la presión de 1000 bar, pero esto no es así.

Aunque la investigación acerca de la gasificación de carbón a muy altas presiones es prácticamente inexistente, en bibliografía se han encontrado algunos trabajos en los que se describe que el aumento de la presión del agua supercrítica reduce la velocidad de gasificación de otros compuestos.

Kabyemela et al. [Kabyemela et al., 1997] gasifican glucosa con vapor comprimido y agua supercrítica, afirmando que a presiones elevadas la reacción de epimerización de la glucosa a fructosa se inhibe y ralentiza la velocidad global.

También, Lu et al. [Lu et al., 2006] en su estudio de gasificación de corrientes líquidas de biomasa, glucosa y celulosa con vapor y agua supercrítica desde 170 a 300 bar, encuentran que el contenido orgánico no gasificado aumenta con la presión. Defienden que el aumento de la presión: (i) promueve las reacciones iónicas, más lentas, frente a las radicalarias y (ii) dificulta que los productos formados abandonen el cluster que se forma a su alrededor. Finalmente, postulan la aparición de una presión óptima de gasificación aunque no llegan a demostrar su existencia.

Esa formación de clusters también tendrá una importancia especial en la gasificación de un material sólido, sistema tratado en esta investigación. La difusión en los poros de las especies generadas en la reacción de gas de síntesis se verá dificultada por la formación de clusters a su alrededor. De esta forma, el H₂ desorbido permanece más tiempo en la estructura porosa y su concentración aumenta, lo que puede provocar que una parte de esas moléculas llegue a readsorberse. Como resultado el número de sitios activos se verá reducido y la gasificación se ralentizaría.

La inhibición de la reacción de gas de síntesis por la acción del H₂ ha sido ampliamente estudiada en condiciones de baja presión. En esos trabajos se hace circular H₂ mezclado con vapor para investigar cómo influye en el proceso. Todos los autores llegan a unas conclusiones semejantes. En primer lugar, coinciden en que el H₂ ejerce un efecto inhibitorio tremendamente potente incluso para bajas concentraciones de H₂ en la corriente de gasificación [Blackwood y McGrory, 1958; Espinal et al., 2009; Giberson y Walker, 1966; Goring et al., 1952a; Goyal et al., 1989; Hüttinger, 1988; Hüttinger y Merdes, 1992; Lussier et al., 1998; Montet y Myers, 1971; Yang y Duan, 1985; Yang y Yang, 1985; Zielke y Gorin, 1955]. En segundo lugar, se observa que este fenómeno es más intenso para las mayores concentraciones de H₂ en la corriente de gasificación. Cabe destacar que al tratarse de tratamientos con vapor las cantidades de H₂ generadas en la gasificación no serán elevadas. Por ello algunos autores consideran que, en esas condiciones, el posible efecto inhibitorio que el H₂ producido ejerce sobre la reacción de gas de síntesis es despreciable [Giberson y Walker, 1966].

En gasificaciones supercríticas y debido a las restricciones difusionales provocadas por los clusters y a los cambios en las velocidades de las reacciones de gas de síntesis y de intercambio gas-agua, las concentraciones de H₂ en la estructura porosa serán mucho mayores. En consecuencia parece factible que una parte de esas moléculas se readsorba en el sólido y ralentice la gasificación.

Hasta el momento no se habían encontrado pruebas de que este “*fenómeno autoinhibitorio*” afectase realmente al proceso pero los datos obtenidos en este Trabajo sugieren que la velocidad de las gasificaciones realizadas a las mayores presiones están limitadas por la adsorción de parte del H₂ generado en las reacciones de gas de síntesis y de intercambio gas-agua sobre los sitios activos del carbonizado. Concretamente, [REDACTED]

[REDACTED]

El fenómeno inhibitorio aquí observado presenta un nivel de complejidad mayor que los tratados en bibliografía, puesto que la cantidad de H₂ presente no se puede manipular mediante su incorporación a la corriente de gasificación, pero es evidente que:

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Esas conclusiones concuerdan con las tendencias observadas en la figura 3.7 y aclaran la existencia de una presión óptima de gasificación dependiente de la temperatura. Más evidencias sobre las características de la autoinhibición pueden encontrarse en los estudios de gasificación de madera de encina.

Obtención de H₂

Hasta este punto el Trabajo ha estado dirigido al estudio de la gasificación de la fibra. A lo largo de él se han investigado en profundidad las reacciones que integran la reacción C/H₂O y se ha analizado el efecto que sobre su desarrollo ejercen las diferentes condiciones en las que se puede presentar el agente gasificante. Todos esos datos van a ser útiles para interpretar correctamente la obtención de H₂ a partir de la gasificación de la fibra.

Concentración de H₂ en la corriente de gasificación

En un proceso real donde el objetivo final de la gasificación de sólidos carbonosos sea la obtención de H₂, la etapa de gasificación investigada en este Trabajo debe de estar secundada por una serie de etapas de separación, cuyo producto final sea la corriente pura. Por lo tanto, no sólo es importante obtener elevadas cantidades de H₂ sino que además, las características de la corriente generada deben facilitar las etapas de purificación.

En función de estas premisas el gas producido debe presentar las siguientes características:

1. Ha de portar el menor número de especies gaseosas posible. La presencia de cada especie diferente del H₂ implica la incorporación de una o más etapas para su eliminación.
2. La concentración de esos gases debe reducirse al máximo para facilitar su eliminación.

La pureza de H₂ en el gas efluente depende directamente de las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄. Una vez estudiadas la reacción de gasificación y las reacciones secundarias, se conoce cómo varían las concentraciones de esos tres gases. De esta forma, se está en disposición de interpretar las variaciones que la pureza de H₂ experimenta con los cambios de presión y temperatura y de buscar aquellas condiciones experimentales que favorezcan la obtención de una corriente que cumpla las dos premisas descritas previamente.

La influencia que la presión tiene sobre la concentración de H₂ está recogida en la figura 3.25. Su presencia en el gas aumenta progresivamente con la presión, alcanzándose purezas cercanas al 70 % en condiciones ultrasupercríticas. El enriquecimiento observado tiene su origen en dos fenómenos. Primero,

. En segundo lugar,

. La acción conjunta de ambos fenómenos origina el incremento de concentración con la presión que aparece en la figura 3.25.



Figura 3.25. *Evolución de la concentración de H₂ durante la gasificación de la fibra a 630 °C y diferentes presiones.*

Entre las características de las corrientes generadas en condiciones ultrasupercríticas no sólo destacan las elevadas purzas de H₂ sino que también resultan especialmente interesantes las bajas concentraciones de CO registradas. En los tratamientos tradicionales con vapor, el objetivo principal de la etapa de reformado posterior a la gasificación es la obtención de la mayor cantidad de H₂ posible. A mayores, este tratamiento es muy útil porque conlleva la eliminación del CO, una especie cuya separación del H₂ es mucho más compleja que en el caso del CO₂. Una vez eliminado el CO, el CO₂ que acompaña al H₂ se elimina en una etapa de separación que habitualmente consiste en una absorción en aminas o una adsorción sobre sólidos porosos.

Los resultados de la figura 3.11 mostraban que en condiciones ultrasupercríticas la concentración de CO era prácticamente igual a cero. Así, en caso de que el H₂ se obtuviese a partir de la gasificación de la fibra a 1000 bar, la etapa de reformado no sería necesaria o sus requerimientos energéticos (y por tanto económicos) serían notablemente inferiores a los necesarios tras un tratamiento con vapor.

Por otro lado y de forma paralela a lo descrito para la presión, se puede afirmar [REDACTED] [REDACTED] provoca el aumento de concentración de H_2 con la temperatura observado en la figura 3.26.



Figura 3.26. *Evolución de la concentración de H_2 durante la gasificación de la fibra a 240 y 500 bar y diferentes temperaturas.*

Estas figuras también muestran que la concentración de H_2 en el efluente no es constante a lo largo del tiempo, sino que aumenta a medida que transcurre la gasificación. Este comportamiento es consecuencia de la evolución con el tiempo de las concentraciones de CO , CO_2 y CH_4 analizadas con anterioridad. La concentración de CO_2 aumenta a expensas de la de CO , lo que se traduce en la obtención de mayores concentraciones de H_2 . En cuanto a la concentración de CH_4 , disminuye con el tiempo. Esto supone que el número de sitios implicados en la formación de CH_4 se va reduciendo, luego el número de grupos $C(H_2)$ que participan en la etapa de desorción de H_2 aumenta con el tiempo. Ambos comportamientos son coherentes con los resultados mostrados en este apartado.

Producción de H₂

En general, unas condiciones de producción adecuadas deben generar volúmenes de gas elevados, aunque el cumplimiento de este requisito no implica que las condiciones de obtención de H₂ sean las óptimas. La figura 3.27 muestra el caudal bruto de H₂ producido en la gasificación de la fibra a 750 bar y 650 °C, y cómo esa producción evoluciona con el avance de la reacción.

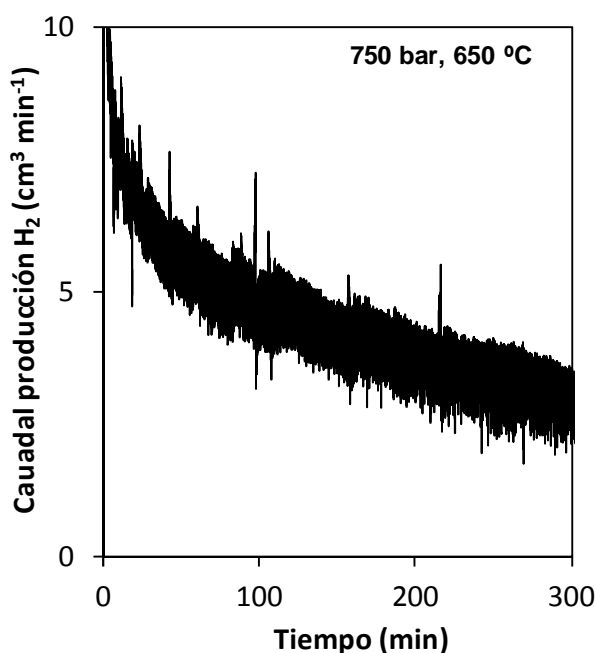


Figura 3.27. Caudal de producción de H₂ a lo largo del tiempo.

Los datos de esta figura son semejantes a los observados en la figura 3.6, demostrando que la producción de H₂ depende directamente de la velocidad de gasificación de la fibra. La reducción de la reactividad del sólido con el tiempo conlleva un descenso de la velocidad de producción de H₂.

El análisis de la influencia de la presión y la temperatura en la producción se realiza a partir del cálculo del volumen de H₂ producido durante 450 minutos de gasificación de la fibra. A la hora de realizar este estudio hay que tener en cuenta que la masa de fibra que permanece en el reactor a lo largo del tiempo difiere en función de las condiciones experimentales, ya que las velocidades de gasificación son diferentes. Con las relaciones mostradas en la figura 3.4 y el registro de la producción de CO, CO₂ y CH₄, se puede calcular la masa de fibra que está siendo

gasificada en cada momento. Una vez conocida esa evolución, el volumen de H_2 producido en un instante puntual de la gasificación se divide por la masa de sólido que hay en ese instante en el reactor. De esta forma se obtienen una serie de volúmenes relativos de H_2 fundamentados en un criterio que los hace comparables entre sí. Esos datos finalmente se suman para obtener los resultados mostrados en la figura 3.28.



Figura 3.28. *Volumen total de H_2 producido y BO alcanzado durante 450 minutos de gasificación de la fibra a diferentes presiones y temperaturas.*

La figura confirma la obtención de mayores cantidades de H_2 debido al incremento de la pureza de H_2 y la aceleración de la gasificación asociados al aumento de la temperatura del vapor y el agua supercrítica.

Por su parte, la compresión del fluido gasificante no siempre implica una mejora de la producción. Al pasar desde vapor a presión atmosférica a agua supercrítica aumenta la pureza del efluente en H_2 y se acelera la gasificación, así que el proceso mejora sustancialmente. Una vez dentro de la región supercrítica la producción sigue aumentando por las mismas razones, hasta que se alcanza una presión para la que se obtiene un volumen de H_2 máximo. Por encima de ese valor la cantidad de H_2 producido disminuye con la presión.

La existencia de una presión óptima también se ha encontrado en los estudios sobre la influencia de la presión en la velocidad de gasificación y ha sido asociada a la autoinhibición por H_2 . Sin embargo, la figura 3.28 refleja que las que presiones óptimas de gasificación son menores que las presión óptimas de obtención de H_2 para todas las temperaturas investigadas.

En este caso, el carácter negativo de la autoinhibición se ve ligeramente contrarrestado porque la concentración de H_2 crece con la presión, por lo que la presión óptima de obtención de H_2 es ligeramente superior a la de gasificación. Este efecto beneficioso se hace especialmente latente a la menor temperatura, 610 °C, ya que para ella no se aprecia el máximo de producción ni al alcanzar las condiciones ultrasupercríticas.

Rendimiento de producción de H_2

Se entiende por rendimiento de producción la cantidad de sólido que es necesario gasificar para obtener un determinado volumen de H_2 . El desarrollo de un método que presente un rendimiento elevado es de especial importancia porque implica que, gastando la misma cantidad de sólido, se obtienen mayores cantidades de H_2 .

La figura 3.29 muestra la evolución del rendimiento puntual de producción de H_2 para unas condiciones de gasificación de 240 bar y 670 °C. Este parámetro se determinó dividiendo el volumen de H_2 generado entre dos medidas consecutivas del caudalímetro por la masa de sólido gasificada durante ese intervalo.

Conviene resaltar que, mientras que el caudal de gas producido se mide de forma continua, la instalación sólo permite tomar medidas puntuales de la concentración de H_2 en el efluente. La imposibilidad de registrar esa característica de forma constante origina las discontinuidades observadas.

La figura revela que el rendimiento aumenta según avanza la gasificación. El progresivo enriquecimiento en H_2 de la corriente generada descrito en el apartado anterior, provoca que en los instantes finales, la masa de fibra que es necesario gasificar para obtener una determinada cantidad de H_2 sea menor que en los instantes iniciales.

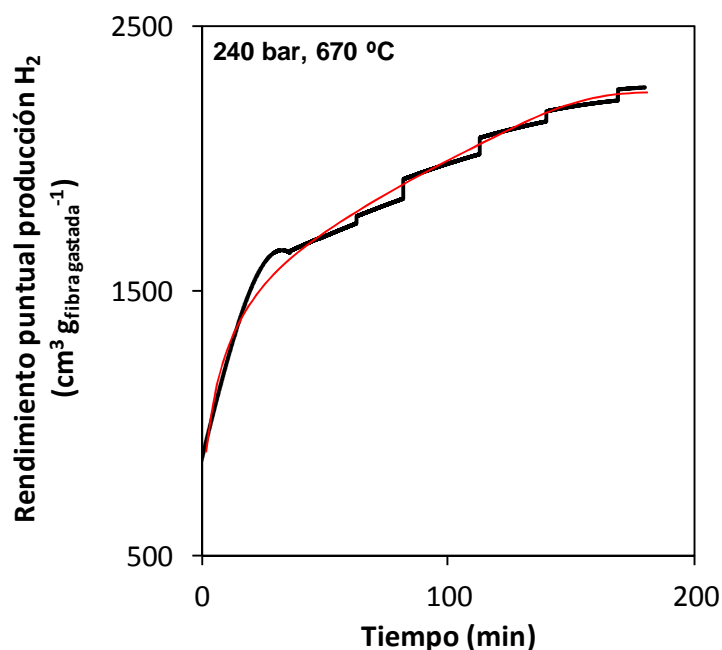


Figura 3.29. Rendimiento puntual de producción de H₂ a lo largo del tiempo.

Por otro lado, la pendiente de la curva que se ajusta a los datos obtenidos disminuye con el tiempo. Esta tendencia es la esperada si se tienen en cuenta las ralentizaciones de la gasificación y del caudal observados anteriormente, y significa que, al principio de la gasificación, el tiempo necesario para obtener un volumen concreto de H₂ es menor que al final, aunque el gasto de fibra sea menos eficiente.

La presión y la temperatura condicionan las características del gas obtenido y la velocidad con la que éste se genera, por lo que el rendimiento de producción también dependerá de ambas variables. Para estudiar esta dependencia, se determinaron los rendimientos globales de producción para diferentes presiones y temperaturas, figura 3.30. En este caso, para cada experimento se halló el volumen total de H₂ producido tras 450 minutos de gasificación, y ese valor fue dividido por la masa total de fibra consumida durante el experimento.

