

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA  
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

GASIFICACIÓN CATALÍTICA DE PULPA DE CAFÉ:  
DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADOR,  
MODELADO CINÉTICO

Tesis sometida a la consideración de la Comisión de Estudios de  
Posgrado del Doctorado en Ingeniería para optar al grado y título de  
Doctorado Académico en Ingeniería.

CINDY TORRES QUIRÓS

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

2020

# DEDICATORIA

*A mi familia... por ser luz en mi vida  
y motor en esta aventura!*

# AGRADECIMIENTOS

A ti Dios divino, por el sin fin de bendiciones, gracias...

Un profundo agradecimiento a mi tutor, a mi mentor, Dr. Hugo de Lasa, por su guía excepcional, no sólo en aspectos científicos sino en detalles de la vida. Gracias por su admirable entusiasmo y dedicación al crecimiento de la ingeniería química, especialmente en la región latinoamericana. Quisiera extender mi gratitud al Dr. Esteban Durán y la Dra. Mavis Montero por las discusiones e ideas que fortalecieron el presente trabajo. Así mismo, agradezco la colaboración brindada por el ICAFE y la Unidad de Industrialización.

Mi gratitud a Luis Urvina por su apoyo y significativas contribuciones durante esta trayectoria, así como a Marco Chaves por ser cómplices en este ideal. Gracias a mis compañeros del *Chemical Reactor Engineering Centre* (CREC) por su amistad y colaboración, Samira, Salvador, César, Nicolás, Abdul, Bianca, Amanda and Sandra. A Pastor y José, por su paciencia y acompañamiento técnico durante los soñados veranos canadienses. Así también, a Rezwatul e Imtiaz, muchas gracias por compartir su conocimiento e instrucción. Un especial agradecimiento a Maureen por mantener a tiquicia conmigo, y compartir el aroma del café en días duros de investigación. Doña Graciela, gracias por sus bellas cortesías y por ser un centro de armonía. A Florencia por su amable apoyo en todo momento. A Rayman y Floria por extenderme su mano cuando así lo necesité, gracias.

Quisiera elevar el mayor de mis agradecimientos a mi familia. A mis padres por su amor y enseñanzas que son la base de mi vida. Por enseñarme a luchar y nunca perder la fe. A mi hermana Brenda y a mi suegra, doña Guisselle, por su amor y dedicación a mis hijos Alejandro y Fabiola. Sin ustedes apoyando significativamente nuestro hogar, de ninguna manera hubiera podido sobrellevar las largas jornadas en el laboratorio, o realizar de forma exitosa las múltiples tareas académicas. Mil gracias.

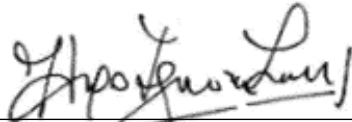
Finalmente, quiero expresar mi amor, mi gratitud y admiración a mi esposo, Ronny. Gracias Bei por tu infinita paciencia, tu cálido refugio, por ser el brazo que me sostuvo muchas veces, por apoyarme para alcanzar este sueño, por tu amor... gracias!

“Esta tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado del Doctorado en Ingeniería de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar el grado y título de Doctorado Académico en Ingeniería”.



---

Dr. Rafael Murillo Muñoz  
Representante del Decano  
Sistema de Estudios de Posgrado



---

Dr. Hugo de Lasa Aramburu  
Director de Tesis



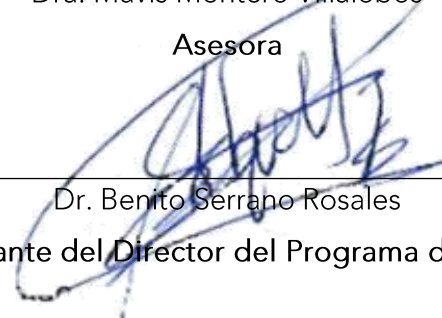
---

Dr. Esteban Durán Herrera  
Asesor




---

Dra. Mavis Montero Villalobos  
Asesora



---

Dr. Benito Serrano Rosales  
Representante del Director del Programa de Posgrado



---

Cindy Torres Quirós  
Sustentante

# TABLA DE CONTENIDOS

Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Hoja de Aprobación	iv
Resumen	vii
Abstract	viii
Lista de Cuadros	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Abreviaturas	xiv
Capítulo 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1. PULPA DE CAFÉ (Broza)	3
1.2. OBJETIVOS	9
Capítulo 2	10
GASIFICACIÓN DE BIOMASA	10
2.1. BIOMASA	10
2.2. GASIFICACIÓN	13
Capítulo 3	17
ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE PROCESOS DE GASIFICACIÓN	17
3.1. Introducción	17
3.2. Propuestas de modelo termodinámico	21
A. Propuesta de modelo mixto	21
B. Constante de equilibrio (método "estequiométrico") con carbono como fase sólida	29
C. Constante de equilibrio (método "estequiométrico") con biochar como fase sólida	32
3.3. Nomenclatura	42

<b>Capítulo 4</b>	<b>43</b>
4.1. Introducción	43
4.2. Catalizadores para gasificación de biomasa	45
4.3. Metodología experimental	59
4.4. Resultados del diseño, caracterización y evaluación de un catalizador sostenible	68
4.5. Conclusiones	83
4.6. Nomenclatura	84
<b>Capítulo 5</b>	<b>85</b>
5.1. Introducción	85
5.2. Modelos cinéticos de craqueo de alquitranes	86
5.3. Reacción de Boudouard	90
5.4. Metodología	92
5.5. Resultados modelo cinético	100
5.6. Conclusiones	116
5.7. Nomenclatura	117
<b>Capítulo 6</b>	<b>118</b>
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>118</b>
6.1. Conclusiones	118
6.2. Recomendaciones	119
6.3. Publicaciones y ponencias	120
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>121</b>
<b>APENDICE I</b>	<b>151</b>
<b>APENDICE II</b>	<b>152</b>
<b>APENDICE III</b>	<b>154</b>

# RESUMEN

El sector agropecuario en Costa Rica conforma una importante parte del Producto Interno Bruto del país. El cambio climático y las nuevas políticas en torno a la descarbonización de la economía, demandan estrategias y procesos productivos más eficientes, resilientes, así como sostenibles. Por tanto, el presente trabajo de investigación aborda aspectos relacionados al avance del conocimiento de la ingeniería de las reacciones para la conversión de pulpa de café utilizando procesos de gasificación para la generación de gas de síntesis, así como el tratamiento de los alquitranes que se forman producto de su termoconversión. Se estructuró en tres secciones: a) análisis y modelo termodinámico, b) propuesta, elaboración y caracterización de catalizador para tratamiento de alquitranes, y c) modelado cinético.

En relación con el análisis termodinámico se estudió el sistema considerando un modelo en el equilibrio y se validó experimentalmente. Como principal resultado, se desarrolló una metodología numérica para incluir al biochar dentro del análisis termodinámico y para el reactor de lecho descendente, se determinaron dos zonas de equilibrio, heterogénea y una homogénea. Esto permite no sólo predecir satisfactoriamente la composición del gas de síntesis obtenido, sino también la masa de biochar, y constituye una herramienta para escalar este tipo de procesos con un error relativo menor al 13%.

Seguidamente, se desarrolló una propuesta de catalizador con baja toxicidad, alta área superficial y fluidizable. Se utilizó  $\gamma$ -alúmina como soporte, 10 % de CaO como promotor, así como 4 % de hierro reducido parcialmente como fase activa. Se caracterizó el material utilizando diferentes técnicas analíticas adecuadas, mostrando interesantes ventajas en la reducción de la acidez fuerte del soporte y el hierro como catalizador. Así mismo, el desempeño de dicho catalizador se evaluó en un reactor prototipo de lecho fluidizado para establecer la efectividad en el craqueo de alquitranes. Los resultados obtenidos confirman el alto rendimiento del catalizador desarrollado, con una conversión del 2-metoxi-4-metilfenol (MC) cercana al 100% y con selectividades de hasta el 98,6 % en fase gaseosa para especies que contienen carbono de bajo peso molecular, a 500 °C, con un tiempo de reacción de 7,5 s y 1,5 g de vapor / g de MC.

Así mismo, se desarrolló el modelo cinético térmico y catalítico para el craqueo con vapor de un modelo compuesto de lignina (MC). Se realizaron experiencias a tres temperaturas (500 °C, 535 °C y 550 °C) y dos razones de vapor/biomasa (1 y 1.5). Se propuso el mecanismo de reacción, el conjunto de reacciones potencialmente involucradas, las expresiones de velocidad de reacción, y se determinaron los parámetros cinéticos intrínsecos asociados a cada reacción, así también su intervalo de confianza. Se realizó la validación del modelo utilizando un set independiente de resultados experimentales y se concluye que las predicciones describen satisfactoriamente las observaciones experimentales.

Finalmente, se puede concluir que los objetivos planteados en el presente trabajo de investigación fueron alcanzados satisfactoriamente, generando conocimiento cuya divulgación se ha llevado a cabo en revistas arbitradas y ponencias en actividades académicas de primer nivel. Esto potencia el desarrollo tecnológico que puede acompañar iniciativas de economía circular en Costa Rica.

**Palabras clave:** gasificación de biomasa, análisis termodinámico, modelo de equilibrio, craqueo catalítico, catálisis heterogénea, modelo cinético, catalizador óxidos de hierro.

# ABSTRACT

In Costa Rica, an essential part of the Gross Domestic Product comes from the agricultural sector activities. Thus, climate change and the new economic policies about decarbonization demand more efficient, resilient, and sustainable production strategies and processes.

Therefore, this research deals with the advancement of biomass conversion using gasification processes, specifically the focus on coffee pulp transformation to syngas and the tar treatment as a by-product formed during this biomass waste thermal conversion. This study was structured in three sections: a) thermodynamic modeling, b) proposal, preparation, and characterization of catalyst for tar cracking, and c) kinetic modeling.

In the first place, a chemical equilibrium thermodynamic-based model was successfully established for the simulation of a demonstration-scale downdraft biomass gasifier unit operated at the ICAFE Costa Rica facilities. A minimum set of independent reactions was properly selected via a Gaussian Elimination Algorithm to achieve this goal. The chemical equilibrium thermodynamic model solution numerical method was validated by developing an equivalent numerical simulation. This comparison was carried out with Aspen-Hysys software and employed graphite as the solid gasification residue. The chemical equilibrium thermodynamic model also accounted for the biochar using both elemental composition and biochar thermodynamic properties to provide completeness. The biochar Heat of Formation was determined using a calorimeter, while the Gibbs Free Energy of Formation was calculated via an iterative non-linear regression method. The established gasifier model was further enhanced by including a homogeneous "upflow" exit section, following the heterogeneous "downflow" section. The proposed model was found effective in predicting various product molar fractions at the downdraft gasifier unit's outlet showing a relative error of less than 13%.

Subsequently, an eco-friendly catalyst was prepared considering critical aspects of the industrial operation, such as fluidization, toxicity, and raw material cost. The incipient impregnation technique was used for the preparation. The  $\gamma$ -alumina was used as support. This material had a high surface area, which was not substantially modified when adding the promoter in a 10% CaO load and 4% iron oxides partially reduced. The catalyst characterization was led using different analytical techniques in a satisfactory way (XRD, TPD, FT-IT, TPR, XPS). Likewise, this catalyst's performance was evaluated in a bench-scale fluidized bed reactor to establish its effectiveness in cracking tars, with positive results. The obtained results confirm the high performance of the developed catalyst, with 2-methoxy-4-methylphenol (MC), conversion being close to 100% and with a selectivity of up to 98.6% for C1-C2 carbon-containing species, at 500°C, with a 7.5 s reaction time and 1.5 g steam/g of the MC.

Finally, thermal and catalytic kinetic models were developed to describe the steam cracking of a tar model compound, MC. Experiments were carried out at three different temperatures (500 °C, 535 °C and 550 °C) and two steam/biomass ratios (1 and 1.5). Mass balances closure at (90±2)%. The analysis was conducted considering novel aspects, such as coke inclusion as solid phase and incorporating other carbon species in the reactions set. Furthermore, the reaction constants parameters and the activation energy were determined employing non-linear numerical methods, and their confidence interval was established. The model predictions describe the experimental observations satisfactorily.

**Keywords:** biomass gasification, thermodynamic analysis, equilibrium model, catalytic cracking, heterogeneous catalysis, kinetic model, iron oxide catalyst.



## LISTA DE CUADROS

<i>Cuadro 2.1. Ejemplos de la composición química del material lignocelulósico.</i>	11
<i>Cuadro 3.1 Comparación del modelo de equilibrio químico estequiométrico con los resultados de la unidad de gasificación de tiro descendente (19 kg/h pulpa de café).</i>	28
<i>Cuadro 3.2. Reacciones utilizadas en este modelo de equilibrio</i>	37
<i>Cuadro 4.1 Contraste de los diferentes tipos de catalizadores utilizados en la gasificación de biomasa.[161], [166]</i>	46
<i>Cuadro 4.2. Clasificación de alquitrán según Kilne.</i>	49
<i>Cuadro 4.3. Propiedades de los principales soportes utilizados en la investigación del proceso de gasificación catalítica de biomasa [161].</i>	52
<i>Cuadro 4.4. Dimensiones de la biomasa para generación de cenizas.</i>	59
<i>Cuadro 4.5. Especificaciones del sistema de caracterización del sistema de gasificación.</i>	61
<i>Cuadro 4.6. Área superficial BET, Volumen de Poro y diámetro de poro de varias muestras.</i>	72
<i>Cuadro 4.7. Volúmenes de NH<sub>3</sub>-TPD desorbidos en condiciones STP para el Soporte de Alúmina, el <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con CaO a niveles de 5% y 10% y el Catalizador FexOy/10% CaO-<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</i>	72
<i>Cuadro 4.8. Consumo de H<sub>2</sub> para catalizadores FexOy/CaO- <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frescos y usados. Influencia de niveles más altos de temperatura TPR.</i>	77
<i>Cuadro 4.9 Análisis TPR del catalizador FexOy/CaO-<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del presente estudio</i>	78
<i>Cuadro 5.1. Ecuaciones fundamentales y supuestos para el modelado de los balances de masa del sistema.</i>	95
<i>Cuadro 5.2. Categorización de las reacciones que solo involucran especies gaseosas.</i>	98
<i>Cuadro 5.3. Categorización de las reacciones que involucran al coque*.</i>	98
<i>Cuadro 5.4. Reacciones con especies gaseosas para el análisis cinético.</i>	110
<i>Cuadro 5.5. Reacciones con especies sólidas.</i>	111
<i>Cuadro 5.6. Parámetros cinéticos estimados para el craqueo térmico y catalítico del 2-metoxi-4-metilfenol (MC).</i>	115

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Procesamiento húmedo de café y producción de pulpa de café durante la cosecha. _____	3
<b>Figura 1.2.</b> Beneficios para el sector cafetalero por la implementación de la gasificación de pulpa de café (broza). _____	8
<b>Figura 2.1.</b> Componentes de a) Celulosa, b) Hemicelulosa, c) Lignina (guaicil, siringil y p-hidroxifenil propano) _____	12
<b>Figura 3.1.</b> Vista de la unidad ICAFE-UCR de flujo descendente de 20 kg/h y equipos auxiliares en operación en el ICAFE (Instituto del Café) Costa Rica. _____	21
<b>Figura 3.2.</b> Enfoque de modelo de equilibrio químico estequiométrico. _____	22
<b>Figura 3.3.</b> Proceso de densificación de pulpa de café (broza). a) pelletizadora ZLSP-300, b) pellets de pulpa de café secando el exceso de humedad posterior al proceso de densificación. _____	23
<b>Figura 3.4.</b> Sistema de reacción para corridas de verificación. a) Sistema con reactor de lecho descendente e instrumentación. b) medidor de orificio c) y d) analizador en línea de gas de síntesis. _____	24
<b>Figura 3.5.</b> Descripción de la simulación modular Unisim® 430 que muestra 1) la sección de combustión (componente del modelo estequiométrico), 2) la sección de reacción de gasificación (componente del modelo de equilibrio químico), 3) la corrección por composición en un reactor de conversión, 4) unidad de combustión para aprovechamiento de gas de síntesis, 5) combustión en bucle químico. _____	26
<b>Figura 3.6.</b> Modelo de equilibrio químico utilizando un módulo Aspen Hysys para el estudio de gasificación de residuos de corteza de madera, pellets de madera y pulpa de café (broza). _____	30
<b>Figura 3.7.</b> Etapas del proceso de gasificación de pulpa de café densificada como pellets, en un reactor de tiro descendente. _____	33
<b>Figura 3.8.</b> Descripción esquemática del gasificador de flujo descendente de 4 secciones, operad en el ICAFE-Costa Rica. Nota: T1, T2, T3 y T4 representan puntos de medición de la temperatura. _____	35
<b>Figura 3.9.</b> Modelo termodinámico de gasificación de biomasa propuesto. _____	38

<b>Figura 3.10.</b> Comparación de la conversión de carbono y las fracciones molares de equilibrio, observadas experimentalmente y calculadas utilizando la ruta IV. Nota: Error relativo 13%. _____	40
<b>Figura 4.1.</b> Ejemplo de condensación de alquitranes corriente abajo del sistema de gasificación de biomasa. Ensuciamiento típico del gobernador al operar con chips de madera (izquierda) y pellets de broza (derecha)._____	43
<b>Figura 4.2.</b> Mecanismo de formación de alquitranes a baja temperatura. _____	47
<b>Figura 4.3.</b> Clasificaciones y maduración del alquitrán _____	48
<b>Figura 4.4.</b> Triángulo del diseño del catalizador _____	51
<b>Figura 4.5.</b> a) Tamizado de biomasa y b) tipos de maderas gasificadas en el reactor Power Pallet PP20. _____	60
<b>Figura 4.6.</b> Reactor de gasificación de biomasa de flujo descendente Power Pallet PP20. _____	60
<b>Figura 4.7.</b> a) Sistema de deshidratación de alúmina y b) y c) inyección de las soluciones precursoras de CaO y sal hidratada de hierro en un sistema al vacío, por medio de una jeringa con válvula. _____	62
<b>Figura 4.8.</b> a) Horno para secado y calcinación del catalizador y b) reactor fluidizado para la reducción parcial del hierro por medio de H <sub>2</sub> ._____	62
<b>Figura 4.9.</b> Representación de la lignina, biopolímero estructural de la biomasa lignocelulósica, asociado a la formación de alquitranes. Se resalta la estructural del 2-metoxi-4-metilfenol o 2MMF _____	65
<b>Figura 4.10.</b> Diagrama esquemático del CREC Riser Simulator y sus accesorios. . _____	66
<b>Figura 4.11.</b> Diagrama ternario de composición de ceniza producto de gasificación en vapor. _____	69
<b>Figura 4.12.</b> Descripción esquemática del catalizador Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fluidizable ecológico y sus elementos constitutivos. _____	70
<b>Figura 4.13.</b> Difractogramas XRD del soporte, la inclusión del promotor, así como varias etapas de utilización del catalizador (fresco, después de su uso, después de la regeneración)._____	71
<b>Figura 4.14.</b> Deposición de coque después de 30 segundos de tiempo de reacción, a 500° C en el simulador CREC Riser: (a) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b) 10% CaO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Nota: Compuesto modelo: 2M4MP, S / B = 1.0. _____	73

<b>Figura 4.15.</b> Espectros FTIR de piridina para I- (a) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /10%CaO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) 10%CaO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _____	76
<b>Figura 4.16.</b> Perfiles de TPR hasta 650 ° C y 950 ° C para los catalizadores preparados (utilizando H <sub>2</sub> al 10% con He balanceado a un caudal de 50 cm <sup>3</sup> /min y una tasa de calentamiento de 20 ° C / min). _____	76
<b>Figura 4.17.</b> Deconvolución de picos de H <sub>2</sub> /TPR del catalizador CaO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 650 ° C y 950 ° C. _____	79
<b>Figura 4.18.</b> Espectro XPS ajustado para el catalizador Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /CaO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , reducción parcial a 650 ° C: picos Fe 2p 1/2 y Fe 2p 3/2; Fondo de Shirley; G.L = (70); $\chi^2$ = 1.54). ____	80
<b>Figura 4.19.</b> Conversión térmica y catalítica de 2M4MP a una relación S/B de 1.0 y 1.5. Nota: Los resultados informados están a la temperatura de reacción de 500 ° C. Desviaciones estándar para repeticiones. _____	81
<b>Figura 4.20.</b> Perfil de presión en el Simulador CREC Riser para una reacción de craqueo de alquitrán a 5 s, S/B = 1,5 y 500 ° C. _____	82
<b>Figura 5.1.</b> Diagrama esquemático del CREC Riser Simulator y sus accesorios con anotaciones. Adaptado de [231]. _____	93
<b>Figura 5.2.</b> Correlación para la estimación del coque térmico de las corridas de craqueo térmico. _____	101
<b>Figura 5.3.</b> Diagrama de van Krevelen de diferentes biomateriales en base seca. PC: pulpa de café BPC: biochar de pulpa de café gasificada C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> : compuesto modelo de lignina C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>x</sub> composición del coque obtenido en el craqueo con H <sub>2</sub> O(g). _____	103
<b>Figura 5.4.</b> (a) Resultado del balance elemental de H y O del sistema. (b) Distribución de la probabilidad del error de los balances asociados. _____	104
<b>Figura 5.5.</b> Comparación de la presión experimental con respecto a la presión calculada con las especies estimadas. (b) Distribución de error asociada a la estimación de la presión. _____	105
<b>Figura 5.6.</b> Distribución de las especies que contienen carbono a diferentes tiempos de reacción, a 500°C, 525°C y 550°C. _____	106
<b>Figura 5.7.</b> Fracción de carbono por fase, según el número de corrida. (a) corridas catalíticas (b) corridas térmicas. _____	107
<b>Figura 5.8.</b> Esquema de mecanismo de reacción propuesto para desarrollar el modelo cinético. _____	108

<b>Figura 5.9.</b> Isotermas de adsorción utilizando el catalizador $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : (a) $\text{CO}_2$ , (b) $\text{CH}_4$ _____	109
<b>Figura 5.10.</b> Comparación entre la composición de equilibrio de cada especie y su composición experimental. _____	112
<b>Figura 5.11.</b> Comparación del modelo cinético para craqueo térmico de alquitranes y los datos experimentales. _____	113
<b>Figura 5.12.</b> Ejemplo de respuesta dinámica de la composición con base en el pronóstico del modelo de craqueo térmico del MC ( $T=500^\circ\text{C}$ , $S/B=1.0$ ). _____	113
<b>Figura 5.13</b> Comparación del modelo cinético para craqueo catalítico de alquitranes y los datos experimentales.. _____	114
<b>Figura 5.14.</b> Ejemplo de respuesta dinámica de la composición con base en el pronóstico del modelo de craqueo catalítico del MC ( $T=500^\circ\text{C}$ , $S/B=1.0$ ). _____	115

## LISTA DE ABREVIATURAS

CFD	Computational Fluid Dynamics
GHG	Green House Gases
GEI	Gases de Efecto Invernadero
ICAFFE	Instituto de Café de Costa Rica.
IETC	International Environmental Technology Center
MAG	Ministerio de Agricultura y Ganadería
NAMA	Medida Nacionalmente Apropriada de Café
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
RAO	Residuos Agrícolas Orgánicos
<i>i. g.</i>	Gas ideal.



**Autorización para digitalización y comunicación pública de Trabajos Finales de Graduación del Sistema de Estudios de Posgrado en el Repositorio Institucional de la Universidad de Costa Rica.**

Yo, Cindy Torres Quirós, con cédula de identidad 110630473, en mi condición de autor del TFG titulado \_\_\_\_\_  
**GASIFICACIÓN CATALÍTICA DE PULPA DE CAFÉ:**

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADOR, MODELADO CINÉTICO**

Autorizo a la Universidad de Costa Rica para digitalizar y hacer divulgación pública de forma gratuita de dicho TFG a través del Repositorio Institucional u otro medio electrónico, para ser puesto a disposición del público según lo que establezca el Sistema de Estudios de Posgrado. SI  NO \*

\*En caso de la negativa favor indicar el tiempo de restricción: \_\_\_\_\_ año (s).

Este Trabajo Final de Graduación será publicado en formato PDF, o en el formato que en el momento se establezca, de tal forma que el acceso al mismo sea libre, con el fin de permitir la consulta e impresión, pero no su modificación.

Manifiesto que mi Trabajo Final de Graduación fue debidamente subido al sistema digital Kerwá y su contenido corresponde al documento original que sirvió para la obtención de mi título, y que su información no infringe ni violenta ningún derecho a terceros. El TFG además cuenta con el visto bueno de mi Director (a) de Tesis o Tutor (a) y cumplió con lo establecido en la revisión del Formato por parte del Sistema de Estudios de Posgrado.

**INFORMACIÓN DEL ESTUDIANTE:**

Nombre Completo: Cindy Torres Quirós

Número de Carné: 983624 Número de cédula: 110630473

Correo Electrónico: cindy.torres@ucr.ac.cr

Fecha: 09 de febrero de 2021 Número de teléfono: 2511-6640

Nombre del Director (a) de Tesis o Tutor (a): Dr. Hugo de Lasa

**FIRMA ESTUDIANTE**

Nota: El presente documento constituye una declaración jurada, cuyos alcances aseguran a la Universidad, que su contenido sea tomado como cierto. Su importancia radica en que permite abreviar procedimientos administrativos, y al mismo tiempo genera una responsabilidad legal para que quien declare contrario a la verdad de lo que manifiesta, puede como consecuencia, enfrentar un proceso penal por delito de perjurio, tipificado en el artículo 318 de nuestro Código Penal. Lo anterior implica que el estudiante se vea forzado a realizar su mayor esfuerzo para que no sólo incluya información veraz en la Licencia de Publicación, sino que también realice diligentemente la gestión de subir el documento correcto en la plataforma digital Kerwá.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

De acuerdo con las perspectivas en tecnología energética, como lo reporta la Agencia Internacional de Energía en el 2017, el sector de energía sigue siendo clave para el crecimiento económico sustentable. La disponibilidad de bioenergía sostenible es un factor crítico para alcanzar objetivos climáticos. Por lo tanto, la investigación y desarrollo de sistemas integrados que promuevan una alta eficiencia en la producción y uso de la biomasa son esenciales. [1]

El propósito de esta investigación se sustenta en la generación de conocimiento científico en torno al modelado y análisis del proceso de gasificación de la pulpa de café como caso de estudio del aprovechamiento de residuos agrícolas orgánicos para la generación de energía. La pulpa de café es un subproducto del proceso de producción de café que presenta retos importantes para su procesamiento. A raíz de su estacionalidad, el diseño de tecnología debe responder a particularidades de esta realidad agro-productiva. Así mismo, el alto contenido de humedad no ligada y otros aspectos de su caracterización física, permite proponer la gasificación como una potencial ruta para su aprovechamiento, considerando que el agua es uno de los reactivos en la gasificación con vapor para la producción de gas de síntesis. El cual puede ser utilizado para la producción de energía térmica o eléctrica. La implementación tecnológica de la gasificación de pulpa de café, permitiría contribuir con la estabilidad y el crecimiento de esta industria en una era de descarbonización de la economía ya que sus beneficios son múltiples.

La estructura de esta investigación se conforma básicamente de tres secciones que contribuyen al cierre de brechas científicas que presenta la gasificación de pulpa de café. La primera sección trata sobre la propuesta de un modelo de equilibrio químico para gasificación de biomasa, de tal manera que se pueda describir de una manera acertada y precisa algunos resultados de aprovechamiento termoquímico de la pulpa de café y predecir correctamente la composición de gas de síntesis a obtener utilizando reactores de tiro descendente. Resultados obtenidos en el proyecto "Implementación tecnológica "Implementación y Evaluación Tecnológica de gasificación en la industria de café, como



alternativa para disminuir emisiones de gases de efecto invernadero (GEI)" 325-B5-513, contribuyeron como base para proponer las hipótesis e iniciar con la investigación dirigida a resolver las necesidades científicas observadas en la operación de una unidad de transformación de pulpa de café en el Instituto de Café de Costa Rica (ICAPE). Este aporte es de gran importancia ya que los modelos disponibles en la literatura no satisfacen la predicción de la composición de gas de síntesis obtenida. Sin duda, esta información no solo es valiosa para el aprovechamiento de pulpa de café, sino para otras biomásas que están disponibles en la región centroamericana, o incluso, en zonas del mundo cuya actividad agrícola sea predominante[2].

La segunda parte de esta investigación, se enfocó en el diseño de un catalizador que cumpliera con atributos deseables para el proceso de conversión de biomasa y la reducción de alquitrans como subproducto de esta transformación. Se analizó la literatura disponible relacionada a la composición de la biomasa, condiciones de operación de diferentes sistemas de conversión, y el potencial impacto en la formación de alquitrans. En esta línea, las particularidades de la ceniza de pulpa de café, y su diferencia en peso relativo, así como su composición con respecto a otras biomásas forestales del país, permitieron ajustar algunas propuestas iniciales para la creación del catalizador. El conocimiento en ciencia e ingeniería de materiales fue útil para el análisis de aspectos relacionados al diseño y la caracterización del material. En cuando a la determinación de sus propiedades, la posibilidad de fluidizar el material fue un aspecto importante a incluir para asegurar un potencial despliegue y utilidad industrial. Se caracterizó el catalizador considerado sostenible por su baja toxicidad en comparación con otros disponibles en el mercado, y se evaluó la reducción de alquitrans procedentes del proceso de gasificación de biomasa, cuya transformación fue considerada exitosa.

La última sección de la investigación consistió en el modelado para el análisis cinético del craqueo con vapor de un compuesto modelo que simula especies aromáticas presentes en la lignina; y que son normalmente consideradas como precursores de alquitrans. La utilidad práctica de este ejercicio fue la generación de conocimiento necesario para el diseño de reactores que fomente el aprovechamiento de pulpa de café a gran escala. Por tanto, se determinaron los parámetros cinéticos requeridos para un potencial escalamiento de proceso utilizando el catalizador desarrollado por medio de regresión no lineal y otras técnicas numéricas robustas, así como los intervalos de confianza respectivos.

Este proyecto contribuye al avance de la ingeniería de las reacciones como alternativa para una producción más limpia de la agroindustria. La gasificación de biomasa contribuye a la reducción de emisiones de metano por prácticas de composteo y permite la optimización de procesos productivos. Es además, un proceso que puede ser un eslabón de la economía circular que desarrollen diferentes industrias nacional o regionalmente.

## 1.1. PULPA DE CAFÉ (BROZA)

La producción de café en la cosecha del 2018-2019 fue de 493,920.1 toneladas, según el Instituto Nacional del Café de Costa Rica [3]. Para obtener el grano de café, diferentes capas de la cereza del café deben ser removidas por medio de un proceso denominado "beneficiado". Las características del proceso pueden variar según el país productor. En Costa Rica este proceso para obtener el "grano de oro" está compuesto básicamente por dos procesamientos "beneficiado húmedo" y seguido por el "beneficiado seco". Se estima que el procesamiento húmedo de la cereza de café genera un 43,5% w/w de residuos provenientes de la cereza de café compuesta de piel y pulpa (epicarpio y mesocarpio, respectivamente) en una fracción de residuo [4]–[7]. Un ejemplo de las operaciones unitarias de dicho procesamiento húmedo se muestra en la **Figura 1.1**.



**Figura 1.1.** Procesamiento húmedo de café y producción de pulpa de café durante la cosecha.

Este residuo de café es llamado "broza" o "borra", dependiendo del país productor. Este residuo de pulpa de café es considerado como un subproducto negativo debido a los inconvenientes de su disposición. Con base en la producción y los factores indicados por

el ICAFE, se estima que más de 200,000 toneladas de pulpa de café son producidas en Costa Rica cada año [8]. Situaciones similares se presentan en otros países productores de café [9].

La planificación y las metas nacionales se mantienen en miras del alcance de los compromisos establecidos en el Acuerdo de París, avalado por formalmente por las autoridades del país. A pesar de que actualmente se esté realizando la actualización de las Contribuciones Determinadas a Nivel Nacional (NDC por sus siglas en inglés), la descarbonización de la economía de forma paulatina es una realidad que no se puede omitir técnicamente. Esta realidad ha implicado cambios positivos en prácticamente todos los sectores, incrementando la consciencia sobre las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a cada actividad. En este marco el sector agroalimentario analizó que la variabilidad y el cambio climático incidirán de forma creciente sobre la productividad, la diversidad y la calidad de producción agrícola primaria, su transformación y comercialización, por lo que el Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG), propuso una *Política de Estado para el Sector Agroalimentario y el Desarrollo Rural Costarricense 2010-2021* a partir de un proceso de consulta y consenso con actores del sector y el medio rural costarricense [10]

De forma paralela, la Universidad de Costa Rica propuso al sector cafetalero el desarrollo de un Modelo Energético Sostenible en el año 2012. Se planteó el uso de los recursos naturales disponibles en las fincas y el proceso de beneficiado para fomentar la autogeneración para el suministro de energía renovable y evaluar su impacto. Se desarrolló la implementación y evaluación de varias tecnologías para el aprovechamiento de la energía solar y eólica en micro escala (Torres et al, 2014). No obstante, el aprovechamiento de los residuos sin uso intensivo aparente, tal como pulpa de café, mucílago y aguas mieles; no se incluyeron en el alcance del estudio. Por tanto, se planteó el aprovechamiento energético de la pulpa de café por medio del proceso de gasificación en el marco de negociación de la Medida Nacionalmente Apropriada de Café (llamada NAMA Café por sus siglas en inglés).

El uso de residuos de agricultura abre la oportunidad para pequeños proyectos de generación de energía en países en desarrollo [12]–[14]. Las plantaciones de café en Costa Rica cubren un área de más de 90,000 hectáreas [15]. Este sector proporciona empleo al

8% de la fuerza laboral de Costa Rica por lo que es importante contribuir a soluciones sostenibles que fortalezcan esta actividad productiva.

Esta iniciativa contribuiría a una producción más limpia del café y, además, es una alternativa para la seguridad energética del sector. Se ha planteado una solución tecnológica de aprovechamiento de pulpa para la generación de energía ( $1,22 \text{ kg}_{\text{pulpa de café}}/\text{kWh}_{\text{generado}}$ ) para beneficios medianos u otras opciones para beneficios pequeños. No obstante, estas soluciones no mostraron ser idóneas para el manejo del volumen significativo de producción de pulpa de café durante los picos de cosecha de grandes beneficios de café [16]. En el caso de Costa Rica, este aspecto es importante ya que según datos del ICAFE, se puede aproximar que el 80% de la producción la realiza apenas el 20% de los beneficios inscritos en dicha Institución por lo que el volumen de procesamiento es considerable [17].

En la actualidad, varias investigaciones han sido iniciadas para desarrollar otras alternativas de valoración de estos residuos de café utilizándolos en la producción de biogás por ejemplo [7], [18]–[20]. Así mismo, contribuciones para incrementar el valor agregado al residuo se han explorado, tal como la extracción de la cafeína y taninos, y otros compuestos funcionales, pueden también proporcionar productos de alto valor [5], [21]. Estos subproductos representan una pequeña fracción del residuo de café y por tanto aún permanece el reto tecnológico para resolver el gran volumen de biomasa producida en un tiempo reducido y que se controle el problema de las plagas por su acumulación. Por ejemplo, la proliferación de la especie *Stomoxys calcitrans* (mosca de establo) [22], [23].

Sumado a estos esfuerzos, el uso en la alimentación animal también ha sido investigado. Sin embargo, la cantidad de pulpa de café está limitada por los límites dietéticos recomendados, por lo que también esta aplicación maneja volúmenes de este residuo moderados y no representa tampoco una única opción para su tratamiento [24].

Ahora bien, considerando que la rentabilidad de un proceso de tratamiento es afectado por el dimensionamiento del equipo industrial necesario, es evidente los desafíos que representa el tratamiento de pulpa al ser esta biomasa un residuo agrícola orgánico “estacional” [16]. Otros aspectos que se deben considerar son el tiempo de operación, la inversión de capital fijo, las horas potenciales de procesamiento durante un año; los cuales son fundamentales para el diseño adecuado de un proceso para su aprovechamiento. En

este sentido, los tratamientos que impliquen la menor inversión de energía en secado u otras operaciones, y de alta eficiencia de conversión, son deseables [3].

Algunos de los componentes de la broza son tóxicos en la naturaleza, originando problemas serios en la disposición de los mismos [4], [25]. Los compuestos químicos presentes son muy diferentes en relación a la cascarilla de café (subproducto del proceso de secado del café) y el perfil de composición varía ampliamente de acuerdo al origen geográfico y la especie [5], [7], [19]. Los investigadores [26] evaluaron los hidroxicianamatos solubles y enlazados en pulpa de café de la especie arábica, en siete cultivos considerando tres etapas de maduración, mostrando la variación de su composición en función del tiempo de cosecha. (Ramirez-Coronel et al., 2004) identificaron cuatro clases de compuestos fenólicos en la pulpa procedente del café Arabica: flavan-3-ols, ácidos hidroxicinámicos, flavonoles y antocianidinas. Ciertamente existen ventajas para la extracción de compuestos funcionales, pero al no ser posible procesar instantáneamente todo el volumen del residuo producido, esta composición química propone también retos para su degradación natural. La pulpa se compone de la capa exterior del fruto y una parte carnosa del endocarpio, más rica en azúcares y compuestos con mayor velocidad de degradación. El proceso de descomposición natural de la capa exterior es un proceso lento que puede tomar varios meses [28] o incluso más tiempo. Esta vía de tratamiento puede tardar años si es apilada sin aeración ni control de la temperatura o radiación para acelerar la degradación, según se ha observado en campo. Por tanto, las soluciones para Costa Rica deberían abordar estas especificaciones de proceso, siempre manteniendo en mente potenciales eslabones en estrategias de economía circular en el sector cafetalero.

Esta investigación propone la degradación de la pulpa de café en unidades de conversión especiales. Esto considera todos los inconvenientes anteriormente descritos que pueden ser mitigados utilizando un proceso integrado de conversión de pulpa de café. Entre las diferentes tecnologías que pueden ser utilizadas para la transformación de biomasa, la gasificación es una opción confiable. Este proceso puede producir energía térmica o generar energía descentralizada [29]–[33]. La gasificación también añade valor a la pulpa de café, pues puede convertirla en gas de síntesis, un combustible comerciable para la producción de energía. Además, el biochar es un residuo sólido con propiedades valorizables como aditivo sólido para el suelo y favorecer la deposición de micronutrientes y restauración de cultivos.