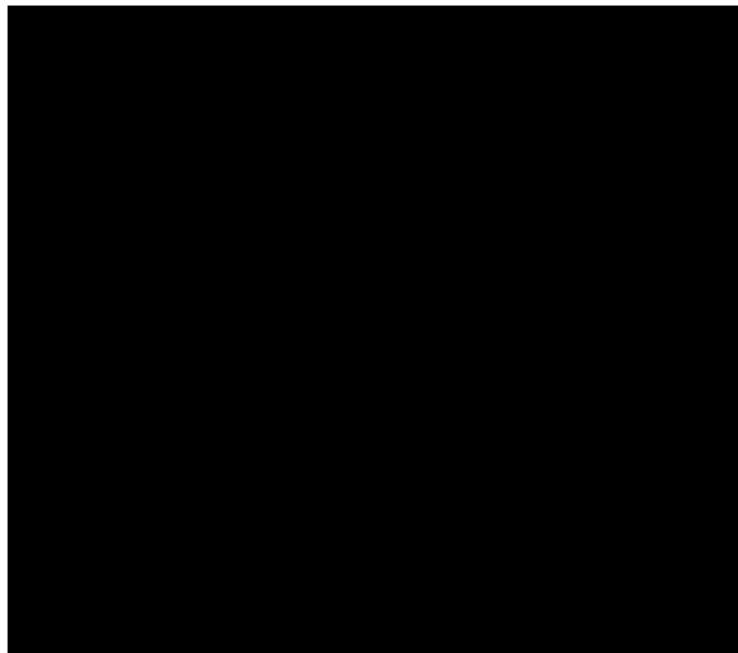


Figura 3.30. *Influencia de la presión y la temperatura en el rendimiento global de producción de H₂.*

A pesar de que el aumento de la temperatura de gasificación acelera el gasto de carbonizado, el rendimiento, en general, también aumenta con la temperatura. Las mayores concentraciones de H₂ registradas para las temperaturas más altas de gasificación pueden ser la causa.

La presión ejerce un efecto semejante a la temperatura, ya que el rendimiento aumenta con esta variable. Sin embargo, este aumento está fuertemente condicionado por la temperatura del sistema. Para la temperatura menor, 610 °C, el rendimiento aumenta en todo el intervalo de presiones siendo este comportamiento especialmente marcado en la región supercrítica. El enriquecimiento del efluente en H₂ causado por la incorporación de más moléculas de H₂O a los clusters provoca que a 1000 bar el rendimiento sea claramente superior que a presiones inferiores.

A 630 °C se observa una tendencia semejante aunque el rendimiento crece con la presión de forma más uniforme a lo largo del intervalo.

Cuando se calienta el sistema a 650 y 670 °C el rendimiento también aumenta con la presión del vapor aunque de forma más acentuada. Esta progresión se mantiene una vez superada la

presión crítica hasta que se alcanzan los 750 bar; después, en la región ultrasupercrítica el rendimiento parece mantenerse. Para comprender esos resultados hay que tener en cuenta el efecto que ejerce la autoinhibición por H_2 . A 1000 bar se obtienen corrientes de mayor pureza pero las velocidades de gasificación son menores. A 750 bar la concentración de H_2 en el efluente es menor pero parece que este déficit se compensa con la producción de mayores volúmenes de gas, por lo que los rendimientos de producción de H_2 para ambas presiones son semejantes. Es probable que este efecto compensatorio no se vea reflejado en las temperaturas más bajas estudiadas porque en esas condiciones la autoinhibición es menos intensa (ver figura 3.7).

GASIFICACIÓN DE LA MADERA DE ENCINA

Una vez completados los estudios de gasificación de la fibra, pasamos a investigar la gasificación de la madera de encina. El análisis de los resultados obtenidos en este apartado conlleva un nivel de complejidad superior debido a la mayor heterogeneidad de este material. Las conclusiones obtenidas en el apartado anterior facilitan la interpretación de los datos y el estudio de la reacción C/H_2O para este sólido.

Estudio cinético de la gasificación de la madera de encina

La figura 3.31 recoge el efecto de la temperatura y la presión en el BO alcanzado por la madera de encina tras 360 minutos de gasificación.

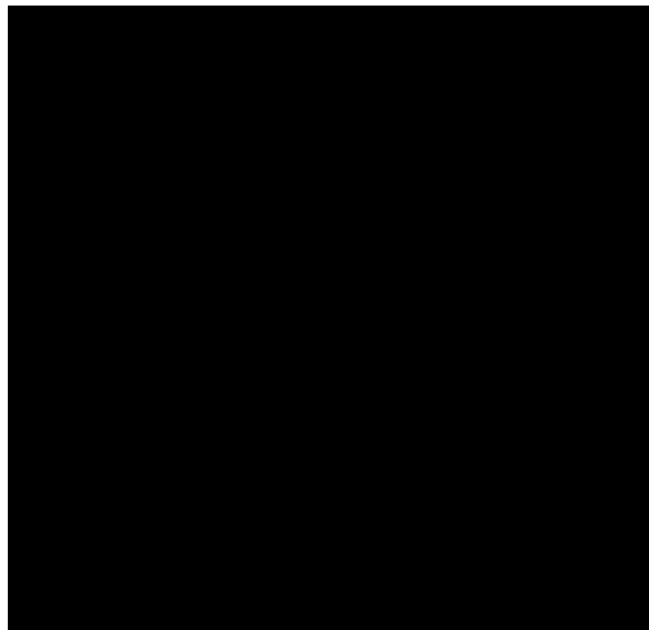


Figura 3.31. *Efecto de la presión y la temperatura en la velocidad de gasificación de la madera.*

El comportamiento es semejante al observado en la fibra. El BO aumenta con la temperatura por el carácter endotérmico de la reacción de gas de síntesis. En cuanto al efecto de la presión, la gasificación se acelera significativamente a medida que el vapor sobrecalentado se comprime hasta llegar a la presión crítica. Los mayores BO se registran para presiones ligeramente

superiores a la crítica. Una vez dentro del estado supercrítico, la gasificación se ralentiza a medida que se aumenta la presión.

Con el objetivo de comparar las velocidades de gasificación de los dos sólidos en condiciones semejantes, la fibra y la madera de encina fueron gasificadas a una misma temperatura, 610 °C. Los resultados de estos ensayos están recogidos en la figura 3.32. Aunque la madera de encina fue gasificada durante 90 minutos menos, los BOs obtenidos para ese material son superiores a los de la fibra para todo el intervalo de presiones estudiado.

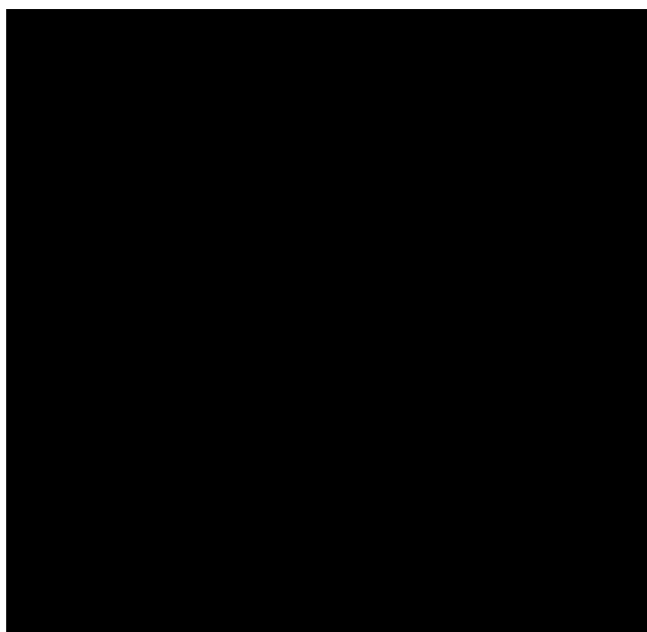


Figura 3.32. *Comparación de la velocidad de gasificación de la madera y la fibra a 610 °C.*

El cálculo de la energía de activación inicial de la gasificación de la madera de encina aporta más información acerca de las causas de estos comportamientos.

Energía de activación

La E_a de la gasificación de la madera de encina se determinó por el mismo procedimiento utilizado para la fibra. El valor de la E_a encontrado para la gasificación con vapor a presión atmosférica, ■■■ kJ mol⁻¹, es semejante a los recogidos en bibliografía para otros carbonizados

de origen mineral o vegetal, e inferior a los de un material con un alto grado de cristalinidad como el grafito, tabla 3.3.

Tabla 3.3. E_a de la gasificación de diferentes materiales carbonosos con vapor.

Autores	Material	T (°C)	P (bar)	E_a (kJ mol⁻¹)
[Stewart y Diehl, 1972]	Carbón mineral	900-1000	1	142-167
[van Heek et al., 1973]	Carbón mineral	600-1100	1-70	150-209
[Fuchs y Yavorsky, 1975]	Carbón mineral	750-900	18-70	209
[Kayembe y Pulsifer, 76]	Carbón mineral	600-900	1	255
[Linares et al., 1977]	Carbón mineral	750-930	10 ⁻³	176
[Montané et al., 2009]	Carbón vegetal	600-800	1	188
[Zielke y Gorin, 1957]	Disco char	810-920	1-30	167-313
[Blakely y Overholser, 1965]	Grafito	780-1000	1	209
[Kaftanov y Fedoseev, 1976]	Grafito	900-1200	1	255

La figura 3.33 recoge la evolución de la E_a con la presión para los dos carbonizados empleados en esta investigación, siendo el comportamiento de ambos similar.

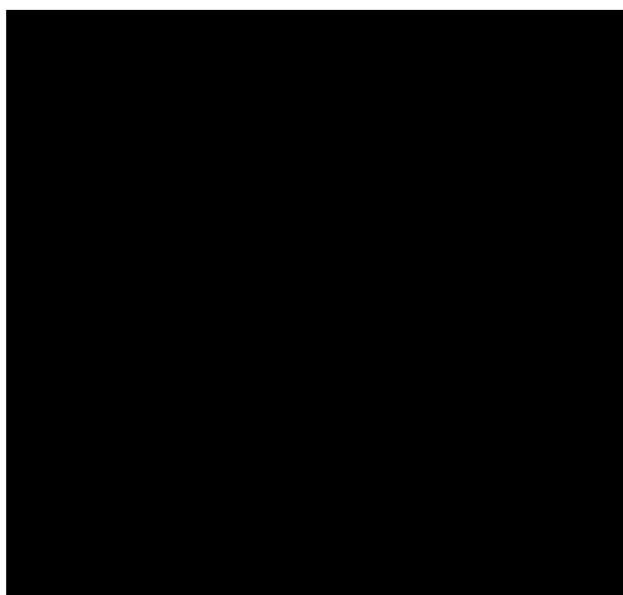


Figura 3.33. Efecto de la presión en la E_a de la gasificación de la fibra y la madera de encina.

Para la fibra ya se ha comentado que la brusca diferencia de E_a entre las gasificaciones con vapor y agua supercrítica no se debe a que el proceso pase a estar controlado por etapas difusionales sino que está motivado por la formación de clusters. Para la gasificación de la madera cabe esperar que tampoco esté controlada por restricciones difusionales en la región supercrítica ya que este sólido presenta poros más anchos que los de la fibra (ver tabla 3.1.).

De forma similar la brusca disminución de E_a observada para la madera de encina también puede ser interpretada sobre un cambio en el mecanismo de gasificación motivado

[redacted], provoca el ligero descenso de la E_a registrado dentro de la zona supercrítica. De esta forma, la gasificación de la madera se acelera al pasar de vapor a agua supercrítica por la disminución de la E_a previamente descrita, alcanzándose los mayores BOs para presiones ligeramente superiores a la crítica. Por encima de ese valor y a pesar de que la E_a sigue disminuyendo, la figura 3.31 muestra que el BO alcanzado comienza a disminuir con la presión. La ralentización de la velocidad de gasificación en esa zona se debe supuestamente a la autoinhibición por H_2 , fenómeno estudiado en profundidad en un apartado posterior.

En la figura 3.33 también se observa que la E_a de la gasificación de la madera es menor que la de la fibra para todo el intervalo de presiones estudiado. De acuerdo con la Teoría del Sitio Activo la reacción ocurrirá en los sitios más favorables como [Laurendeau, 1978]:

1. Irregularidades superficiales: los carbonizados procedentes de materias primas vegetales poseen grados de cristalinidad inferiores a los correspondientes a materiales sintéticos. Resulta lógico pensar que el número de dislocaciones y bordes cristalinos que presenta la madera de encina sea superior al de la resina fenólica polimérica correspondiente a la fibra.
2. Materia mineral: su presencia en la fibra está totalmente descartada pero la madera de encina original sí que contiene materia inorgánica. Aunque la carbonización no elimina la materia mineral, sí que llega a desactivar por sinterización térmica algunos de los metales que permanecen en su estructura [Radović et al., 1983].

A pesar de esas conclusiones, se contempló la posibilidad de que tras la carbonización la madera conservase alguna especie que catalizase la reacción de gas de síntesis. Por ello se

aprovechó el fuerte carácter extractivo del agua supercrítica, tratando el carbonizado a 400 °C (temperatura inferior a la del inicio de la gasificación) y 240 bar durante 3 horas con el objetivo de intentar extraer la materia inorgánica que pudiese contener. Después de ese pretratamiento se realizó una gasificación a 240 bar y 575 °C durante 180 minutos, alcanzando un BO de 14.5 %. En ausencia de pretratamiento y empleando las mismas condiciones de trabajo se gasifica un 15.0 % del sólido. La concordancia de estos dos valores nos ha servido para descartar que la reacción de gas de síntesis esté afectada por la actividad catalítica de alguna especie inorgánica.

3. Átomos de carbono unidos a heteroátomos: la formación de CH₄ se ha supeditado a la presencia de átomos de carbono “aislados” [Blackwood y McGroory, 1958; Hüttinger y Merdes, 1992] como los representados en la figura 1.8. Esos átomos están unidos a uno o varios átomos de hidrógeno, así que la presencia de este elemento en la estructura carbonosa original afecta ligeramente a la gasificación.

Mayor es la influencia que ejerce el contenido en oxígeno del sólido. Los mecanismos de reacción propuestos reflejan que la velocidad de gasificación depende directamente del número de átomos de oxígeno unidos a átomos de carbono. Uno o varios átomos de oxígeno pueden estar unidos a un único átomo de carbono de diversas formas, dando lugar a diferentes grupos oxigenados sobre la superficie carbonosa.

Figueiredo et al. [Figueiredo et al., 1999], realizan una detallada descripción de los grupos oxigenados superficiales que se pueden encontrar en un carbón activado, figura 3.34. Afirman que los grupos son térmicamente inestables y se descomponen a CO y/o CO₂ a diferentes temperaturas, pudiendo ser caracterizados mediante la técnica de TPD-MS.

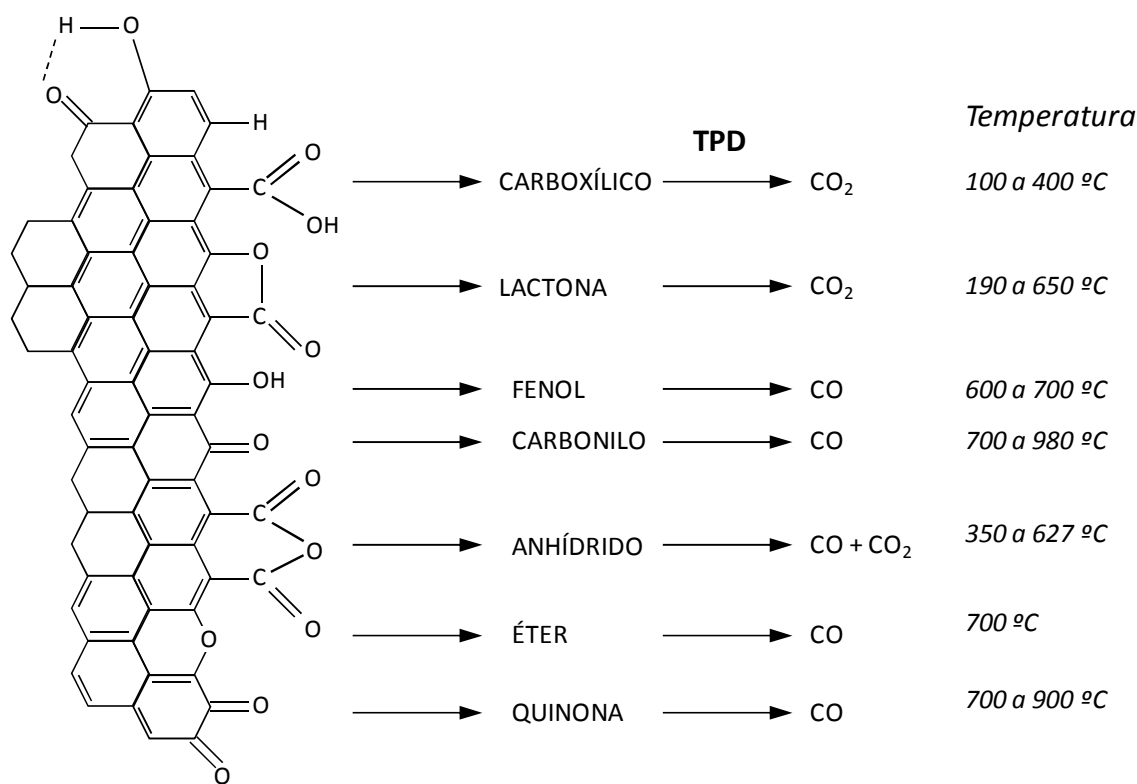


Figura 3.34. Grupos superficiales oxigenados en materiales carbonosos y su descomposición por TPD.

Esta característica fue aprovechada para estudiar los grupos oxigenados de los dos carbonizados que se descomponían hasta una temperatura máxima de 700 °C, figura 3.35. El objetivo de estos experimentos es cuantificar esos grupos, no caracterizarlos. Por ello y con el fin de facilitar la interpretación de los resultados, en la figura se representa una única señal para cada material que integra las señales del CO y el CO₂.

De la figura se puede deducir que la madera posee más centros heterocíclicos susceptibles de ser gasificados a las temperaturas empleadas en este Trabajo, ya que sus grupos oxigenados superficiales son mucho más numerosos que los de la fibra.

En conclusión, las E_a de la madera son menores que las de la fibra porque ese sólido presenta más irregularidades superficiales y un mayor número de centros heterocíclicos. Ambas características hacen de su gasificación una reacción energéticamente menos exigente que la de la fibra. Debido a esta propiedad, las velocidades de gasificación registradas para la madera de encina son superiores a las asociadas a los tratamientos con la fibra.

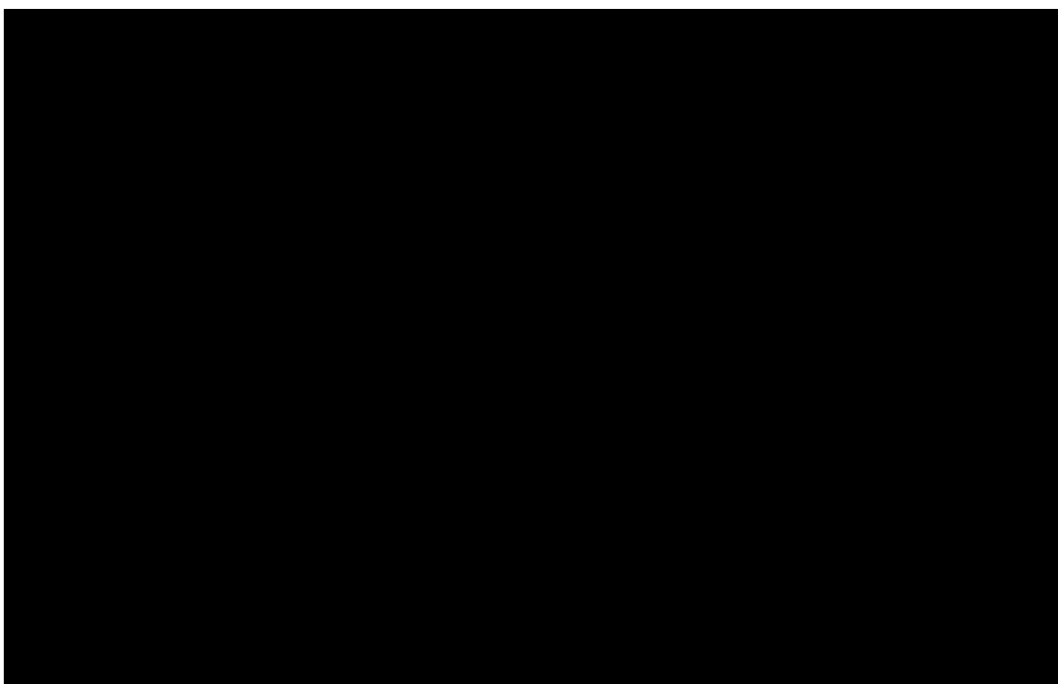


Figura 3.35. *Cuantificación de los grupos oxigenados superficiales de la fibra y la madera de encina carbonizadas.*

Análisis de Gases

Al igual que ocurre en el estudio de la gasificación de la fibra, la caracterización de los gases producidos aporta una información fundamental a la hora de analizar los mecanismos que rigen la gasificación de la madera.

Reacción de intercambio gas-agua

La figura 3.36 refleja cómo evolucionan las concentraciones de CO y CO₂ en el efluente a lo largo de la gasificación. En este caso el contenido en CO se mantiene prácticamente constante a excepción de aquellas gasificaciones realizadas con vapor a presión atmosférica, en las que aumenta. Por su parte, los niveles de CO₂ decaen ligeramente sugiriendo que la conversión de esta reacción disminuye durante la gasificación aunque no de forma notable.



Figura 3.36. *Evolución de las concentraciones de CO y CO₂ durante la gasificación de la madera a 575 °C y diferentes presiones.*

Por otro lado, la influencia que la presión ejerce en las concentraciones de CO y CO₂ presentes en el gas producido también está recogida en esta figura.

A presión atmosférica la concentración de CO₂ es ligeramente superior a la concentración de CO. El aumento de la presión favorece la conversión de CO a CO₂, de tal forma que al llegar a la región supercrítica esta conversión es casi total. Estos datos difieren significativamente de los encontrados para la fibra, figura 3.11. En aquella figura se observa que a presión atmosférica la concentración de CO₂ en el efluente es despreciable y que la conversión de CO a CO₂ aumenta progresivamente a lo largo de todo el intervalo de presiones estudiado, alcanzándose niveles de CO cercanos al 0 % sólo para condiciones ultrasupercríticas.

Las diferencias entre ambos sistemas podrían tener su origen en la presencia de especies inorgánicas en la madera de encina que catalizasen la reacción de intercambio gas-agua. Con el objetivo de intentar extraer la materia inorgánica que pudiese estar catalizando esa reacción, el carbonizado fue sometido a una corriente de agua supercrítica a 400 °C y 240 bar durante 3 horas. Tras ese tratamiento extractivo el sólido fue gasificado a 240 bar y 575 °C, condiciones para las que la reacción de intercambio gas-agua no alcanza conversiones elevadas.

La figura 3.37 muestra las concentraciones de los gases producidos en sendos experimentos con y sin extracción previa. La ausencia de diferencias entre ambos descarta que esté ocurriendo un fenómeno catalítico que afecte a la reacción de intercambio gas-agua.

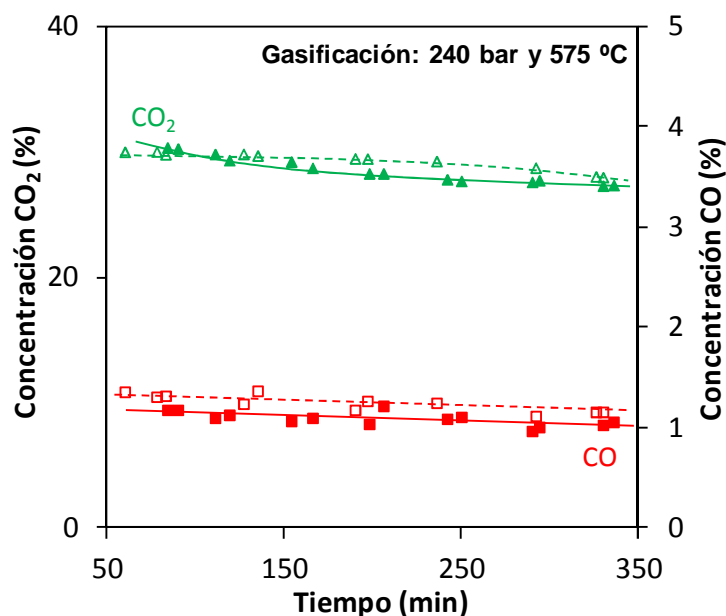


Figura 3.37. Evolución de las concentraciones de CO y CO₂ durante una gasificación normal (símbolos rellenos) y una gasificación posterior a una extracción con agua supercrítica (símbolos huecos).

En la figura 3.38 se muestra la importancia de la temperatura en la reacción de intercambio gas agua durante la gasificación de la madera de encina. En el intervalo de temperaturas ensayado se comprueba que la conversión de CO a CO₂ está favorecida por el aumento de la temperatura en todo el intervalo de presiones.

Esos resultados también son claramente diferentes a los obtenidos en el estudio de la gasificación de la fibra. En aquel caso se concluye que incluso a 670 °C las conversiones que alcanza la reacción de intercambio gas-agua son bajas (ver figura 3.22). Teniendo en cuenta esas bajas conversiones, resulta sorprendente comprobar que en la gasificación de la madera a una temperatura de 610 °C las concentraciones de CO obtenidas sean inferiores al 2 %.

La interpretación de los mecanismos de gasificación recogida en un apartado posterior permite explicar estos datos.

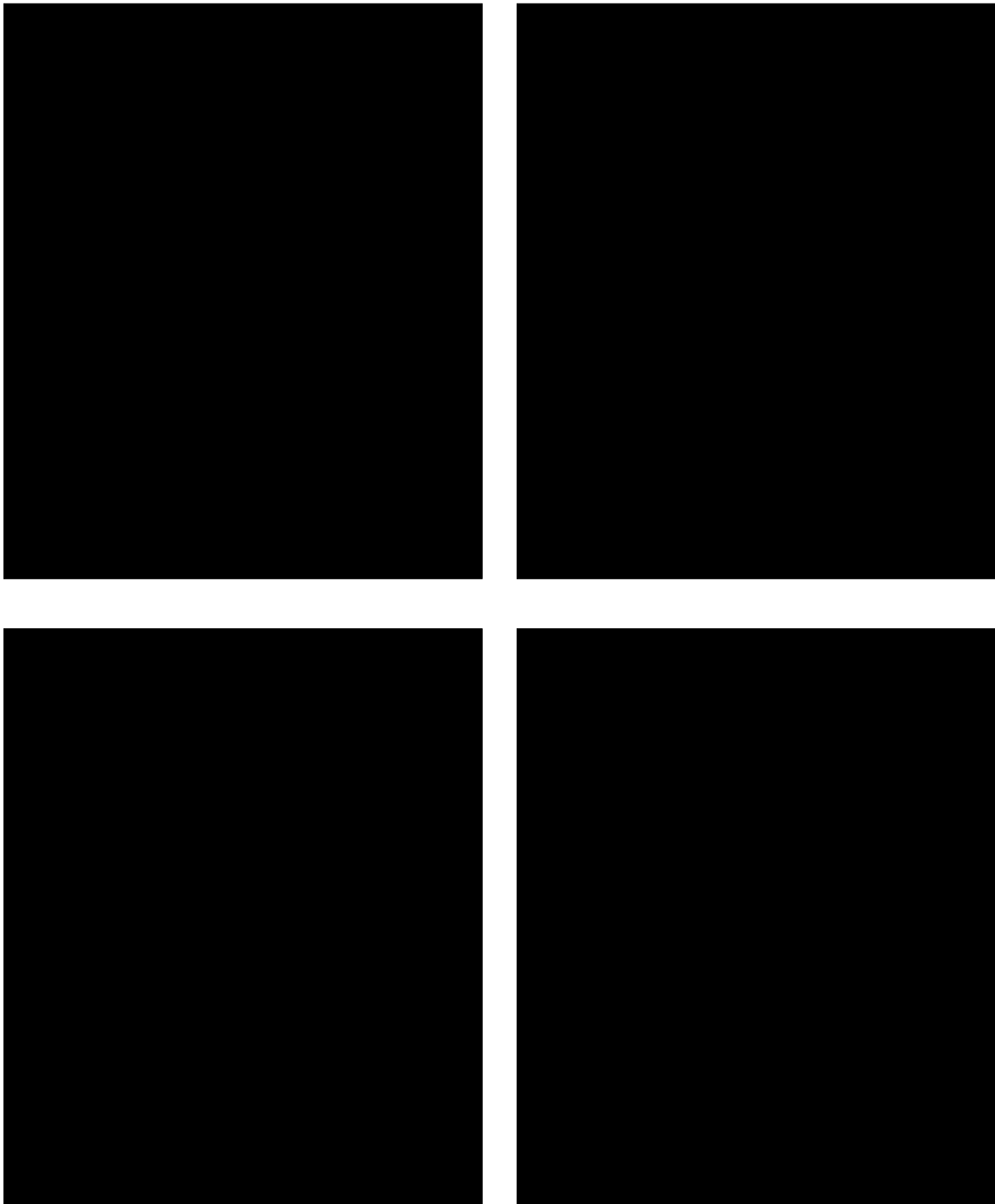


Figura 3.38. *Evolución de las concentraciones de CO y CO₂ durante la gasificación de la madera a 1 y 1000 bar y diferentes temperaturas.*

Formación de CH₄

La formación de CH₄ en la gasificación de madera de encina sigue un comportamiento similar al de la gasificación de la fibra. En la región subcrítica la concentración de CH₄ en el gas producido es independiente de la presión, figura 3.39. Pese a esto la cantidad de CH₄ producido aumenta con la presión debido a la aceleración de la gasificación con esta variable.

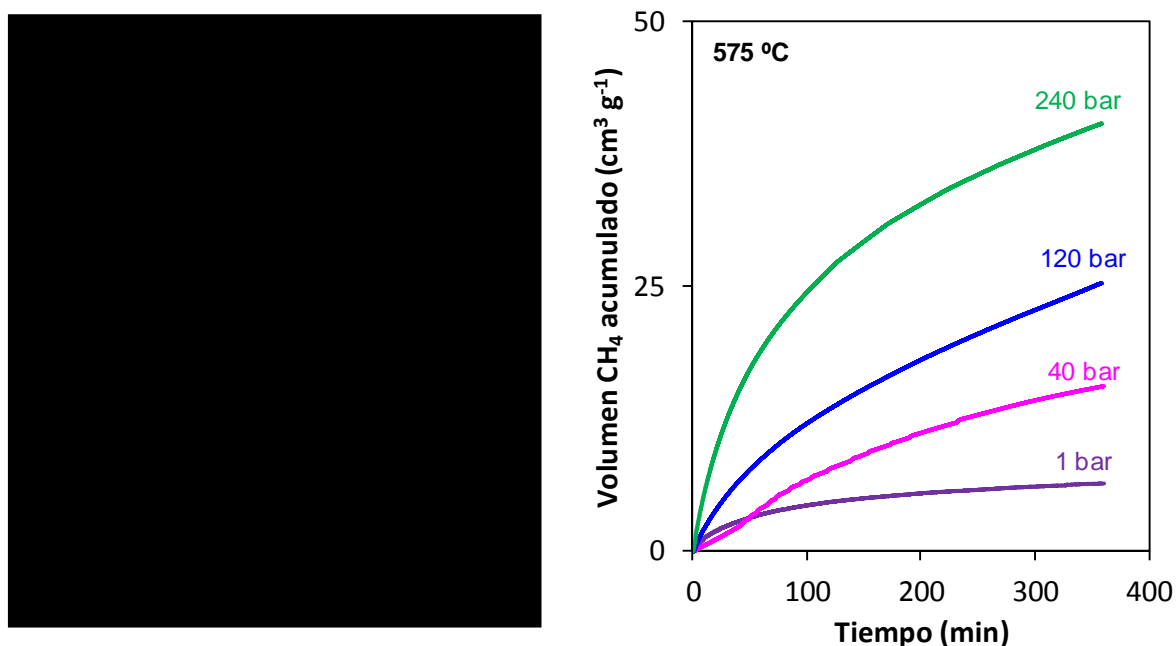


Figura 3.39. Concentración de CH₄ en el efluente y volumen de CH₄ acumulado para gasificaciones de la madera realizadas a presiones inferiores y ligeramente superiores a la crítica.

En condiciones supercríticas la mezcla de gases procedente del reactor se enriquece en CH₄ con el aumento de la presión, figura 3.40. Como se comentó en el caso de la gasificación de la fibra, el mecanismo según el cual el CH₄ se forma por gasificación de un grupo C(H₂) explica esa dependencia concreta de la presión.

En cuanto a la producción neta de CH₄, no se observa que aumente invariablemente con la presión debido a la existencia de unas condiciones óptimas de gasificación. Para la temperatura mostrada en la figura 3.40, 575 °C, la compresión del agua supercrítica desde 240 a 500 bar incrementa la producción de CH₄. Sin embargo, la ralentización de la velocidad de gasificación hace que a 1000 bar el volumen de CH₄ obtenido sea menor aunque su concentración aumente.



Figura 3.40. *Concentración de CH₄ en el efluente y volumen de CH₄ acumulado para gasificaciones de la madera realizadas a presiones superiores a la crítica.*

En cuanto al efecto de la temperatura hay que tener en cuenta que una vez en el seno del fluido el CH₄ puede reaccionar con el H₂O según los procesos endotérmicos mostrados en las ecuaciones (3.7) y (3.8), así que cuanto mayor es el calentamiento del sistema menor debería ser la concentración de CH₄ registrada en el espectrómetro de masas. En la figura 3.41 se observa que efectivamente el gas es más rico en CH₄ cuando la temperatura disminuye. El hecho de que parte del CH₄ formado desaparezca en esas reacciones no impide que la aceleración de la gasificación experimentada a las temperaturas más altas genere un volumen de CH₄ mayor.

Las variaciones que el tiempo de tratamiento provoca en la concentración de CH₄ de la corriente gaseosa también quedan reflejadas en las figuras de este apartado. Al igual que ocurre en la gasificación de la fibra, parece que las características del carbonizado cambian con el transcurso de la reacción, reduciéndose el número de átomos colgados o aislados. Como consecuencia, el nivel de CH₄ en el efluente disminuye de forma clara a medida que avanza la gasificación.