Este proyecto podría aportar un elemento muy importante para el control de la gestión de residuos, no solamente para evitar potenciales procesos de metanogénesis durante los procesos de fermentación sólida de la pulpa de café que producen Gases de Efecto Invernadero (GEI), sino que podría contribuir a la solución técnica y económica para grandes productores de café en el manejo de la pulpa. De acuerdo con los objetivos de política ambiental de Costa Rica [10], [34], [35], las emisiones de GEI provenientes de la descomposición natural de la pulpa de café se estiman en cerca de 60,000 toneladas de CO<sub>2</sub>e (emisiones equivalente de dióxido de carbono GEI) para el 2013-2014, incluyendo el impacto significativo del metano emitido [15].

En suma, durante el año 2013 se realizó el proyecto “Uso de los residuos agrícolas orgánicos como fuente de energía: aprovechamiento de recursos y reducción de gases de efecto invernadero en Costa Rica” el cual se realizó con apoyo técnico y financiero del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) por medio del International Environmental Technology Center (IETC), en cuyo marco se elaboró un mapeo nacional de los RAO’s en CR, y se encontró un potencial altamente significativo de residuos para tratarlos en función de sus características [36]

La gasificación es un proceso termoquímico con más de dos siglos de aplicación [37], [38], cuya tecnología ha ido madurando a través de los años. Se han realizado mejoras de proceso logrando variaciones en eficiencia, costos y estabilidad del sistema considerables para su uso en procesos de aprovechamiento de biomasa [39]. Su aplicación para la conversión de la pulpa de café podría generar valiosas externalidades positivas a considerar [40] y por tanto, se seleccionó este tema de investigación para aportar en el avance del conocimiento en esta área con la finalidad de lograr los beneficios descritos en la Figura 1.2.



Figura 1.2. Beneficios para el sector cafetalero por la implementación de la gasificación de pulpa de café (broza).

Puntualizando potenciales beneficios por la aplicación del proceso de gasificación de pulpa de café, se pueden mencionar:

- La generación de energía eléctrica y térmica renovable, que puede ser utilizada cuando el usuario lo requiera y que sirva para el autoconsumo en los Beneficios de café (energía gestionable).
- El retorno a los cafetales de los nutrientes en forma de biochar para formular un fertilizante que no exponga a plagas al cafeto por la presencia de moscas u otros agentes indeseables.
- Reducción de gases de efecto invernadero por el composteo de la pulpa y externalidades positivas con vecinos por la reducción de emisiones de malos olores en los sitios de almacenamiento y tratamiento.
- Reducción de la matriz de costos del Beneficiado por el tratamiento de la pulpa, su transporte o reducción en el consumo de electricidad.

## 1.2. OBJETIVOS

El objetivo general de esta investigación es analizar el proceso de gasificación de pulpa de café por medio de un enfoque termodinámico, y cinético para su transformación en gas de síntesis utilizando técnicas de modelado y experimentación en reactores prototipo.

En general, el trabajo se basó en:

- [1] Analizar termodinámicamente el proceso de gasificación de biomasa en un reactor prototipo.
- [2] Proponer, sintetizar y caracterizar un catalizador para la conversión de alquitranes producto de la gasificación de biomasa.
- [3] Modelar cinéticamente el craqueo catalítico de alquitranes.



## CAPÍTULO 2

# GASIFICACIÓN DE BIOMASA

### 2.1. BIOMASA

El término biomasa se aplica para el material derivado de animales y vegetales que posee un gran potencial como fuente de energía, definido por La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático como material orgánico no fosilizado y biodegradable originario de plantas, animales y microorganismos. Por lo tanto, la biomasa puede considerarse como un recurso energético que puede ser utilizada para proporcionar calor, electricidad y combustibles [41].

Generalmente existen dos formas de categorizar la biomasa. La primera, de forma biológica, basada en la biomasa presente en la naturaleza de acuerdo con el tipo de vegetación o estratificación ecológica y la segunda, según la aplicación de los recursos. [42]. Es una fuente de energía gestionable capaz de convertirse en combustibles sólidos, líquidos y gaseosos; así también, almacena eficazmente la energía solar inherentemente. [43].

#### *Caracterización*

La caracterización de la biomasa responde a los requerimientos de proceso básicamente. Existen hallazgos sobre las ventajas y desventajas de la composición y propiedades de la biomasa para la aplicación como biocombustible. Se han analizado valores de materia volátil, componentes orgánicos estructurales, extractivos y reactividad de biomasa, elementos nutritivos solubles en agua y elementos alcalino-térreos en biomasa, porcentaje de cenizas, pH, valores de carbono y C fijo, composición en N, S, Si con respecto a temperaturas iniciales de combustión y combustión de la biomasa. En general, se realizan clasificaciones de biomasa basadas en análisis próximo, último, ceniza, análisis estructural e inorgánico [44]. Los autores describen algunos de los principales inconvenientes relacionados con la composición y las propiedades de la biomasa como altos valores de humedad y oxígeno en la biomasa, fracción soluble en agua, elementos alcalinos y halógenos y algunos oligoelementos peligrosos en biomasa.

Así mismo, según la fuente de biomasa, la composición del material lignocelulósico varía, y este un factor clave para el procesamiento termoquímico de la biomasa. A continuación, se muestra en el Cuadro 2.1, algunos ejemplos de la composición de carbohidratos estructurales dependiendo de la fuente.

**Cuadro 2.1.** Ejemplos de la composición química del material lignocelulósico.

Fuentes de biomasa	Celulosa	Hemicelulosa		Lignina
		% Contenido		
Residuos de cultivos <sup>¥</sup>	30-45	16-27		3-13
Pulpa de café <sup>£</sup>	18,1 – 23,4	11,7 – 14,2		8,9 – 12,7
Residuos de madera <sup>¥</sup>	45-56	10-25		18-30
Cascarilla de arroz <sup>¥</sup>	34,0	27,2		14,2
Madera de abeto <sup>¥</sup>	43,0	29,4		27,6

<sup>¥</sup>[45]. <sup>£</sup>[46]

Los carbohidratos estructurales han sido estudiados para correlacionar su efecto con la termólisis de la biomasa [47]–[49]. Se ha mencionado la importancia de los niveles de carbohidratos estructurales para su clasificación y pronóstico sobre el comportamiento de ciertas condiciones operativas en la formación de alquitranes [44]. A raíz de esto se ha estudiado la ingeniería de las reacciones involucradas en la gasificación de compuestos modelo de celulosa, como por ejemplo la glucosa [50], simbolizando la unidad monomérica de este polímero natural conformado por moléculas de glucosa unidas por enlaces  $\beta$ -1,4 glucosídicos; los cuales, forman cadenas lineales muy estables originando fibras compactas, impenetrables por el agua y resistentes al ataque químico [51].

En el caso de la hemicelulosa, su función principal es proporcionar la unión entre la celulosa y la lignina. Está compuesta por diferentes azúcares formando cadenas más cortas ramificadas y con menor grado de polimerización, no presentando zonas cristalinas. Es un heteropolímero que está formado principalmente por 3 tipos de unidades monoméricas o compuestos modelo: las pentosas (D-xilosa y L-arabinosa), y en menos cantidad por las hexosas (D-glucosa, D-manosa, D-galactosa), además de ácidos urónicos (D-glucurónico, D-galacturónico, 4-O-metilglucurónico). Por tanto, es común que las metodologías

actuales consideren la hidrólisis a estos compuestos para aproximar en mayor medida su determinación [52], [53].

La lignina, es un polímero aromático formado por la condensación oxidativa de precursores fenólicos, muy ramificado y amorfo. La lignina es un componente característico de la pared celular de las plantas vasculares, donde se forma por polimerización oxidativa de tres alcoholes p-hidroxicinamílicos - p-cumarílico (4-hidroxicinamílico), coniferílico (4-hidroxi-3-metoxicinamílico) y sinapílico (4- hidroxi-3,5-dimetoxicinamílico) dando lugar a una red tridimensional con diferentes tipos de enlaces [54], [55] Se ha reportado que los componentes p-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G), siringilo (S) son los componentes principales de la lignina [56]–[58].

En la Figura 2.1 se muestran las estructuras básicas que componen dichos polímeros naturales.

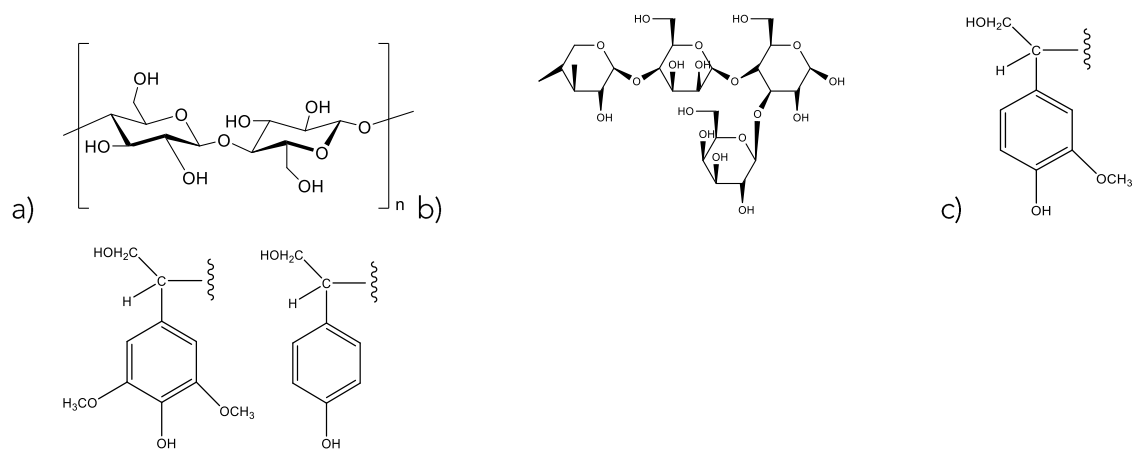


Figura 2.1. Componentes de a) Celulosa, b) Hemicelulosa, c) Lignina (guaicil, siringil y p-hidroxifenil propano). [54], [55]

## 2.2. GASIFICACIÓN

### *Definición*

La gasificación es un proceso termoquímico que consiste en la conversión de material basado en carbono, como la biomasa, a un gas combustible con el uso de uno o varios agentes gasificantes, tal como el vapor de agua, oxígeno o dióxido de carbono [59]. Los productos consisten en un sólido y una mezcla gaseosa combustible. La fase gaseosa de interés está conformada por hidrógeno ( $H_2$ ) y monóxido de carbono (CO); y metano ( $CH_4$ ) en cierto porcentaje. Además, normalmente la fase gaseosa también incluye dióxido de carbono ( $CO_2$ ), vapor de agua ( $H_2O$ ). Esta mezcla normalmente se le llama gas de síntesis. Así mismo, puede contener vapores orgánicos, alquitranes (benceno y otros hidrocarburos aromáticos), sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), y otras especies en trazas (HCN,  $NH_3$ , HCl, entre otros). [60]

Otros componentes gaseosos dependerán del agente gasificante que se utilice (i.e. el uso de aire como agente gasificante implica un alto porcentaje de nitrógeno en la corriente de salida); u otros óxidos de nitrógeno, azufre que pueden estar contenidos en pequeñas cantidades en la biomasa, por ejemplo [38]. Sin embargo, en procesos de aprovechamiento, el contenido de inertes no se considera ventajoso.

El sólido está compuesto por un porcentaje inorgánico y otra parte orgánica. Esta última es llamada biochar si el material de partida es biomasa, de lo contrario se le denomina char si la fuente de materia prima es carbón o coke. La fase inorgánica del sólido es llamada ceniza y no se considera inerte en el proceso [44], [61], [62].

El proceso inicia con el calentamiento y secado de la biomasa sólida hasta  $120^\circ C$ . Se producen volátiles,  $H_2O(g)$ ,  $CO_2(g)$ , vapores y líquidos de especies oxigenadas hasta  $350^\circ C$ . Estas especies varían en función de la composición elemental (especialmente contenido de oxígeno). Seguidamente el material de carbono residual conocido como biochar se forma por reacciones de entrecruzamiento, condensación y pérdida de agua. Su formación disminuye pronunciadamente a partir de los  $400^\circ C$ , correspondiendo a procesos de aromatización, que aumentan el contenido de carbono por remoción de los grupos hidroxilo, grupos carbonilo y enlaces alifáticos C-H, por lo que se da un encogimiento de

la estructura. En la etapa secundaria (700-800 °C) los líquidos y vapores primarios forman olefinas gaseosas, CO(g), CO<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>O(g) y aceites condensables; los gases y el alquitrán experimentan reacciones auxiliares como el desplazamiento de vapor de agua (water gas shift, que convierte monóxido de carbono y vapor de agua en hidrógeno y dióxido de carbono), la metanación, el reformado en vapor (paso en que se convierten hidrocarburos de bajo peso molecular como metano en monóxido de carbono e hidrógeno) y la descomposición térmica, ocurriendo muy lentamente en ausencia de catalizador. Por último, la tercera etapa a 850-1000 °C involucra la evolución de productos secundarios como compuestos aromáticos polinucleares, hollín (resultado de la nucleación homogénea de especies intermediarias producidas a temperaturas altas) y coque (resultado de termólisis de líquidos y vapores orgánicos), además de CO(g), CO<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>O(g.) [60].

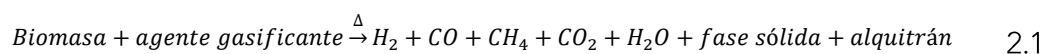
En suma, la gasificación se da en tres pasos básicos: secado y volatilización, a su vez una combinación de procesos de pirólisis (proceso endotérmico de descomposición a alta temperatura en ausencia de aire o vapor que convierte la biomasa en productos líquidos, gaseosos y sólidos) y reacciones de oxidación (total o parcial) en la que los productos carbonáceos de la pirólisis reaccionan con oxígeno para generar gases y calor; y por último, ocurre la gasificación. (íbid)

La calidad y propiedades del producto de la gasificación dependen del material de alimentación, agente gasificante, dimensiones de la materia prima o su densificación, temperatura y presión en el interior del reactor, tiempo de residencia, diseño del reactor. la presencia de catalizador, entre otros [29], [38], [63].

Es importante mencionar que parte de las ventajas que este proceso ofrece, es la posibilidad de aprovechar parte de la humedad de la biomasa para su termoconversión. Actualmente alguna tecnología de combustión directa de biomasa cuenta con pre-etapas de transformación donde se propicia la gasificación, y la combustión se da en un proceso continuo como etapa subsiguiente de ésta.

## Reacciones involucradas

Las reacciones involucradas en el proceso de gasificación de biomasa varían ampliamente en la literatura. Algunos autores desarrollan el análisis del proceso proponiendo una reacción primaria para el volumen de control donde se incluyen las reactantes y los productos de carácter general:



La biomasa varía en su contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. Dependiendo de su procedencia, el nitrógeno y/o el azufre pueden estar ausentes o considerarse despreciables si su porcentaje de composición es muy bajo. Los agentes gasificantes permiten oxidar parcialmente la biomasa y la energía generada favorece el proceso de gasificación (es decir, la conversión de la fase sólida a gas). Estos agentes pueden ser oxígeno presente en el aire, vapor de agua o  $\text{CO}_2$ , o una mezcla de los anteriores. Como productos generales, se obtiene una mezcla gaseosa de valor agregado llamada gas de síntesis o syngas. Su composición se basa en especies de alto contenido energético como hidrógeno, monóxido de carbono y metano, mezclados con otros subproductos como vapor de agua y dióxido de carbono. Así también, uno de los subproductos más importantes del proceso, es la producción de biochar. Este producto sólido está siendo ampliamente estudiado en la actualidad, por sus propiedades de adsorción con aplicaciones en reacciones de superficie [64]–[66] o canalización de micronutrientes para restauración de suelos y potenciación de cultivos[67]–[71]. Y finalmente, se produce un subproducto llamado alquitrán cuyo origen se basa en la condensación de especies carbonáceas durante las reacciones de craqueo de la biomasa. La principal dificultad de este subproducto es el manejo dentro del reactor (por aspectos operativos) o su permanencia en la corriente gaseosa de salida posterior a los sistemas de limpieza, lo que limita el uso ulterior del gas de síntesis en procesos Fischer-Tropsch, por ejemplo.

Adicionalmente a esta reacción global del proceso de gasificación, se considera un set de reacciones secundarias para la descripción de la conversión de especies intermedias a las especies de interés ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ). Estas reacciones específicas por lo general incluyen la reacción de oxidación, la reacción conversión agua-gas, en adelante WGS por sus siglas en inglés (*water-gas-shift reaction*), la reacción de reformado de metano (seco o húmedo) en

adelante SMR y DMR (sus siglas en inglés *Steam Methane Reforming*, *Dry Methane Reforming* respectivamente), como reacciones homogéneas, y la reacción de Boudouard como reacción heterogénea [60], [72]–[75]. Algunos incluyen el craqueo de alquitranes, la formación de especies como sulfuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, amoníaco [31], [76], [77]. Finalmente, otros suman algunas reacciones específicas de oxidación [78]–[80].

La selección de las reacciones debería considerar la independencia entre las reacciones y esto dependerá del modelo utilizado. La Villetta et al, 2017; Patra & Sheth, 2015 [13], [81] detallan los enfoques presentados por diferentes autores en relación al modelado del proceso de gasificación y diferentes herramientas para el pronóstico del rendimiento para la producción de gas de síntesis.

Tal como presentaron los autores mencionados, el proceso de termólisis de la biomasa es complejo y responde a muchas variables de proceso (tipo de biomasa, temperatura, tamaño de la partícula, configuración del reactor, flujos, entre otros), la etapa de pirólisis es aún objeto de estudio [82]–[88] y particularmente, la mayoría de los investigadores se enfocan en un análisis global de proceso y no suponen especies formadas específicamente, o el rendimiento individual en la etapa de pirólisis.

El abordaje de la presente investigación muestra el conjunto de reacciones según el análisis termodinámico que se aplica. Así también, el set de reacciones para el estudio cinético realizado. En el último caso, se realizó la medición más precisa de especies de menor concentración, tal como sugiere Salices, 2010 [89] para una mejor propuesta sobre las rutas de conversión de las especies carbonadas.

# CAPÍTULO 3

## ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE PROCESOS DE GASIFICACIÓN

### 3.1. INTRODUCCIÓN

En los procesos de aprovechamiento de biomasa, la predicción de la composición del gas obtenido por su gasificación es fundamental. Con esta información se puede determinar el tipo de procesamiento posterior requerido para sintetizar nuevos productos, para su uso en generación de energía térmica y eléctrica, o para almacenamiento. Y con esta información se puede reducir la incertidumbre de inversión de un proceso de este tipo. Existen diferentes herramientas en la ingeniería de las reacciones para el estudio de la transformación de la biomasa basada en modelos termodinámicos o cinéticos.

El modelado puede realizarse con diferentes objetivos, para el diseño preliminar de un proceso industrial hasta la simulación de una unidad en específico. Por medio de modelos, se puede alcanzar una mejor comprensión de los mecanismos físicos y químicos del proceso de gasificación, y asiste en el diseño de nuevos sistemas o en el desarrollo de estrategias de control para optimizar la calidad del gas de síntesis. Así también los modelos ayudan a identificar la sensibilidad del rendimiento del gasificador a la variación de diferentes parámetros operativos o de diseño, predicción del comportamiento operativo, predicción de emisiones en condiciones normales, puesta en marcha, cambio de combustible, cambio de carga y para reducir problemas relacionados con el carbón y formación de alquitrán, entre otros. Numerosos trabajos han propuesto modelos para la gasificación de biomasa, y en menor número han generado datos propios para la validación del modelo propuesto.

El enfoque de los modelos se puede clasificar en termodinámico (estequiométrico y no estequiométrico), combinación de fenómenos de transporte y cinético, dinámica de fluidos computacional (CFD por sus siglas en inglés), otras técnicas computacionales como red neuronal artificial (ANN por sus siglas en inglés) o simuladores de proceso para optimización como Aspen Hysys por ejemplo [13], [90]. Con respecto a los modelos termodinámicos es importante destacar que no pueden predecir la influencia de



parámetros geométricos o dinámicos de fluidos, como la velocidad de fluidización, o variables de diseño, como la altura del gasificador, y por tal razón normalmente se complementan con los modelos anteriormente mencionados.

## *Revisión de Modelos termodinámicos*

Los cálculos de equilibrio termoquímico son independientes del diseño del gasificador y se pueden utilizar para analizar la influencia de la composición del material sólido o de los parámetros del proceso. Ciertamente, a pesar de que alcanzar el valor de equilibrio químico dependerá de varias condiciones o tiempo de reacción en el gasificador, este tipo de modelos proporciona una predicción razonable del rendimiento máximo alcanzable de un producto deseado, cuyos datos pueden utilizarse para estudios de pre-factibilidad.

La literatura técnica registra modelos de equilibrio químico para gasificación de biomasa [33], [91], [100]–[105], [92]–[99]. Este puede determinarse mediante:

- Constante de equilibrio (método también llamado “estequiométrico”)
- Minimización de la energía libre de Gibbs (método “no estequiométrico”)

El término estequiométrico puede causar confusión, por cuanto algunos softwares contienen la opción de Reactor de Gibbs y pueden solicitar la estequiometría de las reacciones propuestas, así como dar la opción de habilitar o deshabilitar la función dependiendo del algoritmo de cálculo que desee aplicar el usuario, por ejemplo Aspen-HYSYS. Sin embargo, a grandes rasgos, se puede mencionar de forma clara que la diferencia radica en que los modelos estequiométricos se basan en la evaluación de las constantes de equilibrio de un conjunto independiente de reacciones que pueden asociarse con la energía libre de Gibbs. Mientras que el enfoque de modelado de equilibrio “no estequiométrico”, a menudo denominado “enfoque de minimización de energía libre de Gibbs”, se desarrolla sobre la minimización directa de la energía de libre de Gibbs de reacción[81]. Éste normalmente es utilizado para sistemas de reacción complejos, evitando la necesidad de identificar el conjunto independiente de reacciones.[75], [81], [90], [95], [104], [106], [107] Las soluciones de las ecuaciones del modelo de equilibrio resultante se pueden obtener utilizando diferentes algoritmos. Sin embargo, independientemente de las diferencias entre los dos enfoques, ambos producen resultados similares[81].

Generalmente, los modelos de equilibrio son relativamente más fáciles de implementar y tienen una convergencia más rápida.

Por medio de modelos termodinámicos, algunos autores tratan de minimizar los errores de los modelos utilizando diferentes enfoques y suposiciones. Estos involucran coeficientes empíricos [93], [99], [103] o factores de correlación [93], [99], [103] para predecir de forma precisa la composición del gas. Además, un número de cuestionables hipótesis han sido incluidas en estos modelos, como: a) comportamiento transitorio [108], b) Operación adiabática del reactor [109] [104] y c) conversión total a fase gaseosa [97], [98], es decir equilibrio homogéneo.

Debido a que como parte de los resultados, los investigadores observaron errores en la composición del gas de síntesis [73], [103], [110]–[112], se proponen modelos cinéticos, o combinación de modelos cinético y de equilibrio; como alternativa al clásico modelo de equilibrio. Aun así, estos modelos se vieron obstaculizados por la incertidumbre significativa de las reacciones de termólisis primaria de la biomasa [82], [85], [113]. Los modelos postulados requieren modificaciones o calibración para reducir la sobre-estimación de  $H_2$  y sub-estimación del CO o metano. Se denota el uso de coeficientes de correlación o coeficientes de corrección para tratar la formación de alquitranes. En general, las desviaciones en la predicción de especies de productos químicos siguieron siendo significativas, cercanas o superiores al 20% [73], [76], [103], [114].

Otro problema con la gasificación de biomasa es el residuo sólido, o biochar. Este producto se forma por rompimiento de largos biopolímeros (20,000 to 400,000 u.m.a.) en pequeñas moléculas (menores a 200 u.m.a.) [115]. Esto produce un residuo sólido cuyas propiedades están ligadas a la biomasa original [64][116]. Cuando se revisan las metodologías disponibles para el cálculo de propiedades termodinámicas, se suele considerar el char como carbono puro [117]. Es importante mencionar que según la funcionalidad natural de la biomasa, ya sea como son tallos, hojas o frutos, las cadenas biopoliméricas varían para cumplir con una función estructural o solamente protectora como en los frutos [84], [118]–[120], por lo que se puede deducir que el biochar, o fase sólida producida puede variar entre una u otra biomasa procesada por medio de un proceso termoquímico.

Duman et al. (2014)[121] y Mitsuoka et al (2010)[122] mostraron que el contenido en la biomasa de especies alcalino-térreas, así como de metales alcalinos pueden influenciar en

la gasificación. Por lo tanto, se puede prever que las propiedades termodinámicas del biochar pueden depender tanto del procesamiento como del origen de la biomasa. Dadas todas las incertidumbres descritas anteriormente, se recomienda revisar los modelos de equilibrio químico [95], [102], [123] [29], [77], [124] y la presente investigación hace varias contribuciones en esa dirección.

## **Reactores**

Existen varios tipos de reactores para realizar la conversión de la biomasa a las condiciones de operación establecidas. Para biomasa, se puede encontrar dos familias generales de reactores: a) Reactores de lecho móvil, donde la biomasa tiene mayor restricción de movimiento, y b) Reactores de lecho fluidizado, donde se facilitan los procesos de difusión. Con respecto a la primera categoría, hay variaciones en el tipo de reactor al disponer la zona de alimentación en puntos diferentes del reactor, o también conforme varía la dirección de las corrientes de salida del sistema [13], [38], [60], [81], [125]. Se ha observado que contradictoriamente, al lecho móvil, algunas veces se les llama "lecho fijo" (*fixed-bed*), haciendo alusión a que la fase sólida tiene restricción de movimiento; no obstante, esta expresión tiende a confundir normalmente a los usuarios no especialistas.

El lecho móvil en co-corriente es llamado gasificador de tiro descendente o tiro descendente (*Down-draft o down-flow gasifier*). Este sistema está limitado por el flujo de biomasa que puede procesar y otros aspectos discutidos ampliamente por varios autores en relación a las restricciones del tamaño de partícula, tipo de biomasa, mantenimiento, entre otros. Por otra parte, es de coste bajo y presenta ventajas atractivas para su transferencia para aplicaciones industriales específicas [31], [100], [126]–[130]. El pronóstico de la conversión a gas de síntesis utilizando este sistema para el aprovechamiento de pulpa de café, es información valiosa para los productores de café, tal como se mencionó anteriormente.

Además, tal como se muestra en la **Figura 3.1** se puede observar que el espacio que ocupa es relativamente pequeño para uso en microbeneficios de café. Torres & Urquina, 2016 [16] muestran los aspectos básicos de operación y consideraciones para su selección. A raíz de su bajo costo, esta unidad fue una de las utilizadas para estudiar el modelo termodinámico, aunque también se utilizó un reactor prototipo de lecho fluidizado.



Figura 3.1. Vista de la unidad ICAFE-UCR de flujo descendente de 20 kg/h y equipos auxiliares en operación en el ICAFE (Instituto del Café) Costa Rica.

## 3.2. PROPUESTAS DE MODELO TERMODINÁMICO

En el marco del presente trabajo de investigación, se estudió termodinámicamente el proceso de gasificación de biomasa por medio de los dos abordajes expuestos anteriormente. Esto con la finalidad de comprender los alcances de cada uno de los modelos propuestos en términos de predecir la composición del gas de síntesis, las condiciones del sistema y su desempeño en la validación experimental, se realizaron tres ejercicios experimentales para el estudio del modelo termodinámico, los cuales se resumen a continuación:

- A. Modelo Mixto
- B. Constante de equilibrio (método "estequiométrico") con carbono como fase sólida.
- C. Constante de equilibrio (método "estequiométrico") con **biochar** como fase sólida.

### A. PROPUESTA DE MODELO MIXTO

Con la finalidad de simplificar el análisis, se consideró "desacoplar" la unidad gasificadora de tiro descendente en dos secciones principales: a) Una sección de combustión donde el oxígeno alimentado se agota y por lo tanto, la combustión está limitada por el suministro sub-estequiométrico de oxígeno. Es decir, se consideró que solamente se convirtió una fracción de carbono de la biomasa (aproximadamente 32% en peso) a fase gaseosa. b) Una

sección de gasificación donde el carbono restante se transforma en gas de síntesis en condiciones de equilibrio químico.

El cálculo del equilibrio se realiza con base en las reacciones descritas en la Figura 3.2. las cuales también son mencionadas por diversos autores [33], [89], [95]. Estas reacciones fueron seleccionadas ya que consideran la formación o consumo de las especies químicas presentes en mayor porcentaje en el sistema. Ahora bien, la Figura 3.2. esboza la ruta hipotética que podría describir los resultados experimentales observados como una primera aproximación. Por otra parte, es importante mencionar que el análisis termodinámico permite esta representación arbitraria, en la cual se proponen estados previos al estado final, considerando eventos exotérmicos o endotérmicos, según sea el caso, mientras no varíe estado inicial y final del sistema. Para lograr esto, se propusieron algunos supuestos del modelo que permiten atender aspectos de simplificación en el análisis realizado.

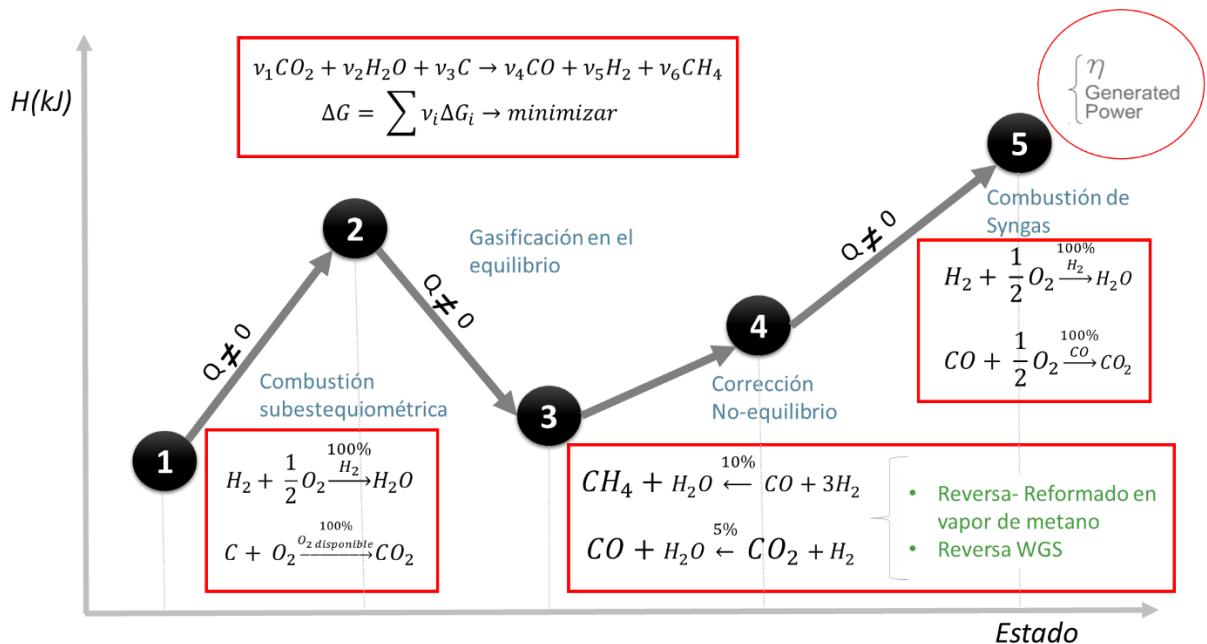


Figura 3.2. Enfoque de modelo de equilibrio químico estequiométrico.

## A.1. Metodología

### *Materia prima:*

Como alimentación al sistema se preparó tres porcentajes de mezcla diferente de pulpa de café con pergamino (cascarilla de café), en forma de pellets como materia prima. Para esto se utilizó una pelletizadora un modelo ZLSP-300 de Anyang Gemco Energy Machinery Co. Ltd, tal como se muestra en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Proceso de densificación de pulpa de café (broza). a) pelletizadora ZLSP-300, b) pellets de pulpa de café secando el exceso de humedad posterior al proceso de densificación.

Las dimensiones de los pellets obtenidos fueron de aproximadamente 4 cm de largo y 8 mm de diámetro y se conformaron con 100% pulpa de café, y cuyo proceso de densificación fue el determinado en [16]

El contenido de humedad de la biomasa se evaluó utilizando el método ASTM E-1757. Se prepararon lotes y se planificó el inventario para alimentación del sistema de reacción según las corridas planteadas. La humedad de los pellets se controló almacenándolos en bolsas de ensilaje hechos de polipropileno de alta densidad con capa especializada para impedir la difusión de agua marca GrainPro®.

### Reactor:

Se realizaron corridas de gasificación en un sistema de gasificación de lecho móvil de 15-20 Kg / h (20 kW) desarrollado por All Power Labs Inc con adaptaciones[16].



Figura 3.4. Sistema de reacción para corridas de verificación. a) Sistema con reactor de lecho descendente e instrumentación. b) medidor de orificio c) y d) analizador en línea de gas de síntesis.

Se utilizó un sistema de adquisición de datos de proceso en tiempo real de National Instruments. Las variables monitoreadas fueron: a) Temperaturas en diferentes puntos del

sistema de reacción, b) Flujos (de biomasa y aire en la alimentación, así como gases producidos y fase sólida obtenida). c) Humedad relativa y alimentación de aire de combustión en motor. d) Composición de fase gaseosa por medio de un analizador en línea, y contenido de carbono en la fase sólida y alquitranes producidos. e) Presión en diferentes puntos del sistema.

### *Supuestos del modelo*

- El calor de formación de la biomasa se considera insignificante.
- La biomasa se considera libre de cenizas.
- La combustión subestequiométrica tiene lugar con el  $H_2$  primero. El  $O_2$  restante reacciona con C.
- Las especies resultantes de la sección de combustión reaccionan a continuación en una unidad de equilibrio de Gibbs.
- La corriente de salida del reactor de Gibbs se regula ligeramente hasta alcanzar un desequilibrio.
- La entalpía disponible de los efluentes se calcula en un combustor adiabático para establecer la entalpía disponible para la generación de energía.

Para lograr esto, se utilizó el simulador de procesos Unisim 430<sup>®</sup>. La Sección de Combustión se describió con el módulo de "Reactor Convertidor", mientras que la sección de gasificación se simuló con el módulo de "Reactor de Gibbs". Dicho flujograma se representa en la **Figura 3.5**.



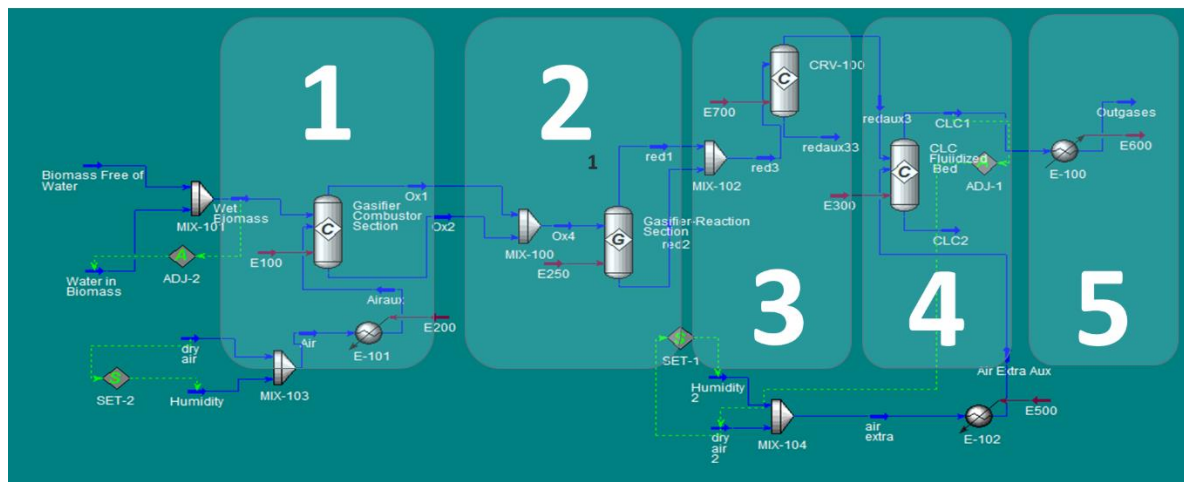


Figura 3.5. Descripción de la simulación modular Unisim® 430 que muestra 1) la sección de combustión (componente del modelo estequiométrico), 2) la sección de reacción de gasificación (componente del modelo de equilibrio químico), 3) la corrección por composición en un reactor de conversión, 4) unidad de combustión para aprovechamiento de gas de síntesis, 5) combustión en bucle químico.

Tal como se muestra en la Unidad 2, el proceso de gasificación se lleva a cabo según la minimización de energía e Gibbs. Esto busca la condición de equilibrio encontrando el mínimo de la energía libre de Gibbs del sistema, aplicando el método de Lagrange de multiplicadores indeterminados. Las relaciones entre potencial químico, fugacidad y las condiciones del sistema como temperatura y presión, se desarrollan para generar modelos no lineales. Durante las últimas décadas, las ecuaciones no lineales resultantes se han linealizado con éxito, por ejemplo, utilizando expansiones de Taylor; cuya resolución se lleva a cabo por medio de varios programas computacionales. Este método se ha convertido en la técnica más extendida para la resolución por su amplia aplicación.

## A.2. Resultados

Al utilizar el simulador de procesos, se consideró la naturaleza de las reacciones involucradas, así como las condiciones de operación del reactor experimental, de tal manera que los modelos elegidos reflejaran las condiciones más cercanas a la experimentación. Como simulador de proceso se utilizó la versión 430 de Unisim®. Se compararon los resultados obtenidos utilizando como paquete de propiedades Peng-Robinson así como Soave-Redlich-Kwong y no hubo diferencia en los resultados obtenidos en la simulación.

Tal como se describió anteriormente, como primer paso, se dispuso una sección de combustión del gasificador, donde el oxígeno funciona como reactivo limitante y genera la energía requerida para que ocurran las reacciones en cuestión. Posteriormente, se dispuso un reactor donde se minimiza la "Energía libre de Gibbs" y la gasificación se lleva a cabo en equilibrio químico heterogéneo. A la salida de esa unidad, la fase gaseosa se regula ligeramente hasta alcanzar un desequilibrio de tal manera que se aproxime a los resultados experimentales. Para esto se utiliza una unidad tipo reactor de conversión. Y por último, la unidad de combustión (*chemical looping combustion, CLC*), logra simular el proceso de combustión completo que ocurre en el motor de combustión interna en el sistema real. Esto permite estimar la cantidad de energía generada, con un 60% de eficiencia de Carnot como aproximación., lo cual es típico para este tipo de sistemas.