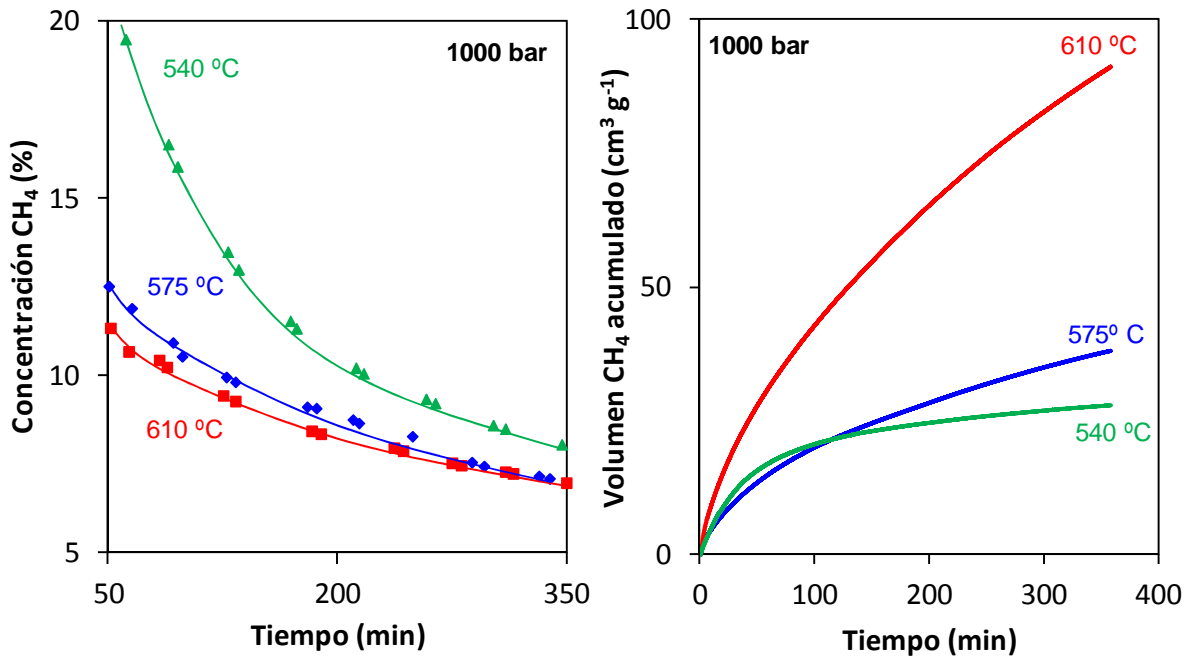
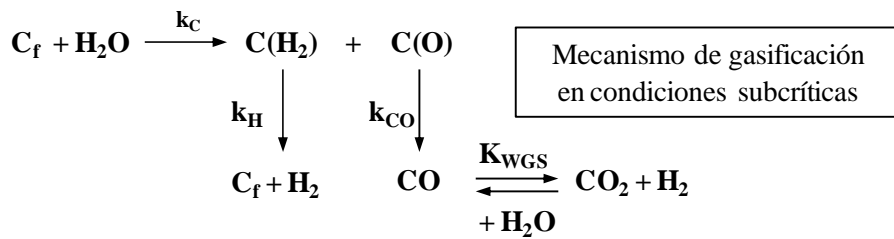


Figura 3.41. Concentración de CH₄ en el efluente y volumen de CH₄ acumulado para gasificaciones de la madera realizadas a 1000 bar y diferentes temperaturas.

Mecanismo de gasificación y análisis de la etapa cinética controlante


En líneas generales el mecanismo propuesto para la gasificación de la fibra sigue siendo válido para la gasificación de la madera de encina, figura 3.42:



Mecanismo de gasificación en condiciones supercríticas

Figura 3.42. Mecanismo de gasificación en función de la presión.

En condiciones subcríticas el CO y el H₂ son los productos primarios de la reacción de gas de síntesis. En condiciones supercríticas,



El análisis de la etapa cinética que controla el proceso en función de la presión y la temperatura aporta información importante sobre el transcurso de la gasificación. Para ello, se realiza el mismo balance que se describió para la fibra, basado en el cálculo de la concentración teórica de H₂ que debería registrarse si las constantes k_H , k_{CO} y k_{CO_2} fuesen del mismo orden. En la figura 3.43 se comparan las concentraciones de H₂ experimental y teórica para la gasificación de la madera de encina en diferentes condiciones de presión y temperatura.

Las concentraciones experimentales obtenidas a 540 °C son mayores que las calculadas con el balance de los gases que portan carbono. Al igual que sucede con la fibra, en esas condiciones la desorción y/o gasificación de los grupos C(O) será la etapa controlante de la gasificación.

No obstante, a medida que la temperatura de gasificación aumenta hasta llegar a 610 °C las concentraciones experimental y teórica tienden a aproximarse o incluso la teórica pasa a ser ligeramente superior, poniendo de relieve un cambio en la etapa limitante del proceso. Esta evolución refleja que a esa temperatura la velocidad de desorción/gasificación de los grupos C(O) iguala o supera a la de desorción de H₂. Hay que tener en cuenta que la velocidad de desorción del H₂ no puede disminuir al aumentar la temperatura porque se trata de un fenómeno endotérmico. La única explicación es que el diferente comportamiento de la gasificación esté causado por la aceleración de la desorción y/o gasificación de los grupos C(O).

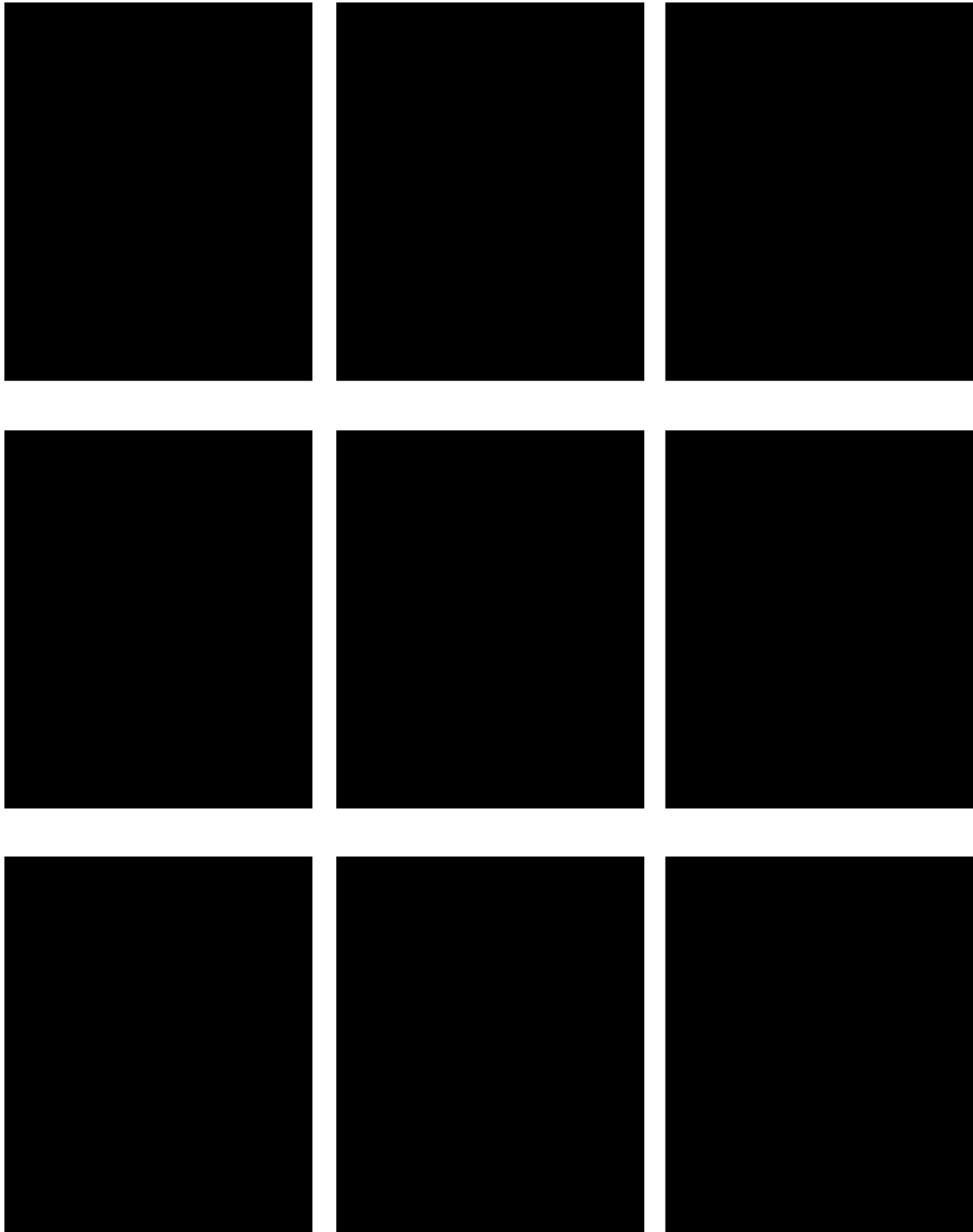


Figura 3.43. *Comparación de las concentraciones de H₂ experimentales y teóricas para diferentes condiciones de gasificación de la madera.*

En principio estos resultados no son totalmente concordantes con los obtenidos en la gasificación de fibra. Allí, la transformación de los grupos C(O) en CO o CO₂ controla la gasificación de la fibra hasta 670 °C, mientras que en este caso se observa que a 610 °C éste ya no es el paso lento. Como ya se ha comentado, la gasificación depende directamente de los grupos C(O) formados y cada grupo oxigenado presenta una estabilidad térmica diferente [Figueiredo et al., 1999]. Por lo tanto, la formación de grupos oxigenados con diferente estabilidad térmica en los dos sólidos puede ser la causa de que las condiciones experimentales en las que las etapas controlan la gasificación no sean las mismas.

Para profundizar en la naturaleza de los grupos oxigenados generados durante la gasificación, muestras de fibra y madera de encina gasificadas previamente a 240 bar y 610 °C durante 180 minutos, fueron sometidas a un análisis TPD-MS, figura 3.44.

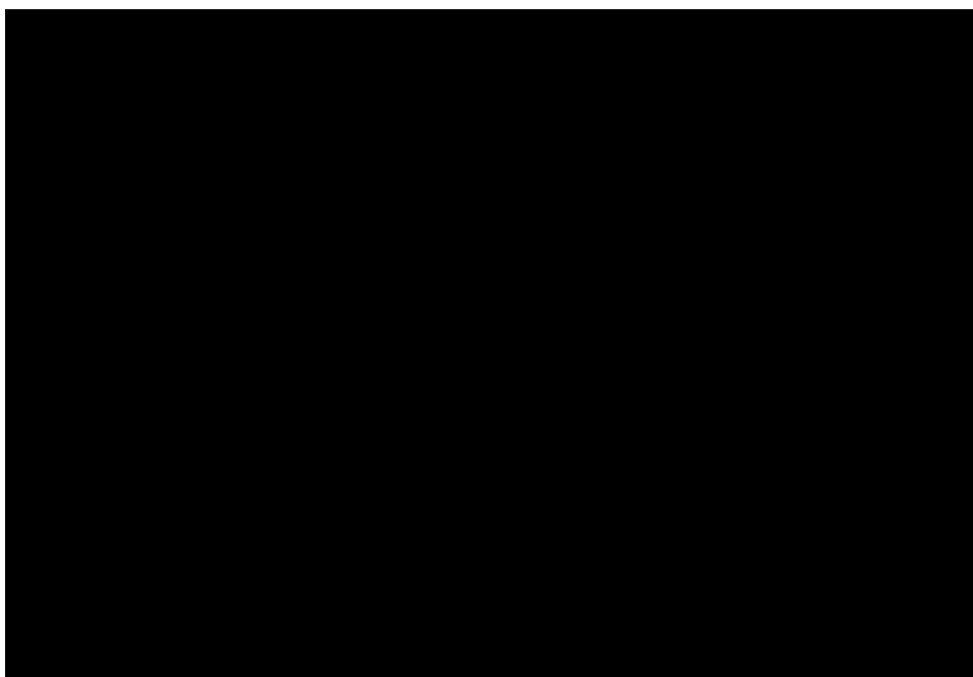


Figura 3.44. *Grupos oxigenados superficiales de muestras de madera y fibra gasificadas a 240 bar y 610 °C durante 180 minutos.*

La figura muestra que desde la fibra gasificada se desorben pocos grupos oxigenados a temperaturas inferiores a 700 °C. Es decir, los grupos oxigenados que pueda contener son pocos o altamente estables. Por el contrario, el número de grupos desorbidos desde la madera gasificada una vez superados los 600 °C es significativo. Estos resultados indican que los

grupos generados en los dos sólidos durante la gasificación son diferentes y que los formados en la madera de encina son menos estables.

Esto quiere decir que la gasificación de la fibra está controlada por la desorción/gasificación de los grupos C(O) en todo el intervalo de temperaturas ensayado debido a la elevada estabilidad de los grupos oxigenados que se forman sobre ella. Por su parte, en la gasificación de la madera esa etapa deja de ser el paso lento para las mayores temperaturas estudiadas debido a la menor estabilidad de los grupos oxigenados que se generan sobre su superficie.

Atendiendo a estos resultados, se pueden explicar los datos recogidos en las figuras 3.36 y 3.38 acerca de cómo varían las concentraciones de CO y CO₂ con la presión y la temperatura. No parece posible que en el caso de que [REDACTED], la gran cantidad de CO producido llegase a convertirse casi totalmente en CO₂ a través de la reacción de gas de síntesis. Por lo tanto, estas concentraciones constituyen otra prueba de que en realidad [REDACTED]

En concreto,

[REDACTED] Por esta razón la concentración de CO en el gas es pequeña e independiente de la presión.

Por otro lado, hay que reseñar que la figura 3.38 revela que la aceleración de esa reacción origina una importante desproporción entre las concentraciones de CO y CO₂: variaciones de un 5 % en la concentración de CO van asociadas a cambios de un 25 % de la de CO₂. En la gasificación de la fibra las diferencias entre concentraciones derivadas del aumento de la velocidad de gasificación de los grupos C(O) no son tan grandes aunque las temperaturas empleadas sean mayores. En el caso de la madera, su número de irregularidades superficiales, su reactividad (figura 3.32) y el número de grupos oxigenados superficiales que presenta (figura 3.35) son mayores. Al poseer una superficie más irregular, reactiva y oxidada, la gasificación directa de los grupos C(O) de la madera de encina es energéticamente menos exigente que para la fibra. Esa reacción adquiere mayor protagonismo y origina la mayor desproporción entre las concentraciones de CO y CO₂ observada para este carbonizado.

En los tratamientos a 1 bar esa desproporción no es tan amplia porque en condiciones atmosféricas no se forman clusters sobre los grupos C(O). En este caso la reacción que se acelera es su desorción en forma de CO pero no da lugar a un cambio de etapa limitante tan evidente. Debido a esto, en la figura 3.43 se observa que a 1 bar y 610 °C la concentración de H₂ teórica se aproxima a la experimental pero no llega a superarla, al contrario de lo que ocurre a 240 y 1000 bar.

Cambios en la etapa limitante asociados a la modificación de los grupos oxigenados superficiales

En el apartado anterior se ha descrito la estrecha relación existente entre el desarrollo de la gasificación y los grupos oxigenados del carbonizado. Otra forma de estudiar la influencia real de esos grupos en el proceso consiste en modificar su número o características y analizar los posibles efectos que conlleven estos cambios.

En nuestro caso, se optó por realizar un pretratamiento que eliminase totalmente los grupos inestables a temperaturas inferiores a 700 °C y analizar la etapa limitante de una gasificación inmediatamente posterior.

El pretratamiento consistió en la circulación de una corriente de 5 cm³min⁻¹ de Ar a 700 °C durante el tiempo necesario para reducir en dos órdenes de magnitud el número de grupos oxigenados de los dos materiales investigados. La figura 3.45 muestra la evolución de la suma de las señales de los gases producidos en la descomposición de los grupos oxigenados, CO y CO₂, durante el precalentamiento. El número de grupos de la fibra se reduce de forma significativa en 4 horas aproximadamente. Para la madera se necesitaron 7 horas de calentamiento para reducir la intensidad de la señal hasta el valor deseado debido a que posee más grupos oxigenados inestables.

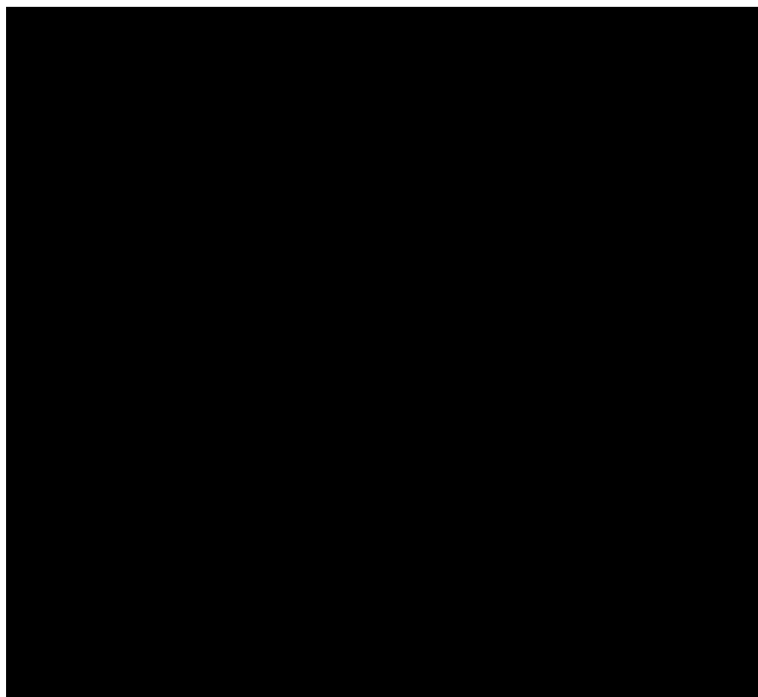


Figura 3.45. *Evolución del número de grupos oxigenados superficiales en función del tiempo de precalentamiento para la fibra y la madera.*

Una vez eliminados esos grupos oxigenados, la fibra fue gasificada a 240 bar y 650 °C y se realizó el cálculo previamente descrito de la concentración teórica de H₂ a partir de las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄ obtenidas. La figura 3.46 muestra la comparación de las concentraciones teórica y experimental de H₂ para sendos experimentos con y sin precalentamiento.

En ausencia de precalentamiento la concentración experimental es mayor que la prevista, indicando que la gasificación está controlada por la desorción/gasificación de los grupos C(O). Los datos evidencian que cuando se aplica el pretratamiento y se eliminan los grupos oxigenados se producen importantes cambios en la gasificación: la tendencia se invierte y la concentración teórica de H₂ pasa a ser mayor que la experimental. Este comportamiento sugiere que los grupos oxigenados originales, difíciles de gasificar y/o desorber, han sido eliminados antes de la gasificación y los grupos C(O) que el agua supercrítica forma durante su ataque a la superficie carbonosa se desorben o gasifican de forma rápida. El resultado es que la desorción/gasificación de grupos C(O) deja de controlar la velocidad global y la desorción de H₂ pasa a ser la etapa lenta. Por esta razón, las concentraciones de H₂ esperadas para la

gasificación posterior al tratamiento térmico son mayores que las registradas experimentalmente.



Figura 3.46. *Concentraciones de H₂ experimentales y teóricas para gasificaciones de la fibra sin y con precalentamiento.*

El mismo procedimiento se siguió para la madera, aunque en este caso la temperatura de gasificación escogida fue 610 °C. Tal y como se recuerda en la figura 3.47, en esas condiciones la gasificación sin pretratamiento ya no está controlada por desorción/gasificación de los grupos C(O) debido a la baja estabilidad térmica de los grupos oxigenados de este sólido, siendo la concentración teórica superior a la experimental. A pesar de ello, se observa un efecto semejante al detectado para la fibra, ya que tras aplicar el precalentamiento las diferencias entre ambas concentraciones se amplían. El hecho de que esa tendencia se acentúe corrobora que se está produciendo un cambio en el desarrollo de la gasificación según el cual, ésta pasa a estar claramente controlada por la desorción de H₂ desde los grupos C(H₂).



Figura 3.47. *Concentraciones de H₂ experimentales y teóricas para gasificaciones de la madera sin y con precalentamiento.*

Autoinhibición por H₂

La disminución de BO con la presión observada para ambos sólidos en la zona supercrítica se atribuye a un fenómeno de autoinhibición por H₂. Según esta teoría, el H₂ generado en el propio sistema bloquea algunos sitios activos y limita la extensión de la gasificación. Si realmente este fenómeno estuviese teniendo lugar, el H₂ que inhibiese la reacción quedaría retenido sobre la superficie carbonosa tras la gasificación, pasando a formar parte de la estructura del sólido. De esta forma, un análisis de la cantidad de H₂ retenido sobre muestras gasificadas a diferentes presiones puede aclarar si realmente está teniendo lugar la autoinhibición y si ésta provoca la ralentización de la velocidad de gasificación con la presión observada en las figuras 3.7 y 3.31.

Este análisis sólo se realizó para la madera de encina porque en nuestro estudio se observa que la disminución de BO es más marcada para ese material. Tres muestras fueron gasificadas a 610 °C durante 180 minutos a diferentes presiones. Los BOs alcanzados están recogidos en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. BOs de muestras de madera de encina gasificadas a 610 °C y diferentes presiones durante 180 minutos.

P (bar)	BO (%)
1	
240	
1000	

Una vez preparadas las tres muestras, la cantidad de H₂ presente en la estructura de cada una de ellas se analizó mediante TPD-MS. Es necesario señalar que la instalación empleada en esta investigación sólo alcanza los 700 °C. En esas condiciones sólo se puede analizar el H₂ retenido por adsorción asociativa [Lussier et al., 1998], mientras que el H₂ retenido por adsorción disociativa no se cuantificó porque sólo se desorbe a temperaturas superiores a 700 °C.

La figura 3.48 muestra que la cantidad de H₂ presente en la estructura de la muestra gasificada a presión atmosférica es muy pequeña con relación a las otras. Gasificar a 240 bar supone incrementar la cantidad de H₂ que se incorpora a la estructura, aunque ese aumento sólo se manifiesta a temperaturas de desorción superiores a 400 °C. La muestra preparada a 1000 bar porta la mayor cantidad de H₂ en su estructura. A partir de los 300 °C la cantidad desorbida aumenta con la temperatura hasta alcanzar el valor máximo a 700 °C. En ese intervalo de temperaturas las diferencias con la curva inmediatamente inferior son de aproximadamente un orden de magnitud. Esto es, la cantidad de H₂ que se incorpora a la estructura del sólido en la gasificación a 1000 bar es 10 veces mayor que a 240 bar, reduciendo el número de sitios activos disponibles.

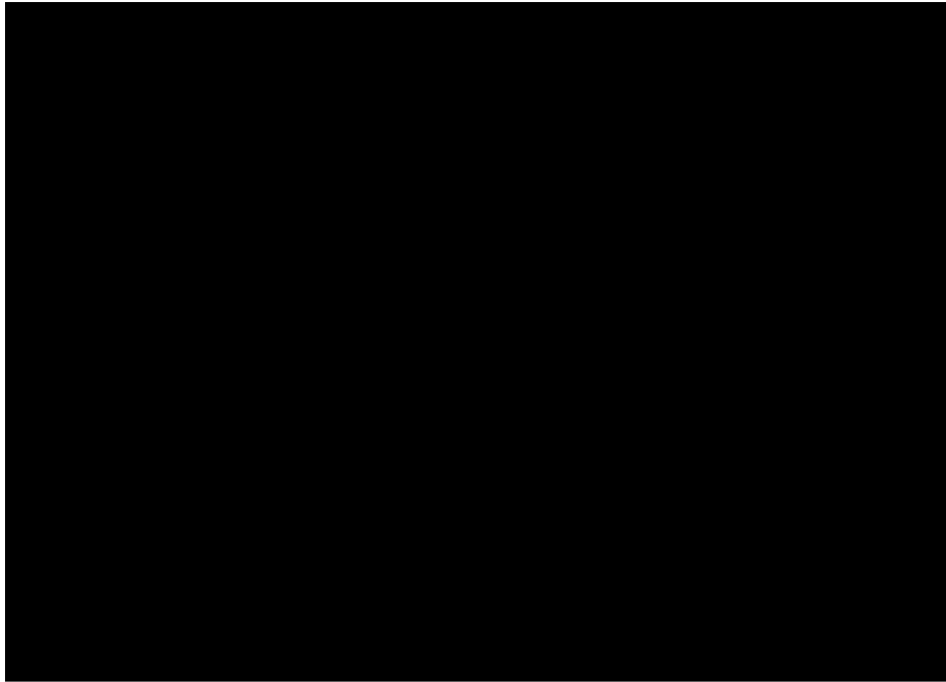


Figura 3.48. *H₂ desorbido desde muestras de madera gasificadas a diferentes presiones.*

Estos resultados vienen a confirmar que:

1. La autoinhibición por H₂ sí que tiene lugar y afecta significativamente a la gasificación.
2. El número de sitios activos bloqueados por el H₂ aumenta con la presión en todo el intervalo estudiado.
3. Existe una presión por encima de la cual la creciente influencia de la inhibición provoca que la velocidad de gasificación se ralentice progresivamente aunque la E_a de la reacción de gasificación sea cada vez menor. Por esta razón los BOs alcanzados en condiciones ultrasupercríticas son los menores de toda la región supercrítica.

Obtención de H₂ a partir de la madera de encina

Los resultados obtenidos en el estudio de la reacción C/H₂O se emplean a continuación para interpretar cómo influyen la presión y la temperatura en la cantidad de H₂ obtenida, en su pureza y en el gasto de sólido necesario para conseguir un volumen concreto de este gas, es decir, en el rendimiento de su producción.

En este apartado, también se aprovecha la elección de una temperatura común de gasificación para comparar la obtención de H₂ a partir de los dos materiales investigados en este Trabajo de forma adecuada.

Concentración de H₂ en la corriente de gasificación

Al igual que ocurre con la fibra, la concentración de H₂ en el efluente producido durante la gasificación de la madera de encina viene determinada por la etapa limitante del mecanismo de la gasificación, por la reacción de intercambio gas-agua, así como por la formación de CH₄.

El desarrollo de la gasificación de la madera de encina presenta algunas variaciones respecto al caso de la fibra por lo que, para este material, la interpretación del efecto de la presión y la temperatura sobre la concentración de H₂ es algo más compleja.

Ahora,

[REDACTED]. A bajas temperaturas la velocidad de esa reacción es baja y por ello a 540 °C el proceso global aún está controlado por esta etapa. Al calentar el fluido la velocidad de gasificación de grupos C(O) llega a igualar o incluso superar a la velocidad de desorción de H₂ desde los grupos C(H₂). Como consecuencia del cambio en el control de la gasificación, para tratamientos supercríticos la concentración de H₂ tiende a disminuir con la temperatura, figura 3.49.

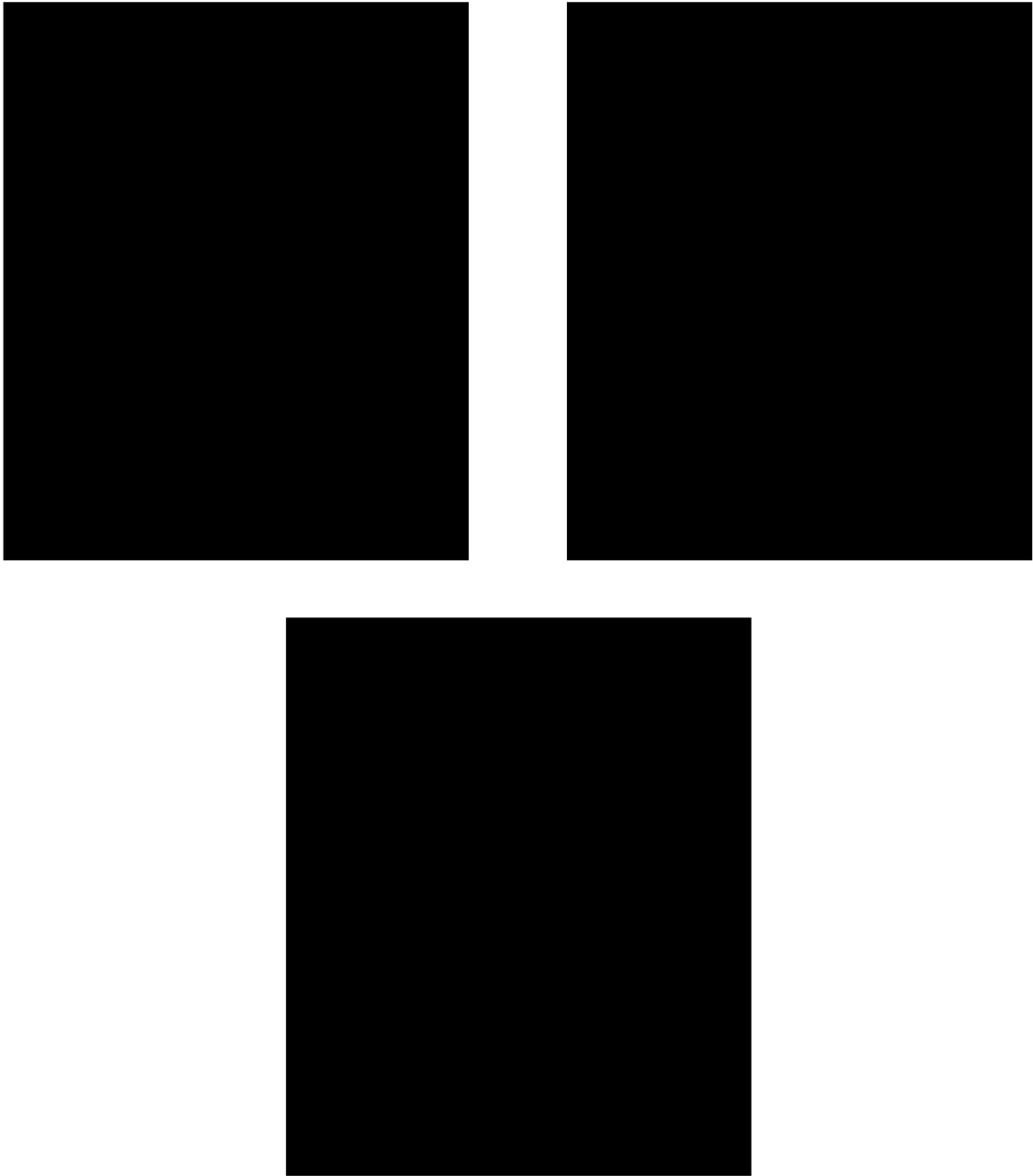


Figura 3.49. *Evolución de la concentración de H_2 durante la gasificación de la madera a diferentes presiones y temperaturas.*

En condiciones atmosféricas no se produce [REDACTED]. En ese caso la reacción que se acelera es la desorción de esos grupos en forma de CO. Como este fenómeno no provoca un cambio en el control de la gasificación tan evidente como el observado en condiciones supercríticas, a presión atmosférica la relación entre la temperatura y la concentración de H₂ no es tan clara como a 240 ó 1000 bar, figura 3.49.

A causa de los fenómenos previamente descritos, no es posible observar que la concentración de H₂ evolucione de forma homogénea con la presión. Para la temperatura de estudio más baja, 540 °C, el contenido en H₂ del efluente aumenta al pasar de 1 a 240 bar por las mayores conversiones de la reacción de intercambio gas-agua, figura 3.50. Una vez dentro de la región supercrítica, la conversión de esa reacción es prácticamente total, así que no afecta a la concentración de H₂. Sin embargo, la formación de una mayor cantidad de CH₄ con el incremento de presión provoca que la concentración registrada en condiciones ultrasupecríticas sea menor que a 240 bar.



Figura 3.50. *Evolución de la concentración de H₂ durante la gasificación de la madera a 540 y 610 °C y diferentes presiones.*

En cuanto a la temperatura más alta, 610 °C, los cambios de etapa limitante provocan que la concentración disminuya al pasar de vapor a agua supercrítica. Una vez dentro de la zona supercrítica la pureza sigue disminuyendo hasta llegar a 1000 bar por la formación de mayores cantidades de CH₄.

Por otro lado, los cambios que las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄ experimentan con el tiempo afectan directamente a la pureza en H₂ del gas producido. Para la madera de encina la evolución de la concentración de H₂ no es tan clara como en la fibra, ya que en aquel caso el comportamiento de las reacciones secundarias desembocaba en un claro aumento del nivel de H₂ con el tiempo.

En el estudio de la reacción de intercambio gas-agua durante la gasificación de la madera se ha observado que la concentración de CO₂ disminuye ligeramente con el tiempo, mientras que del análisis de la formación de CH₄ se deduce que la presencia de esta especie en el efluente disminuye de forma clara. Estas tendencias influyen de forma opuesta en la concentración de H₂: los cambios en la reacción de intercambio gas-agua la hacen disminuir y los de las reacciones de formación de CH₄ provocan que aumente.

En este punto, hay que tener en cuenta que: (i) por cada molécula de CO que no se convierte a CO₂ se deja de producir una única molécula de H₂, mientras que por cada molécula de CH₄ que no se forma se pueden generar dos moléculas de H₂; es decir, la no formación de CH₄ puede tener más influencia en la concentración final de H₂, y (ii) los cambios que sufre la concentración de CH₄ son más importantes que los que experimenta la concentración de CO₂.

La consecuencia de estas conclusiones es que, tal y como reflejan las figuras 3.49 y 3.50, la pureza de H₂ en el efluente aumenta ligeramente con el tiempo de tratamiento, siendo ese enriquecimiento menos significativo que el observado en la gasificación de la fibra.

Producción de H₂

La producción de H₂ mediante gasificación viene directamente determinada por el caudal y la pureza del gas generado. La figura 3.51 recoge la variación del caudal bruto de H₂ obtenido durante la gasificación de una muestra de madera de encina a 240 bar y 610 °C. A pesar de que el nivel de H₂ en el efluente es ligeramente mayor en los instantes finales (ver figuras del apartado anterior), el caudal generado disminuye progresivamente con el avance de la reacción.

Esta figura confirma que, de forma semejante a lo observado en la fibra, este parámetro depende fundamentalmente de la velocidad de gasificación. El descenso de la reactividad del carbonizado a medida que es gasificado provoca que en los instantes iniciales de la reacción C/H₂O se obtengan cantidades de H₂ mayores que al final.

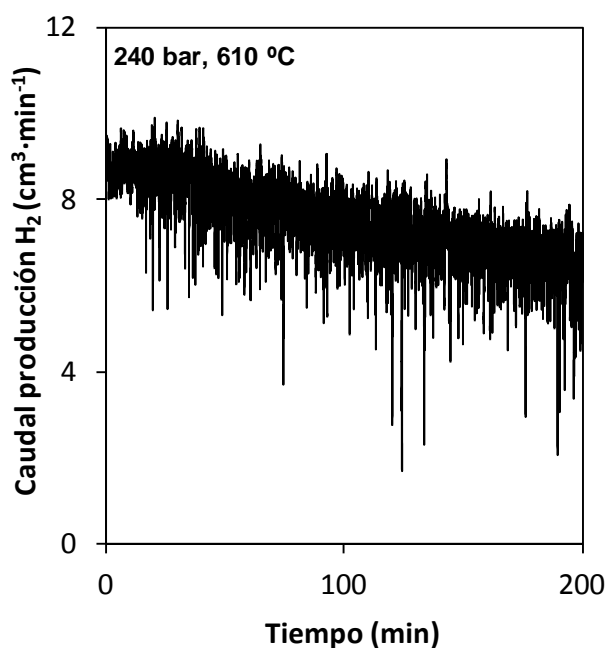


Figura 3.51. Caudal de producción de H₂ para la gasificación de la madera.