Ahora bien, como principal resultado de la simulación se puede indicar que la composición química del gas de salida mostró un acercamiento con respecto a las observaciones experimentales. En el **Cuadro 3.1** resume estos resultados así como los datos experimentales dispuestos en cada sección donde se pudo realizar el análisis. Se puede observar que posterior a la unidad de equilibrio, el porcentaje de hidrógeno fue más alto, el metano más bajo y el CO<sub>2</sub> ligeramente más bajo que el producido experimentalmente. Esto conlleva a la adición de la unidad 3 en la cual se hace la inclusión de un reformado seco de metano inverso (DMR-I) parcialmente no equilibrado y una reacción inversa de intercambio agua-gas (WGS) parcialmente no equilibrada.

Tal como se observar, una vez añadida esta unidad, pareciera que los valores obtenidos en la simulación predicen de forma satisfactoria la composición obtenida experimentalmente.

En el caso de la potencia eléctrica se observa una desviación del modelo obteniéndose 20% más de lo que en realidad se generó en campo, por lo que se denota que las pérdidas de energía son mayores a las estimadas en el simulador. Estos resultados parecieran ser útiles como una primera aproximación, sin embargo, en aras de contar con un modelo menos empírico, se denota la necesidad de trabajar más en la propuesta para la inclusión de la fase sólida y la respectiva evaluación del pronóstico por la inclusión de esta especie en el equilibrio.

**Cuadro 3.1** Comparación del modelo de equilibrio químico estequiométrico con los resultados de la unidad de gasificación de tiro descendente (19 kg/h pulpa de café).

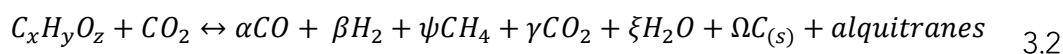
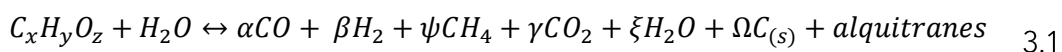
Gasificador de tiro descendente	Modelo de equilibrio químico estequiométrico	ICAFE-UCR demostración. Base: 6 h	Unidad de
<b>Sección de Alimentación</b>			
Biomasa alimentada, kg/h	19		19
Humedad en biomasa, wt%	16		16
<b>Sección de combustión</b>			
Reacciones	$CH_{1.35}O_{0.654} + \alpha_1 O_2 \rightarrow \alpha_2 CO_2 + \alpha_3 H_2O$		
Temperatura	1200°C		(711.2 ± 41.6) °C
Aire Alimentado en kmoles/h	0.57		0.57
C alimentado en biomasa kmoles/h	0.669		0.669
Conversión de oxígeno	100%		100%
Composición intermedia kmoles/h	0.545 of C, 0.616 of H <sub>2</sub> O, 0.123 CO <sub>2</sub> , 0.45 of N <sub>2</sub>		No aplica
<b>Sección de gasificación</b>			
Reacciones incluidas en este modelo	$C + \beta_1 H_2O + \beta_2 CO_2 \Leftrightarrow \beta_3 CO + \beta_4 H_2$		
		$CH_4 + H_2O \xrightleftharpoons{15\%} CO + 3H_2$	
		$CO + H_2O \xrightleftharpoons{5\%} CO_2 + H_2$	
Temperatura	597.6° C		597.4 (±7.9) °C
Composición del gas de síntesis (% molar) libre de agua y nitrógeno	19.75% H <sub>2</sub> , 35.69% CO, 25.69% CO <sub>2</sub> , 18.86% CH <sub>4</sub>		21.43 (±1.88) %H <sub>2</sub> , 35.71 (±3.38) %CO, 21.43 (±2.74) % CO <sub>2</sub> , 20 (±5.87) %CH <sub>4</sub> , 1.43 (±1.78) % O <sub>2</sub>
Balance de Carbono	No aplica		> 90%
Potencia térmica máxima disponible	23.98 KW		
Potencia eléctrica generada	14.38KW (0.6 eficiencia de Carnot)		11.8 kW a 555.0°C a la salida del motor
Potencia eléctrica generada/ Kg/h <sub>biomasa alimentada</sub>	0.92 Kwh/kg		0.76 Kwh/kg

### A.3. Conclusiones

- Un modelo sub-estequiométrico de equilibrio, genera información útil para aproximar la potencia a generar en un sistema de gasificación a partir de pulpa de café a escala piloto.
- El uso de factores de corrección permitió describir adecuadamente la composición de la fase gaseosa excepto el CH<sub>4</sub>. Se debe considerar propiedades del biochar.
- Se debe considerar el replanteamiento de supuestos, así como la reorganización de unidades de simulación para robustecer el modelo.
- Se recomienda realizar el análisis experimental de la conversión de pulpa de café utilizando un sistema de reacción a escala de laboratorio o prototipo, de tal manera que se controlen las variables a estudiar de forma más precisa.

## B. CONSTANTE DE EQUILIBRIO (MÉTODO “ESTEQUIOMÉTRICO”) CON CARBONO COMO FASE SÓLIDA

En esta etapa se colaboró en el estudio de gasificación de biomasa en un reactor prototipo, para realizar estudios termodinámicos asociados al sistema de conversión con personal del *Chemical Reactor Engineering Center (CREC)*. El planteamiento principal giró en torno a la evaluación de la gasificación de biomasa con dos agentes gasificantes (vapor de agua y CO<sub>2</sub>) y la comparación del modelo para describir el proceso observado experimentalmente. Para cada uno de los agentes gasificantes se consideró, respectivamente, la siguiente reacción general de gasificación:



En este modelo de equilibrio químico no estequiométrico se robustece el modelo ya que no se incluyen correcciones arbitrarias al sistema de reacciones involucrado, y se simplifica el módulo de bloques de la simulación. Como software se utilizó Aspen-Hysys 8.0 en lugar de Unisim®. Además, se consideraron los siguientes supuestos del modelo:

- i. El gasificador opera isotérmicamente bajo estado estacionario. Estas condiciones responden a la operación de un reactor de lecho fluidizado.
- ii. La composición de la biomasa se puede estimar con un análisis elemental de C, H y O.
- iii. El porcentaje de S y N se puede despreciar de la composición de la biomasa debido a su bajo contenido.
- iv. Los productos principales del proceso de gasificación son el  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , CO y  $H_2O$ , todos en fase gas.
- v. El sólido puede ser considerado como un sólido compuesto únicamente de C y no reacciona ni tampoco actúa como catalizador.
- vi. El carbón y los alquitranes se contabilizan como carbón no reaccionante o no convertido.
- vii. Las partículas de biomasa se consideran lo suficientemente pequeñas para que la transferencia de masa y energía no limiten el proceso.

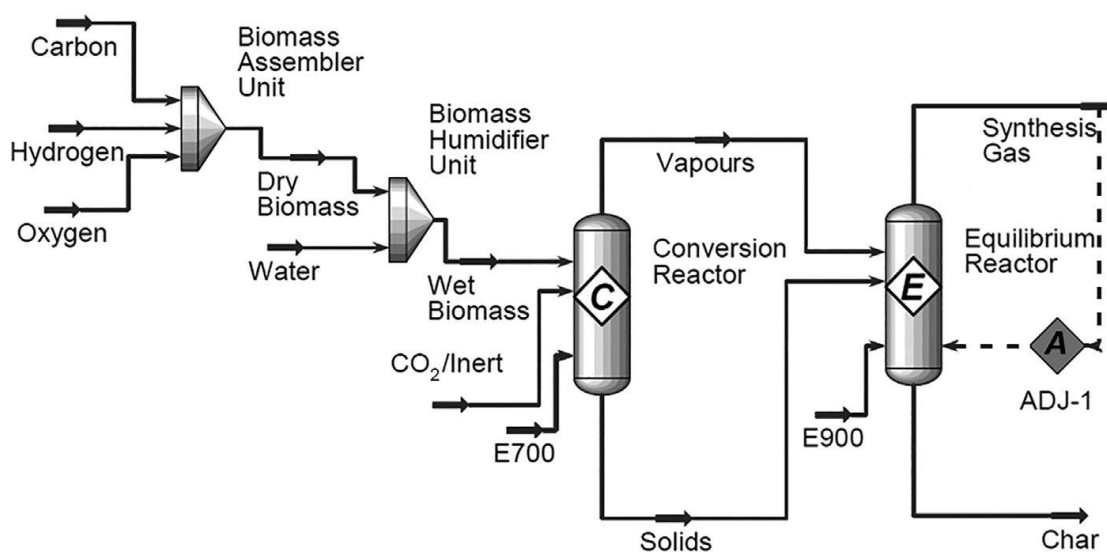


Figura 3.6. Modelo de equilibrio químico utilizando un módulo Aspen Hysys para el estudio de gasificación de residuos de corteza de madera, pellets de madera y pulpa de café (broza). [131]

A diferencia del caso anterior, en este trabajo se trabajó con módulos ensambladores para la biomasa y la inclusión de la humedad de cada una de ellas. Se utilizó un módulo Reactor de Conversión, y módulo Reactor de Equilibrio Gibbs. En términos de energía se incluyeron dos corrientes de energía E700 y E900, las cuales representaron los flujos de energía

involucrados en el módulo de reactor de conversión y el módulo de reactor de equilibrio, respectivamente. El desarrollo de la metodología se presenta en Kuhn, et al, 2018[131] y se desarrollan los principales resultados producto de este estudio. Dicha experimentación se lleva a cabo en un reactor prototipo de lecho fluidizado, cuyas especificaciones técnicas se detallan en [132].

Cabe destacar que a pesar de que la gasificación de biomasa en el *CREC Riser Simulator* bajo una atmósfera de  $H_2O(g)$ , produjo fracciones molares de  $CO_2$  y metano significativamente diferentes de las previstas en el equilibrio químico, la concordancia más cercana entre los datos experimentales y los datos del modelo de equilibrio termodinámico fue de la pulpa de café. Como conclusión, esto se atribuyó al alto contenido de minerales de esta materia prima.

Además, se debe recalcar que a pesar de que la gasificación de biomasa en este reactor prototipo demuestra que este proceso puede mejorarse significativamente en atmósferas de  $H_2O-CO_2$ , para Costa Rica se debería estudiar más a fondo esta mezcla de agente gasificante. Esto con la finalidad de evaluar la integración del proceso de gasificación con invernaderos u otra actividad que requiera mayor concentración  $CO_2$  para generar productos de mayor valor agregado, y de esta manera, se puedan nivelar los costos del proceso de separación que se requeriría para poder aprovechar este gas.

Por otra parte, un aspecto fundamental, por medio de este modelo no fue posible predecir una composición química de la fase sólida diferente al carbono, por lo que no refleja la realidad observada en escala piloto. Por lo que se sugiere realizar un estudio que abarque estos aspectos técnicos y favorezca la inclusión de este subproducto del proceso.

## ***B.1. Conclusiones***

- La gasificación fluidizada de pulpa de café fue exitosa con valores cercanos al equilibrio posiblemente atribuible a su alto contenido mineral (aproximadamente 10%).

- Fue posible gasificar pulpa de café con dos agentes gasificantes:  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . La gasificación de pulpa de café bajo atmósferas de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  mostró que las fracciones molares de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  estaban de acuerdo con las predicciones del modelo de equilibrio termodinámico. En estas condiciones de gasificación, las relaciones  $\text{H}_2/\text{CO}$  se mantuvieron en el rango de 1,5-2.
- Así mismo, es importante recalcar que los resultados del modelo utilizando  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , mostraron fracciones molares de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , significativamente diferentes de las previstas en el equilibrio químico, por lo que se recomienda extender el análisis con la inclusión del biochar con la composición  $\text{CH}_x\text{O}_y$  en el estudio termodinámico.

### C. CONSTANTE DE EQUILIBRIO (MÉTODO "ESTEQUIOMÉTRICO") CON BIOCHAR COMO FASE SÓLIDA

Tal como se ha detallado en las secciones anteriores, la predicción de la composición del gas de síntesis es aún una temática en estudio. La búsqueda de un modelo robusto, simple y que pueda describir múltiples sistemas ha sido objeto de muchas investigaciones[80], [97], [103], [104], [114], [133]–[136].

En el presente apartado, se desarrolló un modelo que considera varias de las limitaciones presentada en otros trabajos. Principalmente, con la inclusión del biochar como fase sólida, así como la descripción del metano al considerar una segunda etapa de equilibrio posterior a la separación de fase gaseosa del biochar, tal como se observa en la **Figura 3.7**.

Cuando se revisan metodologías para el cálculo de propiedades termodinámicas, se puede considerar el char como sólido de gasificación, tal como se mencionó previamente. Isaacs, 1978 [117] quien concluye que dado que el char no son sólidos totalmente cristalinos, se supone deben tener cierta entropía residual de formación; esto incluso utilizando carbón como materia prima. Duman et al., así como otros investigadores [121], [137] mostraron que el contenido de especies alcalinas y alcalino/térreos contenidos en la biomasa pueden influenciar en la gasificación [138]. Por lo tanto, se puede prever que las propiedades termodinámicas del biochar pueden depender tanto del procesamiento de la biomasa como del origen de la biomasa. Dadas todas las incertidumbres descritas anteriormente,

se recomienda revisar los modelos de equilibrio químico [29], [77], [95], [102], [123], [124] considerando este componente como parte del sistema.

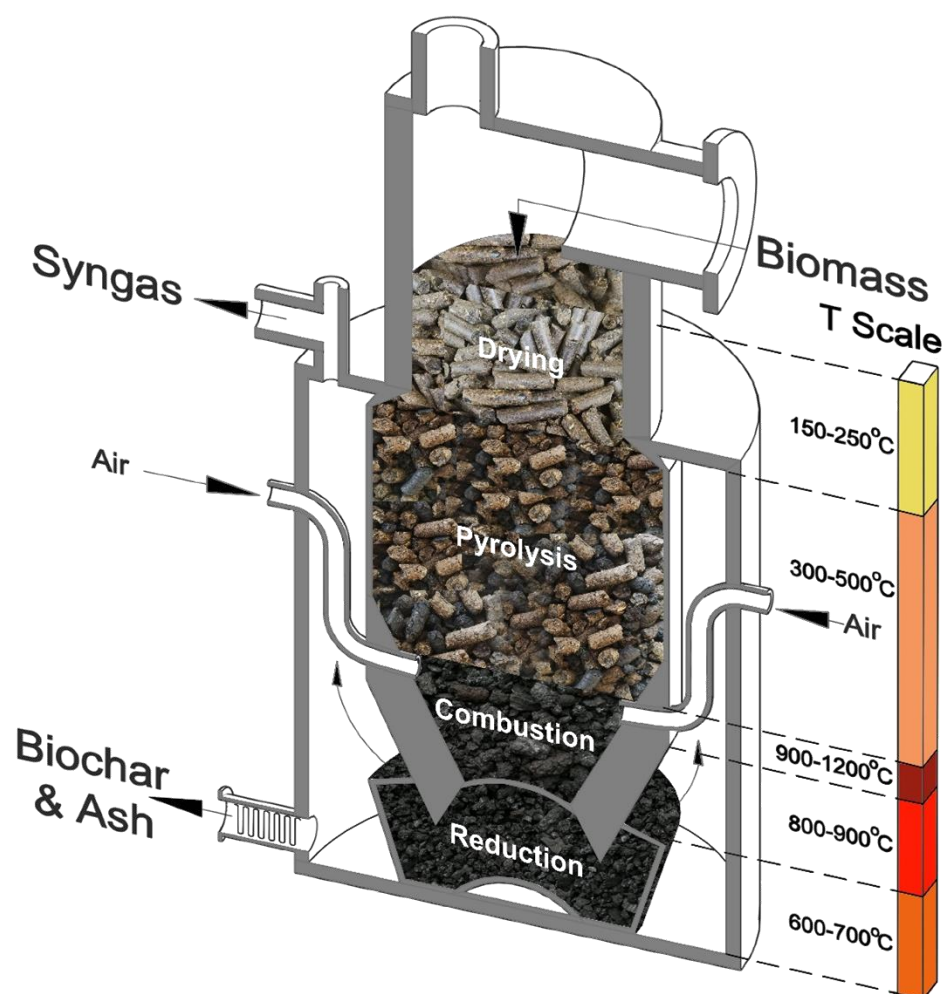


Figura 3.7. Etapas del proceso de gasificación de pulpa de café densificada como pellets, en un reactor de tiro descendente.

## C.1. Metodología

### *Materia prima*

Se procesaron pellets de pulpa de café siguiendo el método descrito en [139]. Las condiciones de humedad y almacenamiento que se utilizaron se describen en el apartado



A.1. del presente capítulo. Con respecto al ajuste de su contenido de humedad, se aplicó un secado solar durante 4,5 horas. Las condiciones de secado fueron: a)  $771.2 \pm 183.2 \text{ W/m}^2$  de radiación solar, b)  $9.3 \pm 3.1 \text{ km / h}$  de velocidad del viento, c)  $25.08 \pm 0.91 \text{ }^\circ \text{C}$  de temperatura de bulbo seco y d)  $56.6 \pm 5.8\%$  de humedad relativa. El contenido de humedad de la biomasa se evaluó utilizando el método ASTM E-1757.

La composición elemental de la biomasa y del biochar se determinó siguiendo los métodos estándar: ASTM E871, ASTM D1102, ASTM D4239A y ASTM D5373. Con respecto al biochar, la entalpía de formación  $\Delta H_0$  se estableció mediante mediciones de calorimetría siguiendo la norma ASTM 5865.

### ***Instrumentación***

Las diversas variables operativas requeridas para los cálculos de balance de masa y energía se monitorizaron en el presente estudio utilizando: a) Temperaturas: termopares Reotemp AM37K1 y termopares tipo K b) Humedad: un termómetro / higrómetro Vaisala HMP110, c) Pérdidas de calor: Cámara Infrarroja Termográfica Fluke Ti27. Además, la composición del gas de síntesis se midió continuamente utilizando un analizador portátil Syngas ETG MCA 100 Syn-P y un Agilent CG equipado con detectores FID y TCI. Se empleó una mezcla de gas de síntesis certificada para calibrar el analizador portátil. El sistema de adquisición de datos utilizado fue un DAQ-9174, NI9207, NI9213 modelos de National Instruments, con tasas de muestreo en el rango de 0,2 a 1 muestra / s. Para administrar los datos, las pruebas, la medición y el control, se utilizó una plataforma de LabVIEW para la administración rápida de los datos. Finalmente, se empleó un analizador de carbono orgánico total (COT) Shimatzu SSM-5000A para medir el contenido de carbono de la corriente de salida sólida. Este parámetro es necesario para establecer la conversión de carbono en las corrientes de salida sólidas, incluidas las cenizas y el biochar.

### ***Gasificador de flujo descendente y corridas experimentales***

La **Figura 3.8** describe el sistema de gasificación de lecho móvil de 15-20 kg / h (20 kW) desarrollado por All Power Labs Inc con adaptaciones [20]. El gasificador tiene una altura total de 55 cm, incluyendo las cuatro zonas gasificadoras, designadas como "sección heterogénea": secado de biomasa, pirólisis de la biomasa, oxidación y posterior reducción de la biomasa parcialmente convertida. Tanto el aire como el gas de síntesis formado

circulan por "flujo descendente" en las zonas de combustión y reducción. El gasificador cilíndrico tiene un diámetro interno que varía de 28 cm a 11 cm en la sección superior del gasificador. Esto controla la velocidad del gas superficial, el tiempo de residencia sólido y obliga a los alquitranes a fluir a través de la zona de oxidación. En la zona de reducción, el diámetro se expande de 11 cm a 16 cm. El sistema de gasificación de lecho móvil, por lo tanto, incorpora un sistema integrado de energía donde el gas de síntesis se separa del biochar y la ceniza se mueve "ascendente" a través de una "sección homogénea" intercambiando calor con el flujo de aire entrante antes de abandonar el gasificador.

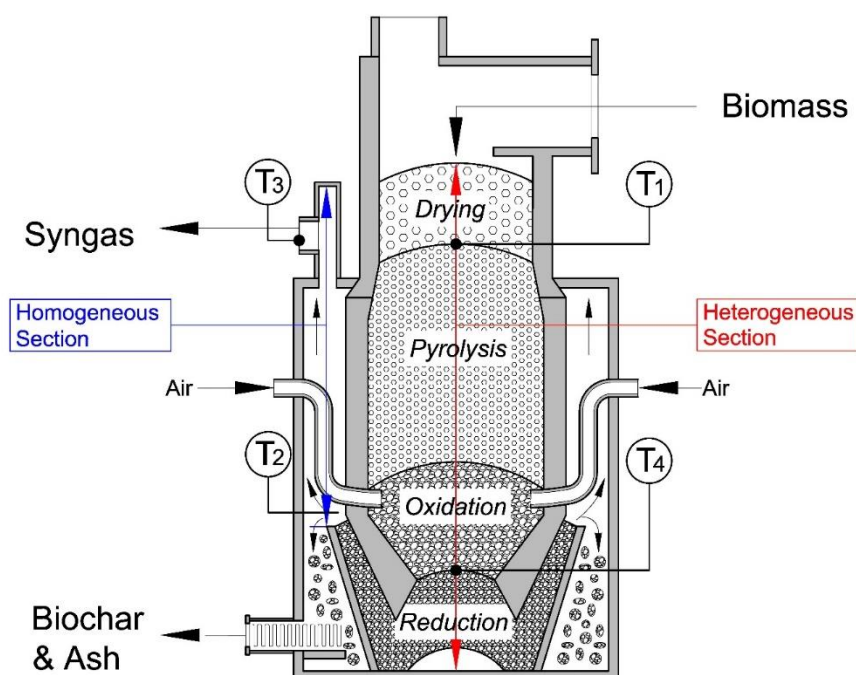


Figura 3.8. Descripción esquemática del gasificador de flujo descendente de 4 secciones, operado en el ICAFE-Costa Rica. Nota: T1, T2, T3 y T4 representan puntos de medición de la temperatura.

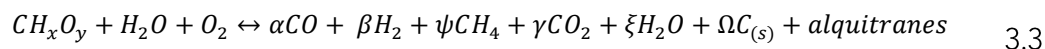
Un número significativo de corridas fueron desarrolladas en el gasificador de flujo descendente en el ICAFE-Costa Rica, considerando adaptaciones de mejora para la limpieza del gas de síntesis, así como la gestión de temperatura previa al sistema de filtración. Las corridas consideraron parámetros de operación del gasificador como la velocidad de alimentación, temperatura, contenido de humedad y relación de equivalencia.

El resumen de datos experimentales se detalla en la publicación asociada a esta sección del trabajo[140]. Los ámbitos de operación fueron: a) flujo de biomasa: 17,1 a 27.3 kg / h, o una diferencia de 10.2 kg / h, b) rango de flujo de aire: 12.4 a 15.9 kg / h o una diferencia de 3.5 kg / h, c) Relación de equivalencia: 5.3 a 7.7 o una diferencia de 2 unidades. Esto llevó a temperaturas de reducción que varían entre 556 ° C y 605 ° C, siendo esta una diferencia de temperatura de alrededor de 49 ° C.

La operación del gasificador en estado estable se logró en corridas de hasta 8 horas. Se realizó el perfil temperaturas (T1, T2 y T3) medidas en ubicaciones estratégicas en el gasificador de tiro descendente. Tal como se muestra en la **Figura 3.8**.

### *Consideraciones del Modelo*

Para el estudio se utilizó como agentes gasificantes el oxígeno del aire alimentado, así como el vapor de agua contenido en la pulpa de café utilizada. Es importante mencionar que la cantidad de oxígeno se suministró en cantidades sub-estequiométricas en la zona posterior a un proceso de pirólisis de los pellets de la broza. Por tanto, se tomó como reacción primaria del proceso de gasificación:



Se desarrolló un algoritmo matemático para resolver el sistema de ecuaciones del modelo de equilibrio, el cual se basa en: a) los balances elementales, b) las condiciones de equilibrio y c) la ecuación de estado. La solución del sistema de ecuaciones del modelo se realizó utilizando MathLab® Optimization Tool Box.

La solución implica la minimización del error experimental con el fin de encontrar la Energía de Formación de Gibbs para el biochar o la temperatura de las rutas de reacción seleccionadas. Esto lleva a un problema de optimización que requiere el uso de la función fmincon. El detalle de la metodología desarrollada, se describe en la [publicación](#) de este trabajo[140].

## C.2. Resultados

Antes de proponer un modelo de equilibrio, se dilucidaron y aclararon algunos aspectos importantes en relación con lo propuesto por algunos trabajos de la revisión de literatura científica. Por tanto, como parte del trabajo, se realizó una demostración que confirma la igualdad de resultados del sistema en equilibrio, ya sea que la alimentación de la biomasa se exprese con base en las especies, o en los elementos que conforman dichas especies.

A modo de simplificar el sistema, se utilizó un conjunto de reacciones estequiométricas independientes [141]. La determinación de este conjunto de ecuaciones se realizó por medio de la reducción de la matriz mediante un procedimiento de eliminación gaussiana lineal, siendo las entradas de la matriz los coeficientes de reacción de gasificación estequiométrica [142]. Este enfoque es ventajoso, ya que reduce el número de reacciones de gasificación que deben considerarse en el equilibrio químico y permite simplificar la solución numérica. Las reacciones consideradas se describen en el Cuadro 3.2.

**Cuadro 3.2.** Reacciones utilizadas en este modelo de equilibrio

Reacción	Ecuación química
$R_1$	$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$
$R_2$	$CH_wO_z + (1 - z + w/2) CO_2 \rightleftharpoons (2 - z + w/2)CO + w/2H_2O$
$R_3$	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
$R_4$	$CH_wO_z + (-z/2 + w/4) O_2 \rightleftharpoons CO_2 + w/2H_2O$

Tal como se observa, este trabajo propone por primera vez la inclusión de la especie biochar como fase sólida que participa en el equilibrio químico heterogéneo, siendo considerada de forma análoga a la reacción de Bourdouard. Esto restringe el uso de simuladores de proceso, ya que no soportan otra especie diferente al carbono elemental y su paquete de propiedades termodinámicas específicas.

Por lo tanto, como parte de los resultados de esta sección, hubo que crear una metodología numérica y validarla, de tal manera que el modelo de equilibrio propuesto con la inclusión del biochar pudiera ser resuelto. Para su validación se utilizó Aspen HYSYS,

utilizando el carbono como fase sólida en ambos casos. Los resultados coincidieron 100%, y toda vez que se confirmó la robustez de la metodología desarrollada, se procedió a aplicar los cambios en la fase sólida para incluir al biochar en el equilibrio químico.

El modelo de equilibrio químico propuesto contempla tres unidades, tal como se puede observar en la Figura 3.9.

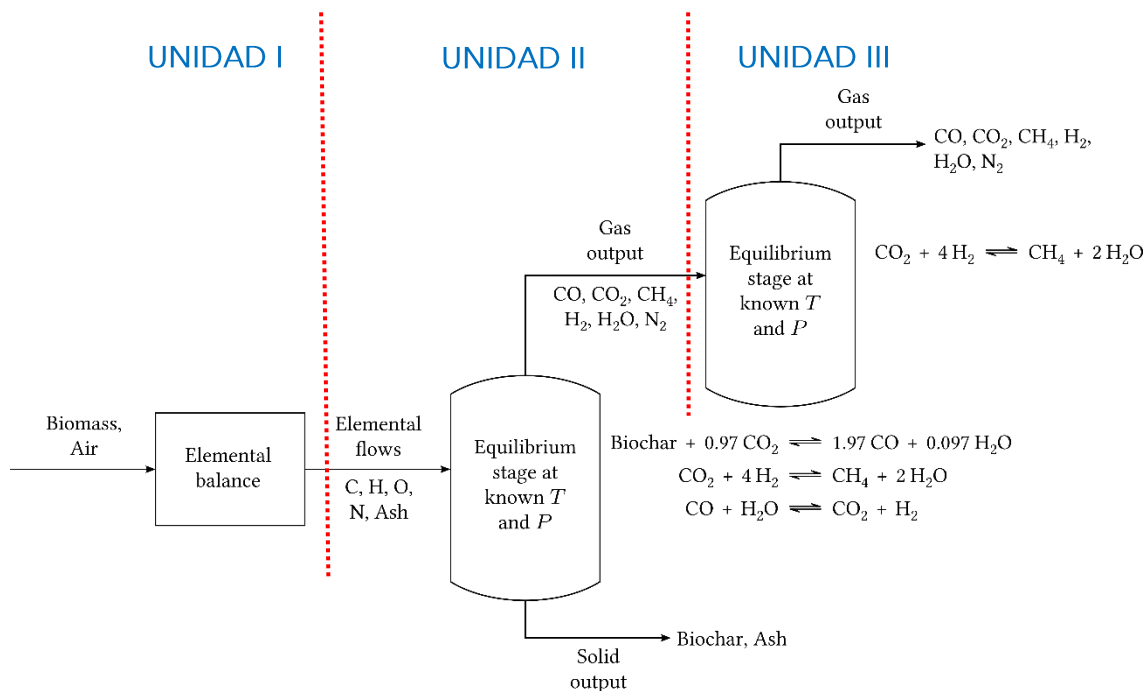


Figura 3.9. Modelo termodinámico de gasificación de biomasa propuesto.

En estas unidades se describen los potenciales eventos que ocurren en el reactor con de acuerdo a las condiciones de operación y el estado de las especies involucradas:

- Unidad I: en esta unidad ocurre una desarticulación de biomasa en elementos C, H, O, N y ceniza.
- Unidad II: corresponde a la unidad de equilibrio químico, considerando el biochar como fase sólida y un conjunto de 4 reacciones químicas independientes.

c) Unidad III: en la cual se produce un equilibrio homogéneo a raíz de la variación de las temperaturas del sistema y la ausencia de la fase sólida, incluyendo la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> que puede ocurrir en dichas condiciones.

Esta última unidad describe la consecuencia de la variación de temperatura en la fase gaseosa, una vez que abandona la fase sólida. Esta situación conlleva cambios en el equilibrio. Este resultado es importante porque evidencia las pequeñas variaciones en composición del gas de síntesis observadas por un nuevo equilibrio homogéneo (si la temperatura y el sistema así lo permiten). Estos cambios que se pueden originar cuando el punto de análisis de composición, o el punto de aprovechamiento del gas de síntesis, se encuentran desplazados de la zona de reducción del reactor.

Finalmente, como resultado principal, se obtuvo que el modelo propuesto es satisfactorio para describir las observaciones experimentales de la gasificación de pulpa de café, tal como se evidencia en la **Figura 3.10**. Es importante mencionar que en el desarrollo del modelo se consideró un error relativo que brinda mayor precisión en el análisis de los resultados, ya que considera el peso relativo de cada especie con respecto al conjunto que está presente en la fase gaseosa, tal como se describe en la siguiente expresión:

$$Error\ Relativo = \frac{\sum_i \left[ \frac{|(X_{exp_i} - X_{mod_i})|}{\frac{(X_{exp_i} + X_{mod_i})}{2}} \right]}{N} \times 100 \quad 3.4$$

Otra observación importante es la consistencia del cálculo de la conversión de carbono predicho por el modelo y las mediciones experimentales, lo cual sustenta la validez del abordaje termodinámico realizado.

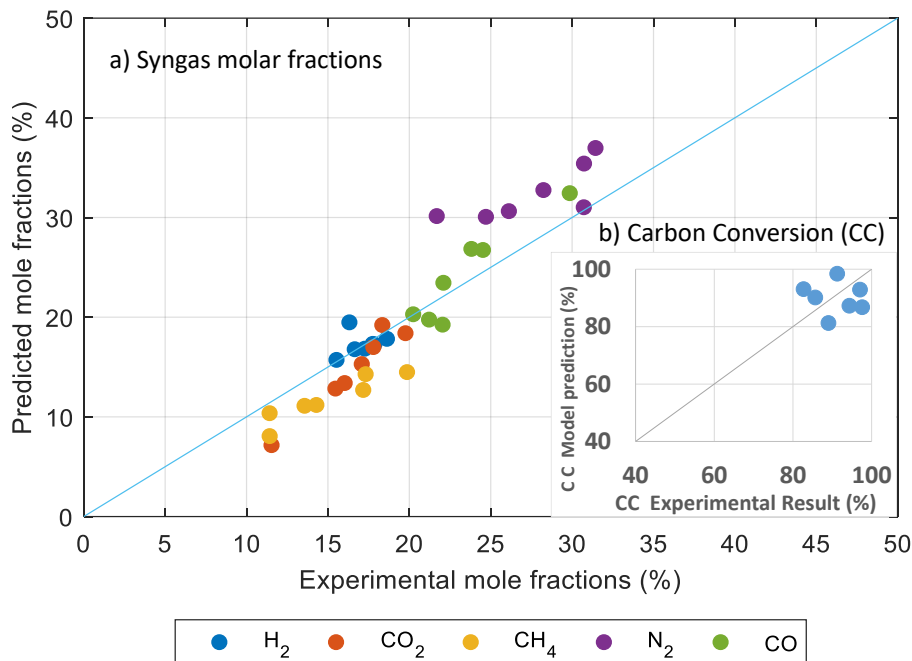


Figura 3.10. Comparación de la conversión de carbono y las fracciones molares de equilibrio, observadas experimentalmente y calculadas utilizando la ruta IV. Nota: Error relativo 13%.

### C.3. Conclusiones

- Se estableció exitosamente un modelo termodinámico de equilibrio químico para describir la gasificación de biomasa, observada en una unidad a escala piloto con pulpa de café (broza).
- Se desarrolló y se validó una metodología numérica para resolver la propuesta del modelo termodinámico de equilibrio químico incluyendo la fase sólida diferente al carbono. Ésta fue equivalente al software Aspen-HYSYS cuando se empleó C<sub>(s)</sub> como subproducto sólido del proceso de gasificación.
- Para lograr esto, se determinó el calor de formación del biochar utilizando calorimetría, mientras que la energía libre de formación de Gibbs, se calculó mediante un método de regresión no lineal iterativo.

- El modelo propone dos secciones. Una donde ocurre el equilibrio heterogéneo y otra que responde al equilibrio homogéneo.
- El modelo propuesto resultó eficaz para predecir las fracciones molares de todas las especies que conforman gas de síntesis, así como la conversión de carbono, en el gasificador de tiro descendente del ICAFE, Costa Rica.



### 3.3. NOMENCLATURA

$F$	Flujo molar, (kmol/h).
$\Delta G_o$	Energía libre de la reacción a la temperatura de referencia, (kJ/mol).
$\Delta G_f^o$	Energía libre de Gibbs de formación estándar, (kJ/mol).
$\Delta H$	Entalpía de reacción, (kJ/mol).
$\Delta H_o$	Entalpía de reacción a la temperatura de referencia, (kJ/mol).
$\Delta H_f^o$	Entalpía estándar de formación, (kJ/mol).
$K_{P,k}$	Constante de equilibrio de la fase gaseosa para la reacción $k$ basado en presiones parciales atm, unidades de $K_{P,k}$ son función de la estequiometría de la reacción.
$P$	Pressure, (Pa).
$\dot{Q}$	Flujo volumétrico, (m <sup>3</sup> /h).
$R$	Constante de gas ideal, (J/mol K).
$R_k$	Reacción $k$ .
$T$	Temperatura, (K).
$T_o$	Temperatura de referencia, (T).
$a$	Coefficiente de correlación para calor específico.
$b$	Coefficiente de correlación para calor específico.
$c$	Coefficiente de correlación para calor específico.
$c_p$	Specific heat capacity at constant pressure, (kJ/mol K).
$d$	Coefficiente de correlación para calor específico.
$e$	Coefficiente de correlación para calor específico, número de elementos.
$i$	Índice de Elementos.
$j$	Índice de especies químicas.
$m$	Número de átomos de hidrógeno en la formula química del alquitrán.
$n$	Número de átomos de carbono en la formula química del alquitrán.
$o$	Número de átomos de oxígeno en la formula química del alquitrán.
$r$	Número de reacciones independientes.
$s$	Número de reacciones independientes..
$w$	Número de átomos de hidrógeno en la formula química del biochar.
$x$	Número de átomos de hidrógeno en la formula química de la biomasa.
$y$	Número de átomos de oxígeno en la formula química de la biomasa.
$z$	Número de átomos de oxígeno en la formula química del biochar.
$\alpha$	Coefficiente estequiométrico de $H_2O$ en la reacción global.
$\beta$	Coefficiente estequiométrico de $CO$ en la reacción global.
$\gamma$	Coefficiente estequiométrico de $CO_2$ en la reacción global.
$\delta$	Coefficiente estequiométrico de $CH_4$ en la reacción global.
$\varepsilon$	Coefficiente estequiométrico del biochar en la reacción global.
$\epsilon$	Error.
$\lambda$	Stoichiometric coefficient of $H_2$ in the global reaction.
$\nu$	Stoichiometric coefficients matrix.
$\phi$	Matriz de composición elemental
$\omega$	Coefficiente estequiométrico de alquitranes en la reacción global.

## CAPÍTULO 4

# CATÁLISIS EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN

### 4.1. INTRODUCCIÓN

El despliegue tecnológico de la gasificación, así como otros procesos de termoconversión de la biomasa, es dependiente de los avances en el control y manejo de los alquitranes como subproducto del proceso termoquímico. Este conjunto de compuestos aromáticos, tal como se desarrolla en adelante en el presente Capítulo, son especies difíciles de gestionar y pueden afectar de forma importante los parámetros de desempeño de un sistema de conversión[63], [143]–[149].

En el caso de la gasificación de pulpa de café, la presencia de alquitranes se puede controlar por medio de diferentes técnicas operativas, que resultan ser efectivas para las especies de mayor peso molecular. Sin embargo, parte de estos compuestos pueden proseguir corriente abajo del proceso, condensando en puntos fríos del sistema tal como se muestra en la **Figura 4.1**. Esta situación disminuye el tiempo de operación continua del sistema e interviene en el factor de planta considerado en la generación eléctrica (en caso de que desee esta aplicación); o también, limitaría el uso del syngas en otros procesos químicos de aprovechamiento.



**Figura 4.1.** Ejemplo de condensación de alquitranes corriente abajo del sistema de gasificación de biomasa. Ensuciamiento típico del gobernador al operar con chips de madera (izquierda) y pellets de broza (derecha).

Las estrategias para la eliminación o descomposición del alquitrán incluyen la remoción física mediante filtros o lavados, el craqueo térmico y la conversión catalítica. La última ha

capturado el mayor interés al poder convertir los subproductos no deseados en más gas de síntesis, a la misma o menor temperatura que gasificación, mejorando la eficiencia global del proceso [60], [150]–[153].