Para evaluar la producción global de H₂ y determinar el efecto que tienen sobre ella las condiciones experimentales, se calcularon los volúmenes de H₂ producidos tras 360 minutos de gasificación a diferentes presiones y temperaturas, figura 3.52.

Dentro de la región de vapor sobrecalentado la producción de H₂ aumenta progresivamente con la presión. Esa evolución es la esperada puesto que en esa zona la velocidad de gasificación aumenta claramente con la presión. La cantidad producida sigue incrementándose hasta alcanzar presiones ligeramente superiores a la crítica y, una vez dentro de la región supercrítica, disminuye progresivamente. La reducción se debe principalmente a la ralentización de la velocidad de gasificación por el efecto autoinhibitorio. Esto da lugar a la existencia de una presión, 240 bar, para la que se originan las mayores cantidades de H₂ de entre todas las estudiadas. A diferencia de los resultados obtenidos con la fibra ese valor es independiente de la temperatura y coincide con la presión óptima de gasificación. El hecho de que la pureza de

H₂ no aumente con la presión en la región supercrítica es la causa de que ambas presiones coincidan.



Figura 3.52. *Volumen de H₂ producido durante 360 minutos de gasificación de la madera en diferentes condiciones de presión y temperatura.*

La dependencia de la producción de H₂ con la temperatura viene determinada por dos efectos contrarios. Por un lado, la velocidad de gasificación (y con ella el caudal de gas producido) se acelera claramente con esta variable; por otro, la concentración de H₂ en el gas disminuye. Los resultados de la figura reflejan que la influencia de la velocidad de gasificación es mucho mayor, ya que la producción mejora a medida que la temperatura crece.

A pesar de las diferentes reactividades que presentan los dos materiales utilizados en el Trabajo, se eligió una temperatura común de gasificación (610 °C) para que las velocidades de gasificación y producción de H₂ pudiesen ser comparadas correctamente. La figura 3.53 recoge las cantidades de H₂ producidas tras gasificar muestras de fibra y madera de encina a 610 °C y diferentes presiones durante 360 minutos.

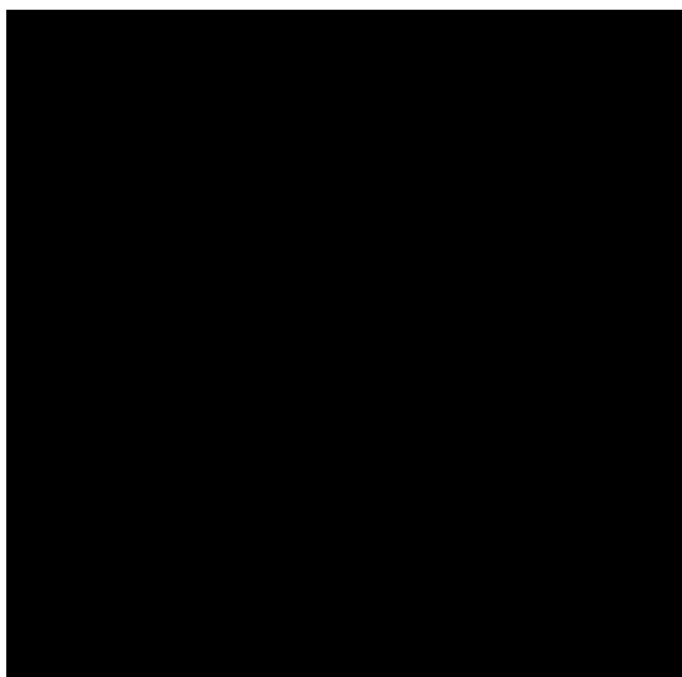


Figura 3.53. *Volumen de H₂ producido durante 360 minutos de gasificación de la madera y la fibra a 610 °C y diferentes presiones.*

En tratamientos atmosféricos la cantidad de H₂ obtenida a partir de la madera es ligeramente mayor. La compresión del vapor acentúa la diferencia de producción entre ambos materiales, haciéndose ésta máxima una vez que nos adentramos en la región supercrítica: a 240 bar la madera de encina genera un volumen de H₂ tres veces mayor que la fibra.

En cuanto a la pureza de la corriente obtenida, la figura 3.54 muestra que las concentraciones de H₂ obtenidas a partir de ambos sólidos a 240 bar son semejantes, por lo que las diferencias en la obtención se deben fundamentalmente a la mayor reactividad del precursor de origen vegetal, que proporciona un mayor caudal de gas. Si además se tiene en cuenta que la concentración de CO procedente de la fibra está en torno al 30 % y desde la madera apenas se produce un 1-2 %, es evidente que para esta última el tratamiento de purificación posterior para obtener H₂ sería menos complejo. Por lo tanto, a esa presión la madera de encina es una fuente de H₂ mucho más atractiva que la fibra.



Figura 3.54. *Evolución de las concentraciones de H₂ durante la gasificación de la fibra y la madera a 610 °C y presiones supercríticas.*

Al adentrarnos en la región supercrítica, las diferencias entre ambos sólidos se minimizan con la presión llegando a coincidir la producción para tratamientos ultrasupercríticos. Tal evolución se debe a que (i) la autoinhibición por H₂ es más intensa para la madera y (ii) para la fibra la pureza del efluente aumenta con la presión en la región supercrítica mientras que para la madera disminuye. Finalmente a 1000 bar la producción a partir de la fibra sería más interesante ya que, debido a este último fenómeno, la concentración de H₂ obtenida en la gasificación de la fibra es mayor que para la madera, figura 3.54.

El estudio de la gasificación de sólidos carbonosos en condiciones supercríticas es escaso, y no todas las investigaciones realizadas en este campo se centran en la obtención de H₂. A esto hay que sumar el hecho de que los pocos trabajos que afrontan este tema emplean carbones minerales, precursores diferentes a los aquí escogidos y cuya gasificación puede ser significativamente diferente. Además, en ellos se analiza la posibilidad de gasificar el sólido sin aplicar pretratamientos, es decir, obviando cualquier etapa de carbonización o secado del mismo.

Generalmente en estos trabajos se intentan aprovechar las extraordinarias propiedades del agua supercrítica para sobreponerse a los bajos porcentajes de gasificación y a la formación de alquitranes propios de las gasificaciones con vapor. Esta metodología implica gasificar sólidos con contenidos de carbono intermedios (70 %) que incluso pueden presentar un cierto porcentaje de lodos. Esta situación lleva a varios autores a incorporar catalizadores al sistema de reacción para mejorar los rendimientos de gasificación y, en definitiva, la producción de H₂.

Debido a los diferentes precursores, pretratamientos y procedimientos experimentales esos resultados bibliográficos no pueden ser comparados de forma estricta con los aquí obtenidos. La tabla 3.5 resume algunos de ellos y pone de manifiesto algunas de las diferencias existentes con los obtenidos en esta investigación. Nuestros datos de producción de H₂ se modificaron y se refirieron a la masa inicial de sólido cargada en el reactor para ajustarse a la definición de ese parámetro encontrada en esos trabajos.

Tabla 3.5. *Condiciones experimentales y producción de H₂ de algunos trabajos que estudian la gasificación de sólidos carbonosos con agua supercrítica.*

Autor	Precursor	Instalación	P (bar)	T (°C)	Catalizador	Pureza H ₂ (%)	Producción H ₂ (cm ³ g ⁻¹)
Este Trabajo	Madera ^a	Lecho fijo	240	610	-		
Este Trabajo	Fibra ^a	Lecho fijo	1000	610	-		
[Zhang et al., 2010]	Carbón mineral	Reactor en flujo	250	600	-	-	125
[Zhang et al., 2010]	Carbón mineral	Reactor en flujo	250	600	Ca	70	350
[Jin et al., 2010]	Carbón mineral	Lecho fluidizado	250	580	K ₂ CO ₃	60	550
[Yamaguchi et al., 2009]	Carbón mineral	Lecho fijo	250	600	-	-	35
[Yamaguchi et al., 2009]	Carbón mineral	Lecho fijo	250	800	-	-	260
[Lin et al., 2001]	Carbón mineral	Lecho fijo	230	650	NaOH	84 ^b	1260
[Lin et al., 2001]	Madera	Lecho fijo	600	650	NaOH	71 ^b	570

^aCarbonizado a 700 °C.

^bCon captura de CO₂ incorporada al sistema de gasificación

Rendimiento de producción de H₂

Los datos de la figura 3.55 reflejan que el rendimiento puntual de producción de H₂ a partir de la madera de encina tiene la misma tendencia que la observada para la fibra. La eficacia crece con el tiempo porque la corriente producida se va enriqueciendo progresivamente en H₂. Este comportamiento es especialmente significativo en los inicios del ensayo pero a medida que avanza la gasificación se va mitigando. La evolución mostrada en la figura es un reflejo de que a medida que pasa el tiempo la obtención de H₂ es cada vez más eficiente pero menos rápida.

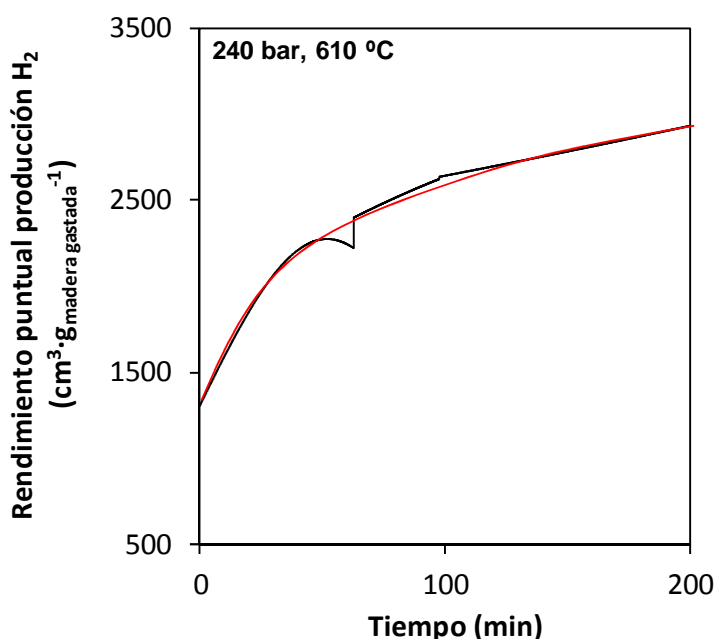


Figura 3.55. Evolución del rendimiento puntual de producción de H₂ con el tiempo de la gasificación de la madera de encina.

Una vez estudiado el efecto del tiempo, se analizó la dependencia del rendimiento global con la presión y la temperatura, figura 3.56. A pesar de que, en general, la pureza de H₂ disminuye con el calentamiento del agente gasificante los rendimientos más altos se obtienen para las mayores temperaturas de trabajo. Estos datos sugieren que las menores purezas obtenidas se compensan con la generación de cantidades de gas superiores, de tal forma que el rendimiento global asociado a esas condiciones es mayor.

A diferencia de lo comentado en la fibra, la influencia de la presión en el rendimiento de producción de H₂ es similar para las tres temperaturas ensayadas. Crece de manera rápida y

progresiva desde presión atmosférica hasta alcanzar el punto crítico. Por encima de ese punto, su valor decae sensiblemente con la presión de tal forma que, para la mayor temperatura, el rendimiento en condiciones ultrasupercríticas llega a ser incluso menor que el asociado a la gasificación con vapor a presión atmosférica. La disminución del rendimiento para los tratamientos supercríticos se debe a que en esa zona el volumen de H₂ obtenido disminuye con la presión (figura 3.52); a esto hay que sumar que la compresión del agua hasta condiciones ultrasupercríticas conlleva una reducción de la pureza de H₂ en el efluente (figura 3.50).

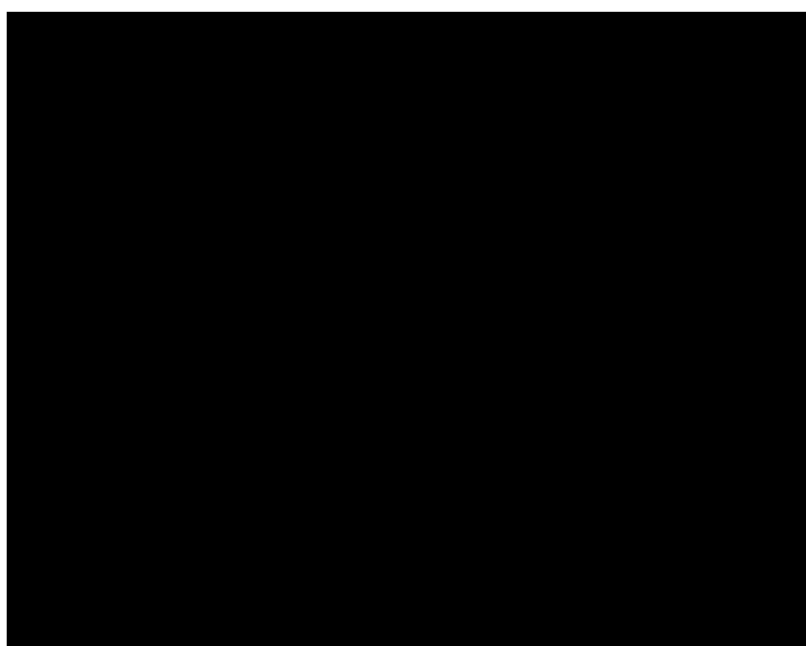


Figura 3.56. *Rendimiento global de producción de H₂ de la gasificación de la madera de encina.*

Finalmente, en la figura 3.57 se comparan los rendimientos de producción de H₂ a partir de la gasificación de la fibra y la madera para una temperatura común, 610 °C. Las mayores cantidades de gas generado a partir de la madera provocan que el rendimiento asociado a este material sea superior en la zona subcrítica. Al entrar en la región supercrítica las diferencias entre ambos sólidos se amplifican porque en esa zona se encuentra la presión óptima de gasificación de la madera (la de la fibra se encuentra a presiones superiores).

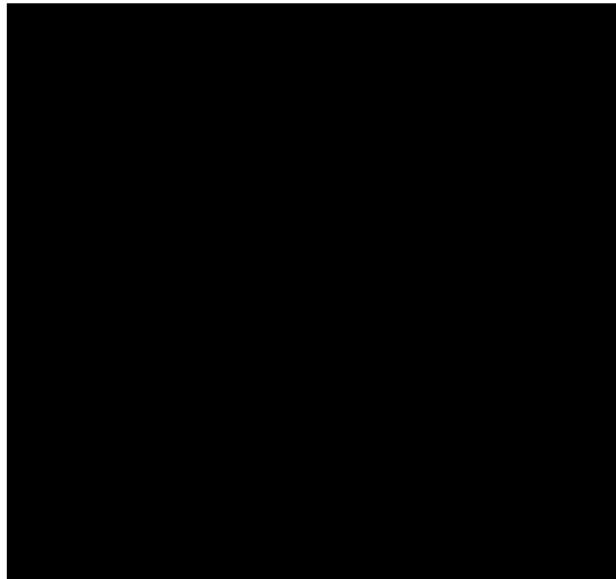


Figura 3.57. *Rendimientos globales de producción de H₂ a partir de la fibra y la madera de encina a 610 °C*

A partir de ese punto el comportamiento comienza a invertirse, de tal forma que a 750 bar los rendimientos se igualan y en condiciones ultrasupercríticas la eficacia de la gasificación de la fibra es claramente mayor. Este cambio viene provocado por los diferentes efectos que la presión y la temperatura tienen en la gasificación de cada sólido. Concretamente: (i) la autoinhibición es más intensa para la madera de encina (ver figuras 3.7 y 3.31) y (ii) el aumento de la presión en la región supercrítica da lugar a mayores purezas de H₂ para la gasificación de la fibra pero en la gasificación de la madera provoca el efecto contrario.



CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

Las conclusiones derivadas del análisis y discusión de los resultados han quedado expuestas en el capítulo anterior. No obstante, a continuación se presenta un resumen de las más importantes:

De los estudios de gasificación de la fibra:

1. La velocidad de gasificación de la fibra aumenta significativamente con la temperatura en todo el intervalo investigado.

En cuanto al efecto de la presión, la velocidad de gasificación crece rápidamente al comprimir el vapor de 1 hasta 50 bar, a partir de este valor el grado de gasificación aumenta más lentamente y de forma casi lineal con la presión hasta superar el punto crítico.

Dentro de la región supercrítica la reacción se acelera ligeramente al comprimir el fluido hasta una presión para la que la velocidad de gasificación es máxima y para presiones superiores se ralentiza. La presión óptima de gasificación disminuye al aumentar la temperatura.

2. Los gases producidos mayoritariamente en la gasificación de la fibra y la madera de encina son H_2 , CO , CO_2 y CH_4 .

3. A presión atmosférica la concentración de CO_2 en el efluente es despreciable. La conversión de CO a CO_2 aumenta progresivamente con la temperatura y la presión, alcanzándose niveles de CO cercanos al 0 % sólo para condiciones ultrasupercríticas.

4. El mayor valor de la E_a del proceso de gasificación corresponde a la gasificación a presión atmosférica, siendo sensiblemente más alto que el correspondiente a la gasificación a presiones ligeramente superiores a la crítica.

En la región supercrítica, el valor de la E_a continúa disminuyendo de forma constante y suave al aumentar la presión.