A continuación, se muestra una revisión sobre catalizadores utilizados en gasificación de biomasa, las consideraciones técnicas a tomar en cuenta para su selección y diseño, así como la naturaleza y origen de los alquitranes. Posteriormente se propone, se caracteriza y se evalúa un catalizador ambientalmente sostenible para solucionar este problema basado en la observación del efecto catalítico de la ceniza del proceso de gasificación de pulpa de café.

### ***Catálisis: elemento diferenciador de los procesos ambientalmente sostenibles***

La búsqueda del aprovechamiento eficiente de los recursos materiales y energéticos es vital para un desarrollo sostenible, debido a que la producción de energía y materiales implican un proceso en los cuales se emite y se consumen hidrocarburos, los cuales generan CO<sub>2</sub>, uno de los gases de efecto invernadero responsable del Cambio Climático mundial. Además, la reutilización de los materiales resulta fundamental en el contexto actual pues el impacto ambiental de extracción de metales y cerámicas son altos, en especial por el consumo de agua y en el impacto del paisaje. Una forma de lograr la reducción del consumo de materiales y energía, a la vez que se mejora la calidad de los productos del mismo, es la catálisis química [154]–[156].

Catálisis se define como el proceso en el cuál se acelera la velocidad de una reacción química, gracias a una disminución de la energía de activación dada por una ruta alternativa de reacción [157]–[159]. El material catalítico posee la característica de que su masa no cambia durante la reacción, este funciona como un gestor de los electrones y protones disponibles para la reacción, dependiendo de la naturaleza de la reacción (ácido-base, oxidación-reducción, formación de complejos, etc). La disminución de la energía de activación, es decir, la energía que es necesaria suministrar a las moléculas para que estas sean reactivas, disminuye, esto pueden tener varias explicaciones, dependiendo del mecanismo de reacción. Una de estas razones es que gracias a un aumento en la densidad de energía del sistema en forma de protones y electrones disponibles para la reacción y

aportados por especies tales como metales de transición. Los materiales catalíticos, en la superficie, presentan átomos que permiten que las moléculas reaccionantes se acoplen y sufran una reconfiguración de la geometría y energía de sus orbitales moleculares que propician la formación y ruptura de enlaces químicos[160].

En cuanto a procesos de gasificación, en ausencia de catalizador las reacciones de reformado o craqueo son endotérmicas con una energía de activación de 250-350 kJ/mol a temperaturas de operación superiores a 900°C, pero la inversión energética necesaria para mantener las altas temperaturas causa pérdidas económicas y reduce la eficiencia del proceso[161], [162]. Por tanto es comprensible que la mayoría de los gasificadores tengan temperaturas de operación superiores a 800°C o a alta presión, con la finalidad de disminuir la formación de alquitrán. La operación a estas condiciones genera otros problemas adicionales al alto costo por el consumo de energía, como por ejemplo la aglomeración de cenizas [163], especialmente las ricas en sílice, donde la presencia de modificadores de red, como Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>, puede cambiar su estructura cristalina y su temperatura de transición vítrea [164] y por ende se facilita la formación de clinkers o aglomeraciones.

## 4.2. CATALIZADORES PARA GASIFICACIÓN DE BIOMASA

Son numerosos los estudios que han evaluado materiales catalíticos para la gasificación de carbón, así mismo para biomasa. La mayoría de dichos estudios se han llevado a cabo utilizando dolomita, olivina, álcali, níquel y catalizadores de metales nobles[165]. La selección de un catalizador debe enfocarse en las siguientes propiedades ideales: ser resistente a desactivación, fácilmente regenerado/desechado, barato, presentar actividad catalítica alta y estabilidad a largo plazo[162]. En el **Cuadro 4.1** se muestra un resumen de los catalizadores más utilizados en la gasificación de biomasa junto sus ventajas y desventajas y posteriormente se expone el problema de la formación de alquitranes en la gasificación, el cual puede controlarse por medio de la catálisis.

**Cuadro 4.1** Contraste de los diferentes tipos de catalizadores utilizados en la gasificación de biomasa.[161], [166]

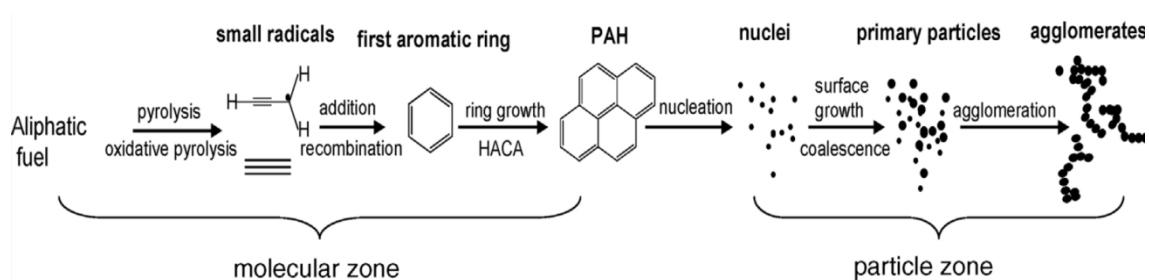
Catalizador	Ventajas	Desventajas
Rocas calcinadas	Baratos, abundantes, alcanzan alta conversión de alquitrán (~95% dolomita), usualmente usados como material de lecho.	Materiales frágiles rápidamente erosionados en lechos fluidizados.
Olivino	Baratos, resistentes a la atrición.	Actividad catalítica reducida.
Minerales de la arcilla	Baratos, abundantes, menos problemas de desecho.	Actividad catalítica reducida, la mayoría no soporta altas temperaturas necesarias (800-850 °C).
Minerales de hierro	Baratos, abundantes.	Rápida desactivación en ausencia de hidrógeno y actividad catalítica reducida.
Material carbonizado	Barato, producido naturalmente dentro del gasificador, conversión de alquitrán comparable con la dolomita.	Consumido en el proceso de gasificación.
Metales alcalinos	Producidos naturalmente dentro del gasificador, reduce los problemas de manejo de cenizas.	Aglomeración de partículas a altas temperaturas, actividad catalítica reducida.
Alúmina activada	Conversión de alquitrán comparable con la dolomita.	Rápida desactivación por coque.
Metales de transición	Capaces de llevar a cabo la eliminación total de alquitrán a ~900 °C, aumentan el rendimiento de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> , los basados en Ni 8-10 veces más activos que la dolomita.	Relativamente caros, rápida desactivación por azufre y alto contenido de alquitrán.

### *Alquitranes: subproductos no deseados de la gasificación*

Algunos hallazgos en torno a los fenómenos que involucra la combustión se han utilizado para comprender a mayor profundidad lo que ocurre durante la etapa de pirólisis del proceso de gasificación. Aspectos como la energía de enlace entre los átomos C, O e H, lo cual determina la energía requerida en las reacciones de radicales libres que gobierna la

descomposición térmica de un combustible pueden producir especies carbonadas que si no se inactivan, pueden continuar creciendo hasta formar un polímero y alcanzar tamaños de partícula considerables dando lugar a la producción de diferentes tipos de alquitranes o aglomerados tal como se muestra en el esquema de la **Figura 4.2**. Algunas condiciones que inciden en el tipo de alquitrán producido son el tiempo de residencia, la tasa de calentamiento o la concentración de especies en un espacio del reactor, por ejemplo, se conoce que la oxidación del CO es extremadamente lenta en ausencia de pequeñas cantidades de hidrógeno y vapor de agua[167].

El problema de la formación de alquitranes es que estos disminuyen la eficiencia de la gasificación, ya que se pierde carbono disponible para la formación de gas de síntesis y se forman especies indeseadas como oxigenados mixtos, éteres fenólicos, fenoles alquílicos e hidrocarburos poliaromáticos[168]. Además, la formación de alquitranes tiene un efecto negativo sobre la transferencia de calor, pues su acumulación sobre las paredes del reactor disminuye la conductividad térmica.

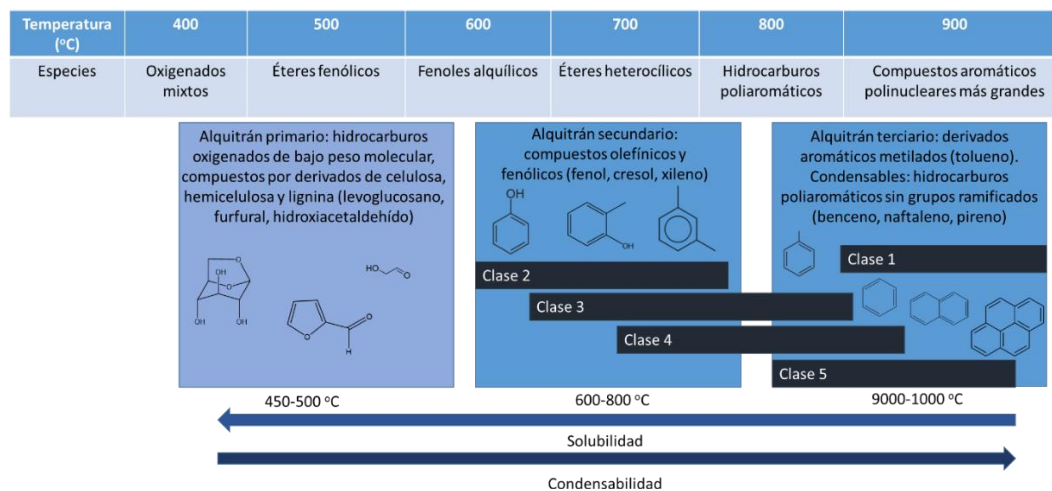


**Figura 4.2.** Mecanismo de formación de alquitranes a baja temperatura[169].

Ahora bien, debido a la viscosidad de estos compuestos al condensar en tuberías, filtros, inyectores y líneas de combustible, no solamente restringe la estabilidad del sistema mecánico de gasificación, sino que expone a los operarios a sustancias cancerígenas y tóxicas durante la limpieza periódica del sistema[170]. Este último aspecto se minimiza cuando se utiliza el correcto equipo de protección personal, pero en definitiva los costos asociados a mantenimiento podrían disminuir si se producen menos alquitranes, ocurriría menos incrustaciones en las paredes de los equipos y la transferencia de calor podría mejorar. Asimismo, se mejoraría el factor de planta por menos periodos ociosos por limpieza en un gasificador de lecho móvil, por ejemplo. Igualmente, si se utilizan

catalizadores para la conversión durante la gasificación, la presencia de menos alquitranes incrementa el tiempo de aprovechamiento de estos materiales antes de su desactivación, ya que una inadecuada operación de un reactor catalítico en el cual se genere alquitrane puede desactivar el catalizador, ya que estos alquitrane bloquean los sitios activos y/o los poros del mismo, impidiendo la difusión y adsorción de especies [150]. Se han clasificado algunos componentes del alquitrán para comprender su formación de acuerdo a características estructurales, reactividad o propiedades como la solubilidad y capacidad de condensación. Según su estructura estos se pueden clasificar en primario, secundario, terciario y terciario condensables, y, además, según su temperatura de formación se han categorizado por "Clases" [171], [172], así mismo se resumen las especies químicas por clasificación descritos por Kilne [171] en la **Figura 4.3**.

Otras investigaciones se han llevado a cabo para el estudio de las especies que se forman y su dependencia con respecto al tipo de biomasa. van der Stelt (2010) expone un resumen de los modelos propuestos en la formación de alquitrane a partir de la pirólisis lenta o media de la biomasa [173], indicando la detección experimental de las especies como las mencionadas en el **Cuadro 4.2**. Dudyński et al (2015); relaciona la composición química de la fase acuosa del alquitrán con los pretratamientos de la biomasa, indicando la influencia de su procedencia, composición química y el avance de reacción dentro del reactor [174].



**Figura 4.3.** Clasificaciones y maduración del alquitrán [171]

Igualmente, en un reactor de lecho descendente, en la zona de combustión, reaccionarán los compuestos de menor peso molecular y el hidrógeno y monóxido de carbono producto de la etapa de volatilización y pirólisis de la biomasa, tal como desarrolla termodinámicamente [175] para los procesos de combustión. Por tanto, se espera que alquitranes de mayor peso molecular, superen la zona de combustión y prosigan hacia la zona de reducción.

**Cuadro 4.2.** Clasificación de alquitrán según Kilne [162], [176].

Tipo de Alquitrán	Nombre	Propiedad	Compuestos representativos
1	No detectable por cromatografía de gases	Alquitrán pesado	Desconocidos
2	Heterocíclico	Contienen heteroátomos altamente solubles en agua	Piridina, fenol, cresoles, quinolina, isoquinolina, dibenzofenol.
3	Aromáticos livianos	Hidrocarburos livianos con un anillo no condensables	Tolueno, etilbenceno, xilenos, estireno.
4	Poliaromáticos livianos	Compuestos de 2-3 anillos fácilmente condensables a bajas temperaturas	Indeno, naftaleno, bifenilo, metilnaftaleno, acaftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno.
5	Poliaromáticos pesados	Compuestos de $\geq 3$ anillos fácilmente condensables a altas temperaturas	Fluoroanteno, pireno, criseno, perileno, coroneno.

La pulpa de café base seca, tiene un porcentaje aproximado de celulosa del 20 wt%, hemicelulosa 14 wt% y 9 wt% de lignina[177] y esta composición puede incidir en la formación de alquitranes[44], por lo que el reformado catalítico permite trabajar a condiciones de operación de menor temperatura para su conversión termoquímica [178], [179]. Tomando en cuenta las razones técnicas, económicas y ambientales para la disminución de alquitranes, a continuación, se realiza una propuesta de un material catalítico para la conversión de alquitranes producto de la gasificación de biomasa.

### ***Consideraciones para la propuesta de catalizador sostenible para la conversión de alquitranes***

Debido a los problemas relacionados con los alquitranes en el proceso de gasificación de biomasa, arriba expuesto, es importante desarrollar y evaluar potenciales soportes y otras



fases catalíticas activas que pudieran ser más eficientes y de menor costo para la transformación de alquitranes en comparación con catalizadores convencionales.

En el campo de la síntesis de catalizadores, se pretende establecer la composición y estructura deseada de estos materiales. A pesar de un interés creciente en los principios científicos detrás de la síntesis de catalizadores activos, selectivos y estables, muchos de los mecanismos fundamentales relacionados con la misma siguen sin ser entendidos por completo. Asimismo, se sigue encontrando dificultades y desafíos en la preparación, activación y uso operacional de catalizadores. Con el fin de brindar un aporte en la resolución de estas problemáticas, Munnik, Petra, de Jongh y de Jong (2015) realizaron una reseña de los avances realizados, durante los cinco a diez años previos, en la síntesis de catalizadores con soporte. Dicha reseña comprende los principales requerimientos de los catalizadores sólidos, los métodos de preparación tradicionalmente empleados en la industria, y técnicas emergentes de preparación [180].

Se ha reportado que la misma ceniza proveniente de la biomasa, podría ser una fuente importante de minerales que han mostrado también cierto efecto catalítico positivo en los procesos de gasificación [61] y aprovechando que la ceniza de gasificación de pulpa de café presenta es rica en minerales, se propone un catalizador a base de CaO, Fe y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se muestra a continuación.

### Estructura del catalizador

Analíticamente se debe proponer el agente activo, el soporte y en algunos casos promotores, que otorguen flexibilidad en propiedades del catalizador, tales como morfología y tamaño de partícula, estabilidad térmica, porosidad interna (macro, meso y microporos), reducibilidad, dispersión con tamaños de cristalitas adecuados, capacidad de almacenamiento y labilidad de oxígeno, sitios ácidos/básicos, actividad reformadora y la facilitación de la reacción de desplazamiento de agua [180], [181].

Las propiedades de un catalizador sólido por tanto, deberían considerar el desarrollo tecnológico que hasta el momento se ha alcanzado en esta área de la ciencia e ingeniería de materiales. Actualmente se investigan estrategias de diseño empleando el área de la nanotecnología, cuyos materiales exhiben una actividad catalítica superior al tener más número de sitios activos por gramo, gracias a la elevada relación área superficial/volumen,

pero simultáneamente necesitan un método de síntesis relativamente sencillo que resulte en partículas uniformes bien dispersas[172], [182], pues de la homogeneidad del material depende la precisión de los modelos matemáticos para describir el fenómeno de gasificación. Dicha conceptualización debiera considerar lo estipulado por Richardson en cuanto al diseño de un catalizador, representado gráficamente en la **Figura 4.4.Triángulo del diseño del catalizador**[184], [185]. indicando que el diseño no es más que una optimización de las propiedades físico-mecánicas, químicas y catalíticas.

Por ejemplo, la actividad (proporcional a la conversión) se incrementa con la porosidad, ya que se mejora el acceso de los reactivos a los átomos que funcionan como sitios activos, y con la superficie específica, que incrementa el área disponible para la reacción. Además, en los catalizadores de gasificación de biomasa soportados, la dispersión metálica y el tamaño de las cristalitas metálicas son factores críticos. Finalmente, la resistencia mecánica del catalizador puede disminuir hasta límites inaceptables cuando la porosidad alcanza valores superiores a 0,5. Por otro lado, actividades iniciales elevadas suelen sacrificarse en favor de una mayor estabilidad del catalizador con el tiempo [183].



Figura 4.4.Triángulo del diseño del catalizador[184], [185].

## Soporte del catalizador

A manera de soporte, comúnmente se utiliza óxidos refractarios tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Estos materiales, que en su mayoría son químicamente inertes, exhiben altas áreas superficiales específicas, altas porosidades, y altas estabilidades térmicas y mecánicas, y vienen en una amplia variedad de tamaños de poro; todo esto es deseable tanto para mantener la actividad del catalizador como por razones prácticas. Al mismo tiempo puede tomar parte en la catálisis dando sitios de adsorción o al reaccionar con el metal formando una nueva fase activa [181]. En ese ámbito, existe la posibilidad de contribuir en el desarrollo de nuevos materiales inorgánicos o técnicas de síntesis, que permitan el despliegue tecnológico en Costa Rica. Algunos de ellos se describen en el **Cuadro 4.3**.

**Cuadro 4.3.** Propiedades de los principales soportes utilizados en la investigación del proceso de gasificación catalítica de biomasa [161].

Tipo de soporte	Propiedades
Char	Formado por partículas de 5nm 450-650 °C con estructura altamente porosa, sus macro y meso poros mejoran la dispersión de iones metálicos y facilitan el transporte de reactivos a superficies internas; sin embargo puede ser reformado por el mismo proceso de remoción de alquitrán.
Minerales calcinados: Dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ] Olivino [ $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ ]	Estas rocas calcinadas presentan un gran tamaño de poro y área superficial, contienen óxidos de metales divalentes electropositivos como Mg, Ca, Sr y Ba que pueden actuar como promotores en la transformación de intermediarios. En el caso de la dolomita, la magnesita puede promover la reacción de desplazamiento agua-gas y el reformado en vapor de metano. La principal imitación que experimentan es la desactivación por coque que se deposita en su superficie y bloquea los poros [166], [172], [186]–[189].
Óxido de calcio	Materiales de carácter básico como éste promueven la formación de iones óxido en la superficie, los que asisten a la gasificación de especies de carbono depositadas en la superficie, aumentando la resistencia al coque. Puede ayudar como material de captura de dióxido de carbono a temperaturas inferiores de 730 °C, sirviendo para aumentar el valor calórico del gas de salida por aumento de la fracción del hidrógeno y reducción de la del monóxido de carbono [29], [60], [190], [191].
$\alpha/\gamma$ -Alúmina	Material más utilizado, las fuertes interacciones metal-soporte llevan a la formación de fases de aluminato de níquel, que una vez reducido propicia la actividad catalítica y una mayor resistencia a desactivación; su actividad es comparable a la dolomita, pero la desactivación por coque ocurre más rápidamente [192]–[195].
Óxido de titanio	No es frecuentemente utilizado debido a que su área superficial no es tan grande y por lo tanto no genera buena dispersión del catalizador [166].
Óxido de zirconio	Manifiesta especies oxigenadas, estabilizadas por las propiedades redox, que promueven la gasificación del carbono acumulado sobre metal [171], [188], [196], [197].

Tipo de soporte	Propiedades
Óxido de lantano	A pesar de no ser poroso tiene una gran capacidad de dispersión en la superficie; adsorbe dióxido de carbono selectivamente, formando carbonatos capaces de donar oxígeno que le concede una mayor estabilidad respecto a la alúmina y el óxido de calcio.
Óxido de cerio	Material semiconductor con propiedades catalíticas excepcionales debido a su relación área superficial específica/volumen, así como la relativa facilidad del cerio para alternar entre los estados de oxidación III y IV, que le permite liberar y almacenar reversiblemente oxígeno en el retículo. Se ha reportado su capacidad de remoción de SO <sub>x</sub> y NO <sub>x</sub> , cooperatividad con metales soportados por efectos electrónicos y formación de grupos hidroxilo superficiales a partir de agua, que dirigen hacia la producción de dióxido de carbono e inhibición de metano [198]–[201].
Óxido de magnesio	Mejora en la conversión con tendencias variables, especialmente efectivo para moléculas pequeñas difíciles de activar como metano. Puede formar una fase sólida de NiO-MgO que dificulta la reducción y formación de cristales de níquel.
Sílice	Alta área superficial, permite una porosidad bien desarrollada y cristales pequeños de níquel.
Zeolitas: ZY ZY-52 ZSM5 ZY-80 ZY-30	Aluminosilicatos cristalinos caracterizados por su estructura porosa bien definida, gran área superficial y superficie ácida; promueven tanto craqueo de alquitrán como reacciones de formación de coque [202]–[205].
Hidroxiapatitas [Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ] Paligorskitas [(MgAl) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O] Mayenitas (12CaO <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Hidrotalcitas [Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>16</sub> 4 H <sub>2</sub> O]	Por procesos de calcinación forman óxidos mixtos de alta dispersión térmicamente estables, con gran área superficial y carácter básico; permiten la integración de níquel dentro de estructuras específicas que bloquean físicamente la unión de partículas metálicas [197], [205]–[212].
Perovskitas La <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> AlO <sub>3-δ</sub> (M: Sr, Ba, Ca, Ce)	Efecto catalítico cooperativo por alta movilidad de oxígeno que puede usarse para gasificar C en superficie [212]–[215].
Espumas mesoporosas de sílice (MCF: Mesocellularfoams) MCM-41 SBA-15 HMS	Material emergente basado en silicio con estructura tridimensional tipo esponja hidrotérmicamente robustos, está compuesto por celdas esféricas uniformes (15-50 nm) accesibles vía poros grandes (5-20 nm) que favorecen la transferencia de masa. Se puede introducir níquel hasta niveles de ~6% m/m, excesos pueden llevar a colapso estructural, disminución de la red mesoporosa, bloqueo de poros/canales y aglomeración [216]–[218].

Para la selección del material utilizado como soporte en el catalizador, se debe considerar que su fluidización sea efectiva para facilitar el escalamiento y su operación. Para esto se toma en cuenta la densidad del soporte, pues un soporte demasiado denso implica que el sistema de bombeo de gas al reactor debe ser lo suficientemente potente para lograr la

suspensión del material en comparación con un material menos denso. La selección de soporte debe hacerse considerando que a mayor peso se requiere aire a mayor presión, lo cual puede ser costoso y difícil de estabilizar.[219] la fluidización efectiva de polvos es difícil.

Las condiciones de operación del catalizador son fundamentales para seleccionar el soporte, pues estas indican la presión, temperatura y composición química del microambiente del catalizador. Por ejemplo, para la gasificación de biomasa se requieren de altas temperaturas, mayores a 550 °C, a presiones cercanas a la atmosférica y ambientes tanto oxidantes como reductivos, por lo tanto, el material de soporte debe ser químicamente resistente e inerte para evitar que reaccione con el gas, sin embargo, hay soportes que pueden funcionar como promotores también, tal es el caso de la hidroxiapatita. En el presente trabajo se exploró experimentalmente este material cerámico como alternativa para el soporte del catalizador, pero su estabilidad térmica no fue clara y se observaron variaciones en el material cuando se sometió a procesos de calcinación. Así mismo, mostró dificultades para su fluidización.

Por último pero no menos importante, se toma en cuenta la toxicidad del soporte; es decir, su impacto ambiental. El material debe ser poco tóxico, que no se descompongan en moléculas que resulten cancerígenas o sean precursoras de óxidos de azufre y nitrógeno.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, así como la revisión bibliográfica se elige como soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con un tamaño de 80  $\mu\text{m}$ , uno de los soportes más utilizados en catálisis. La alúmina puede clasificarse como una cerámica metálica [164]. La alúmina es un material adecuado para operar a temperaturas mayores a 1000 °C, es un material refractario; es decir, un material que resiste altas temperaturas sin descomponerse. Además la alúmina es altamente resistente a bases y ácidos y por ende a procesos de oxidación y reducción. La alúmina es uno de los materiales refractarios más utilizados a nivel industrial, por lo cual se asegura su producción industrial [164] y a pesar de que autores consideran la desventaja de su acidez en procesos de craqueo catalítico, esta investigación aborda este aspecto por medio de un promotor.

## Promotor del catalizador y técnica de síntesis

El promotor de un catalizador es un componente que mejora las propiedades de un sistema catalítico determinado. La actividad y resistencia al coque del sistema catalítico pueden intensificarse por dopaje con metales alcalinos, tierras raras y otros metales de transición; en especial metales nobles que presentan actividad catalítica propia[60].

Para la preparación de catalizadores, los dos métodos más utilizados son la precipitación y la impregnación. La precipitación puede ser inducida por cambios en condiciones tales como la temperatura y el pH, o bien, por evaporación del solvente de una solución precursora. La precipitación controlada a partir de una solución precursora sigue los procesos de nucleación y crecimiento de cristales. En algunos casos, y mediante un control cuidadoso de las condiciones del proceso, es posible conseguir, en un único paso, la co-precipitación del metal activo sólido y su soporte. Cabe anotar que este último método requiere generalmente numerosos pasos de lavado para eliminar residuos de nitratos, sulfatos o cloruros, que puedan producir aglomeraciones durante posteriores tratamientos térmicos, motivo por el cual, el uso de precursores orgánicos, entre ellos, formiatos metálicos, ha sido investigado a manera de alternativa más "verde" [220].

El método de impregnación, por otra parte, es de ejecución simple y produce bajas cantidades de aguas residuales. Se distingue dos métodos principales: impregnación en húmedo e impregnación en seco. En el primero se utiliza un exceso de la solución, mientras que en el segundo se busca apenas llenar el volumen de poro del soporte. Se opta por la impregnación en húmedo cuando se busca una buena adsorción de iones metálicos desde la solución acuosa hasta el soporte, en vista de que la adsorción juega un rol en la distribución de metales a lo largo de soportes macroscópicos como lo son los granos o pellets habitualmente utilizados en la industria. La concentración de la solución precursora también influye en dicha distribución, lo cual es atribuible a la capacidad limitada de adsorción de las superficies de soporte. Si lo que se desea es evitar redistribuciones macroscópicas de los metales en las superficies, se puede reducir el tamaño de los granos del soporte. No obstante, incluso si se realiza esto, es frecuente que se reporte un carácter no homogéneo en la distribución a escala nano [159].

El paso final del proceso de preparación es el secado. En cierto punto del secado, se habrá removido suficiente solvente para alcanzar la sobresaturación crítica del precursor,

momento en el cual éste precipitará. Se sabe que el paso de secado tiene una fuerte influencia en el catalizador final, en vista de que durante la precipitación se dan redistribuciones macroscópicas severas en el material. El secado usualmente se realiza en muflas, utilizando aire estancado. Sin embargo, también están disponibles otras alternativas, tales como la liofilización y el secado en lecho fluidizado, que mejoran la velocidad de secado y los procesos de difusión, con ello, la distribución de la fase metálica activa [184]. El mejor desempeño es resultado de efectos geométricos que desfavorecen la formación de coque, que no afecte la difusión interfacial de las especies, una mayor afinidad al oxígeno que aumenta la cobertura en sitios vecinos y provoca un efecto sinérgico para la activación del alquitrán, o la fuerte interacción entre los metales que mejora la reactividad por transferencia de carga y enriquecimiento en la densidad electrónica del níquel [181].

Para la selección del promotor del catalizador se analizó lo reportado en la literatura, y principalmente los resultados y diferencias observadas en la composición química de la ceniza de gasificación de diferentes especies de biomasa, tal como se muestra posteriormente. Dentro de estas especies, se evidenció el alto porcentaje de CaO presente en la composición inorgánica de la ceniza. El CaO es un material utilizado como catalizador en varias reacciones y en gasificación se ha estudiado debido a su capacidad de adsorber CO<sub>2</sub>, disminuir alquitranes y aumentar la conversión [191], [221], [222]. Por medio de procesos relativamente sencillos es posible obtener óxido de calcio de fuentes naturales, como por ejemplo por medio de la calcinación de carbón provenientes de los residuos sólidos de la gasificación o por la descomposición térmica de CaCO<sub>3</sub>. Se busca de esta manera un material que cumple con los objetivos de la economía circular, es decir, el material se produce, se utiliza y se agota pero es reintegrado al proceso, evitando la generación de residuos. Otra posible fuente para este material son los minerales animales como el hueso, un material compuesto por fosfatos, óxidos y carbonatos de calcio.

El óxido de calcio es un material que se produce de forma industrial, al igual que la alúmina, por lo cual está garantizado su disponibilidad, aunque en comparación con el soporte, el promotor tiene un porcentaje másico menor en el catalizador y se puede obtener por extracción de la misma ceniza si se desea.

## Fase activa del catalizador

La fase activa del catalizador se encarga de la interacción con las moléculas reactivas durante la reacción química, estas especies son por lo general metales, debido a que los metales poseen electrones deslocalizados en su nube electrónica, los cuales participan de los procesos redox. Por ejemplo, el níquel es ampliamente utilizado por ser una alternativa económica dentro de los elementos de transición. Exhibe una capacidad de catálisis para las reacciones de reformado, ruptura de enlaces C-C, descomposición de amoníaco y la reacción de desplazamiento de vapor de agua. Debido a estas cualidades se ha propuesto que bajo las condiciones de gasificación los catalizadores de níquel son más activos para hidrocarburos pesados que livianos, pero en general son 8-10 veces más activos que la dolomita calcinada [218].

El desempeño del catalizador está relacionado con la actividad y selectividad en la obtención del producto de interés. En esto interviene la densidad, naturaleza y accesibilidad de los sitios activos del catalizador. A menudo es deseable una alta densidad de sitios activos, para, así, maximizar la actividad por unidad de volumen. La distancia entre partículas también puede ser importante para la estabilidad del catalizador. Por su parte, la naturaleza de los sitios activos tiene una relevancia directa en la actividad superficial específica del catalizador, así como en su selectividad. Dicha naturaleza está determinada por la composición, tamaño y forma de las nanopartículas; por lo general, una reducción en el tamaño implica un aumento en la cantidad de sitios superficiales y un incremento en la actividad del catalizador. Por último, para una buena accesibilidad del sitio activo, es importante controlar la porosidad del catalizador. Con esto se ven afectadas, adicionalmente, la actividad, la selectividad y la estabilidad del catalizador, ya que las velocidades de difusión, el alcance de las reacciones secundarias, y los procesos de envenenamiento del catalizador y producción de coque, varían según el volumen y área superficial de la partícula empleada[180]. En la industria es común utilizar catalizadores con soportes con forma de pellet, cuyos tamaños son de unos cuantos milímetros.

Uno de los metales de mayor abundancia en la ceniza es el hierro (Fe), en forma de óxido, este metal es el segundo metal más abundante sobre la corteza terrestre, por lo cual su disponibilidad es buena. Además, las fuentes del hierro son variadas, incluyendo su recuperación de residuos líquidos, como el de la industria del acero, o fuentes naturales



como el hierro que está presente en la ceniza de la gasificación y se ha asociado, al igual que el CaO, a un efecto catalítico de la gasificación. El hierro se utiliza en una amplia variedad de reacciones como catalizador, incluyendo la gasificación de biomasa en donde se ha observado el aumento de conversión y disminución de alquitranes del proceso [149], [189], [190].

El hierro es capaz de catalizar reacciones de oxidación de olefinas y alcanos, así como catalizar ciclos tales como hidrogenación, hidrosililación, hidroboración, generación de hidrógeno y formación de enlaces elemento-elemento [223]–[225].

Con respecto a su toxicidad, el hierro es un metal considerado de baja toxicidad [226], [227] e incluso se han probado sus óxidos para aplicaciones biomédicas [228], [229], en forma de nanopartículas, lo cual también resultaría útil a nivel de catálisis debido a la alta área superficial activa del catalizador.

En resumen, se propone utilizar como soporte alúmina, como promotor CaO y el Fe como fase activa, de tal forma que se cuente con un catalizador con las siguientes características:

- i. Alta actividad catalítica para la transformación de alquitranes a gas de síntesis.
- ii. Baja toxicidad o neutra, incluso posibilidad de que una fracción del catalizador pueda ser mezclada con biochar para su utilización como mejorador de suelo.
- iii. Bajo costo.
- iv. Adecuado para el proceso de fluidización.

Este catalizador de Fe/CaO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es desarrollado como un material promisorio para la reducción de alquitranes. Se puede entonces prever una nueva generación de catalizadores fluidizables, libres de metales pesados de alta toxicidad y producido a partir de componentes amigables con el suelo, para promover el despliegue de tecnología energética y contribuir en alcanzar los objetivos de la economía circular.[230]

### 4.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El proceso de diseño del catalizador se describe en esta sección. Debe mencionarse que el diseño final del material responde a una serie de observaciones experimentales y de análisis de datos relacionados con la operación del reactor de gasificación, así como sus productos y subproductos, específicamente la ceniza, la cual es el material tomado como inspiración del catalizador por las razones anteriormente expuestas.

#### *Generación y Análisis Químico de Cenizas*

Para obtener las cenizas se realizó una gasificación de biomasa, a 16% de humedad, con las dimensiones de biomasa mostradas en el **Cuadro 4.4**. Las biomásas se tamizaron y se clasificaron tal como se muestra en la **Figura 4.5**.

**Cuadro 4.4.** Dimensiones de la biomasa para generación de cenizas.

Dimensiones	Largo (cm)	Ancho (cm)	Grosor (cm)
Promedio	3-4	1-2	0.5-1.5

Luego de la preparación de las muestras, la gasificación se llevó a cabo en un reactor de tiro descendente, mostrado en la **Figura 4.6**. El modelo del reactor empleado es el Power Pallet PP20. Este equipo cuenta con un intercambiador de calor para recuperar energía de los gases producidos para precalentar el aire de alimentación y aumentar la eficiencia de la conversión termoquímica. Las cenizas se las separa una grilla fina y se extraen para almacenarlas en un recipiente del cual se extrajeron las muestras de ceniza para su análisis.

Este tipo de sistema cuenta con motor HM Vortec y está acoplado a un generador Mecc Alte NPES32-E/4 12 wire. Con el objetivo de monitorear la presión, temperatura, caudales de gas, potencia eléctrica generada, entre otros parámetros de operación importantes, en el **Cuadro 4.5** se resumen el sistema de monitoreo y control, así como el de adquisición de datos para trazabilidad de las especificaciones técnicas que dieron origen a las cenizas analizadas. Otra descripción se puede encontrar en Torres et al (2019) [230]



Figura 4.5. a) Tamizado de biomasa y b) tipos de maderas gasificadas en el reactor Power Pallet PP20.

La caracterización química de las cenizas obtenidas se realizó utilizando un ED-XRF marca Bruker, modelo S2 RANGER (EQUA Powder ALL > 100ppm, policarbonato). El análisis se desarrolló siguiendo los métodos estándar ASTM E871 - 82 y ASTM D 1102 - 84, recomendados para el análisis de especies inorgánicas elementales.

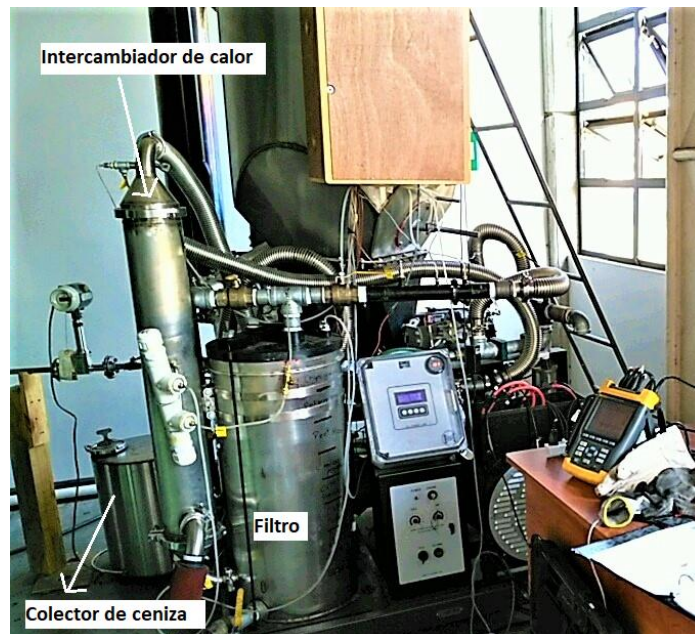


Figura 4.6. Reactor de gasificación de biomasa de flujo descendente Power Pallet PP20.

**Cuadro 4.5.** Especificaciones del sistema de caracterización del sistema de gasificación.

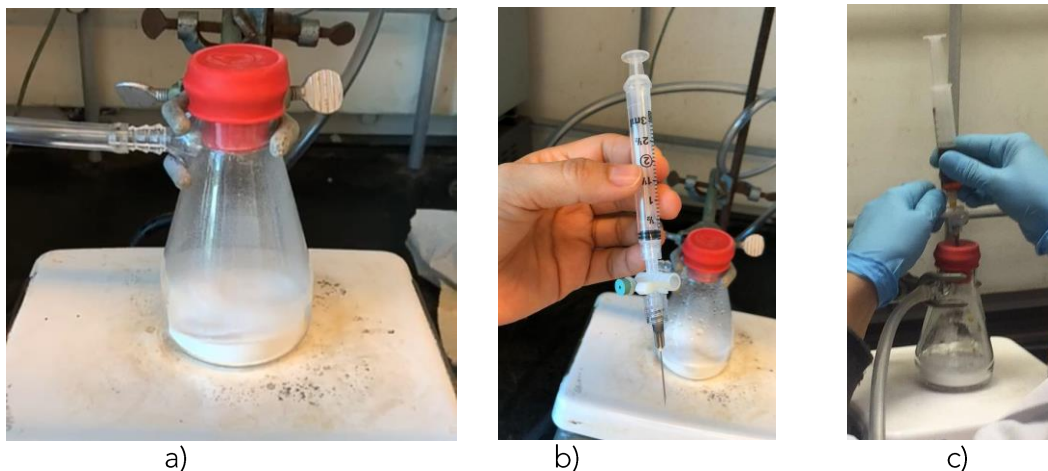
Variable	Instrumentación
Flujo de aire	Medidor de flujo tipo Vortex
Humedad relativa	Vaisala Humidity
Temperatura del aire	Temperatura Probe, serie HMP110
Flujo de syngas	Sensores de presión diferencias Dwyer
Caída de presión	Sensores de presión diferencias Dwyer
Temperatura	Termocuplas AF WATLOW
Adquisición de datos	Chasis y módulos National Instrument
Composición en syngas	MCA100 Syn Portable MULTI
Potencia y Energía	Analizador de redes Fluke 435

## *Preparación del Catalizador*

El establecimiento de los porcentajes de las especies para la impregnación fue establecido de acuerdo con la composición de las cenizas de los experimentos de la gasificación de la pulpa de café: óxido de hierro ( $1,06 \pm 0,08$ ) % y óxido de calcio ( $8,81 \pm 0,06$ ) %, considerando incrementar la fase de hierro para llevar a cabo una reducción parcial de los óxidos. Para realizar la impregnación incipiente del soporte se utilizó  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (CAS 13477-34-4) y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (CAS 7782-61-8) de Sigma-Aldrich como precursores de Ca y Fe, respectivamente. Finalmente, el 2-metoxi-4-metilfenol de Sigma Aldrich (CAS 13477-34-4) se utilizó como compuesto modelo para simular alquitrán derivado de biomasa y su proceso de conversión termoquímica.

La impregnación incipiente se realizó por medio de un procedimiento de múltiples etapas, incluida la reducción directa de los precursores metálicos después de cada impregnación en una cama fluidizada. El soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue modificado agregando CaO y posteriormente se agregó el hierro. Una imagen y descripción del procedimiento de impregnación se muestra en la **Figura 4.7**. La carga de CaO fue variada desde 0wt% hasta 5wt% y 10 %wt. La preparación del catalizador se llevó a cabo en tres pasos principales: a) impregnación del soporte, b) secado y c) reducción de precursor metálico. Después de la impregnación del precursor en solución, el sólido resultante fue secado lentamente a  $120^\circ\text{C}$  utilizando tres rampas de temperatura considerando propiciar una lenta difusión del agua

en poro internos de la alúmina y que no ocurriera una evaporación súbita para evitar el colapso de microporos.



**Figura 4.7.** a) Sistema de deshidratación de alúmina y b) y c) inyección de las soluciones precursoras de CaO y sal hidrata de hierro en un sistema al vacío, por medio de una jeringa con válvula.

Luego el polvo resultante fue reducido en una cama fluidizada especialmente diseñada a 650 °C (3°C/min) por 24 horas (utilizando diferentes rampas de temperatura dependiendo de la temperatura de descomposición del material precursor) cuyo equipo se muestra en la **Figura 4.8**. La reducción fue lograda con un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min con una mezcla de gases de 10% H<sub>2</sub>-Ar.



**Figura 4.8.** a) Horno para secado y calcinación del catalizador y b) reactor fluidizado para la reducción parcial del hierro por medio de H<sub>2</sub>.

## *Caracterización del catalizador*

### Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X del catalizador se obtuvieron en un difractómetro Rigaku Miniflex utilizando radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm) filtrada con Ni. Se usó un voltaje de tubo de 40 kV y una corriente de tubo de 20 mA para cada muestra. Las muestras se escanearon cada 0.02 grados de 10 a 90 grados con un escaneo constante de 2 grados / min. La identificación de la fase de hierro se obtuvo con la asistencia de los archivos del Comité Conjunto sobre Estándares de Difracción de Polvo (JCPDS, por sus siglas en inglés).

### Área Superficial y porosidad

El área superficial específica, el radio promedio de poro y el volumen de poro del catalizador preparado fue determinado en un analizador Micrométrico ASAP 2010, utilizando la absorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Para cada experimento 0.1-0.2 g de catalizador fue desgasificado a 523 K por 2.5 h antes del análisis.

### Análisis de temperatura programada

La reducción con temperatura programada (TPR), la oxidación con temperatura programada (TPO), la desorción con temperatura programada (TPD) y los experimentos de quimisorción por impulsos se realizaron con un analizador Micromeritics Autochem II 2920. La (TPR) es una herramienta muy utilizada para la caracterización de óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, y óxidos metálicos dispersados sobre un soporte. Los resultados de TPR producen información cuantitativa de la reducibilidad de la superficie del óxido, como así como la heterogeneidad de lo reducible de la superficie, mientras que la TPO genera información sobre la oxidación. La técnica se basa en la reducción utilizando una corriente de hidrogeno al atravesar la superficie del catalizador a cierta temperatura, determinándose la conductividad del gas de salida para detectar cambios en su composición, produciendo agua y la fase metálica del óxido metálico. Por su parte la TPD se realiza con el objetivo de determinar la interacción del material con moléculas sobre su superficie, no hay una reacción química sino un fenómeno electroestático, para esto se

realizan las isothermas de adsorción a distintas presiones y temperatura para el gas de interés, generalmente se utiliza  $\text{NH}_3$  o  $\text{CO}_2$ .

### Acidez

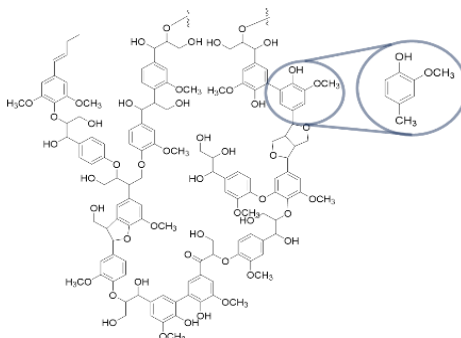
El TPD con  $\text{NH}_3$  es una de las técnicas más utilizadas para caracterizar los sitios ácidos en las superficies de óxidos. Antes del experimento de TPD, la muestra de catalizador se trató previamente con un flujo de  $\text{He}/\text{H}_2$  (en el caso de muestras cargadas con Fe) a  $650^\circ\text{C}$ . La muestra de catalizador se llevó a saturación, haciendo fluir a través de ella una corriente de gas que contenía un 5%  $\text{NH}_3$  en helio a  $50^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Después de purgar durante 1 hora, la temperatura en el lecho se elevó a una velocidad lineal ( $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ) desde la temperatura ambiente hasta  $650^\circ\text{C}$ , mientras una corriente de gas inerte He se hizo fluir por todo el lecho.

### Análisis XPS

El análisis espectroscópico de fotoelectrones de rayos X de los metales de transición de hierro y el análisis de sus óxidos se llevaron a cabo en un espectrómetro Kratos Axis Nova utilizando una fuente monocromática de Al K (alfa) (15 mA, 14 kV). Con la XPS se sondeó la superficie de la muestra a una profundidad de 5-7 nm, con límites de detección entre 0,1 al 0,5 por ciento atómico, según el elemento. La función de trabajo del instrumento se calibró para dar una energía de enlace (BE) de 83,96 eV para la línea Au 4f7/2 hecha de oro metálico. La dispersión del espectrómetro se ajustó para dar un BE de 932,62 eV para la línea Cu 2p3/2 hecha de cobre metálico. En todos los análisis de muestras se utilizó el sistema neutralizador de carga de Kratos. Los espectros se obtuvieron con un área de análisis de 300 x 700 micrones y una energía de paso de 160 eV y 20 eV. Los espectros se corrigieron con la carga utilizando el espectro de carbono 1s principal (carbono adventicio) establecido en 284,8 eV. Los espectros obtenidos se analizaron mediante el software Casa XPS (versión 2.3.14).

### Corridas Experimentales de Craqueo Catalítico en Simulador CREC Riser

La gasificación en vapor de un compuesto modelo de lignina (2-metoxi-4-metilfenol o 2MMF) se realizó utilizando el Simulador Riser CREC, con el objetivo de evaluar la capacidad del catalizador en la conversión de los alquitranes a gas de síntesis. En la **Figura 4.9** muestra la estructura de la lignina y la sección que representa el 2MMF.



**Figura 4.9.** Representación de la lignina, biopolímero estructural de la biomasa lignocelulósica, asociado a la formación de alquitranes. Se resalta la estructural del 2-metoxi-4-metilfenol o 2MMF [60]

El Simulador Riser es un reactor de lecho mini-fluidizado con un volumen de 50 cm<sup>3</sup>. Este reactor a está especialmente diseñado para la simulación del volumen de control de un reactor fluidizado catalítico, evaluando el desempeño del catalizador. Los catalizadores de Fe/CaO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, previamente tratados térmicamente durante el proceso de preparación, se cargaron en la canasta del catalizador. Tal como se observa en el diagrama esquemático del CREC Riser Simulator y sus accesorios (**Figura 4.10**), la válvula de cuatro pasos (4PV) permite: (i) El aislamiento del reactor para que se produzca la gasificación (cuando las líneas 2-3 están conectadas) y (ii) La evacuación del reactor (cuando las líneas 3-4 están conectadas). Los dos válvulas de seis pasos (6PVs) permiten: (i) La carga del muestreo obtenido en los lazos de muestra 5 y 19 con las líneas 18-5-6 y 6-19-16 conectadas, y (iii) Dirigir la muestra al capilar y lecho empacado columna del sistema GC a través de las conexiones 7-5-8 y 17-19-10, respectivamente.

El sistema del reactor se selló, se realizó una prueba de fugas y se calentó hasta la temperatura de reacción bajo una atmósfera de argón. Luego, se inyectó la alimentación y, una vez que se alcanzó el tiempo de reacción, los productos de reacción se evacuaron del reactor a la caja de vacío. Los datos de presión del reactor y de la caja de vacío contra el tiempo fueron registrados por la Tarjeta Personal de Adquisición Daq. Desde la caja de vacío, las muestras de gas se enviaron a un sistema GCMS a través de líneas de transferencia calentadas.

El sistema GCMS está equipado con una columna de lecho compacto (HaysSep® D) y una columna capilar (BPX5). La columna de lecho empacado está conectada a un detector de



conductividad térmica (DCT) y la columna capilar está conectada a un espectrómetro de masas (EM). Para remover el coque del catalizador, se llevó a cabo la regeneración del catalizador luego de cada corrida. Las condiciones de regeneración fueron: 10 minutos de aire para producir la combustión del coque, seguido por reducción por medio de una corriente de hidrógeno por 10 min.

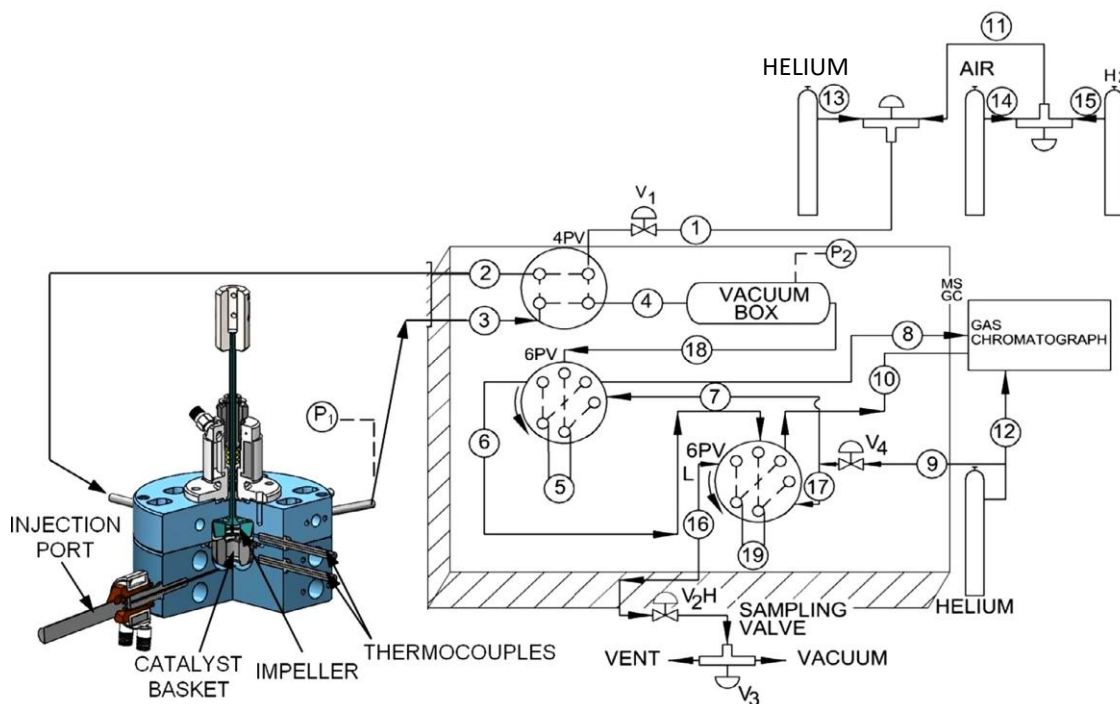


Figura 4.10. Diagrama esquemático del CREC Riser Simulator y sus accesorios. Adaptado de [231].

Una vez transcurrido el tiempo de reacción establecido (por ejemplo, 10 s), los productos se evacuaron rápidamente a la caja de vacío. Desde la caja de vacío, las muestras de gas se enviaron a un sistema GC-MS a través de líneas de transferencia calentadas. El sistema GC-MS está equipado con una columna de lecho empacado (HaysSep® D) y una columna capilar (BPX5). La columna de lecho empacado está conectada a un detector de conductividad térmica (TCD) y la columna capilar está conectada a un espectrómetro de masas (MS). El coque depositado sobre el catalizador después de las pruebas experimentales se midió como CO<sub>2</sub> en un analizador de carbono orgánico total (TOC-V)

utilizando un módulo de muestra sólida (SSM-5000) de Mandel. Para eliminar el coque depositado, se realizó un ciclo de regeneración del catalizador después de cada ejecución. Los experimentos de regeneración se llevaron a cabo en las siguientes condiciones: 15 min de flujo de aire para quemar el coque primero, seguido de 30 min de flujo de hidrógeno para reducir el catalizador a 650 ° C. Los experimentos en el CREC Riser Simulator se repitieron al menos 3 veces para asegurar la reproducibilidad de los resultados para cada condición.

El rendimiento del catalizador se examinó basándose en la conversión del compuesto modelo y la selectividad de la fracción de carbono ligero. La selectividad se calculó sobre la base de las especies de productos gaseosos que contienen carbono de la siguiente manera:

$$2M4MP \text{ Conversión de Carbono, } X_{C_8H_{10}O_2} = 1 - \frac{8 \cdot n_{C_8H_{10}O_2}}{\sum_i v_i n_i} \quad (4.1)$$

$$\text{Fracción molar de carbono de especie "i"} = y_j = \frac{v_j n_j}{\sum_i v_i n_i} \quad (4.2)$$

$$\text{Selectividad baso en carbono de especie "i"} = S_i = \frac{v_j n_j}{\sum_i v_i n_i}, \quad (4.3)$$

$$\forall v < 8$$

donde  $n_i$  representa los moles de átomos de carbono en la especie de producto gaseoso que contiene carbono "i", donde  $v_i$  es el número de átomos de carbono en el producto gaseoso que contiene carbono "i", donde  $n_{C_8H_{10}O_2}$  representa los moles de 2M4MP no convertido en el producto, y donde  $y_j$  es la fracción molar de la especie de carbono "j" en el contenido total de carbono del sistema de reacción.

#### 4.4. RESULTADOS DEL DISEÑO, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE UN CATALIZADOR SOSTENIBLE

##### *Resultado de análisis de cenizas subproductos de la gasificación*

Tal como se expuso anteriormente, se analizaron las cenizas de corridas para cada una de las especies de biomasa gasificada. Dichos resultados se presentan en el APENDICE I. En la **Figura 4.11** se muestra el diagrama de fases ternario elaborado, en el cual los vértices representan tres grupos de compuestos basados en la acidez definida por Vassilev et al (2015) [44] de tal manera que se puede comparar con los reportado por tal investigador.

Es importante señalar que algunos componentes de ceniza identificados, como el potasio, deben evitarse en la formulación del catalizador ecológico. Ciertamente algunos autores reportaron el uso de potasio como un promotor [62], [63], [122], [232], pero las especies de potasio tienen el potencial de aglomerar el catalizador [233], [234]. La aglomeración del catalizador es función de la carga de potasio y la temperatura de gasificación. Texeira 2012, también identificó entre otras especies perjudiciales,  $K_2S_2O_3$ ,  $K_2SO_4$  y  $KCl$ . Los sulfatos se forman a través de reacciones de sulfatación, favorecidas por el cloro, produciendo  $K_2SO_4$  y  $KCl$  condensado [235]. Además, el  $K_3PO_4$  también se encontró en gasificadores [236], junto con otros inorgánicos como  $SiO_2$  y otras especies formadoras de vidrio [237]–[239].

Por lo tanto, en el presente estudio se las omite el potasio de la formulación del catalizador para poder diseñar exitosamente un catalizador fluidizable ecológico para la conversión de alquitranes.

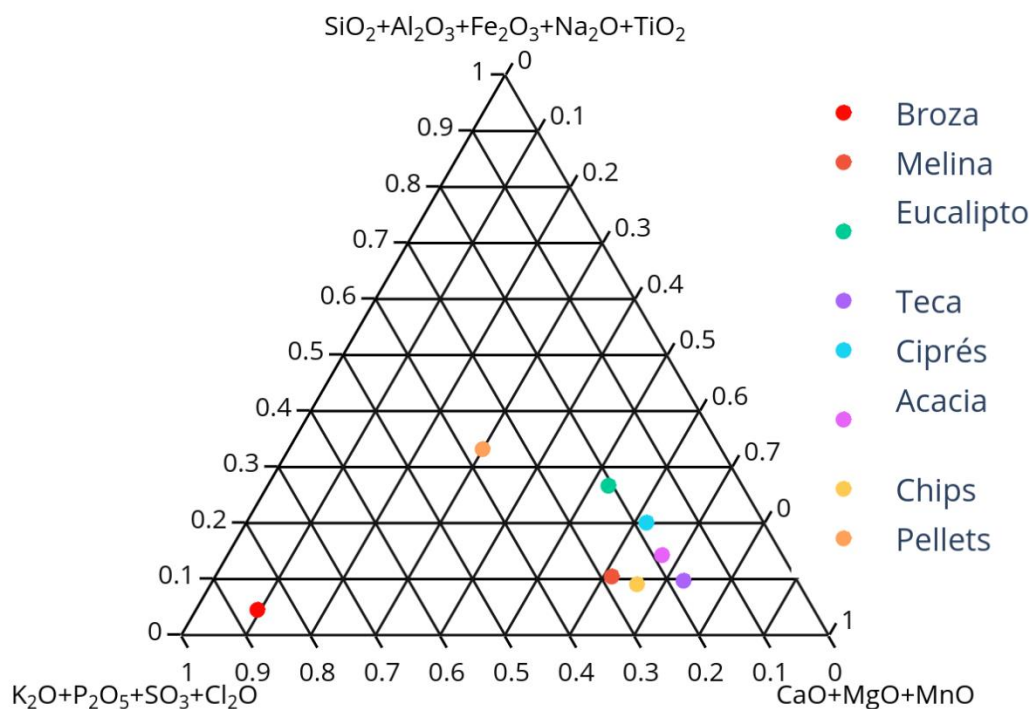


Figura 4.11. Diagrama ternario de composición de ceniza producto de gasificación en vapor.

## Diseño y síntesis del catalizador

La Figura 4.12 ilustra la formulación del catalizador deseado. Se agrega  $\text{CaO}$  y óxidos de hierro para controlar la acidez del soporte y proporcionar actividad catalítica de conversión de alquitrán, respectivamente. Estos compuestos de hierro podrían ser óxidos, hidróxidos u óxidos-hidróxidos, denominados colectivamente en este documento como óxidos de hierro y representados como  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . El catalizador propuesto está en línea con los estudios de Mazumder (2014). Este autor argumentó que los sitios ácidos son responsables del craqueo de hidrocarburos, mientras que los sitios básicos promueven el reformado de coque/carbón, facilitando la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  [163], [240]. Por tanto, el dopaje con  $\text{CaO}$  parece ser adecuado para controlar la acidez de la estructura de propiedad de la alúmina [57]. Además, el hierro parece ser un componente recomendado en un catalizador dada su función de promover la reacción de desplazamiento de agua en fase gas [241].

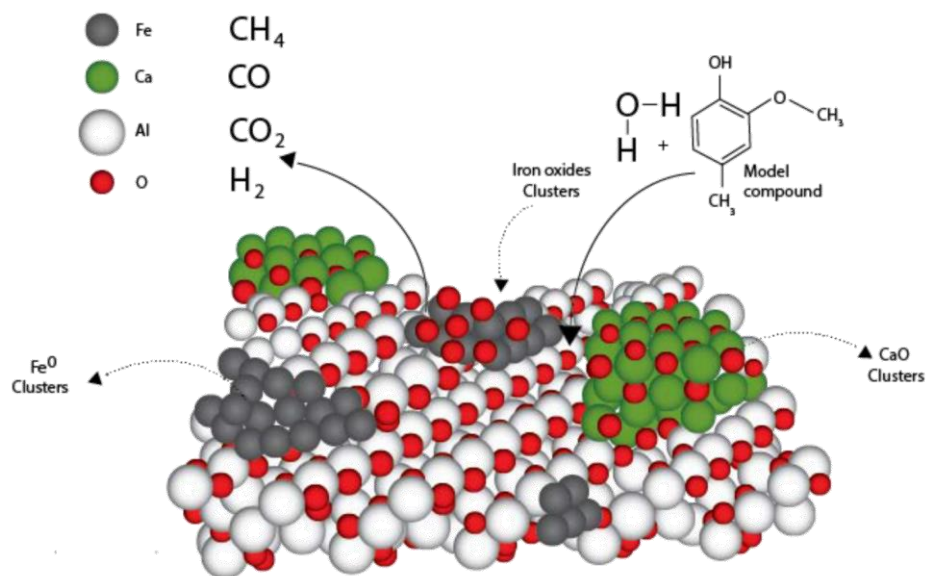


Figura 4.12. Descripción esquemática del catalizador  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fluidizable ecológico y sus elementos constitutivos.

Para el tratamiento de los alquitranes, se preparó y se exploró un soporte basado en hidroxiapatita, el cual fue impregnado con níquel como fase activa. No obstante, los resultados preliminares en el reactor, no permitieron una adecuada separación del biochar del catalizador. Siendo el níquel un metal de alta toxicidad, esta situación no contribuía al aprovechamiento del biochar. Por tanto, se reforzó la decisión de utilizar el soporte de alúmina.

### *Caracterización del catalizador*

El catalizador se caracterizó y se evaluó. Dichos resultados de la investigación experimental y análisis se detallan con mayor profundidad en el artículo científico asociado a este trabajo [242]. A continuación se hace una breve sinopsis de las técnicas empleadas.

## Difracción de Rayos X (XRD)

La Figura 4.13 muestra el XRD de las fases cristalinas presentes en el catalizador  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este análisis permitió evidenciar que no hubo alteraciones significativas en las propiedades de soporte conforme se impregnaba del promotor o la fase metálica. Así también, tampoco hay variaciones importantes una vez que ha sido regenerado. El detalle de las bandas se pueden observar en (Torres et al, 2020) [242]

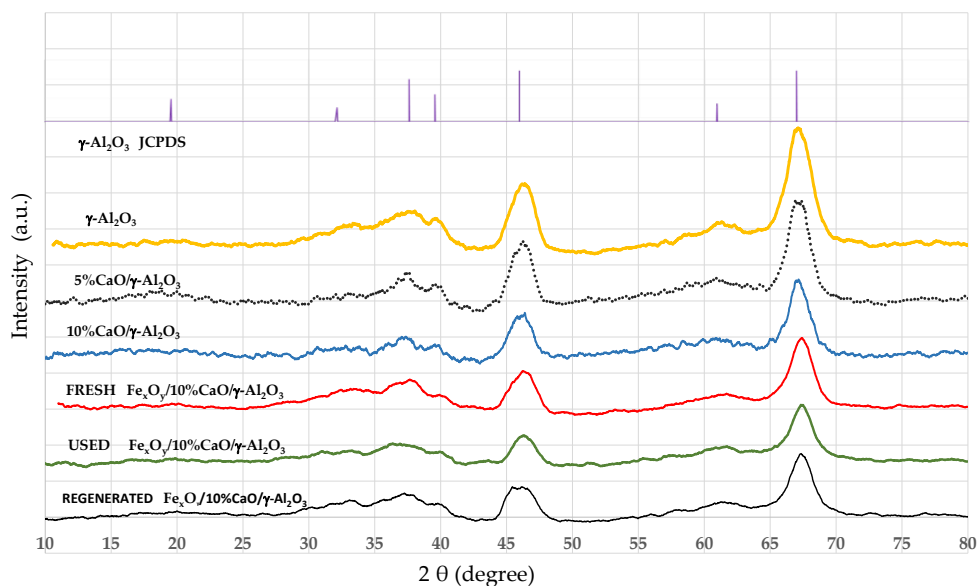


Figura 4.13. Difractogramas XRD del soporte, la inclusión del promotor, así como varias etapas de utilización del catalizador (fresco, después de su uso, después de la regeneración).

## Isotermas de adsorción

El área superficial BET, el volumen de poro y el diámetro de poro de varias muestras se indican en el Cuadro 4.6. Es importante el tamaño del poro, su volumen y diámetro, para asegurar las dimensiones dentro del soporte para que las moléculas que deben reaccionar ingresen dentro del poro y reaccionen sobre su superficie para posteriormente abandonar el material por medio de difusión. Si el diámetro del poro es muy pequeño, es posible que el poro se sature de pequeñas moléculas.

**Cuadro 4.6.** Área superficial BET, Volumen de Poro y diámetro de poro de varias muestras.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro prom. (Å)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	193	0.51	139
5%CaO	143	0,45	131
4%Fe/10%CaO	120	0,39	131

Se puede notar que la alúmina posee la mayor área superficial, seguida por la muestra con 5% de CaO y terminando con la mezcla de Fe/CaO, cuya área superficial se mantiene elevada. Se da una disminución del volumen del poro de la alúmina con respecto a la alúmina dopada, debido a que los poros se rellenan con CaO e Fe, situación similar ocurre con el diámetro del poro, sin embargo, no es tan significativo como el área y el volumen del poro.

#### Adsorción de amoníaco programado por temperatura (NH<sub>3</sub>-TPD)

Con respecto a la acidez se puede afirmar que la adición de CaO y óxidos de hierro introdujo cambios moderados en el soporte de alúmina, luego de lo cual se obtuvo un catalizador con una reducción de aproximadamente la mitad de la acidez. (Cuadro 4.7) lo cual se refleja en la Figura 4.14. Una menor acidez genera que se deposite menos coke en el catalizador. Al parecer se reducen los sitios de acidez fuerte adyacentes con la adición de CaO.

**Cuadro 4.7.** Volúmenes de NH<sub>3</sub>-TPD desorbidos en condiciones STP para el Soporte de Alúmina, el γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con CaO a niveles de 5% y 10% y el Catalizador Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/10% CaO-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tipo de Acidez	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5%CaO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		10%CaO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Catalizador	
	Área (cm <sup>3</sup> STP NH <sub>3</sub> )	*TM (°C)	Área (cm <sup>3</sup> STP NH <sub>3</sub> )	*TM (°C)	Área (cm <sup>3</sup> STP NH <sub>3</sub> )	*TM (°C)	Área (cm <sup>3</sup> STP NH <sub>3</sub> )	*TM (°C)
<b>Débil</b>	5.54	183.7	4.36	177.3	2.96	177.8	3.74	178.1
<b>Media</b>	2.36	246.2	2.05	245.9	1.31	223.2	0	
<b>Fuerte</b>	2.26	326.5	0		0		0.86	337.9
<b>Muy Fuerte</b>	1.15	461.1	0		0		0.51	461.5

\*TM: Temperatura máxima (°C).



**Figura 4.14.** Deposición de coque después de 30 segundos de tiempo de reacción, a 500° C en el simulador CREC Riser: (a)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) 10% CaO-  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nota: Compuesto modelo: 2M4MP, S / B = 1.0.

Con respecto a los resultados del Cuadro 4.7 cabe señalar que el amoníaco TPD desorbido del soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está en línea con los estudios de Peri et al. [243]–[245], quienes postularon para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varios sitios ácidos [246]. Trabajos más recientes detectaron tres sitios de coordinación y un sitio protónico en un soporte de  $\gamma$ -alúmina. Estos sitios se consideraron demasiado débiles para ser detectados por adsorción de piridina. Sin embargo, pudieron reaccionar con 2,6 di-terciario-butil-piridina (2,6T). Parece que dos de los tres sitios de coordinación interactúan con oxígeno en lugar de aluminio y se pueden diferenciar con 2.6T. El tercer sitio de coordinación más débil reacciona solo con piridina, dado que está estrechamente asociado con uno o más grupos hidroxilo [246], [247].

A este respecto, utilizando RMN, Majors y Ellis [67] dedujeron que las resonancias observadas en el soporte de  $\gamma$ -alúmina podrían asignarse a complejos que contienen cationes de aluminio de superficie coordinadamente insaturados. Estos cationes ocupan sitios tetraédricos y octaédricos en el entramado de espinela defectuoso [248]. Por otro lado, Coster et al. reportaron que diferentes entornos estructurales para un sitio de Al dado en el soporte de  $\gamma$ -alúmina, producen una distribución de los parámetros del tensor de gradiente de campo eléctrico en el sitio, lo que confirma la suposición de que hay cuatro tipos de sitios de aluminio [248]. Además, Digne et al [247] postuló que tanto las concentraciones de ácido como la fuerza de los sitios de la superficie, establecen una estructura de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la base de datos experimentales y simulaciones DFT. De acuerdo con esto, Wischert et al. [247] determinaron tres centros ácidos de Lewis de aluminio diferentes: a) un Al<sub>III</sub>, b) dos Al<sub>IVa</sub> y Al<sub>IVb</sub>, y c) átomos de O di y tri coordinados con basicidad de Lewis intrínseca [249], [250] También se identificó un cuarto centro ácido y se asignó a diferentes interacciones entre centros ácidos. Esto se debe a las posiciones –HO,



que aparentemente se ven afectadas por la reactividad de la alúmina [249], [251]. Además, otros autores afirman que las distribuciones relativas de los sitios ácidos de Lewis tetraédricos y octaédricos son una función de las condiciones de preparación de la superficie [252].

El **Cuadro 4.7** también muestra la influencia significativa de la adición de CaO al soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que esencialmente elimina de este soporte, los sitios ácidos fuertes y muy fuertes con una reducción significativa de los sitios ácidos débiles y medios. También fue interesante observar que al comparar el  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con CaO agregado, la adición de especies de hierro reintrodujo cierta acidez fuerte, como se evidencia por las bandas en  $1450\text{cm}^{-1}$  y el  $1600\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, los sitios ácidos de fuerza media desaparecieron, siendo esto consistente con la acidez de la especie de hierro de Lewis en catálisis [223], [253], [254]. Algunos aspectos del nivel de significancia de la deconvolución se pueden observar en el **APENDICE II**.

Por lo tanto, se puede concluir que, aunque la adición de especies de hierro restauró algo de acidez, el CaO fue eficaz para reducir el 59% de la acidez fuerte y muy fuerte, y un 55% de la acidez total soportada.

### **Espectroscopia infrarroja de desorción de piridina**

La afinidad protónica de piridina (PA) hace posible el uso de protones de piridina como moléculas sonda de superficie ( $\text{pK}_a = 5,3$  a  $25^\circ\text{C}$  en solución acuosa [61]) capaces de determinar los tipos de sitios acidez que están presentes en el catalizador sólido [255]. La espectroscopia infrarroja de piridina quimisorbida en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  proporciona información sobre la naturaleza de su acidez superficial [255]–[258]. Por lo tanto, para investigar la naturaleza de los sitios ácidos en el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  después de la adición de CaO, se realizaron análisis FTIR de piridina. Esto se hizo observando la absorbancia en el rango de bandas de  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , normalmente asignado a los promotores de formación de coque en el sitio de Lewis [240].

La **Figura 4.15** muestra las bandas IR típicas para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $1621\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{cm}^{-1}$ ,  $1583\text{cm}^{-1}$ ,  $1496\text{cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$  números de onda asignados a piridina unida coordinada (CBP) y piridina unida a hidrógeno (HBP) como sigue: a) las bandas de  $1621\text{cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  para CBP, b) las bandas de  $1583\text{cm}^{-1}$  y  $1496\text{ cm}^{-1}$  para CBP y HBP, d) y  $1450\text{ cm}^{-1}$  y para HBP.

Para la muestra con CaO añadido, no se observó ninguna banda a 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Esto indica que no quedan sitios ácidos de Lewis en el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificado con calcio, con la fuerza necesaria para formar iones piridinio [250], [256], [259]. Además, y según Mazumder y de Lasa, el carácter ácido en la banda 1621  $\text{cm}^{-1}$  puede estar asociado a sitios ácidos muy fuertes, mientras que, picos en 1600  $\text{cm}^{-1}$  y 1583  $\text{cm}^{-1}$  en el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se puede considerar como moderado y sitios de ácido de Lewis débiles [260].

La **Figura 4.15** también muestra que la introducción de CaO en la estructura de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  reduce sustancialmente su carácter de alúmina ácida, sin que se detecten bandas de IR. Sin embargo, parece que con la adición de hierro, se reintroduce algo de ácido moderado, como se muestra en las bandas de 1450  $\text{cm}^{-1}$  y 1600  $\text{cm}^{-1}$ . No obstante, se cree que, dado el valor del catalizador eco-amigable de este estudio, se justifican más investigaciones para determinar los cambios precisos en la estructura del catalizador, aclarando las posibles limitaciones estéricas y el impacto en los grupos coordinados  $\text{—OH}$  mostrados en la banda 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Algunos autores, atribuyen esta banda al  $\text{—OH}$  al catión divalente no ácido en las zeolitas tipo Y, por ejemplo. Gates et al (1979)[160], puede de acuerdo a la temperatura, y no se conoce muy bien los cambios estructurales y el efecto catalítico en la superficie catalítica del catalizador desarrollado. Para mayor claridad sobre el impacto en la acidez de Brønsted, acidez de Lewis o ambos, de la alúmina, este aspecto se debería estudiar con mayor profundidad.

### Estado Químico de las Especies del Catalizador

La **Figura 4.16** reporta la reducción-oxidación secuencial del catalizador  $\text{FexO}_y/10\%\text{CaO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  usando TPR y TPO con una temperatura superior de 650 ° C. Se puede observar que las cantidades de hidrógeno consumidas con los catalizadores nuevos y usados después de la re-oxidación se reportaron en el **Cuadro 4.8** como muy cercanas: 15,15  $\text{cm}^3$  de STP  $\text{H}_2$  para el catalizador nuevo y 14,6  $\text{cm}^3$  de STP  $\text{H}_2$  para el catalizador re-oxidado. También se puede observar que las formas de los picos de TPR tanto para el catalizador fresco como para el regenerado eran esencialmente idénticas.

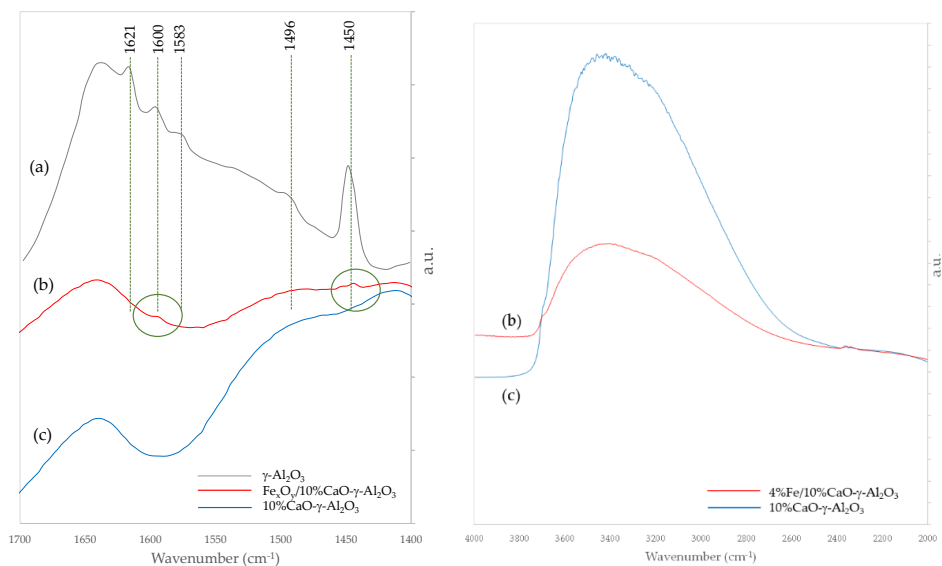


Figura 4.15. Espectros FTIR de piridina para I- (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Fe}_x\text{O}_y/10\%\text{CaO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $10\%\text{CaO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

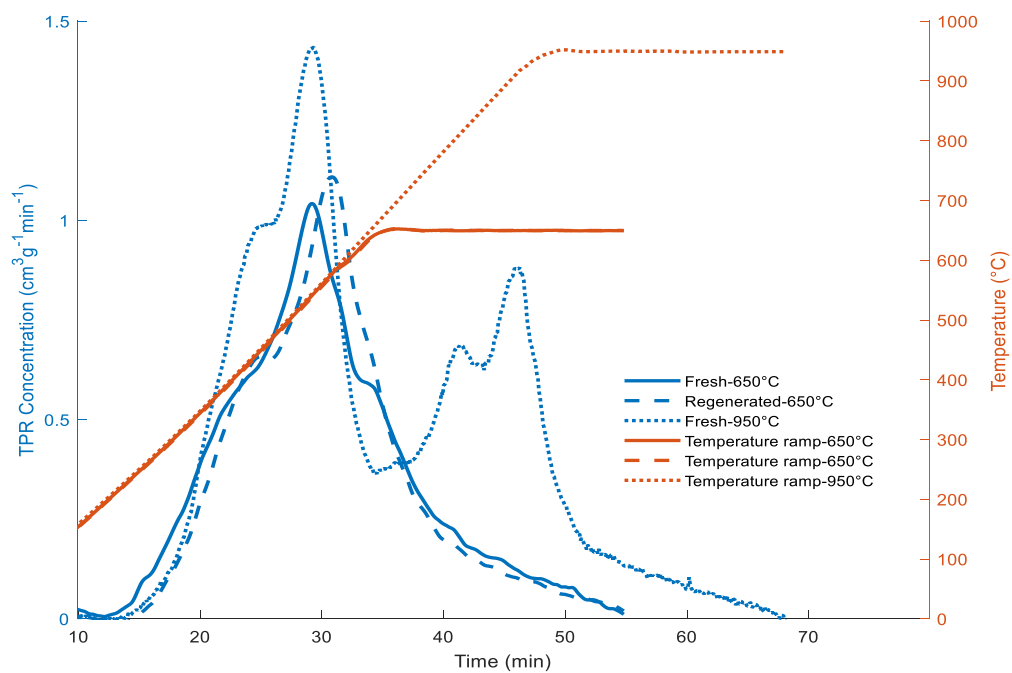


Figura 4.16. Perfiles de TPR hasta  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  para los catalizadores preparados (utilizando  $\text{H}_2$  al 10% con He balanceado a un caudal de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  y una tasa de calentamiento de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Esto apoya la suposición de que las cantidades de especies de hierro disponibles para la reacción con el 2M4MP permanecen sin cambios después de la combustión del coque y la pre-reducción del catalizador.