5. El mecanismo propuesto para la reacción de gasificación de la fibra en condiciones supercríticas difiere del comúnmente aceptado para la gasificación con vapor. Las evidencias experimentales que llevan a proponer el nuevo mecanismo son principalmente que: i) los cluster también se forman sobre los sitios activos del sólido carbonoso, de manera que la

energía de activación de la gasificación disminuye y (ii) como consecuencia, los productos primarios de la gasificación supercrítica no son exclusivamente H_2 y CO , sino también CO_2 .

6. En el intervalo de temperaturas ensayado, la gasificación de la fibra está controlada por la desorción/gasificación de los grupos $C(O)$.

7. La autoinhibición por la readsorción de parte del H_2 generado en las reacciones de gas de síntesis y de intercambio gas-agua, es la responsable de la disminución de la velocidad de gasificación para las mayores presiones estudiadas y permite explicar la existencia de una presión óptima de gasificación en la región supercrítica.

8. La cantidad de H_2 producido y su concentración en los gases producto de reacción aumentan con la temperatura.

En cuanto al efecto de la presión, se observa que la concentración de H_2 en el efluente crece a medida que aumenta la presión. Sin embargo, la existencia de una presión óptima de gasificación provoca que, en la zona supercrítica, haya una presión por encima de la cual la producción disminuye.

De los estudios de gasificación de la madera:

9. En las mismas condiciones experimentales la velocidad de gasificación de la madera de encina es muy superior a la de la fibra.

10. De forma semejante a lo que ocurre en la fibra, la gasificación de la madera presenta una presión óptima de gasificación, si bien en este caso ésta es independiente de la temperatura. La velocidad de reacción también aumenta con la temperatura.

11. La E_a de la gasificación de la madera evoluciona de forma similar a la gasificación de la fibra, aunque su valor es siempre inferior. Este comportamiento es atribuido a la presencia de más irregularidades superficiales y a un mayor número de centros heterocíclicos en la madera.

12. A presión atmosférica la concentración de CO_2 es ligeramente superior a la concentración de CO . El aumento de la presión favorece la conversión de CO a CO_2 , de tal forma que al llegar a la región supercrítica la conversión es casi total.

13. El mecanismo de gasificación es el mismo que el propuesto para la gasificación de la fibra. Sin embargo, la menor estabilidad de los grupos oxigenados formados sobre la superficie de la madera provoca que la etapa limitante varíe con la temperatura dentro del intervalo estudiado.

14. En condiciones supercríticas, la mayoría de grupos oxigenados son directamente gasificados a CO_2 sobre la superficie carbonosa por la formación de cluster sobre ellos. El poco CO que se llega a desorber desaparece casi totalmente al participar en la reacción de intercambio gas-agua.

15. En la zona supercrítica la velocidad de gasificación disminuye por la readsorción de parte del H_2 generado en diversas reacciones que tienen lugar dentro del proceso global $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$. La autoinhibición por hidrógeno se intensifica con la presión y es la responsable de la aparición de una presión óptima de gasificación.

16. La concentración de H_2 en el efluente producido durante la gasificación de la madera está fuertemente condicionada por la etapa limitante del proceso, por la reacción de intercambio gas-agua y por la producción de CH_4 . Todos estos factores permiten explicar la dependencia observada de la concentración de H_2 con la presión y la temperatura.

17. La cantidad de H_2 producida aumenta claramente con la temperatura. Sin embargo, el efecto de la presión en este parámetro es más complejo: en la región de vapor la cantidad de H_2 generado crece rápidamente con la presión, mientras que en la región supercrítica esta tendencia se invierte, existiendo una presión óptima en torno al punto crítico.

18. La mayor reactividad de la madera provoca que las cantidades de H_2 producidas en su gasificación con vapor y agua supercrítica sean mayores que las correspondientes a la gasificación de la fibra. En condiciones ultrasupercríticas, la producción a partir de los dos carbonizados prácticamente se iguala, porque en la gasificación de la madera la autoinhibición por H_2 es más intensa y la concentración de H_2 disminuye con los incrementos de presión en toda la región supercrítica.





ANEXOS





ANEXO I

Cálculo del número de moléculas de H₂O que entran a formar parte del complejo activo en el estado de transición, ξ_{ts} , en función de la presión y la temperatura.

El cálculo de ξ_{ts} en condiciones supercríticas se realizó utilizando la relación propuesta por Rice et al. [Rice et al., 1998], ecuación (A1.1):

$$\Delta v^\ddagger \cdot \rho = \xi_{CO} - \xi_{ts} \quad (A1.1)$$

donde Δv^\ddagger es el volumen molar parcial de activación a dilución infinita, ρ es la densidad del agua y ξ_{CO} se define como el exceso de moléculas de H₂O que rodean una molécula de CO infinitamente diluida.

1. Cálculo de ξ_{CO}

ξ_{CO} se calculó utilizando la expresión desarrollada por Debenedetti [Debenedetti, 1987], ecuación (A1.2):

$$v_{CO}^\infty \cdot \rho = \rho \kappa RT - \xi_{CO} \quad (A1.2)$$

donde v_{CO}^∞ es el volumen molar parcial del CO a dilución infinita, κ es la compresibilidad isotérmica del agua, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta. La ausencia de datos PVT para el CO en agua supercrítica, obligó a utilizar datos del N₂ para obtener una estimación del v_{CO}^∞ [Rice et al., 1998].

$v_{N_2}^\infty$ fue calculado utilizando la correlación propuesta por Plyasunov et al. [Plyasunov et al., 2006], basada en propiedades reducidas. Los autores definen la función C_{12}^∞ , ecuación (A1.3):

$$C_{12}^\infty = 1 - \frac{v_2^\infty}{\kappa RT} \quad (A1.3)$$

donde los subíndices 1 y 2 corresponden al disolvente y al soluto respectivamente y κ es la compresibilidad isotérmica del disolvente puro. La función reducida $C_{12,r}$ será, ecuación (A1.4):

$$C_{12,r} = \frac{C_{12}^{\infty}(T, \rho)}{C_{12}^{\infty}(T_{ref}, \rho_{ref})} \quad (A1.4)$$

siendo las condiciones de referencia 25 °C y 1 bar. Los autores defienden que para fluidos simples como Ar, Kr, Xe, Rn, CH₄, N₂ y O₂ en agua supercrítica, la dependencia de $C_{12,r}$ con la densidad es única. Esa relación, mostrada en la figura A1.1, puede construirse a partir de datos de bibliografía obtenidos para las especies Ar y CH₄ [Biggerstaff y Wood, 1988; Hnědkovský et al., 1996].

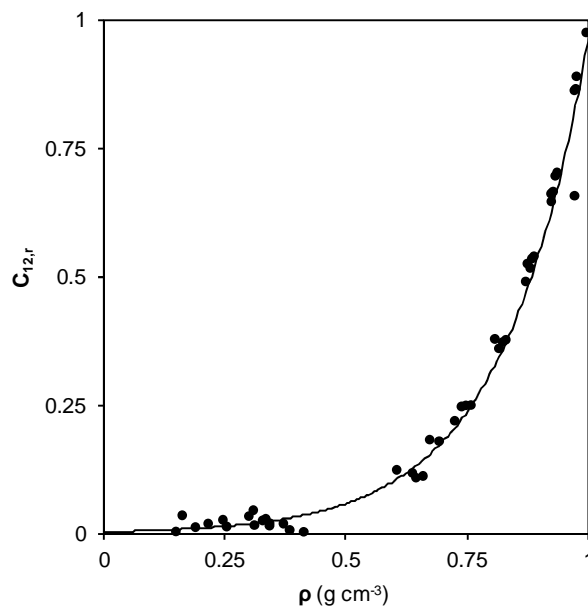


Figura A1.1. Evolución de $C_{12,r}$ con la densidad para fluidos simples.

Empleando la relación mostrada en la figura A1.1, los diferentes valores de $C_{12,r}$ se obtuvieron a partir de la densidad del agua supercrítica para las diferentes condiciones experimentales estudiadas. Una vez conocido $C_{12,r}$, las ecuaciones (A1.3) y (A1.4) fueron resueltas para calcular finalmente $\nu_{N_2}^{\infty}$, que se utilizó como estimación de ν_{CO}^{∞} [Rice et al., 1998].

$\nu_{N_2}^{\infty}$ en las condiciones de referencia, valor necesario para calcular $C_{N_2}^{\infty}(T_{ref}, \rho_{ref})$, es $33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [Enns et al., 1965; Zhou y Battino, 2001]. Los datos empleados en el cálculo de ξ_{CO} están recogidos en la tabla A1.1.

Tabla A1.1. Datos empleados en el cálculo de ξ_{CO} .

	ρ (g cm ⁻³)	$10^2 \times \kappa$ (MPa ⁻¹) ^a	v_{CO}^∞ (cm ³ mol ⁻¹)	ξ_{CO}	ρ (g cm ⁻³)	$10^2 \times \kappa$ (MPa ⁻¹) ^a	v_{CO}^∞ (cm ³ mol ⁻¹)	ξ_{CO}
<i>P</i> (bar)	610 °C				630 °C			
240	0.066	4.87	410	-0.192	0.064	4.78	412	-0.189
500	0.159	3.45	317	-0.563	0.151	3.38	315	-0.514
750	0.264	2.78	295	-1.333	0.248	2.72	289	-1.169
1000	0.362	2.29	298	-2.612	0.340	2.25	180	-0.209
	650 °C				670 °C			
240	0.062	4.77	420	-0.186	0.060	4.62	415	-0.176
500	0.144	3.33	315	-0.476	0.138	3.31	315	-0.425
750	0.233	2.67	283	-1.011	0.221	2.62	279	-0.904
1000	0.321	1.25	156	-1.071	0.304	1.12	148	-1.017

^aDatos recogidos en los trabajos de Zhang et al. [Zhang et al., 2002], Fuji et al. [Fuji et al., 2012] y Motakabbir y Berkowitz [Motakabbir y Berkowitz, 1990].

2. Cálculo de Δv^\ddagger

La definición de Δv^\ddagger se muestra en la ecuación (A1.5).

$$\Delta v^\ddagger = RT(\partial \Delta G^\ddagger / \partial P) \quad (\text{A1.5})$$

donde ΔG^\ddagger es la diferencia entre las energías libres de Gibbs de los reactivos y el estado de transición y P es la presión. Teniendo en cuenta la definición de la constante de velocidad k planteada en la formulación termodinámica de la teoría del estado de transición, Rice et al. [Rice et al., 1998] proponen la siguiente aproximación, ecuación (A1.6).

$$\partial(\ln k_{\text{CO}}) / \partial P \approx -\Delta v^\ddagger / RT \quad (\text{A1.6})$$

siendo k_{CO} la constante de pseudo-primer orden en la conversión del CO.

La constante k_{CO} se obtuvo a través de las relaciones cinéticas mostradas en las ecuaciones (A1.7) y (A1.8).

$$d[CO]/dt = -k_{CO} [CO] \quad (A1.7)$$

$$k_{CO} = \frac{\partial \ln[CO]}{\partial t} \quad (A1.8)$$

Para resolver la ecuación (A1.8), fue necesario calcular previamente el caudal de moles efluentes de CO en función del tiempo, para cada presión y temperatura de gasificación. A modo de ejemplo, la figura A1.2 muestra el caudal molar efluente de CO en función de la presión para una temperatura de gasificación de 630 °C.

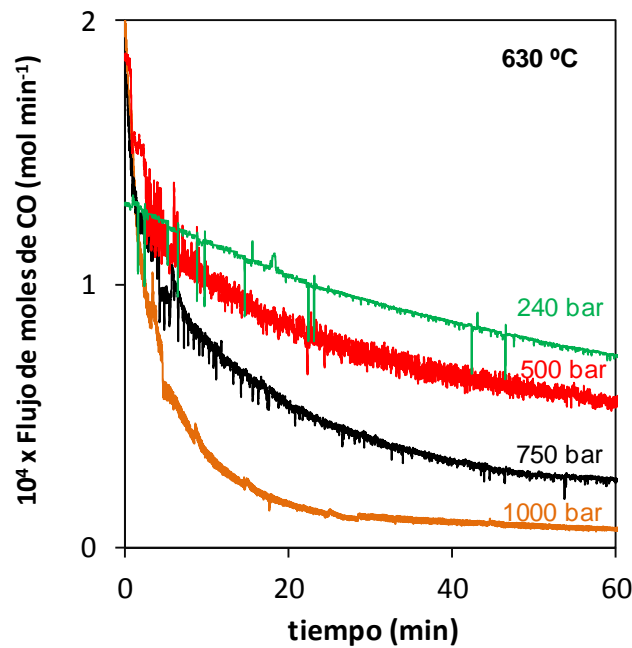


Figura A1.2. Flujo molar de CO efluente en función de la presión para una temperatura de gasificación de 630 °C.

La figura A1.3 muestra la dependencia del $\ln(k)$ con la presión y la temperatura.



Figura A1.3. *Dependencia de $\ln(k)$ con la presión y la temperatura.*

La variación de la pendiente de la curva con la presión para cada temperatura permitió calcular Δv^\ddagger y, finalmente, ξ_{ts} , figura A1.4.



Figura A1.4. *Variación de ξ_{ts} con la presión y la temperatura.*



ANEXO II

Cálculo del Módulo de Wagner, M_w , para la gasificación de la fibra en diferentes condiciones de presión y temperatura.

El Módulo de Wagner, M_w , es un parámetro que indica la relación entre las velocidades de reacción química y difusión interna [Bouzaza et al., 2004]. Se puede considerar que el proceso está libre de restricciones difusionales cuando M_w es menor que 1. La ecuación (A2.1) recoge la definición de M_w :

$$M_w = \frac{L^2 \rho_g r_{H_2O}}{D_e C_s} \quad (A2.1)$$

siendo $L = d_g/6$, d_g el diámetro de la partícula macroscópica (m), ρ_{part} la densidad de la partícula macroscópica ($g_{fibra} \cdot m^{-3}$), r_{H_2O} la velocidad de reacción referida al agua ($mg_{H_2O} \cdot g_{fibra}^{-1} \cdot min^{-1}$), D_e la difusividad efectiva del fluido ($m^2 \cdot min^{-1}$) y C_s la concentración del agua en la superficie de la fibra ($mg \cdot m^{-3}$).

d_g y ρ_{part} fueron medidos mediante manipulación y pesada de un trozo de fibra carbonizada, obteniéndose unos valores de 0.2 cm y $0.305 g \cdot cm^{-3}$, respectivamente. El avance de la reacción provoca cambios en el diámetro y la densidad del sólido, pero debido a la dificultad que implica conocer su evolución para todas las presiones y temperaturas estudiadas, ambos valores se consideran constantes.

1. Cálculo de r_{H_2O}

Este parámetro se calculó a partir de la velocidad intrínseca de reacción, r , considerando que cada átomo de carbono es gasificado por una molécula de agua. r no sólo depende de la presión y la temperatura sino que también varía a medida que avanza la gasificación. Para tener en cuenta este efecto se calcularon los valores puntuales de M_w asociados a los BOs 5, 7, 10 y 15 %. De esta forma se puede analizar la dependencia de la etapa limitante de la gasificación con la presión, la temperatura y el tiempo. La tabla A2.1 recoge la evolución de r_{H_2O} con el BO para todas las condiciones experimentales analizadas.

Tabla A2.1. Evolución de r_{H_2O} ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$) para diferentes presiones y temperaturas de gasificación.

P (bar)	610 °C				670 °C			
	BO(%)				BO(%)			
	5	7	10	15	5	7	10	15
1	■	■	■	■	■	■	■	■
240	■	■	■	■	■	■	■	■
500	■	■	■	■	■	■	■	■
750	■	■	■	■	■	■	■	■
1000	■	■	■	■	■	■	■	■

2. Cálculo de D_e

La definición de D_e está recogida en la ecuación (A2.2):

$$D_e = \frac{D_c \cdot \varepsilon}{\tau} \quad (A2.2)$$

donde D_c es la difusividad combinada ($m^2 \cdot min^{-1}$), ε es la porosidad de la fibra y τ es la tortuosidad, que se puede estimar en 3 para este tipo de sólidos [Bouzaza et al., 2004; Ruthven, 1984]. Para poros menores a 100 nm, D_c es igual a la difusividad de Knudsen, D_k , ecuación (A2.3).

$$D_k = 9.70 \cdot 10^3 \cdot r_p \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (A2.3)$$

donde r_p es el radio medio de poro y M el peso molecular del agua, $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La anchura media de poro se calcula a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 del carbonizado, siendo igual a 0.60 nm. En primer lugar, este dato valida la aproximación realizada acerca de la igualdad de D_c y D_k . Por otro lado y teniendo en cuenta que habitualmente los poros se presentan en forma de rendija, se toma un valor de r_p igual a 0.30 nm.

Los datos de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 también permiten calcular el volumen total de poro, V_T . Sabiendo que V_T es $0.224 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y la densidad del material es $0.305 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ se

obtiene una porosidad $\epsilon=0.068$. Este valor es muy parecido a otros reportados en bibliografía para materiales semejantes [Cheng et al., 2004]. Al igual que ocurre con d_g y Q_{part} , r_p y ϵ varían a lo largo de la gasificación pero se consideran constantes para simplificar los cálculos.

Los valores de D_e asociados a las temperaturas de 610 y 670 °C son 2.77 E-7 y 2.83 E-7 $m^2 \cdot min^{-1}$ respectivamente.