**Cuadro 4.8.** Consumo de H<sub>2</sub> para catalizadores Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/CaO- γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frescos y usados. Influencia de niveles más altos de temperatura TPR.

Condición de Muestra	Temperatura (°C)	Cantidad (cm <sup>3</sup> /g STP)
Catalizador fresco	950	24.13
Catalizador fresco	650	15.15
Regenerado	650	14.62

Además, y considerando la necesidad de establecer cómo se compara el valor del hierro cargado con el valor nominal del hierro que se espera impregnar, se llevaron a cabo experimentos de TPR a 950 ° C, utilizando la misma rampa de temperatura de 20 ° C/min. Se anticipó que bajo estas condiciones, todas las especies de hierro presentes se reducirían completamente a hierro metálico:



El **Cuadro 4.8** reporta el hidrógeno consumido a través de TPR cuando se usa un catalizador nuevo y cuando la temperatura superior del TPR fue de 950 ° C. Sobre esta base, se podría calcular un contenido de hierro metálico del 4,14% en peso, que está muy cerca del valor de carga nominal previsto del 4% en peso de hierro. Esto proporciona una confirmación de que la técnica de impregnación por humedad incipiente del catalizador propuesta con un precursor de hierro, utilizada en el presente estudio, era adecuada para alcanzar los niveles de hierro esperados.

Otro resultado interesante del **Cuadro 4.8** viene dado por el hecho de que las especies de hierro que se redujeron hasta 650 ° C, solo involucraron un consumo de hidrógeno que fue aproximadamente la mitad del 4.14% en peso, cuando el nivel térmico superior fue de 950 °C. Esto significa que el estado del catalizador es parcialmente reducido para la conversión de 2M4MP, e implica la presencia de una cantidad significativa de especies de oxidas de hierro. A este respecto, es bien sabido que la reducción del hierro tiene etapas múltiples y

simultáneas, siendo su grado de aparición una función de la temperatura de reducción superior y el tiempo de reducción [261]–[264]. Pineau et al [262] obtuvieron resultados similares.

Con respecto a los picos de TPR, se realizó la deconvolución para dilucidar las etapas de reducción, como sugirieron Jeong et al. [264] y Pineau y otros [261], [262].

La **Figura 4.17** muestra la deconvolución de los picos de TPR utilizando distribuciones de probabilidad normales y residuos aleatorios (otros resultados en (APENDICE III)). Se observó que la temperatura superior de 650 ° C tanto para los catalizadores frescos como para los regenerados, implicaba la deconvolución del pico de TPR mostrando cuatro etapas de reducción significativas. Además, para los TPR del catalizador, con una temperatura máxima de 650 ° C, se observaron diferencias entre el segundo pico, el tercero y el cuarto pico, manteniéndose cercano el consumo total de hidrógeno del TPR. Esto sugiere el importante grado de reducción de la especie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , teniendo las muestras frescas un mayor consumo de hidrógeno en el paso 2 y los catalizadores regenerados un mayor consumo de hidrógeno en los pasos 3 y 4.

**Cuadro 4.9** Análisis TPR del catalizador  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  del presente estudio: a) Catalizador fresco reducido usando una temperatura superior de 650 ° C, b) Catalizador regenerado y reducido usando una temperatura superior de 650 ° C, c) Catalizador nuevo reducido usando una temperatura superior de 950 ° C.

	Fresco 650°C		Regenerado 650°C			Fresco 950°C		
	R2 = 0.9996		R2 = 0.9996			R2 = 0.9995		
	Area (cm3STP g-1)	Pico Máx. (min)		Área (cm3STP g-1)	Pico Máx. (min)		Área (cm3STP g-1)	Pico Máx. (min)
Pico 1	4.73	22.8	Pico 1	5.83	24.5	Pico 1	7.89	24.8
Pico 2	4.83	29.5	Pico 2	2.21	30.2	Pico 2	3.28	29.5
Pico 3	4.33	33.3	Pico 3	2.44	32.9	Pico 3	1.32	38.3
Pico 4	1.26	45.1	Pico 4	4.14	35.7	Pico 4	9.51	41.5
						Pico 5	2.14	46.0
<b>Total</b>	<b>15.15</b>			<b>14.62</b>			<b>24.13</b>	

Parece que la transformación polimorfa de  $Fe_2O_3$  en  $Fe_3O_4$  comienza con la eliminación de los iones de oxígeno de la superficie por el hidrógeno, seguida de la difusión de Fe (II). Wei y col. [86] indicó que, para las nano varillas de óxido de hierro, la estructura cristalina del  $Fe_2O_3$  determina las reordenaciones de los cationes de hierro y los aniones de oxígeno. En este caso, una estructura cúbica similar evoluciona en un proceso topotáctico sin cambio cristalográfico, lo que hace que la migración de Fe (II) sea más favorable energéticamente. Estos óxidos de hierro pueden proporcionar reactividad [265]–[269], contribuyendo a la actividad del catalizador.

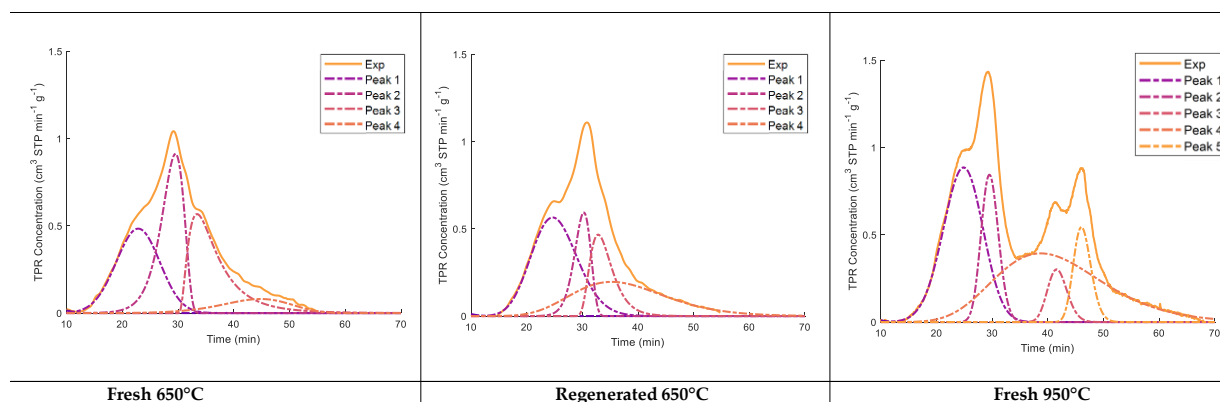
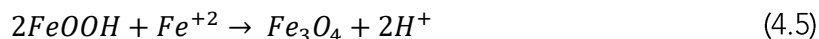
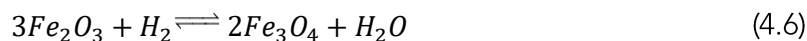


Figura 4.17. Deconvolución de picos de H<sub>2</sub>/TPR del catalizador CaO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 650 ° C y 950 ° C.

Los mecanismos de reducción de óxido de hierro pueden incluir una transformación hidróxido a magnetita como uno de los primeros pasos de reacción [270] como se describe:



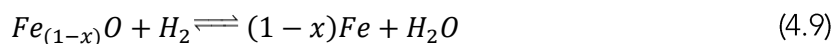
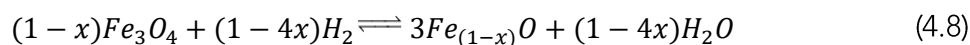
Además, y de acuerdo con las ecuaciones (2) a (5), los óxidos de hierro (hematita) pueden reducirse aún más a magnetita, luego a la estable  $Fe_{(1-x)}O$  wüstita, y finalmente a hierro metálico [271] según el porcentaje de oxígeno. En este aspecto, el nivel térmico de 570 ° C parece ser de importancia crítica para determinar el alcance de estas reacciones [261]–[264], [272], [273]:



$T < 570^\circ C$



$T > 570^{\circ}\text{C}$



Por lo tanto, dada la temperatura de reacción superior de  $650^{\circ}\text{C}$  en el presente estudio, podemos esperar como se observa a través de TPR, la influencia de varios pasos sucesivos como se describe a través de las reacciones (4.5) y (4.7).

Sin embargo, y para determinar con mayor precisión el estado químico exacto de las especies de hierro después de la re-oxidación y la reducción parcial del catalizador, se desarrolló un análisis XPS, cuyo resultado se muestra en la Figura 4.18. Los resultados obtenidos por otros investigadores, demuestran que el análisis de XPS se puede utilizar para analizar especies de óxido de hierro [274], [275].

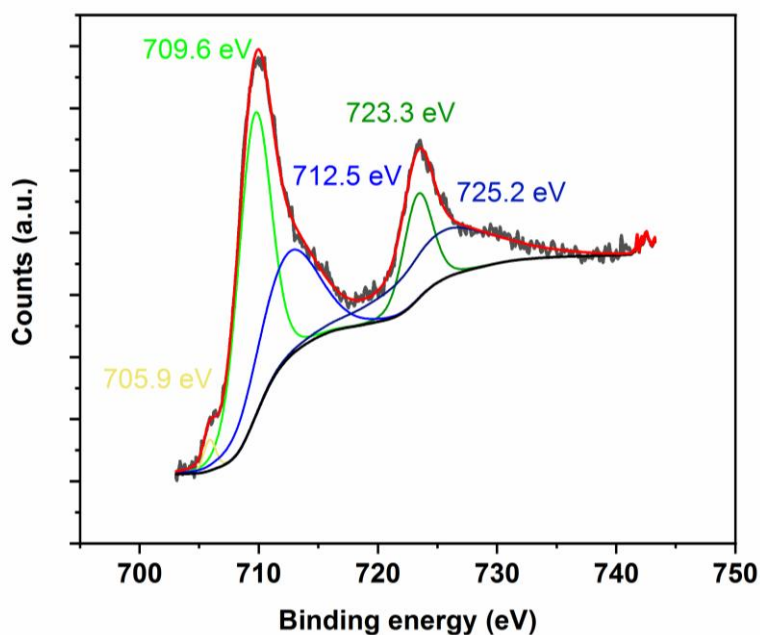


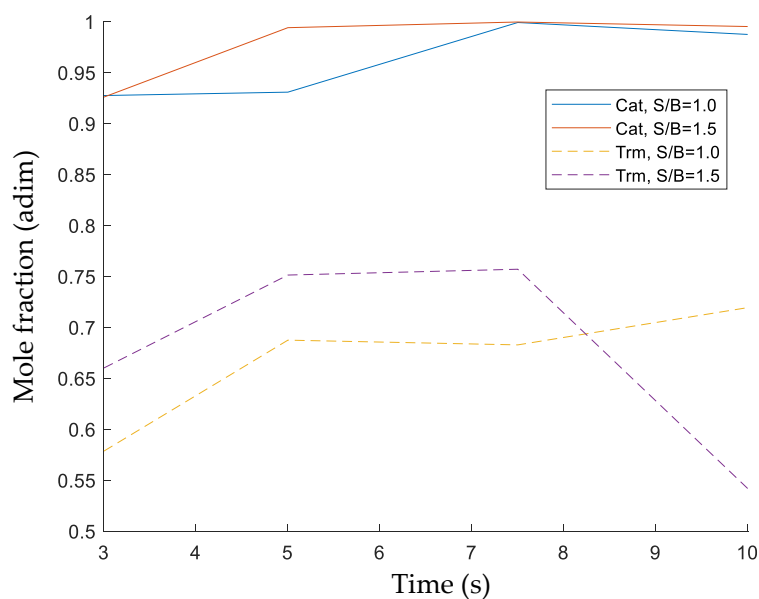
Figura 4.18. Espectro XPS ajustado para el catalizador  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , reducción parcial a  $650^{\circ}\text{C}$ : picos Fe  $2p\ 1/2$  y Fe  $2p\ 3/2$ ; Fondo de Shirley; G.L = (70);  $\chi^2 = 1.54$ .

La Figura 4.18 muestra dos picos principales de XPS en las bandas de enlace de energía de 703-733 eV: I) Un primero en el rango de energía de enlace de 704-717 eV correspondiente a Fe  $2p\ 3/2$  y II) Un segundo en el 718-733 eV rango de energía de enlace

asignado a Fe 2p 1/2. En cuanto a los espectros XPS de alta resolución de Fe 2p, los picos a las energías de unión de 709,5 y 723,4 eV son característicos de Fe (II) 2p3 / 2 y Fe (II) 2p1/2, mientras que los picos a 711,5 y 727,4 eV se asignan a Fe (III) 2p3 / 2 y Fe (III) 2p1/2, respectivamente [276], [277].

## Conversión Catalítica de Alquitranes

La **Figura 4.19** muestra el aumento progresivo de la conversión térmica de 2M4MP con el tiempo de reacción hasta que alcanzó los 7,5 segundos. Después de esto, hay una conversión moderadamente reducida a los 10 s. Esta disminución de la conversión térmica de 2M4MP se asignó a la re-alquilación de productos aromáticos formados. Por otro lado, una vez que el catalizador se carga en el reactor, la conversión térmica aumenta de manera consistente con el tiempo de reacción, alcanzando conversiones de 80 a casi 100%, con una tendencia constante de conversión térmica que crece con el tiempo de reacción.



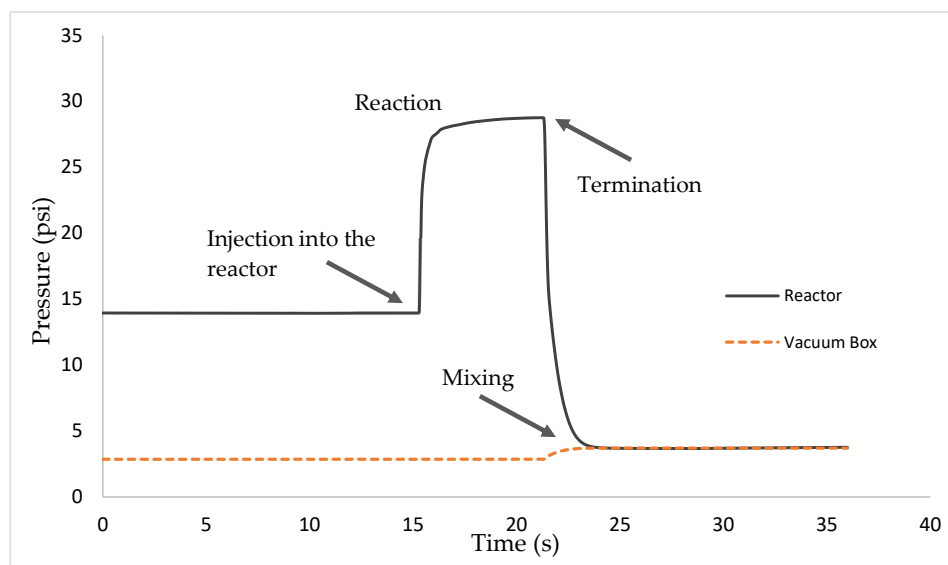
**Figura 4.19.** Conversión térmica y catalítica de 2M4MP a una relación S/B de 1.0 y 1.5. Nota: Los resultados informados están a la temperatura de reacción de 500 ° C. Desviaciones estándar para repeticiones.

El rendimiento del catalizador desarrollado se evaluó mediante varias ejecuciones experimentales desarrolladas en el Simulador CREC Riser. Las condiciones seleccionadas



para los experimentos fueron las siguientes: tiempo de reacción (3 s, 5 s, 7,5 y 10 s) y relación vapor / biomasa (1,0 y 1,5). Se realizaron al menos 3 repeticiones por cada experimento. Después de cada ejecución, se examinó lo siguiente: composición química del gas del producto, conversión de carbono y selectividad. Se espera que se puedan formar alquitranes primarios y algunos secundarios a temperaturas de gasificación más bajas. Sobre esta base, y considerando aspectos operativos recomendados en catálisis como tiempo, carga de catalizador, temperatura, se seleccionó 500 ° C y se eligió una carga de catalizador de 0,3 g. En cada experimento, la fluidización del catalizador en la cesta del reactor se aseguró ajustando la velocidad del impulsor a 5500 rpm.

La **Figura 4.20** reporta cómo cambia la presión total con el tiempo de reacción en una ejecución experimental típica en el Simulador CREC Riser. Las lecturas de presión total y la determinación de la composición de las especies del producto nos permitieron realizar balances de masa y balances de carbono cerrando en el rango de 90-107%.



**Figura 4.20.** Perfil de presión en el Simulador CREC Riser para una reacción de craqueo de alquitrán a 5 s, S/B = 1,5 y 500 ° C.

Los resultados obtenidos confirman el alto rendimiento del catalizador desarrollado, con una conversión de 2M4MP cercana al 100%, con selectividades de hasta el 98,6% para las especies que contienen carbono C1-C2, a 500 ° C, tiempo de reacción de 7,5 s y 1,5 g de

vapor/g 2M4MP. Estas altas conversiones de alquitrán es un indicador prometedor de una buena eficiencia para catalizadores de alúmina dopados con Fe y Ca bajo las condiciones de estudio. Además, las partículas de catalizador usadas se podrían mezclar con biocarbón para proporcionar un suplemento sólido integrado que podría devolver valiosos suplementos minerales al suelo.

## 4.5. CONCLUSIONES

1. Se desarrolló con éxito un catalizador cuyo soporte es  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , fue dopado con  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  fluidizable y CaO, el cual se denominó como  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este catalizador puede gasificar el 2-metoxi-4-metilfenol, que es un compuesto modelo de alquitranes derivados de biomasa.
2. Se alcanzó una conversión de carbono de 99,95% a 500 ° C y relaciones S / B de 1,5 y 7,5 s.
3. En estas condiciones, la gasificación produce especies C1-C7, sin alquitrán significativo remanente y 0,98% g coque/g catalizador.
4. El catalizador desarrollado de  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  funciona cerca del equilibrio termodinámico, produciendo una selectividad de producto de fracción ligera C1-C2 del 96,98% de la fase gaseosa.
5. Este catalizador también muestra una excelente estabilidad bajo repetidos ciclos de gasificación y regeneración, que son las condiciones operativas necesarias de un gasificador de lecho fluidizado circulante.
6. La adición de hasta un 10% en peso de CaO ayuda a reducir la sinterización térmica y la acidez de Lewis del soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Además, la adición controlada de CaO tiene un impacto positivo en las propiedades ácido-base que limitan el bloqueo de los poros por el coque.

Como principal recomendación, se propone profundizar en la influencia que puede tener las interacciones del agua quimisorbida en la superficie del catalizador, y su impacto en reactividad del material.

## 4.6. NOMENCLATURA

BET	Brunauer–Emmett–Teller
CBP	Piridina Enlazada Coordinada
CREC	Chemical Reactor Engineering Centre
DFT	Teoría de Función de Densidad
EDXRF	Fluorescencia de rayos X de dispersión de energía
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
FWHM	Ancho completo a la mitad del máximo
G	Guaiacyl
H	p-hidrofenil
HBP	Piridina Enlazada por Hidrógeno
JCPDS	Comité Conjunto de Normas de Difracción de Polvo
NMR	Resonancia Magnética Nuclear
PA	Afinidad rotónica de Piridina
PAHs	Hidrocarburos Poliaromáticos
S	Syringyl
STP	Temperatura y Presión Estándar
TPD	Desorción Programada por Temperatura
TPR	Reducción Programada por Temperatura
TCD	Detector de Conductividad Térmica
TOC	Carbono Orgánico Total
TPO	Oxidación Programada por Temperatura
XPS	Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X
XRD	Difracción de Rayos X
2M4MP	2-metoxi-4-metilfenol

## CAPÍTULO 5

# MODELO CINÉTICO DE LA CONVERSIÓN DE ALQUITRANES

### 5.1. INTRODUCCIÓN

El presente capítulo propone un modelo cinético que describe el craqueo catalítico de un compuesto modelo que representa los alquitranes producto del proceso de gasificación de biomasa, así como la determinación de la cinética de craqueo térmico de este compuesto.

El craqueo catalítico es un proceso termoquímico de gran complejidad. En los procesos de craqueo ocurren distintas reacciones químicas tanto en serie como en paralelo, combinadas con procesos de transferencia de masa y energía[219], las cuales pueden verse limitadas por condiciones de difusión[278], [279] u otros fenómenos de superficie[280].

Este proceso químico se puede describir mediante expresiones de velocidad de reacción y constantes de equilibrio. Debido a la complejidad agregada por la fase sólida, char o biochar o carbono, al modelado de gasificación, a menudo el conjunto de reacciones que involucran al coque para el modelado cinético no lo han considerado [172], [281]–[283][284], bajo el supuesto de que la formación neta de carbono es insignificante. Sin embargo, pueden producirse diferencias de modelado significativas si se incluyen coque y alquitrán en la red de reacción. Al ser especies inherentes al proceso es deseable considerar la fase sólida. Además, resulta necesario analizar la cinética térmica y su potencial contribución a la cinética catalítica. En este estudio se presentan una metodología para considerar la fase sólida en el estudio, así como la determinación de los parámetros de regresión de las leyes de velocidad que rigen cada reacción, de tal manera que se pueda obtener un mejor conocimiento de los fenómenos involucrados en la conversión de los alquitranes.

En la estructura del capítulo, se desarrolla una revisión de los modelos cinéticos abordados en la literatura para la conversión de alquitranes y posteriormente, se describe la metodología para abordar el problema; y por último, se desarrolla y discute el modelo para

analizar la contribución cinética del craqueo térmico, así como el modelo catalítico utilizando el catalizador  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  desarrollado.

## 5.2. MODELOS CINÉTICOS DE CRAQUEO DE ALQUITRANES

Tal como se detalló en el capítulo anterior, la naturaleza química de los alquitranes hace que su termoconversión sea difícil. Los anillos aromáticos presentan alta estabilidad por tanto el hidrotratamiento es una de las técnicas comúnmente utilizadas para su conversión. Girgies et al (1990) presenta aspectos relacionados con la termodinámica, reactividades, redes de reacción y cinética de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrodesoxigenación. Siendo de utilidad las expresiones y aspectos de reactividad relacionados a los compuestos fenólicos oxigenados[285] que se encuentran presentes también en los alquitranes producto de la gasificación de la biomasa.

En la literatura se han reportado numerosos hallazgos en relación con la gasificación catalítica de biomasa, en los cuales se utilizan distintas especies como materia prima, configuraciones de reactor, agentes gasificantes y catalizadores[193], [281], [286]–[293]. No obstante, relativamente pocos profundizan en el modelo cinético asociado a la conversión[89], [163], [292].

Por otra parte, el craqueo de alquitranes trata sobre la fragmentación de estos compuestos en moléculas más pequeñas que permitan su uso práctico[294]–[299]. El término craqueo normalmente se ha designado para procesos de fragmentación de hidrocarburos fósiles[160], sin embargo, es análogo al proceso que permite mejorar la conversión de los alquitranes producto de procesos termoquímicos de la biomasa. La química de procesos catalíticos resulta esencial para resolver este tipo de procesos, y especialmente la inclusión del coque en el modelo cinético.

En esta línea, a pesar de que Salaices et al (2010)[300] no incluye el coque en el estudio cinético, éste preliminarmente explora el modelado cinético del 2-metoxi-4-metilfenol como compuesto modelo de alquitranes utilizando un catalizador con Ni como fase activa.

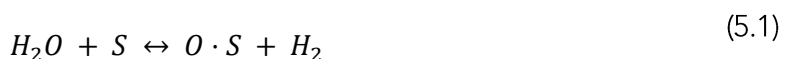
Con respecto al 2-metoxi-4-metilfenol (en adelante "MC", por sus siglas en inglés: *model compound*), el investigador hace especial énfasis en la necesidad de incluir el análisis de otras especies carbonadas generadas como parte de los productos del craqueo. La predicción de la conversión de este compuesto modelo representa un desafío. Esto debido a que el anillo aromático y los grupos que lo conforman, presentan características de reactividad regidas por la naturaleza de los sustituyentes en el anillo. Esta situación estará influenciada por el efecto de inductivo, así también, por el efecto de resonancia del anillo aromático repercutiendo en la formación y/o estabilización de las especies intermedias[301].

A continuación, se presentarán los mecanismos por los cuales ocurren las reacciones principales que intervienen el proceso de fragmentación del MC.

### ***Mecanismo de conversión agua-gas (WGSR)***

Los mecanismos propuestos para la reacción entre el CO y el H<sub>2</sub>O son cuatro [302] mecanismo rédox, mecanismo de formiato, mecanismo asociativo y mecanismo de carbonato. A continuación, se explica cada uno de ellos.

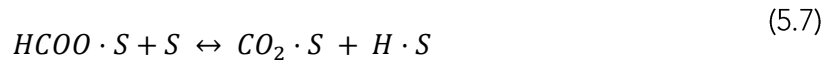
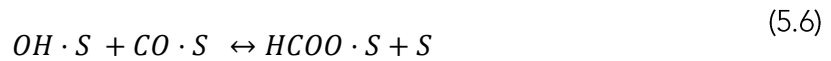
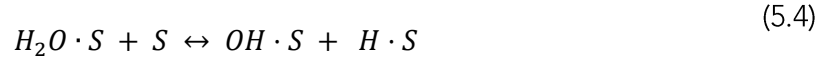
El mecanismo rédox consiste en un proceso de oxidación, por la adsorción de oxígeno (proveniente del agua) y la posterior adsorción de CO, el cual se oxida provocando la reducción del catalizador, las reacciones se muestran a continuación:



Donde S representa el sitio activo del catalizador.

En el mecanismo de formiato, primeramente, el agua se adsorbe sin disociarse y posteriormente reacciona con un sitio activo de forma disociativa para producir OH<sup>-</sup> e H adsorbidos, el monóxido de carbono se adsorbe también, sin disociación, y posteriormente el hidroxilo adsorbido reacciona con el monóxido adsorbido para formar formiato adsorbido, el cual, finalmente, reacciona con un sitio activo para producir CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>:





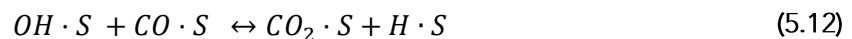
Las investigaciones experimentales sugieren que la adsorción de CO y H<sub>2</sub>O es muy baja. Los rendimientos son independientes de la presión parcial del CO y fuertemente influenciados por la presión del H<sub>2</sub>O. En este método del formiato, la reacción considerada como limitante es la reacción (5.6). Campbell and Daube (1978) consideran además la disociación del grupo hidroxilo adsorbido de la reacción (5.6), reaccionando de la siguiente manera con el CO adsorbido:



Campbell and Daube (1978), también utilizaron la expresión analítica para expresar la velocidad de la WGS de van Hewijnen and de Jong (1980), para correlacionar los datos experimentales con los predichos, para esto asumieron el modelo de adsorción Langmuir y por medio de la manipulación matemática de las distintas reacciones de adsorción y reacción se obtiene la siguiente expresión para la velocidad neta de reacción [303]:

$$r_{WGS} = \frac{k_{WGS} \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{1 + K_{CO_2}^A \cdot P_{CO_2} + K_{H_2O}^A \cdot P_{H_2O} + K_{H_2}^A \cdot P_{H_2} + K_{CO}^A \cdot P_{CO}} \left( 1 - \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{K_{WGS} \cdot P_{H_2O} \cdot P_{CO}} \right) \quad (5.11)$$

En cuanto al *mecanismo asociativo*, el agua se adsorbe de forma disociativa en forma de hidroxilo e hidrógeno, posteriormente el grupo hidroxilo oxida el CO adsorbido, produciendo CO<sub>2</sub> e H, tal como se muestra:

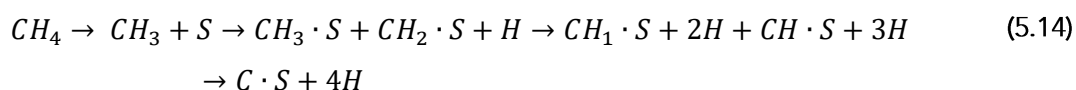


## ***Mecanismo de Reformado en Vapor de Metano (SMR)***

El reformado en vapor de metano consiste en una reacción endotérmica entre el  $\text{CH}_4$  y el  $\text{H}_2\text{O}$ . Los modelos cinéticos que se han desarrollado para esta reacción abarca desde modelos muy básicos con solo dos parámetros cinéticos hasta complejos modelos de Langmuir con más de 10 parámetros [304], [305]. Por lo general se acepta que la cinética de reacción del reformado de metano sea de primer orden con respecto a este y que el paso limitante de la reacción es la adsorción de carbono en la superficie del catalizador, como se muestra a continuación:



A su vez el proceso de adsorción de carbono se lleva a cabo en varios pasos: primero se da una ruptura de enlace C-H, la especie  $\text{CH}_3$  resultante se adsorbe al estar en contacto con la superficie del catalizador y una vez adsorbido se da su des-hidrogenación en secuencia.



La expresión cinética de Munster and Grabke (1981) para el proceso de reformado de metano, en el cual se considera que la adsorción del metano tiene grandes efectos en la cinética de reacción, se muestra a continuación [306].

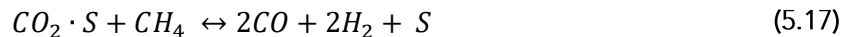
$$\tau_{RVM} = \frac{k_{RVM} \cdot k_{\text{CH}_4}^A \cdot P_{\text{CH}_4}}{1 + k_{\text{CH}_4}^A \cdot P_{\text{CH}_4}} \cdot \left( 1 - \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{K_{RVM} \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (5.15)$$

Este modelo indica que los productos, hidrógeno y monóxido de carbono no se adsorben, solamente el metano y que el agua reacciona con el carbono directamente.

### ***Mecanismo de Reformado en Seco de Metano (DMR)***

La descripción de la cinética de reformado en seco de metano ha sido estudiada por varios autores [208], [307], [308]. Del Angel et al (2003), propuso un modelo no competitivo de Langmuir-Hinselwood. El modelo se basa en la adsorción asociativa del dióxido de carbono sobre el catalizador, bajo condiciones de equilibrio. Posteriormente hay una reacción del dióxido de carbono con el gas libre, como se muestra en las siguientes reacciones [309]:





Como se observa en la reacción (5.17), el paso específico de desorción de los productos no se incluye, pues se ha notado que estos no tienden a adsorberse sobre el catalizador. El modelo cinético para el reformado catalítico en seco de metano es:

$$r_{RSM} = \frac{k_{RSM} \cdot P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}}{1 + k_{CO_2}^A \cdot P_{CO_2}} \cdot \left( 1 - \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}^2}{K_{RSM} \cdot P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}} \right) \quad (5.18)$$

### 5.3. REACCIÓN DE BOUDOUARD

Los modelos matemáticos para la descripción de la conversión de carbón a CO por medio del empleo de CO<sub>2</sub> como agente de gasificación se fundamentan en la reacción de Boudouard (1), cuya estequiometría y reversibilidad fue descrita por primera vez en el año 1899 por el químico francés Octave Leopold Boudouard [310]:



Como lo indica la alta entalpía positiva de la reacción (5.19) (172 kJ/mol), la reacción de Boudouard es endotérmica y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para producir CO<sub>2</sub> como producto dominante. Sin embargo, a altas temperaturas (típicamente >700 °C) cuando el término entrópico (T ΔS) prevalece mientras que el componente de la entalpía disminuye, la energía libre de Gibbs se torna negativa (ΔG= ΔH-T ΔS) y la reacción procede espontáneamente en la dirección de la producción de CO [311] [312]

El uso de CO<sub>2</sub> como agente de gasificación representa una alternativa para mitigar la acumulación de este gas de efecto invernadero en la atmósfera terrestre y, además, el CO producto de la reacción proporciona una vía para la producción de hidrogeno a través de la reacción de desplazamiento de vapor de agua (Water-gas shift reaction), además de la síntesis de metano e hidrocarburos de Fischer-Tropsch en combinación con H<sub>2</sub>. A continuación, se muestran los modelos cinéticos de gasificación tomando en cuenta las consideraciones anteriores:

- I. **Modelo de Ley de Potencia de Reacción n (Power-Law Model, PLM):** En este modelo, la dependencia o relación entre la temperatura y la presión parcial de CO<sub>2</sub> con la tasa de gasificación del carbón [313]. En este modelo, el factor pre-exponencial refleja los efectos de la cristalinidad del carbón, y la catálisis por materias minerales, pero no incluye el efecto del área de la superficie [314].
- II. **Modelo de volumen de reacción (Volumen reaction model, VRM):** Se asume que la reacción carbón-gas tiene lugar en los sitios activos del carbón, distribuidos uniformemente por toda la superficie del carbón, ya sea por fuera o por dentro de la partícula. El modelo se basa en la reacción de primer orden como paso de control de la velocidad y considera una ausencia de resistencias difusionales. [315]. El modelo VRM no considera los cambios estructurales de carbón durante la gasificación y supone que el tamaño de partícula permanece constante a medida que avanza la reacción, mientras que la densidad de partícula se reduce.
- III. **Modelo en encogimiento del núcleo (Shrinking core model, SCM):** La reacción tiene lugar inicialmente en la superficie externa del carbón y luego procede de la superficie a la partícula y deja una capa de ceniza. De esta forma, en la conversión intermedia del sólido, existe un núcleo del carbón sin reaccionar en cualquier momento que se contrae durante el transcurso de la reacción. [316] Considera un factor de forma que depende de la partícula y podría simplificarse al VRM. El modelo SCM no es capaz de explicar el valor máximo de la velocidad de reacción después de la conversión cero que se ha observado en datos experimentales. Estos modelos predicen que la velocidad de reacción disminuirá monótonamente con la conversión, por lo tanto, proporcionan un ajuste pobre para reacciones de gasificación que presentan un máximo en sus perfiles de velocidad [314].
- IV. **Modelo de grano (Grain Model, GM):** Este modelo es una forma simplificada del SCM, en el cual la partícula de carbón se compone de pequeños granos impermeables que se dispersan en el gas y cada grano se convierte de acuerdo con el SCM. En este modelo, el área de la superficie se reduce de forma no lineal con el aumento del grado de reacción.
- V. **Modelo de poro aleatorio (Random pore model, RPM):** Describe la velocidad de reacción en sistemas que muestran un máximo en la curva de velocidad, así como aquellos que no muestran ninguno. Este modelo tiene en cuenta la superposición

de la estructura de poros y la reducción del área disponible para la reacción junto con progreso de la reacción y quemado del carbón [317]. A pesar de que el RPM es uno de los modelos más usados, este presenta incongruencias en la descripción del fenómeno de gasificación, por ejemplo, el máximo se restringe en  $0 < X < 0.393$ , lo cual no aplica para biomásas en la cual se presenta un alto contenido de metales alcalinos que pueden catalizar la reacción para conversiones mayores a 0.393. Esta reactividad acelerada a altas conversiones podría atribuirse a una desintegración abrupta de partículas de carbón poroso en pequeñas fracciones acompañadas de exposición de área de superficie fresca al gas reactivo. Por tanto, la aplicabilidad general del RPM seguía siendo insatisfactoria [318].

## 5.4. METODOLOGÍA

El desarrollo del modelo cinético de la conversión de alquitranes se llevó a cabo por medio de los siguientes pasos:

1. Planteamiento de los balances elementales y la ecuación de estado del sistema.
2. Estimación de la composición en el reactor al inicio y al final del experimento.
3. Planteamiento de las reacciones químicas llevadas a cabo en el sistema.
4. Cálculo de las constantes de equilibrio para cada reacción considerada.
5. Planteamiento de las leyes de velocidad para cada reacción considerada.
6. Estimación de los parámetros de los parámetros cinéticos del sistema de reacción.

Esta sección describe los aspectos metodológicos asociados a los pasos antes mencionados y se hará referencia al montaje experimental de la Sección 4, **Figura 4.10**, con las anotaciones correspondientes, para facilitar el seguimiento del desarrollo del modelo cinético.

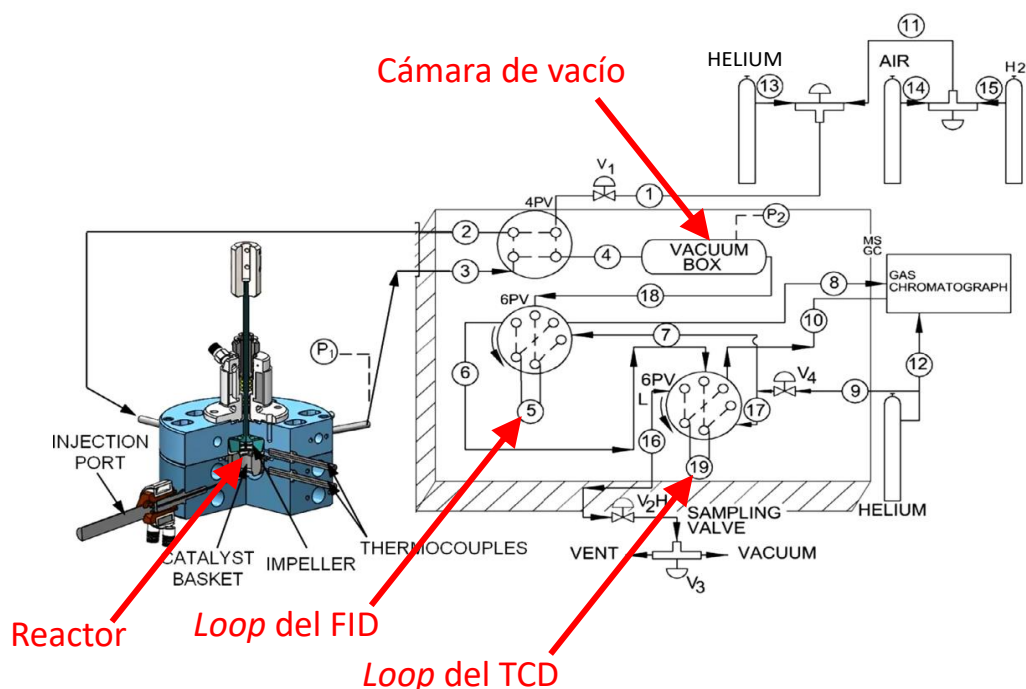


Figura 5.1. Diagrama esquemático del CREC Riser Simulator y sus accesorios con anotaciones. Adaptado de [231].

## Balace de masa y ecuación de estado

Para la definición de los balances de masa del sistema se optó por realizar balances elementales en el reactor, y una serie de balances molares en diferentes puntos del sistema durante los estados (o etapas) alcanzados durante los experimentos. En última instancia, lo que se busca es poder relacionar la composición inicial y final en el reactor a través de las mediciones experimentales de presión y temperatura, y la respuesta de los analizadores del FID y el TCD.

En el Cuadro 5.1 se resumen los puntos y los estados de interés para los experimentos, así como los supuestos y las ecuaciones clave utilizadas para su modelado. En cada estado del experimento se aplicó la ley del gas ideal como ecuación de estado de, acuerdo con la Ecuación 5.4.1, dadas las condiciones de alta temperatura y baja presión.

$$PV = nRT$$

5.4.1

En total se consideran 4 puntos en el sistema y 5 estados. Los cuatro puntos serían los que se señalan en rojo en la **Figura 5.1**: el Reactor, la Cámara de vacío, utilizada para desactivación del sistema de reacción al final de tiempo de los experimentos, y los *Loops* del FID y el TCD, estos dos son elementos donde se retienen las muestras tomadas de la Cámara de vacío antes de ser inyectadas a la columna cromatográfica respectiva.

En cuanto a los estados, en orden cronológico, el Estado 0 sería la inyección inicial de helio en el sistema, estado en el cual se realiza el cálculo de los moles de helio inyectados en el reactor. El Estado 1 es el tiempo final de los experimentos y en este se cuantifica el helio presente en la Cámara de vacío, lo que evita desviaciones por fugas de vacío con respecto al Estado 0, y se miden las condiciones finales de presión y temperatura en el reactor. El Estado 2 le sigue a la apertura de la Cámara de vacío y el mezclado del contenido del Reactor y la Cámara de vacío. En este estado no se realizan mediciones, pero es clave para establecer la homogeneidad entre la composición en el Reactor y la Cámara de vacío, supuesto necesario para el cálculo de la composición en el Estado 3. Este último estado caracterizado por dicha composición homogénea y el cierre de la conexión entre la Cámara de vacío y el Reactor. Finalmente, el Estado 4 hace referencia a las condiciones en la Cámara de Vacío y los *Loops*, posteriormente al muestreo de la Cámara de vacío. Con los resultados del FID y el TCD es posible estimar la composición en base libre de helio y agua de la fase gas en las muestras tomadas y con las ecuaciones del **Cuadro 5.1** es posible demostrar que la misma composición en base libre de agua y helio aplica al Reactor en el Estado 1.

Cuadro 5.1. Ecuaciones fundamentales y supuestos para el modelado de los balances de masa del sistema.

Estado	Descripción	Bucle a TCD	Inyector a FID	Cámara de vacío	Reactor
4	Post muestreo	$n_{i,TCD} = \alpha_i A_{i,TCD}$ $x_{i,FID} = x_{i,TCD}$ $P_{FID,4} = P_{TCD,4}$ $T_{FID,4} = T_{TCD,4}$ $\frac{n_{i,FID}}{V_{FID}} = \frac{n_{i,TCD}}{V_{TCD}}$	$n_{i,DT} = \beta n_{i,FID}$ $\beta n_{i,FID} = \frac{A_{i,DT}}{A_{CH_4,DT}} \frac{\beta n_{CH_4,FID}}{N_{C,i}}$ $x'_{i,FID} = \frac{n_{i,FID}}{\sum_i n_{i,FID}}$ $x'_{i,DT} = \frac{x_{i,FID}}{1 - x_{He,FID} - x_{H_2O,FID}}$	$P_{V,4} V_V = n_{V,4} R T_{V,4}$ $P_{V,4} = P_{FID,4}$ $T_{V,4} = T_{FID,4}$	
3	Pre muestreo			$P_{V,3} V_V = n_{V,3} R T_{V,3}$ $x'_{i,DT} = x'_{i,V,3}$	$P_{R,3} V_R = n_{R,3} R T_{R,3}$ $x_{i,V,3} = x_{i,R,3}$
2	Estabilización R-V			$n_{i,V,3} + n_{i,R,3} = n_{i,V,1} + n_{i,R,1}$ $x_{He,V,3} = \frac{n_{He,R,0} + n_{He,V,1}}{n_{R,1} + n_{V,1}}$ $x_{i \neq He,V,3} = \frac{n_{i \neq He,R,1}}{n_{R,1} + n_{V,1}}$	
1	Fin de la reacción			$P_{V,1} V_V = n_{V,1} R T_{V,1}$ $n_{V,1} = n_{He,V,1}$ $n_{He,V,1} = \frac{P_{V,1} V_V}{R T_{V,1}}$	$P_{R,1} V_R = n_{R,1} R T_{R,1}$ $n_{He,R,1} = n_{He,R,0}$ $x'_{i,DT} = x'_{i,R,1}$
0	Helio inicial				$P_{R,0} V_R = n_{R,0} R T_{R,0}$ $n_{R,0} = n_{He,R,0}$ $n_{He,R,0} = \frac{P_{R,0} V_R}{R T_{R,0}}$

En la definición del balance de carbono se parte de la Ecuación 5.4.2, que define el carbono inyectado al Reactor en el compuesto modelo, y la ecuación 5.4.3, que define el carbono en el Reactor al final del experimento en la fase gas y el coque depositado en el Reactor y el catalizador. Al combinar las ecuaciones 5.4.2 y 5.4.3 se obtiene la Ecuación 5.4.4, que define el error del balance de carbono. Por su parte es posible combinar la Ecuación 5.4.4 con las ecuaciones del **Cuadro 5.1** y reordenar los diferentes términos para llegar a la Ecuación 5.4.5, la versión final del error del balance de carbono en el Reactor para efectos del desarrollo del modelo. Debe notarse que en la Ecuación 5.4.5 las variables desconocidas serían los moles de agua y la masa de carbono en coque en el Reactor al final de tiempo de reacción,  $n_{H_2O,R,1}$  y  $m_{CK,R,1}$  respectivamente, mientras que los demás términos con conocidos a partir de los resultados experimentales y el análisis del **Cuadro 5.1**.

$$n_{C,R,0} = n_{MC,R,0}N_{C,MC} \quad 5.4.2$$

$$n_{C,R,1} = \sum_i n_{i,R,1}N_{C,i} + \frac{m_{CK,R,1}}{M_C} \quad 5.4.3$$

$$e_C = n_{C,R,1} - n_{C,R,0} \quad 5.4.4$$

$$e_C = -n_{H_2O,R,1} \sum_j x'_{i,DT}N_{C,i} + \frac{m_{CK,R,1}}{M_C} + (n_{R,1} - n_{He,R,1}) \sum_j x'_{i,DT}N_{C,i} - n_{MC,R,0}N_{C,MC} \quad 5.4.5$$

Por su parte, la definición del balance de hidrógeno es similar al de carbono, con la diferencia que los moles de agua al inicio y al final del tiempo de reacción aparecen directamente en las ecuaciones 5.4.6 y 5.4.7. En este caso, la definición del error del balance de hidrógeno viene dada por la Ecuación 5.4.8, y por sustitución y reordenamiento con las ecuaciones del **Cuadro 5.1**, es posible llegar a la versión final del balance de hidrógeno propuesto en la 5.4.9, donde las incógnitas son,  $n_{H_2O,R,1}$ ,  $m_{CK,R,1}$  y la fracción de hidrógeno en el coque,  $N_{H,CK}$ .

$$n_{H,R,0} = n_{MC,R,0}N_{H,MC} + n_{H_2O,R,0}N_{H,H_2O} \quad 5.4.6$$

$$n_{H,R,1} = n_{H_2O,R,1}N_{H,H_2O} + \sum_i n_{i,R,1}N_{H,i} + \frac{m_{CK,R,1}}{M_C}N_{H,CK} \quad 5.4.7$$

$$e_H = n_{H,R,1} - n_{H,R,0} \quad 5.4.8$$

$$e_H = n_{H_2O,R,1} \left( N_{H,H_2O} - \sum_j x'_{i,DT} N_{H,i} \right) + \frac{m_{CK,R,1}}{M_C} N_{H,CK} + (n_{R,1} - n_{He,R,1}) \sum_j x'_{i,DT} N_{H,i} - n_{MC,R,0} N_{H,MC} - n_{H_2O,R,0} N_{H,H_2O} \quad 5.4.9$$

En cuanto al balance de oxígeno, este es análogo al balance de hidrógeno y solo se presentará la versión final del error asociado en la Ecuación 5.4.10. En este caso las incógnitas son,  $n_{H_2O,R,1}$ ,  $m_{CK,R,1}$  y la fracción de oxígeno en el coque,  $N_{O,CK}$ .

$$e_O = n_{H_2O,R,1} \left( N_{O,H_2O} - \sum_j x'_{i,DT} N_{O,i} \right) + \frac{m_{CK,R,1}}{M_C} N_{O,CK} + (n_{R,1} - n_{He,R,1}) \sum_j x'_{i,DT} N_{O,i} - n_{MC,R,0} N_{O,MC} - n_{H_2O,R,0} N_{O,H_2O} \quad 5.4.10$$

Dado el planteamiento de los balances de masa a partir de las ecuaciones del Cuadro 5.1, el error de la presión en el reactor, o el error del balance global de moles, se vuelve trivial, ya que por definición se obtiene la Ecuación 5.4.11 que se reduce a la Ecuación 5.4.12.

$$e_P = P_{R,1} - \frac{n_{R,1} RT_{R,1}}{V_R} \quad 5.4.11$$

$$e_P = 0 \quad 5.4.12$$

Para la estimación de las composiciones en el reactor al inicio del experimento solo es necesario utilizar los datos experimentales. Mientras que para la composición al final de los experimentos deben resolverse simultáneamente los balances de masa de cada corrida de acuerdo al problema de mínimos cuadrados presentado en la Ecuación 5.4.13, donde  $x$  representa un vector de parámetros de regresión constituido por 79 valores  $n_{H_2O,R,1}$  y  $m_{CK,R,1}$ , uno para cada corrida, y un valor global de  $N_{H,CK}$  y de  $N_{O,CK}$ . El problema de mínimos cuadrados se planteó en Matlab y se resolvió utilizando la función *lsqnonlin*.

$$\min_x \left( \sum_{i=1}^{79} e_{C,i}^2 + e_{H,i}^2 + e_{O,i}^2 \right) \quad 5.4.13$$

Las reacciones químicas seleccionadas para describir el sistema responden al planteamiento de una ruta para el craqueo del compuesto modelo con a base a: las



especies medidas en el sistema, una revisión bibliográfica y la correlación observada entre las conversiones de las diferentes especies al inicio y al final de los experimentos. En general, las reacciones que solo involucran especies gaseosas se pueden clasificar de acuerdo a las categorías del Cuadro 5.2 mientras que las reacciones con el coque se clasifican en Cuadro 5.3.

**Cuadro 5.2.** Categorización de las reacciones que solo involucran especies gaseosas.

Categoría	Ecuación general
Reformado con vapor	$C_xH_yO_z + H_2O \rightleftharpoons C_{x-1}H_{y-\alpha}O_z + CO + \left(\frac{\alpha}{2} + 1\right)H_2$
Desalquilación	$C_xH_yO_z + H_2 \rightleftharpoons C_{x-1}H_{y-2}O_z + CH_4$
Alquilación	$C_xH_yO_z + CH_4 \rightleftharpoons C_{x+1}H_{y+2}O_z + H_2$
Deshidratación	$C_xH_yO_z + H_2 \rightleftharpoons C_xH_yO_{z-1} + H_2O$
Hydrogenación	$C_xH_y + \frac{\beta x}{\alpha}H_2 \rightleftharpoons \frac{x}{\alpha}C_\alpha H_\beta$
Hydrogenación de CO y CO <sub>2</sub>	$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ $2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CO_2 + CH_4$ $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$
Water gas shift	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

**Cuadro 5.3.** Categorización de las reacciones que involucran al coque\*.

Categoría	Ecuación general
Reformado con vapor	$C_xH_yO_z(s) + (x - z)H_2O \rightleftharpoons xCO + \left(\frac{y}{2} + x - z\right)H_2$
Reacción de Boudouard	$C_xH_yO_z(s) + (x - z)CO_2 \rightleftharpoons (2x - z)CO + \frac{y}{2}H_2$
Realquilación aromática**	$Ar-C_{\alpha_i}H_{\beta_i}O_{\gamma_i} + Ar-C_{\alpha_j}H_{\beta_j}O_{\gamma_j} \rightleftharpoons \delta_{i,j}C_xH_yO_z(s) + \varepsilon_{i,j}H_2O + \eta_{i,j}CH_4$ $\begin{bmatrix} \delta_{i,j} \\ \varepsilon_{i,j} \\ \eta_{i,j} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x & 0 & 1 \\ y & 2 & 4 \\ z & 1 & 0 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 6 + \alpha_i & 6 + \alpha_j \\ 5 + \beta_i & 5 + \beta_j \\ \gamma_i & \gamma_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$

\* Coque definido como  $C_xH_yO_z(s)$ .

\*\*  $i$  y  $j$  corresponden a las combinaciones con repetición de las especies aromáticas en el sistema de reacción.

Una vez definidas las reacciones es posible determinar su constante de equilibrio por medio de la Ecuación 5.4.14 en función de la temperatura, donde la entalpía de reacción

viene dada por la Ecuación 5.4.15. La entalpía de reacción estándar y la energía libre Gibbs de reacción estándar se calculan a partir de datos de formación estándar respectivos. Los datos de formación estándar se tomaron de literatura para todas las especies con excepción del coque:

$$\ln(K_P) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_R(T)}{RT^2} dT - \frac{\Delta G_R^0}{RT_0} \quad 5.4.14$$

$$\Delta \vec{H}_k(T) = \int_{T_0}^T \Delta c_p(T) dT + \Delta H_R^0 \quad 5.4.15$$

El RISER Simulator se modeló como un reactor químico por lotes. Se partió de la Ecuación 5.4.16, donde  $r'_j$  es la velocidad de reacción catalítica heterogénea y  $r_j$  la velocidad de reacción térmica heterogénea de la reacción  $j$ .

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_j v_{i,j} \left( r'_j \frac{W}{V} + r_j \right) \quad 5.4.16$$

Considerando una reacción térmica heterogénea cualquiera, se toma una ley de velocidad de orden elemental, que se expresa por medio de la Ecuación 5.4.17, donde  $m$  hace referencia a los reactivos y  $n$  a los productos.

$$r_j = k_j \left( \prod_m P_m^{-v_m} - \frac{1}{K_{P,j}} \prod_n P_n^{v_n} \right) \quad 5.4.17$$

En el caso de las reacciones catalíticas heterogéneas se propone un mecanismo de adsorción de Langmuir, donde aparece un término de adsorción, e  $i$  hace referencia a las especies adsorbidas en los sitios activos. Nótese como en el caso en que  $s = 0$  la ley de velocidad se reduce a la heterogénea.

$$r'_j = \frac{k'_j}{(\sum K_{a,i} P_i)^s} \left( \prod_m P_m^{-v_m} - \frac{1}{K_{P,j}} \prod_n P_n^{v_n} \right) \quad 5.4.18$$

En ambos casos la dependencia de la constante de la velocidad de reacción con la temperatura viene dada por la Ecuación 5.4.19

$$k = k_{TC} e^{\frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{TC}} \right)} \quad 5.4.19$$

Para determinar cuáles especies resultan adsorbidas o no en el catalizador, se recurrió a una evaluación bibliográfica y se determinó que el  $CO_2$  y el  $CH_4$  son especies de interés, por lo cual se realizaron experimentos de adsorción y se estimaron los parámetros de las isothermas de Langmuir a tres temperaturas diferentes.

Finalmente, para cada reacción se determinaron las constantes de velocidad y las energías de activación térmicas y catalíticas por la resolución del problema de mínimos cuadrados definido en la **expresión 5.4.20**. Primero se obtiene la composición al final de cada tiempo de reacción y se obtiene un error al cuadrado, luego se hace la sumatoria de los errores para cada especie y cada corrida, en este caso los parámetros de regresión en  $x$  serían las constantes de velocidad y las energías de activación.

$$\min_x \left( \sum_{k=1}^{79} \left( \sum_i \left( \int_0^{t_f} \sum_j v_{i,j} (r'_j W + r_j V) dt - n_{i,R,1} \right)^2 \right) \right) \quad 5.4.20$$

Dado el planteamiento del problema de mínimos cuadrados, es posible a estimar los intervalos de confianza de los parámetros de regresión con la matriz jacobiana del sistema bajo una distribución t de Student.

## 5.5. RESULTADOS MODELO CINÉTICO

El hilo conductor que conlleva la estimación de los parámetros cinéticos del sistema de conversión propuesto, está conformado por las siguientes secciones:

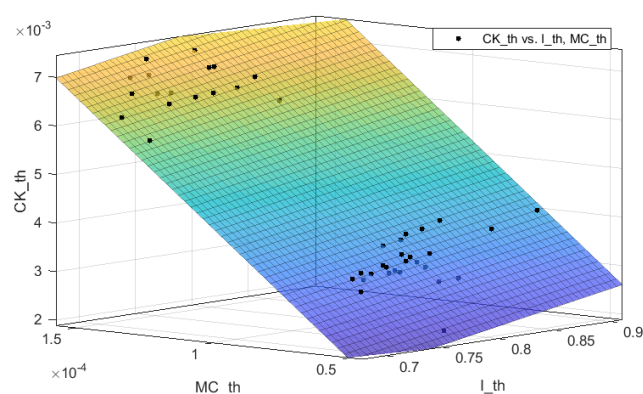
- I. Balances de masa.
- II. Determinación de la composición elemental de coque.
- III. Análisis de consistencia O/C, H/C de la composición del coque obtenido.
- IV. Comparación de la presión.
- V. Determinación de la distribución de carbono y análisis de consistencia de la razón de coque térmico y coque catalítico por bloque de corridas.

- VI. Propuesta del mecanismo de reacción.
- VII. Fenómenos de adsorción.
- VIII. Análisis de las reacciones químicas.
- IX. Estimación del equilibrio químico.
- X. Estimación de parámetros de regresión de los modelos de la velocidad de reacción:  
Caso Térmico y Catalítico.

## ***Balances elementales, balance masa, composición de coque***

Como resultado de las corridas experimentales catalíticas, se determinó que los balances de carbono cerraron alrededor del 90%. Esto considerando un peso molecular promedio de la fase gaseosa que se encuentra en el reactor y la cámara de vacío al final de la reacción, así como las especies de carbono detectadas en el TOC, FID y el TCD, según se describió en el apartado anterior de metodología.

Ahora bien, considerando la composición obtenida de las especies que contienen carbono, así como el modelo compuesto (MC) inyectado, se determinó una correlación general para la estimación de la masa de coque térmico con la finalidad de utilizar menos grados de libertad. Esto a razón de que este coque no se puede cuantificar por quedar adherido en las paredes del sistema de reacción. La **Figura 5.2** muestra este polinomio de primer orden.

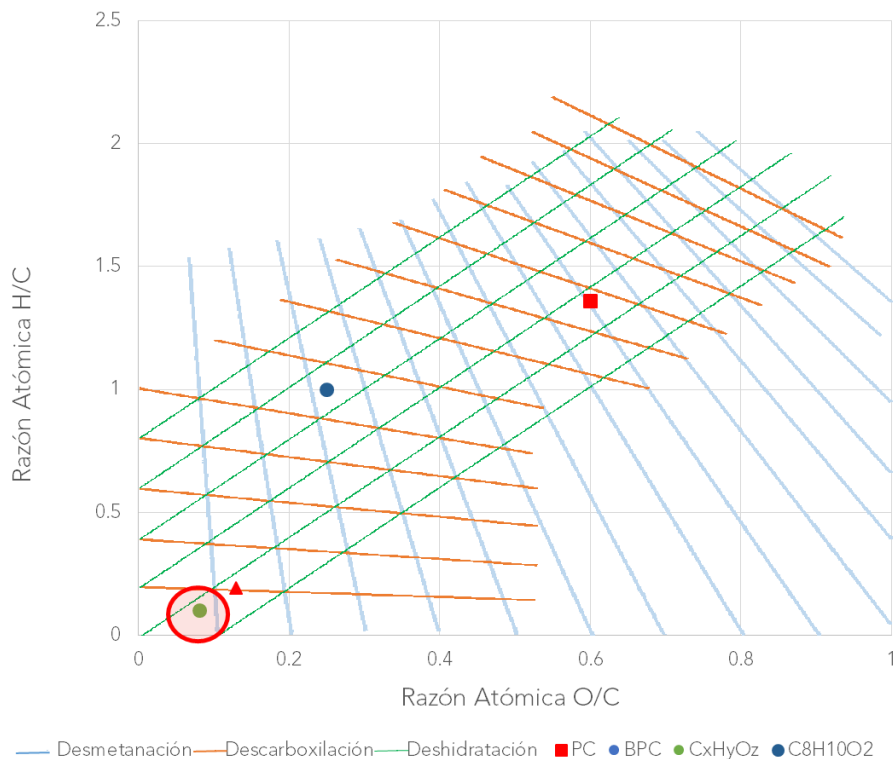


**Figura 5.2.** Correlación para la estimación del coque térmico de las corridas de craqueo térmico.

Considerando este resultado, se planteó el problema de optimización para la estimación del hidrógeno, el agua después de la reacción y la composición química del coque ( $C_xH_yO_x$ ). Dicho resultado fue de  $CH_{0.081}O_{0.1}$  para la composición química del coque.

Con la finalidad comprender el sentido físico de dicho resultado, se analizó lo expuesto por Van Krevelen [319]–[321] para los procesos de descarboxilación, desmetanación y deshidratación que sufren los materiales orgánicos según su transformación termoquímica. Este abordaje se ha utilizado en “petrología orgánica” para estudiar la composición de yacimientos fósiles[320] sin embargo evolucionó a un análisis estadístico físico-químico de la constitución de materiales orgánicos, ya sea fósiles o biomasa. En la **Figura 5.3**. Se puede observar la ubicación de diferentes materiales orgánicos según su razón atómica O/C y H/C obtenidos experimentalmente en el marco de la presente investigación.

Tal como se muestra en dicha Figura, la pulpa de café se ubica en el ámbito que normalmente se describe la biomasa. El compuesto modelo se ubica de forma precisa en el ámbito de la lignina y el biochar que fue obtenido del proceso de gasificación de la pulpa de café, se ubica en la zona inferior acorde a los procesos de deshidratación, descarboxilación y desmetanación, al cual fue sometido.



**Figura 5.3.** Diagrama de van Krevelen de diferentes biomateriales en base seca. PC: pulpa de café BPC: biochar de pulpa de café gasificada C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>: compuesto modelo de lignina C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>x</sub> composición del coque obtenido en el craqueo con H<sub>2</sub>O(g).

En relación al punto obtenido de composición del coque producto de la optimización, pareciera coherente un bajo contenido de hidrógeno, correspondiente a procesos de condensación de anillos aromáticos por la formación del coque[160], así como la permanencia de átomos de oxígeno de la especie oxigenada que se utilizó como compuesto modelo.

De forma consistente, se analizó el cierre del balance de masa con estas consideraciones, y el bajo error asociado al balance de oxígeno e hidrógeno ( $\pm 1,5\%$  con 5% de nivel de significancia), tal como se observa en la **Figura 5.4**.

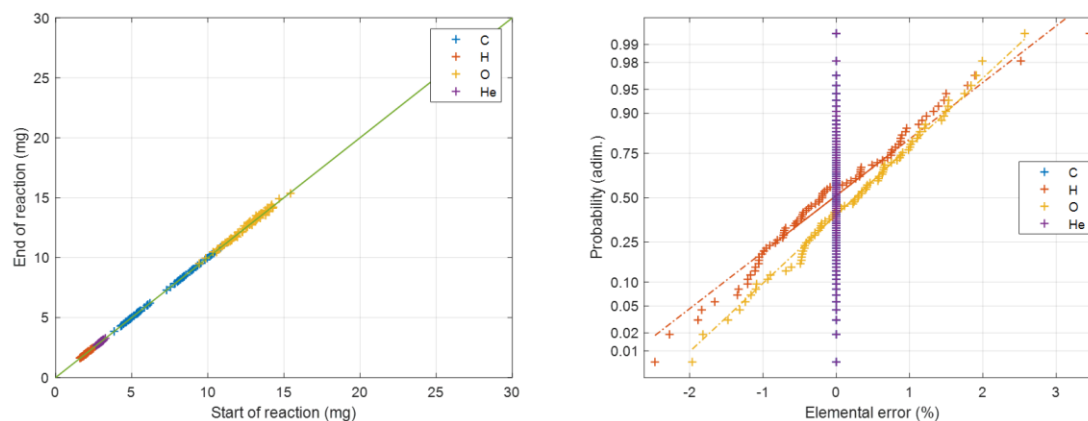


Figura 5.4. (a) Resultado del balance elemental de H y O del sistema. (b) Distribución de la probabilidad del error de los balances asociados.

## Comparación de la presión

Por otra parte, toda vez que los balances estaban claros, se procedió a comparar la presión del sistema medida experimentalmente con respecto a la presión calculada con la composición de las especies estimadas. Esto como método de comprobación del análisis realizado.

Tal como se puede observar en la Figura 5.5 los resultados son satisfactorios mostrando un error asociada a la estimación de la presión menor a un 4% con un nivel de significancia de 0.05, en todos los casos.

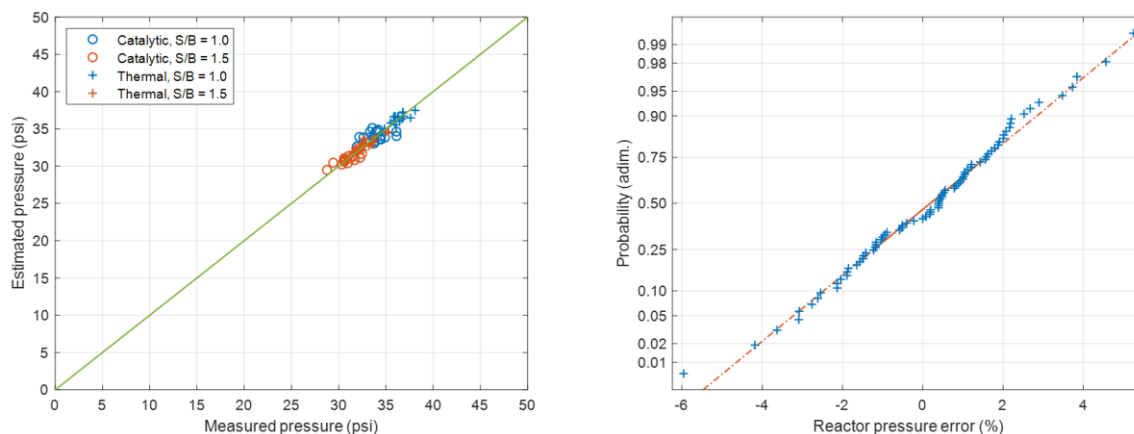


Figura 5.5. Comparación de la presión experimental con respecto a la presión calculada con las especies estimadas. (b) Distribución de error asociada a la estimación de la presión.

## *Determinación de la distribución de carbono*

Se determinó la composición relativa de las especies que contienen carbono. Es importante mencionar que lo usual es reportar la cantidad de coque por cantidad de catalizador utilizado. Este valor es relativamente bajo por definición, puesto que la razón coque/catalizador (m/m) que se obtiene de procesos catalíticos puede ser menor al 10%, en el caso del presente catalizador  $\text{FexOy/CaO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el porcentaje es  $\approx 1\%$ .

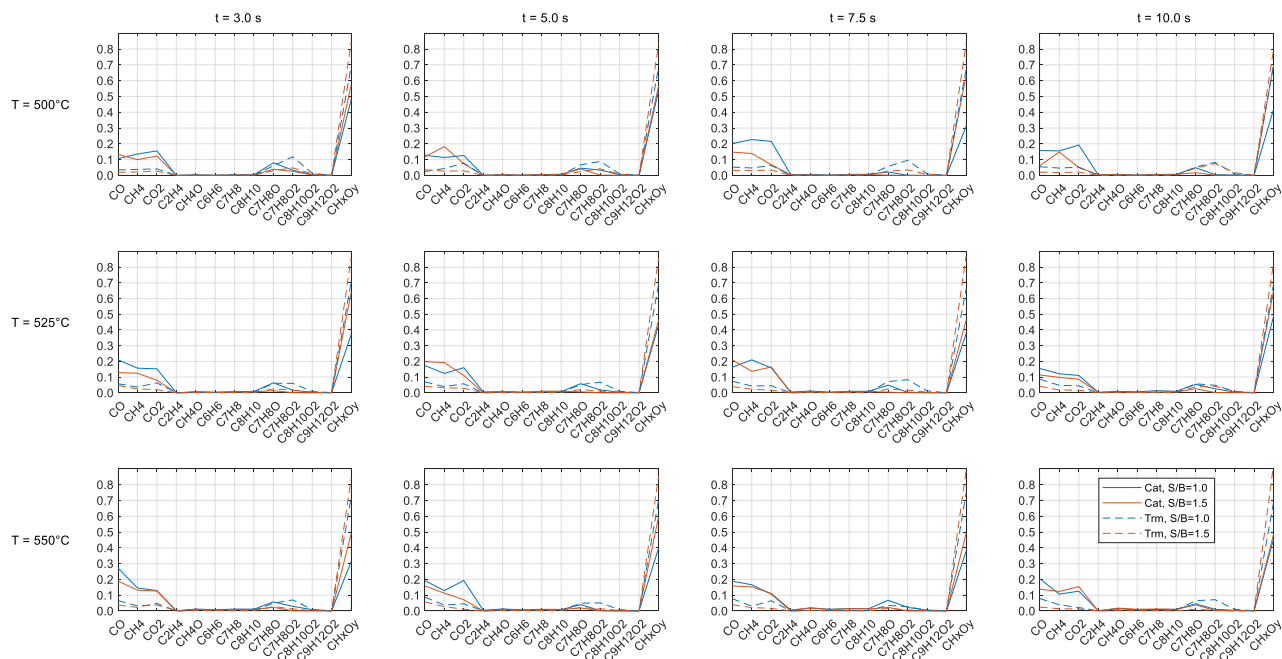
Sin embargo, considerar el dato de deposición de esta manera no permite visualizar claramente el peso relativo que tiene el carbono que condensó en forma de coque en relación con la fuente de carbono alimentada. Esto para el caso catalítico, porque es medido de forma directa. En el caso térmico, tal como se mostró anteriormente, también se puede estimar.

Ciertamente cuando el análisis de composición se realiza solamente con el carbono encontrado en la fase gaseosa, se puede observar claramente la selectividad hacia una u otra especie gaseosa haciendo uso del catalizador o no. No obstante, la inclusión del coque permite visualizar de forma directa la contribución del catalizador en la reducción específica del coque y consecuentemente, la dirección de ese carbono hacia la formación de especies



gaseosas de interés en mayor cantidad; esto a partir de una cantidad determinada de carbono alimentado.

En relación con esto, la **Figura 5.6** muestra cómo el uso del catalizador permite una selectividad hacia la fase gaseosa; así también, favorece la formación de gases de interés como el metano, y se reduce sustancialmente la formación de otros compuestos intermedios producto del craqueo o apertura del anillo, como el metilcatecol o metilfenol.



**Figura 5.6.** Distribución de las especies que contienen carbono a diferentes tiempos de reacción, a 500°C, 525°C y 550°C.

El coque formado con el catalizador corresponde prácticamente a la mitad del coque que se forma en el craqueo térmico. A pesar del incremento de temperatura, el craqueo térmico no reduce el coque ni muestra favorecer la formación de especies de menor peso molecular. Mientras que, en el caso del catalizador, claramente se favorece la producción de gas de interés y el coque se reduce significativamente.

La **Figura 5.7** muestra concretamente el efecto catalítico en la reducción de coque formado, y se denota la estabilidad relativa en todas corridas térmicas realizadas.

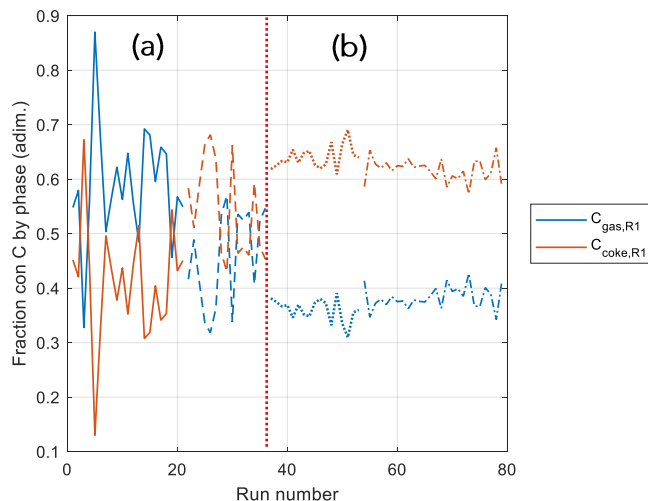


Figura 5.7. Fracción de carbono por fase, según el número de corrida. (a) corridas catalíticas (b) corridas térmicas.

Ahora bien, parece de suma importancia analizar las interacciones del coque con el sistema de reacción, ya sea para su condensación o para su gasificación. Por lo que son incluidas en el modelo cinético desarrollado.

### *Propuesta del mecanismo de reacción*

Para la propuesta del mecanismo de reacción, se estudió en primera instancia la naturaleza del MC. Al ser compuesto aromático con sustituyentes, se analizó los potenciales fenómenos asociados a los efectos inductivos y de resonancia que intervienen en este tipo de estructuras.

Así mismo, y de forma paralela, se consideró el porcentaje de metano observado a escaso tiempo de reacción, así como de otras especies que pudieran originarse a partir del reformado con vapor (homogéneo o heterogéneo), desalquilación, alquilación, deshidratación, hidrogenación o intercambio agua-vapor o re-alquilación aromática. Los productos generales se pueden describir de forma simplificada, según se observa en el diagrama de la Figura 5.8

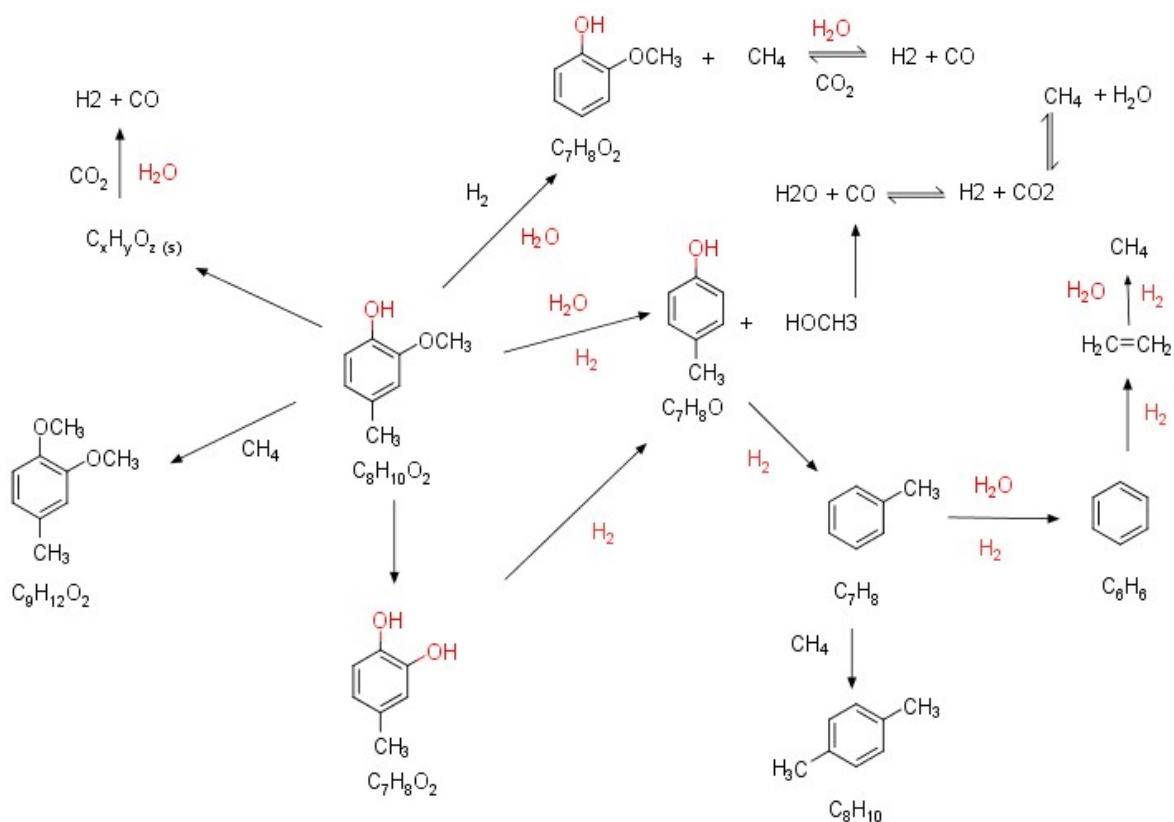


Figura 5.8. Esquema de mecanismo de reacción propuesto para desarrollar el modelo cinético.

## Cálculo de constantes de adsorción

Con respecto al valor de las constantes de adsorción, éstas se calcularon experimentalmente utilizando el CREC Riser Simulator. Esto fue adecuado puesto que no se halló publicaciones con un catalizador como el desarrollado en el presente trabajo. Aunque se puede analizar algunos catalizadores basados en alúmina, es necesario realizar experimentación propia para eliminar esta incógnita del sistema.

La Figura 5.9 muestra las isothermas obtenidas, así como el intervalo de confianza asociado al ajuste. Como resultado se obtuvo experimental que las constantes de adsorción  $K_{a_{CH_4}} = 4.91 \text{ atm}^{-1}$  y  $K_{a_{CO_2}} = 43.09 \text{ atm}^{-1}$ .

Dicho resultado es esperable en relación con que la especie con mayor adsorción sea el  $\text{CO}_2$ , de hasta más de 8 veces en relación con el metano.