3. Cálculo de C_s

La ley del gas ideal puede extenderse para relacionar la presión y la densidad de los fluidos supercríticos a una temperatura dada. La densidad del fluido supercrítico en unas condiciones de presión y temperatura determinadas es, ecuación (A2.4):

$$\rho = \frac{M \cdot P}{z \cdot R \cdot T} \quad (A2.4)$$

siendo z el factor de compresibilidad y R la constante de los gases. La correlación de Lee-Kesler, ecuación (A2.5), relaciona el valor de z con el de los parámetros z^0 y z^1 y el factor acéntrico, w , que para la molécula de agua es igual a 0.344.

$$z = z^0 + w \cdot z^1 \quad (A2.5)$$

Los parámetros z^0 y z^1 dependen de la temperatura y presión reducidas de cada gasificación. La tabla A2.2 muestra los valores de z^0 y z^1 para las diferentes presiones y temperaturas [Smith et al., 2003].

Tabla A2.2. Valores de z^0 y z^1 para diferentes presiones y temperaturas de gasificación.

P (bar)	$10^2 \times z^0$		$10^2 \times z^1$	
	610 °C	670 °C	610 °C	670 °C
1	99.43	99.54	0.30	0.34
240	85.77	89.00	9.36	9.46
500	73.11	79.52	20.22	19.94
750	70.43	76.75	21.18	23.48
1000	75.07	79.12	15.69	21.47

4. Cálculo de M_w

La figura A2.1 muestra los resultados obtenidos para las dos temperaturas estudiadas.



Figura A2.1. Efecto del tiempo, la temperatura y la presión de gasificación en M_w .

La figura muestra que M_w es menor que 1 para todas las condiciones experimentales investigadas. Estos resultados confirman que en la región supercrítica la gasificación sigue estando controlada por la reacción química.

Aparte de esa primera conclusión los datos ofrecen más información acerca de la influencia de los diversos parámetros de estudio en la etapa que controla la gasificación.

En primer lugar, el avance de la gasificación refuerza el control por reacción química. Los sitios activos de alta reactividad que son gasificados dan lugar a otros sitios de baja reactividad localizados en las caras zig-zag. El cambio de morfología del sólido dificulta progresivamente la gasificación por lo que el control que la reacción química ejerce sobre la velocidad global se hace cada vez más intenso.

En segundo lugar, M_w disminuye con el aumento de presión. La disminución es especialmente importante al pasar de 1 a 240 bar, revelando que en condiciones supercríticas la gasificación está muy lejos de ser controlada por restricciones difusionales. Entre las propiedades del agua supercrítica se encuentra su elevada penetrabilidad. Gracias a ella, las limitaciones a la transferencia de materia asociadas a este fluido no sólo son mínimas, sino que además disminuyen con la presión.

Finalmente, las mayores temperaturas de trabajo presentan los valores más altos de M_w , aunque incluso para la mayor temperatura y menor presión ensayadas su valor sigue siendo inferior a 1. En principio, estos resultados no se corresponden con las menores densidad y viscosidad del fluido alcanzadas a temperaturas elevadas. Esto nos indica que la influencia de la aceleración de la gasificación es mayor que la de la reducción de las restricciones difusionales. Como consecuencia M_w aumenta, aunque el proceso sigue estando claramente controlado por la reacción química.



BIBLIOGRAFIA



BIBLIOGRAFÍA

- N. Akiya, P.E. Savage, **Chem. Rev.** *102* (2002) 2725-2750.
- N. Akiya, P.E. Savage, **AIChE J.** *44* (1998) 405-415.
- T. Andrews, **T. Philos. Trans.** *159* (1869) 575-590.
- A. Baiker, **Chem. Rev.** *99* (1999) 453-473.
- M. Balat, **Int. J. Hydrogen Energy** *33* (2008) 4013-4029.
- D.R. Biggerstaff, R.H. Wood, **J. Phys. Chem.** *92* (1988) 1988-1994.
- J.S. Binford Jr., H. Eyring, **J. Phys. Chem.** *60* (1956) 486-491.
- J.D. Blackwood, D.J. McCarthy, **Aust. J. Chem.** *20* (1967) 2003-2004.
- J.D. Blackwood, F. McGrory, **Aust. J. Chem.** *11* (1958) 16-33.
- J.P. Blakely, L.G. Overholser, **Carbon** *3* (1965) 269-275.
- A. Bouzaza, A. Laplanche, S. Marsteau, **Chemosphere** *54* (2004) 481-488.
- J.F. Brennecke, J.E. Chateauneuf, **Chem. Rev.** *99* (1999) 433-452.
- S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, **J. Am. Chem. Soc.** *62* (1940) 1723-1732.
- S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, **J. Am. Chem. Soc.** *60* (1938) 309-319.
- Q. Cai, Z.H. Huang, F. Kang, J.B. Yang, **Carbon** *42* (2004) 775-783.

-
- T. Cheng, Y. Jiang, Y. Zhang, S. Liu, **Carbon** 42 (2004) 3081-3085.
- A.A. Chialvo, P.T. Cummings, J.M. Simonson, R.E. Mesmer, **Fluid Phase Equilib.** 150–151 (1998) 107-115.
- P.G. Debenedetti, **Chem. Eng. Sci.** 42 (1987) 2203-2212.
- A. Demirbas, **Energ Source** 24 (2002) 59-68.
- Z.Y. Ding, M.A. Frisch, L. Li, E.F. Gloyna, **Ind. Eng. Chem. Res.** 35 (1996) 3257-3279.
- E. Dinjus, A. Kruse, **J. Phys. :Condens. Matter** 16 (2004) S1161-S1169.
- A. Dousti, R. Rashednia, B. Ahmadi, M. Shekarchi, **Constr. Buil. Mater.** 49 (2013) 393-399.
- V. Dupont, **Helvia** 46 (2007) 103-132.
- D.C. Elliott, **Biofuels, Bioprod. Bioref** 2 (2008) 254-265.
- T. Enns, P.F. Scholander, E.D. Bradstreet, **J. Phys. Chem.** 69 (1965) 389-391.
- J.F. Espinal, F. Mondragón, T.N. Truong, **Carbon** 47 (2009) 3010-3018.
- R.C. Everson, G.N. Okolo, H.W.J.P. Neomagus, J.M. dos Santos, **Fuel** 109 (2013) 148-156.
- J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, **Carbon** 37 (1999) 1379-1389.
- W. Fuchs, P. Yavorsky, **Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chemistry Preprints** 3 (1975) 115.

T. Fujii, R. Hayashi, S. Kawasaki, A. Suzuki, Y. Oshima, **J. Supercrit. Fluid.** *71* (2012) 114-119.

J. Gadsby, C.N. Hinshelwood, K.W. Sykes, **Proc. R. Soc.** *187* (1946) 129-151.

A.A. Galkin, V.V. Lunin, **Russ. Chem. Rev.** *74* (2005) 21-35.

R.C. Giberson, J.P. Walker, **Carbon** *3* (1966) 521-525.

G.E. Goring, G.P. Curran, C.W. Zielke, E. Gorin, **Ind. Eng. Chem.** *45* (1953) 2586-2591.

G.E. Goring, G.P. Curran, R.P. Tarbox, E. Gorin, **Ind. Eng. Chem.** *44* (1952a) 1057-1065.

G.E. Goring, G.P. Curran, R.P. Tarbox, E. Gorin, **Ind. Eng. Chem.** *44* (1952b) 1051-1057.

A. Goyal, R.F. Zabransky, A. Rehmat, **Ind. Eng. Chem. Res.** *28* (1989) 1767-1778.

W.M. Graven, F.J. Long, **J. Am. Chem. Soc.** *76* (1954) 2602-2607.

S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, London, 1982.

Y. Guo, S.Z. Wang, D.H. Xu, Y.M. Gong, H.H. Ma, X.Y. Tang, **Renew. Sust. Energ. Rev.** *14* (2010) 334-343.

K. Hashimoto, K. Miura, T. Ueda, **Fuel** *65* (1986) 1516-1523.

R.K. Helling, J.W. Tester, **Energy Fuels** *1* (1987) 417-423.

G. Hermann, K.J. Hüttinger, **Carbon** *24* (1986) 705-713.

-
- L. Hnědkovský, R.H. Wood, V. Majer, **J Chem Thermodynamics** 28 (1996) 125-142.
- H.R. Holgate, P.A. Webley, J.W. Tester, R.K. Helling, **Energy Fuels** 6 (1992) 586-597.
- K.J. Hüttinger, W.F. Merdes, **Carbon** 30 (1992) 883-894.
- K.J. Hüttinger, **Carbon** 26 (1988) 79-87.
- Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, **J. Phys. Chem. B** 102 (1998) 3029-3035.
- P.J. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, **Chem. Rev.** 99 (1999) 475-493.
- H. Jin, Y. Lu, B. Liao, L. Guo, X. Zhang, **Int. J. Hydrogen Energy** 35 (2010) 7151-7160.
- H.F. Johnstone, C.Y. Chen, D.S. Scott, **Ind. Eng. Chem.** 44 (1952) 1564-1569.
- H. Jüntgen, **Carbon** 19 (1981) 167-173.
- H. Jüntgen, K.H. van Heek, **Fuel Process Technol** 2 (1979) 261-293.
- B.M. Kabyemela, T. Adschiri, R.M. Malaluan, K. Arai, **Ind. Eng. Chem. Res.** 36 (1997) 1552-1558.
- S.V. Kaftanov, A.S. Fedoseev, **Khimiya Tverdogo Topliva** 10 (1976) 83.
- O. Kajimoto, **Chem. Rev.** 99 (1999) 355-389.
- A.G. Kalinichev, S.V. Churakov, **Chem. Phys. Lett.** 302 (1999) 411-417.
- N. Kayembe, A.H. Pulsifer, **Fuel** 55 (76) 211-216.

-
- A. Kruse, **Biofuels, Bioprod. Bioref** 2 (2008) 415-437.
- N.M. Laurendeau, **Prog. Energ. Combust.** 4 (1978) 221-270.
- I.G. Lee, M.S. Kim, S.K. Ihm, **Ind. Eng. Chem. Res.** 41 (2002) 1182-1188.
- M.F. Lengke, R.N. Tempel, **Geochim. Cosmochim. Ac.** 65 (2001) 2241-2255.
- Y. Li, L. Guo, X. Zhang, H. Jin, Y. Lu, **Int. J. Hydrogen Energy** 35 (2010) 3036-3045.
- S.Y. Lin, Y. Suzuki, H. Hatano, M. Harada, **Energ. Fuel.** 15 (2001) 339-343.
- A. Linares, O.P. Mahajan, P.L. Walker Jr., **Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chemistry Preprints** 22 (1977) 1.
- G.S. Liu, S. Niksa, **Prog. Energ. Combust.** 30 (2004) 679-717.
- G.S. Liu, H.R. Rezaei, J.A. Lucas, D.J. Harris, T.F. Wall, **Fuel** 79 (2000) 1767-1779.
- H.B. Liu, H. Du, D.W. Wang, S.N. Wang, S.L. Zheng, Y. Zhang, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China** 23 (2013) 1489-1500.
- F.J. Long, K.W. Sykes, **Proc. R. Soc.** 193 (1948) 377-399.
- Y. Lu, L. Guo, X. Zhang, C. Ji, **Int. J. Hydrogen Energy** 37 (2012) 3177-3185.
- Y.J. Lu, L.J. Guo, C.M. Ji, X.M. Zhang, X.H. Hao, Q.H. Yan, **Int. J. Hydrogen Energy** 31 (2006) 822-831.
- M.G. Lussier, Z. Zhang, D.J. Miller, **Carbon** 36 (1998) 1361-1369.

P.A. Marrone, **J. Supercrit. Fluid.** *79* (2013) 283-288.

Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S.R.A. Kersten, W. Prins, W.P.M. van Swaaij, B. van de Beld, D.C. Elliott, G.G. Neuenschwander, A. Kruse, M. Jerry Antal Jr., **Biomass Bioenergy** *29* (2005) 269-292.

Y. Matsumura, X. Xu, M.J. Antal, **Carbon** *35* (1997) 819-824.

C.F. Melius, N.E. Bergan, **Twenty-Third Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute** (1990) 217-223.

T.I. Mizan, P.E. Savage, R.M. Ziff, **J. Phys. Chem.** *100* (1996) 403-408.

M. Molina-Sabio, M.J. Sánchez-Montero, J.M. Juárez-Galán, F. Salvador, F. Rodríguez-Reinoso, A. Salvador, **J. Phys. Chem. B** *110* (2006) 12360-12364.

D. Montané, V. Fierro, J.F. Marêché, L. Aranda, A. Celzard, **Micropor. Mesopor. Mat.** *119* (2009) 53-59.

J. Montero, **Universidad de Salamanca**, *Tesis Doctoral* (2009).

G.L. Montet, G.E. Myers, **Carbon** *9* (1971) 673-679.

K.A. Motakabbir, M. Berkowitz, **J. Phys. Chem.** *94* (1990) 8359-8362.

H.J. Mühlen, K.H. van Heek, H. Jüntgen, **Fuel** *64* (1985) 944-949.

R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, **Chem. Rev.** *107* (2007) 3952-3991.

-
- A.V. Plyasunov, E.L. Shock, J.P. O'Connell, **Fluid Phase Equilib.** *247* (2006) 18-31.
- L.R. Radović, P.L. Walker Jr., R.G. Jenkins, **Fuel** *62* (1983) 849-856.
- R. Redmer, T.R. Mattsson, N. Nettelmann, M. French, **Icarus** *211* (2011) 798-803.
- S.F. Rice, R.R. Steeper, J.D. Aiken, **J. Phys. Chem. A** *102* (1998) 2673-2678.
- D.G. Roberts, D.J. Harris, **Energ. Fuel.** *14* (2000) 483-489.
- D.G. Roberts, D.J. Harris, T.F. Wall, **Fuel** *79* (2000) 1997-1998.
- J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, **Pure & Appl. Chem.** *66* (1994) 1739-1758.
- N.V. Russell, J.R. Gibbins, J. Williamson, **Fuel** *78* (1999) 803-807.
- D.M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- F. Salvador, M.J. Sánchez Montero, J. Montero, C. Izquierdo, **J. Phys. Chem. C** *112* (2008) 20057-20064.
- F. Salvador, M.J. Sánchez-Montero, C. Izquierdo, **J. Phys. Chem. C** *111* (2007) 14011-14020.
- F. Salvador, C. Sánchez-Jiménez, M.J. Sánchez-Montero, A. Salvador, in: Anonymous Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 2002, pp. 379-386.

T. Sato, S. Kurosawa, R.L. Smith Jr., T. Adschiri, K. Arai, **The Journal of Supercritical Fluids** 29 (2004) 113-119.

P.E. Savage, **Chem. Rev.** 99 (1999) 603-621.

P.E. Savage, S. Gopalan, T.I. Mizan, C.J. Martino, E.E. Brock, **AIChE J.** 41 (1995) 1723-1778.

O. Senneca, P. Salatino, S. Masi, **Fuel** 77 (1998) 1483-1493.

K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, **Pure & Appl. Chem.** 57 (1985) 603-619.

J.M. Smith, H.C. van Ness, M.M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 6th ed., McGraw Hill, México, 2003.

J.T. Stewart, E.K. Diehl, **Third International Conference on Fluidized Bed Combustion** (1972).

F. Stoeckli, L. Ballerini, **Fuel** 70 (1991) 557-559.

R.F. Strickland-Constable, **J. Chim. Phys.** 47 (1950) 356-360.

J.D. Taylor, C.M. Herdman, B.C. Wu, K. Wally, S.F. Rice, **Int. J. Hydrogen Energy** 28 (2003) 1171-1178.

S.C. Tucker, **Chem. Rev.** 99 (1999) 391-418.

M. Uematsu, E. Frank, **J. Phys. Chem. Ref. Data** 9 (1980) 1291-1306.

K.H. van Heek, H.J. Mühlen, **Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity** *192* (1991) 1-34.

K.H. van Heek, H. Jüntgen, W. Peters, **J. Inst. Fuel.** *46* (1973) 249-258.

S.L. Wallen, B.J. Palmer, J.L. Fulton, **J. Chem. Phys.** *108* (1998) 4039-4046.

M. Watanabe, T. Sato, H. Inomata, R.L. Smith Jr., K. Arai, A. Kruse, E. Dinjus, **Chem. Rev.** *104* (2004) 5803-5822.

T. Yagasaki, S. Saito, I. Ohmine, **J. Chem. Phys.** *117* (2002) 7631-7639.

D. Yamaguchi, P.J. Sanderson, S. Lim, L. Aye, **Int. J. Hydrogen Energy** *34* (2009) 3342-3350.

R.T. Yang, R.Z. Duan, **Carbon** *23* (1985) 325-331.

R.T. Yang, K.L. Yang, **Carbon** *23* (1985) 537-547.

J. Zhang, X. Zhang, B. Han, J. He, Z. Liu, G. Yang, **J. Supercrit. Fluid.** *22* (2002) 15-19.

R. Zhang, W. Jiang, L. Cheng, B. Sun, D. Sun, J. Bi, **Int. J. Hydrogen Energy** *35* (2010) 11810-11815.

S.Y. Zhang, J.F. Lu, J.S. Zhang, G.X. Yue, **Energy Fuels** *22* (2008) 3213-3221.

T. Zhou, R. Battino, **J. Chem. Eng. Data** *46* (2001) 331-332.

C.W. Zielke, E. Gorin, **Ind. Eng. Chem.** *49* (1957) 396-403.

C.W. Zielke, E. Gorin, **Ind. Eng. Chem.** 47 (1955) 820-825.