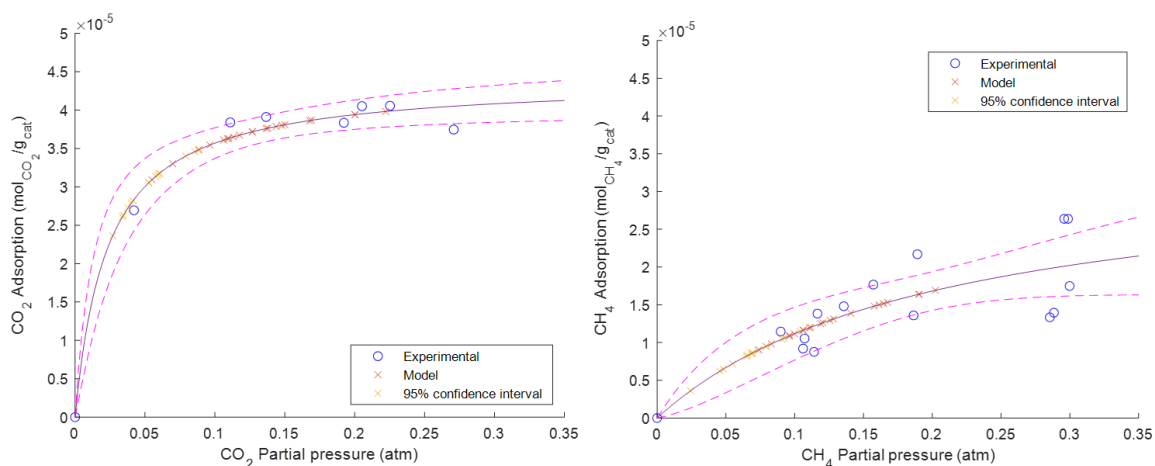


Figura 5.9. Isothermas de adsorción utilizando el catalizador  $\text{FeO}_y/\text{CaO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : (a)  $\text{CO}_2$ , (b)  $\text{CH}_4$

## *Análisis de las reacciones químicas*

En un sistema de reacción de craqueo catalítico con vapor pueden ocurrir múltiples reacciones de forma paralela o en serie; por lo que resulta improbable conocer el sistema perfectamente. Sin embargo, la ingeniería de las reacciones propone considerar aquellos pasos limitantes o fenómenos que gobiernen el proceso de conversión como alternativa para describir la conversión de las especies de interés, y más importante aún, su predicción.

Por tanto, en el **Cuadro 5.4** se presenta un conjunto de reacciones potenciales para el craqueo con vapor. Así mismo, se plantean las velocidades de reacción para cada uno de estos grupos, considerando que, en el caso térmico, las rutas de conversión no incluyen el fenómeno de superficie. Así mismo, la selección de dichas reacciones se basó no sólo en procesos que pueden ocurrir a las condiciones de operación de la experimentación, sino que se complementó con el cálculo de la correlación entre los moles iniciales y finales de las especies.

Cuadro 5.4. Reacciones con especies gaseosas para el análisis cinético.

N	Reacción	Velocidad de reacción térmica	Velocidad de reacción catalítica
01	$C_8H_{10}O_2 + H_2O \rightleftharpoons C_7H_8O_2 + CO + 2H_2$	$r_{1,T} = k_{1,T} \left( P_{C_8H_{10}O_2} P_{H_2O} - \frac{P_{C_7H_8O_2} P_{CO} P_{H_2}^2}{K_{P,1}} \right)$	$r_{1,C} = \frac{k_{1,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^4} \left( P_{C_8H_{10}O_2} P_{H_2O} - \frac{P_{C_7H_8O_2} P_{CO} P_{H_2}^2}{K_{P,1}} \right)$
02	$C_8H_{10}O_2 + H_2 \rightleftharpoons C_7H_8O_2 + CH_4$	$r_{2,T} = k_{2,T} \left( P_{C_8H_{10}O_2} P_{H_2} - \frac{P_{C_7H_8O_2} P_{CH_4}}{K_{P,2}} \right)$	$r_{2,C} = \frac{k_{2,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^2} \left( P_{C_8H_{10}O_2} P_{H_2} - \frac{P_{C_7H_8O_2} P_{CH_4}}{K_{P,2}} \right)$
03	$C_8H_{10}O_2 + H_2O \rightleftharpoons C_7H_8O + CO_2 + 2H_2$	$r_{3,T} = k_{3,T} \left( P_{C_8H_{10}O_2} P_{H_2O} - \frac{P_{C_7H_8O} P_{CO_2} P_{H_2}^2}{K_{P,3}} \right)$	$r_{3,C} = \frac{k_{3,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^4} \left( P_{C_8H_{10}O_2} P_{H_2O} - \frac{P_{C_7H_8O} P_{CO_2} P_{H_2}^2}{K_{P,3}} \right)$
04	$C_8H_{10}O_2 + H_2 \rightleftharpoons C_7H_8O + CH_3OH$	$r_{4,T} = k_{4,T} \left( P_{C_8H_{10}O_2} P_{H_2} - \frac{P_{C_7H_8O} P_{CH_3OH}}{K_{P,4}} \right)$	$r_{4,C} = \frac{k_{4,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^2} \left( P_{C_8H_{10}O_2} P_{H_2} - \frac{P_{C_7H_8O} P_{CH_3OH}}{K_{P,4}} \right)$
05	$C_8H_{10}O_2 + CH_4 \rightleftharpoons C_9H_{12}O_2 + H_2$	$r_{5,T} = k_{5,T} \left( P_{C_8H_{10}O_2} P_{CH_4} - \frac{P_{C_9H_{12}O_2} P_{H_2}}{K_{P,5}} \right)$	$r_{5,C} = \frac{k_{5,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^2} \left( P_{C_8H_{10}O_2} P_{CH_4} - \frac{P_{C_9H_{12}O_2} P_{H_2}}{K_{P,5}} \right)$
06	$C_7H_8O_2 + H_2 \rightleftharpoons C_7H_8O + H_2O$	$r_{6,T} = k_{6,T} \left( P_{C_7H_8O_2} P_{H_2} - \frac{P_{C_7H_8O} P_{H_2O}}{K_{P,6}} \right)$	$r_{6,C} = \frac{k_{6,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^2} \left( P_{C_7H_8O_2} P_{H_2} - \frac{P_{C_7H_8O} P_{H_2O}}{K_{P,6}} \right)$
07	$C_7H_8O + H_2 \rightleftharpoons C_7H_8 + H_2O$	$r_{7,T} = k_{7,T} \left( P_{C_7H_8O} P_{H_2} - \frac{P_{C_7H_8} P_{H_2O}}{K_{P,7}} \right)$	$r_{7,C} = \frac{k_{7,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^2} \left( P_{C_7H_8O} P_{H_2} - \frac{P_{C_7H_8} P_{H_2O}}{K_{P,7}} \right)$
08	$C_7H_8 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_6 + CO + 2H_2$	$r_{8,T} = k_{8,T} \left( P_{C_7H_8} P_{H_2O} - \frac{P_{C_6H_6} P_{CO} P_{H_2}^2}{K_{P,8}} \right)$	$r_{8,C} = \frac{k_{8,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^4} \left( P_{C_7H_8} P_{H_2O} - \frac{P_{C_6H_6} P_{CO} P_{H_2}^2}{K_{P,8}} \right)$
09	$C_7H_8 + H_2 \rightleftharpoons C_6H_6 + CH_4$	$r_{9,T} = k_{9,T} \left( P_{C_7H_8} P_{H_2} - \frac{P_{C_6H_6} P_{CH_4}}{K_{P,9}} \right)$	$r_{9,C} = \frac{k_{9,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^2} \left( P_{C_7H_8} P_{H_2} - \frac{P_{C_6H_6} P_{CH_4}}{K_{P,9}} \right)$
10	$C_7H_8 + CH_4 \rightleftharpoons C_8H_{10} + H_2$	$r_{10,T} = k_{10,T} \left( P_{C_7H_8} P_{CH_4} - \frac{P_{C_8H_{10}} P_{H_2}}{K_{P,10}} \right)$	$r_{10,C} = \frac{k_{10,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^2} \left( P_{C_7H_8} P_{CH_4} - \frac{P_{C_8H_{10}} P_{H_2}}{K_{P,10}} \right)$
11	$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons 3C_2H_4$	$r_{11,T} = k_{11,T} \left( P_{C_6H_6} P_{H_2}^3 - \frac{P_{C_2H_4}^3}{K_{P,11}} \right)$	$r_{11,C} = \frac{k_{11,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^4} \left( P_{C_6H_6} P_{H_2}^3 - \frac{P_{C_2H_4}^3}{K_{P,11}} \right)$
12	$C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_4 + CO + H_2$	$r_{12,T} = k_{12,T} \left( P_{C_2H_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CH_4} P_{CO} P_{H_2}}{K_{P,12}} \right)$	$r_{12,C} = \frac{k_{12,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^3} \left( P_{C_2H_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CH_4} P_{CO} P_{H_2}}{K_{P,12}} \right)$
13	$C_2H_4 + 2H_2 \rightleftharpoons 2CH_4$	$r_{13,T} = k_{13,T} \left( P_{C_2H_4} P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4}^2}{K_{P,13}} \right)$	$r_{13,C} = \frac{k_{13,C}}{(1 + \sum K_{a,i} P_i)^3} \left( P_{C_2H_4} P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4}^2}{K_{P,13}} \right)$

N	Reacción	Velocidad de reacción térmica	Velocidad de reacción catalítica
14	$CH_3OH \rightleftharpoons CO + 2H_2$	$r_{14,T} = k_{14,T} \left( P_{CH_3OH} - \frac{P_{CO}P_{H_2}^2}{K_{P,14}} \right)$	$r_{14,C} = \frac{k_{14,C}}{(1 + \sum K_{a,i}P_i)^3} \left( P_{CH_3OH} - \frac{P_{CO}P_{H_2}^2}{K_{P,14}} \right)$
15	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	$r_{15,T} = k_{15,T} \left( P_{CH_4}P_{H_2O} - \frac{P_{CO}P_{H_2}^3}{K_{P,15}} \right)$	$r_{15,C} = \frac{k_{15,C}}{(1 + \sum K_{a,i}P_i)^4} \left( P_{CH_4}P_{H_2O} - \frac{P_{CO}P_{H_2}^3}{K_{P,15}} \right)$
16	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	$r_{16,T} = k_{16,T} \left( P_{CH_4}P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^2P_{H_2}^2}{K_{P,16}} \right)$	$r_{16,C} = \frac{k_{16,C}}{(1 + \sum K_{a,i}P_i)^4} \left( P_{CH_4}P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^2P_{H_2}^2}{K_{P,16}} \right)$
17	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$r_{17,T} = k_{17,T} \left( P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_{P,17}} \right)$	$r_{17,C} = \frac{k_{17,C}}{(1 + \sum K_{a,i}P_i)^2} \left( P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_{P,17}} \right)$
18	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	$r_{18,T} = k_{18,T} \left( P_{CO_2}P_{H_2}^4 - \frac{P_{CH_4}P_{H_2O}^2}{K_{P,18}} \right)$	$r_{18,C} = \frac{k_{18,C}}{(1 + \sum K_{a,i}P_i)^5} \left( P_{CO_2}P_{H_2}^4 - \frac{P_{CH_4}P_{H_2O}^2}{K_{P,18}} \right)$

donde  $\sum K_{a,i}P_i = K_{a,CO_2}P_{CO_2} + K_{a,CH_4}P_{CH_4} + K_{a,H_2O}P_{H_2O}$

Cuadro 5.5. Reacciones con especies sólidas.

N	Reacción	Velocidad de reacción térmica	Velocidad de reacción catalítica
19	$C_xH_yO_z + (x-z)H_2O \rightleftharpoons xCO + \left(\frac{y}{2} + x - z\right)H_2$	$r_{19,T} = k_{22,T} \left( \frac{P_{H_2O}}{1 + K_{g,H_2O}P_{H_2O} + K_{g,H_2}P_{H_2}} \right)$	$r_{19,C} = k_{19,C} \left( \frac{P_{H_2O}}{1 + K_{g,H_2O}P_{H_2O} + K_{g,H_2}P_{H_2}} \right)$
20	$C_xH_yO_z + (x-z)CO_2 \rightleftharpoons (2x-z)CO + \frac{y}{2}H_2$	$r_{20,T} = k_{23,T} \left( \frac{P_{CO_2}}{1 + K_{g,CO_2}P_{CO_2} + K_{g,CO}P_{CO}} \right)$	$r_{20,C} = k_{20,C} \left( \frac{P_{CO_2}}{1 + K_{g,CO_2}P_{CO_2} + K_{g,CO}P_{CO}} \right)$
N.A.	$S = \left\{ Ar-C_{\alpha_i}H_{\beta_i}O_{\gamma_i} + Ar-C_{\alpha_j}H_{\beta_j}O_{\gamma_j} \rightleftharpoons \delta_{i,j}C_xH_yO_z + \varepsilon_{i,j}H_2O + \eta_{i,j}CH_4 \left\{ \right.$ <i>i y j la combinación con repetición de las especies aromáticas</i>	$r_{21,T} = k_{21,T} \left( \sum_{i \in S} Ar-C_{\alpha_i}H_{\beta_i}O_{\gamma_i} \sum_{j \in S} Ar-C_{\alpha_j}H_{\beta_j}O_{\gamma_j} \right)$	$r_{21,C} = \frac{k_{21,C}}{(1 + \sum K_{a,i}P_i)^2} \left( \sum_{i \in S} Ar-C_{\alpha_i}H_{\beta_i}O_{\gamma_i} \sum_{j \in S} Ar-C_{\alpha_j}H_{\beta_j}O_{\gamma_j} \right)$

## Estimación del equilibrio químico

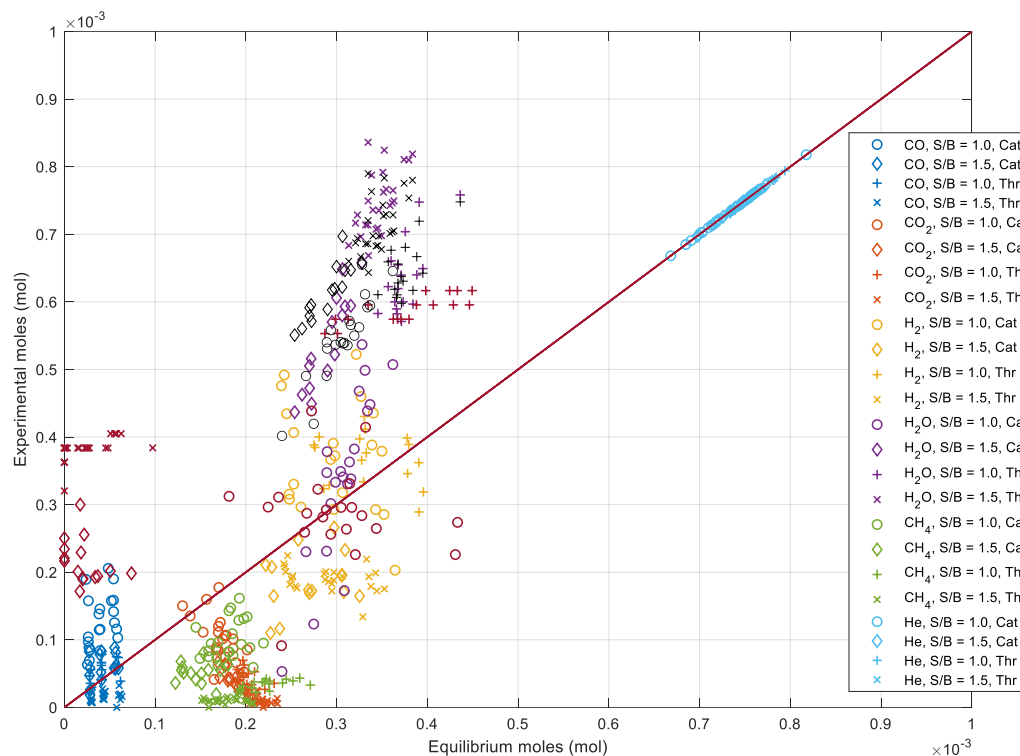


Figura 5.10. Comparación entre la composición de equilibrio de cada especie y su composición experimental.

Tal como se muestra en la Figura 5.10 el sistema no se encuentra en equilibrio, por lo que se el sistema debe ser descrito por medio de la cinética asociada.

## Modelos cinéticos y estimación de parámetros de regresión

Tal como se describió en la sección metodológica, los parámetros de regresión se estimaron por medio de una regresión de mínimos cuadrados. La técnica de temperatura centrada en la ecuación de Arrhenius permite acotar el conjunto de soluciones, y el intervalo de confianza se determinó por medio de mínimos cuadrados no lineales.

Los resultados del modelo cinético para el craqueo térmico, muestran una concordancia con las observaciones experimentales (Figura 5.11) de tal manera que se puede decir que logra describir de forma satisfactoria el sistema, tal como se puede observar en la Figura 5.12

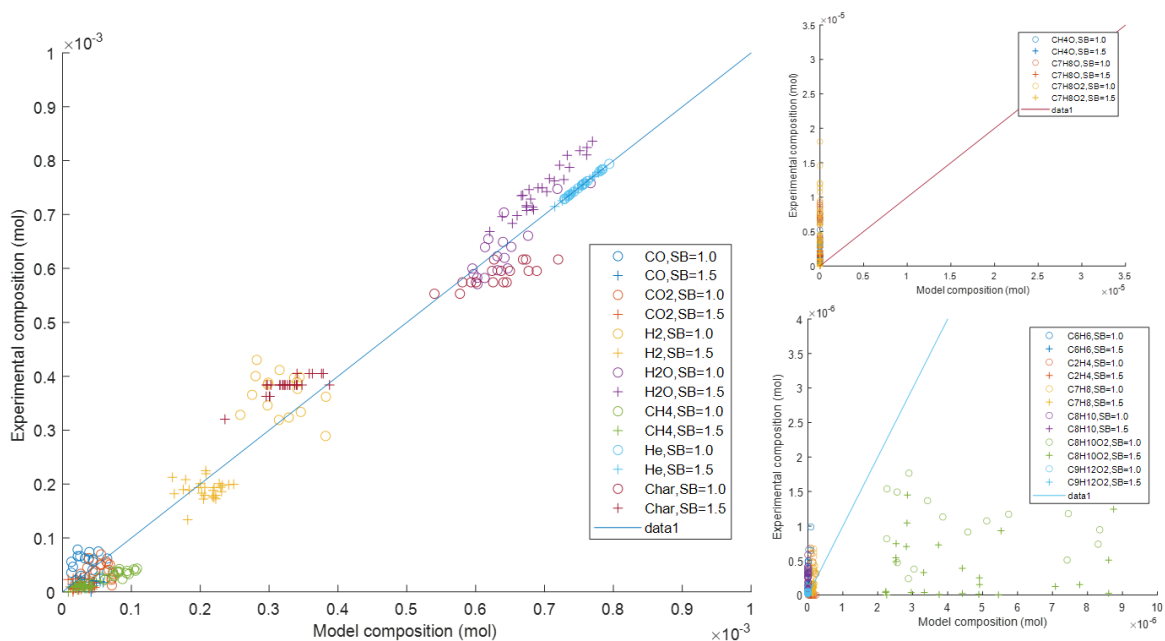


Figura 5.11. Comparación del modelo cinético para craqueo térmico de alquitranes y los datos experimentales.

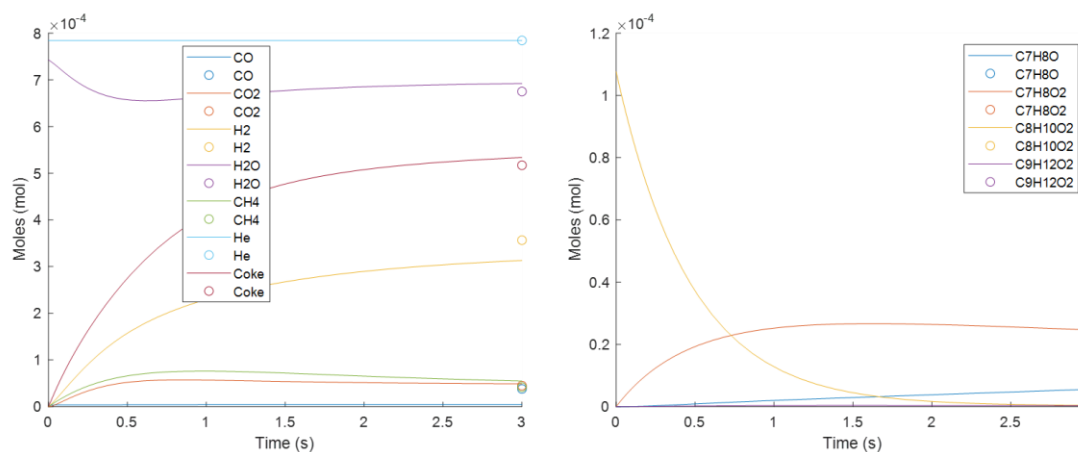
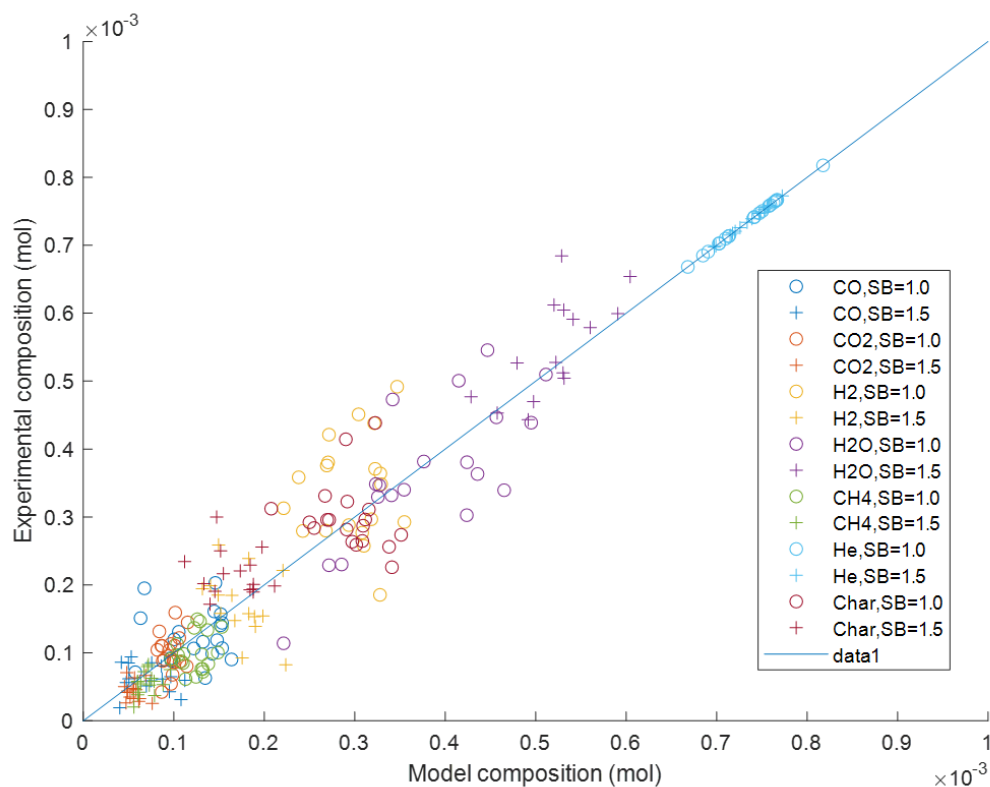


Figura 5.12. Ejemplo de respuesta dinámica de la composición con base en el pronóstico del modelo de craqueo térmico del MC ( $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $S/B=1.0$ ).



Por otro lado, en la **Figura 5.13** se puede observar que el modelo cinético aditivo aproxima la composición para las especies de interés pero con una dispersión que debe ser revisada, Es importante además denotar que incluso las especies que presentaron mayor dispersión corresponden justamente a las especies con mayor dificultad para controlar analíticamente.



**Figura 5.13** Comparación del modelo cinético para craqueo catalítico de alquitranes y los datos experimentales..

Finalmente, el **Cuadro 5.6** resume los parámetros cinéticos estimados para cada una de las cinéticas. Tal como se puede observar, en el craqueo térmico se puede denotar una marcada influencia de las reacciones de reformado de metano (seco y con vapor), así como la condensación a coque que posteriormente se gasifica.

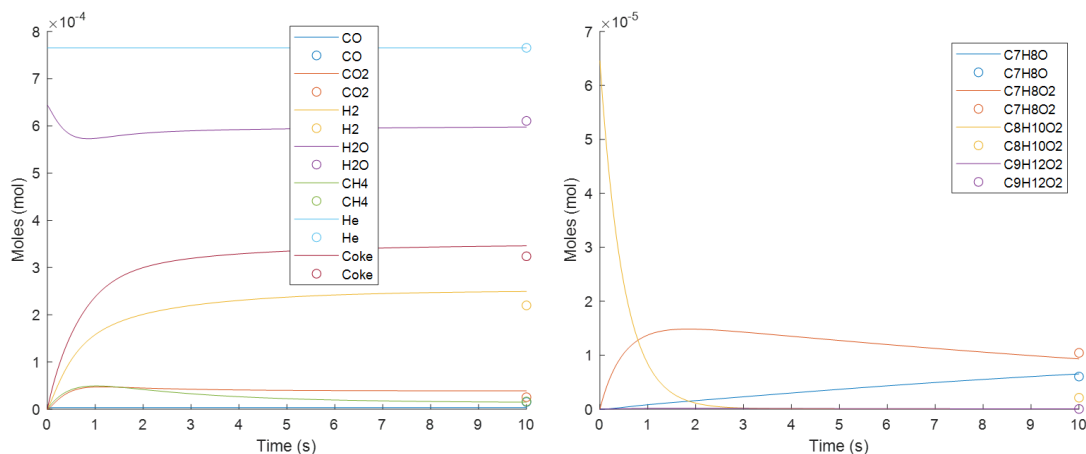


Figura 5.14. Ejemplo de respuesta dinámica de la composición con base en el pronóstico del modelo de craqueo catalítico del MC ( $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $S/B=1.0$ ).

En el caso del craqueo catalítico, de forma interesante se obtuvo solamente una reacción con un importante impacto cinético. Esta reacción corresponde a la gasificación del coque con vapor de agua. No obstante, a raíz de la alta dispersión en el pronóstico de la composición del modelo cinético catalítico, se recomienda revisar el abordaje aditivo y estudiar otras alternativas que logren mejorar este comportamiento, así como las reacciones involucradas en el estudio.

Cuadro 5.6. Parámetros cinéticos estimados para el craqueo térmico y catalítico del 2-metoxi-4-metilfenol (MC).

Parámetros Cinéticos			
Craqueo Térmico			
N	Reacción	$\ln k_0 \left( \frac{\text{mol}}{\text{atm}^2 \cdot \text{s}} \right)$	$E_a \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
10	$C_7H_8 + CH_4 \rightleftharpoons C_8H_{10} + H_2$	$-18.33 \pm 0.16$	$50.49 \pm 2.22$
15	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	$-15.87 \pm 0.04$	$22.06 \pm 2.47$
16	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	$-20.12 \pm 0.21$	$6.24 \pm 4.44$
21	Condensación a coque	$-16.04 \pm 0.05$	$10.26 \pm 1.38$
Craqueo Catalítico			
19	$C_xH_yO_z + (x-z)H_2O \rightleftharpoons xCO + \left( \frac{y}{2} + x - z \right) H_2$	$-19.92 \pm 0.14$	$23.73 \pm 1.71$

## 5.6. CONCLUSIONES

- La formación de coque es significativa para el sistema de reacción de craqueo catalítico de alquitranes y deber ser considerada para el análisis cinético.
- Se obtuvo una cantidad de coque apreciablemente mayor para las corridas térmicas en comparación con las corridas catalíticas utilizando un catalizador  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- Se pueden observar desviaciones del sistema con respecto al equilibrio por lo que es válido el planteamiento del modelo cinético.
- La constante de adsorción de  $\text{CO}_2$  es dominante con respecto a la de metano y el agua, reafirmando la importancia de su consideración en el modelo cinético.
- En el modelo de la cinética térmica intervienen en mayor medida las reacciones de reformado de metano con vapor y seco. Así también la reacción de condensación de alquitranes.
- En el modelo cinético catalítico, la reacción de mayor impacto en la dinámica corresponde a la gasificación del coque, es decir, la análoga a la reacción de Boudouard.

## 5.7. NOMENCLATURA

<i>A</i>	Área bajo la curva del pico del cromatograma
<i>C</i>	Concentración, mol m <sup>-3</sup>
<i>K</i>	Constante de equilibrio
<i>M</i>	Masa molar
<i>N</i>	Número de átomos en la formula química
<i>P</i>	Presión.
<i>R</i>	Reactor
<i>R</i>	Contante del gas ideal, mol J <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<i>T</i>	Temperatura, K
<i>V</i>	Volumen, m <sup>3</sup>
<i>a</i>	Adsorción
$\alpha$	Parámetro de calibración del TCD, mol
$\beta$	Relación de separación del FID
$c_p$	Poder calorífico a presión constante
<i>e</i>	error
<i>k</i>	Constante de velocidad de reacción térmica
<i>k'</i>	Constante de velocidad de reacción catalítica.
<i>n</i>	Moles, mol
<i>s</i>	Cantidad de sitios activos involucrados en la reacción.
<i>x</i>	Fracción mol, adim; parámetros de regresión.
<i>x'</i>	Fracción mol en base libre de agua y helio
<i>v</i>	Coefficiente estequiométrico
$\Delta G_R$	Energía libré de Gibbs de reacción
$\Delta H_R$	Entalpía de reacción

### Subíndices

<i>C</i>	Carbono
<i>CK</i>	Coque
<i>DT</i>	Detector del FID
<i>FID</i>	Loop del FID
<i>H</i>	Hidrógeno
<i>MC</i>	Compuesto modelo
<i>O</i>	Oxígeno.
<i>P</i>	Presión, Pa
<i>TCD</i>	Loop del TCD
<i>V</i>	Cámara de vacío
<i>0</i>	Condiciones estándar
0, 1, 2, 3, 4:	Estados del sistema
<i>i</i>	Especie, número de corrida.
<i>j</i>	Reacción
<i>r</i>	Velocidad de reacción volumétrica, mol s <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup>

### Superíndices

0	Estándar
---	----------

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 6.1. CONCLUSIONES

- La gasificación fluidizada de pulpa de café fue exitosa con valores cercanos al equilibrio posiblemente atribuible a su alto contenido mineral.
- Fue posible gasificar pulpa de café con dos agentes gasificantes:  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . La gasificación de pulpa de café bajo atmósferas de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  mostró que las fracciones molares de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  estaban de acuerdo con las predicciones del modelo de equilibrio termodinámico. En estas condiciones de gasificación, las relaciones  $\text{H}_2/\text{CO}$  se mantuvieron en el rango de 1,5-2 en un reactor prototipo de lecho fluidizado, abriendo la oportunidad de realizar el proceso en Costa Rica para altos volúmenes en el período de cosecha.
- Se estableció exitosamente un modelo termodinámico de equilibrio químico para describir la gasificación de biomasa, observada en una unidad a escala piloto con pulpa de café (broza).
- Se desarrolló y se validó una metodología numérica para resolver la propuesta del modelo termodinámico de equilibrio químico incluyendo la fase sólida diferente al carbono.
- El modelo propuesto resultó eficaz para predecir las fracciones molares de todas las especies que conforman gas de síntesis, así como la conversión de carbono, en el gasificador de tiro descendente del ICAFE, Costa Rica.
- Se desarrolló con éxito un catalizador cuyo soporte es  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopado con  $\text{FexOy}$  fluidizable, con  $\text{CaO}$ , denominado como  $\text{FexOy}/\text{CaO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este catalizador puede gasificar con  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  metoxi-4-metilfenol, que es un alquitrán derivado de biomasa y se utilizó como compuesto modelo.
- Se alcanzó una conversión de carbono de 99,95% a  $500^\circ\text{C}$  y relaciones S / B de 1,5 y 7,5 s.
- Este catalizador también muestra una excelente estabilidad bajo repetidos ciclos de gasificación y regeneración, que son las condiciones operativas necesarias de un gasificador de lecho fluidizado circulante.

- La adición de hasta un 10% en peso de CaO ayuda a reducir la sinterización térmica y la acidez de Lewis del soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Además, la adición controlada de CaO tiene un impacto positivo en las propiedades ácido-base que limitan el bloqueo de los poros por el coque.
- Se obtuvo una cantidad de coque apreciablemente mayor para las corridas térmicas en comparación con las corridas catalíticas utilizando un catalizador  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- La constante de adsorción de  $\text{CO}_2$  es dominante con respecto a la de metano y el agua, reafirmando la importancia de su consideración en el modelo cinético.
- En el modelo de la cinética térmica intervienen en mayor medida las reacciones de reformado de metano con vapor y seco. Así también la reacción de condensación de alquitranes.
- En el modelo cinético catalítico, la reacción de mayor impacto en la dinámica corresponde a la gasificación del coque, es decir, la análoga a la reacción de Boudouard.

## 6.2. RECOMENDACIONES

- Se recomienda estudiar el efecto de la hidratación o quimisorción de agua en el material y su relación con la reactividad de éste.
- Se recomienda analizar la posibilidad de expresar la cinética por medio de un modelo diferente al aditivo, así como el abordaje sin considerar la contribución térmica o el modelo diferente al Langmuir-Hinshelwood, como, por ejemplo, Eley Rideal entre las moléculas adsorbidas y la fase gaseosa.

### 6.3. PUBLICACIONES Y PONENCIAS

- Torres, C., Urvina, L., & de Lasa, H. (2019). A chemical equilibrium model for biomass gasification. Application to Costa Rican coffee pulp transformation unit. *Biomass and Bioenergy*, 123, 89-103.
- Torres, C., Rostom, S., & de Lasa, H. (2020). An Eco-Friendly Fluidizable  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst for Tar Cracking during Biomass Gasification. *Catalysts*, 10(7), 806.
- Torres, C., Chaves, M., Urvina, L., & Moya, R. (2018). Evaluation of the incidence of pellets and wood chips in the performance of a "downdraft" type gasifier. *Revista Forestal Mesoamericana Kurú*, 15, 25-36.
- Bastos, A. K., Torres, C., Mazumder, A., & de Lasa, H. (2018).  $\text{CO}_2$  biomass fluidized gasification: Thermodynamics and reactivity studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(10), 2176-2184.

#### Proceeding and Oral presentations:

- Torres, C., Urvina, L., Hernandez, N., & Lasa, H. D. (2016). Costa Rica coffee pulp (broza) gasification. a stoichiometric-chemical equilibrium model. 5TH INTERNATIONAL CONGRESS ON GREEN PROCESS ENGINEERING (GPE 2016) Montreal, Canada
- Torres, C., Rostom, S., & de Lasa, H. (2019). Environmentally Sustainable Fluidizable Catalyst for the Conversion of Tars from Biomass Gasification. 27th European Biomass Conference and Exhibition. Lisboa, Portugal.
- Torres, C., Rostom, S., & de Lasa, H. (2020). An  $\text{Fe}/\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Ecofriendly Fluidizable Catalyst for Biomass Gasification Derived Tar Conversion. The 26th Canadian Symposium on Catalysis. Vancouver, Canada (accepted)
- Torres, C., Rostom, S., & de Lasa, H. Effect of Heterogeneous Reactions in Catalytic Kinetic Modelling of Biomass Steam Gasification. The 26th Canadian Symposium on Catalysis. Vancouver, Canada (accepted)

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] (IEA) International Energy Agency, "Energy Technology RD&D Budgets: Overview," 2018.
- [2] S. M. Ramírez, "Desempeño del Sector Agropecuario, Pesquero y Rural.," San José, Costa Rica, 2019.
- [3] ICAFE, "Informe Sobre La Actividad Cafetalera De Costa Rica," p. 69, 2017.
- [4] J. E. J. E. Braham and R. Bressani, *Coffee pulp: composition, technology, and utilization*. Canada: IDRC, Ottawa, ON, CA, 1979.
- [5] P. Esquivel and V. M. Jiménez, "Functional properties of coffee and coffee by-products," *Food Res. Int.*, vol. 46, no. 2, pp. 488–495, 2012.
- [6] S. Roussos *et al.*, "Biotechnological management of coffee pulp - isolation, screening, characterization, selection of caffeine-degrading fungi and natural microflora present in coffee pulp and husk," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 42, no. 5, pp. 756–762, 1995.
- [7] C. Galanakis, *Handbook of Coffee Processing By-products: Sustainable Applications*. United Kingdom: Elsevier Inc., AP, 2017.
- [8] ICAFE, "Informe de la actividad cafetalera de Costa Rica: 2019," 2019.
- [9] B. Janissen and T. Huynh, "Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 128, no. September 2017, pp. 110–117, 2018.
- [10] Ministry of Agriculture and Livestock, "Política de Estado para el Sector Agroalimentario y el Desarrollo Rural Costarricense 2010-2021," San José, Costa Rica, 2011.
- [11] C. Torres, *Manual técnico para la implementación de tecnología en energía renovable en la agroindustria*. Vicerrectoría de Investigación, Universidad de Costa Rica, 2014.
- [12] A. A. Bazmi, G. Zahedi, and H. Hashim, "Design of decentralized biopower



- generation and distribution system for developing countries," *J. Clean. Prod.*, 2015.
- [13] T. K. Patra and P. N. Sheth, "Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015.
- [14] M. Asadullah, "Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014.
- [15] A. Nieters, J. Grabs, G. Jimenez, and W. Alpizar, "NAMA Café Costa Rica – A Tool for Low-Carbon Development," *NAMA Facil. Tech. Support Unit behalf Ger. Ferederal Minist. Environ. Nat. Conserv. Build. Nucl. Saf. / UK Dep. Energy Clim. Chang.*, pp. 1–6, 2015.
- [16] C. Torres, L. Urvina, N. Hernández, and D. Molina, "Informe Técnico Evaluación de desempeño de la tecnología comercial de gasificación utilizando residuos de café.," San José, Costa Rica, 2016.
- [17] ICAFE, "Informe de Actividad Cafetalera 2016," San José, Costa Rica, 2016.
- [18] A. Heeger, A. Kosińska-Cagnazzo, E. Cantergiani, and W. Andlauer, "Bioactives of coffee cherry pulp and its utilisation for production of Cascara beverage," *Food Chem.*, vol. 221, pp. 969–975, 2017.
- [19] P. S. Murthy and M. Madhava Naidu, "Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 66, pp. 45–58, 2012.
- [20] C. E. Hernandez, H. H. Chen, C. I. Chang, and T. C. Huang, "Direct lipase-catalyzed lipophilization of chlorogenic acid from coffee pulp in supercritical carbon dioxide," *Ind. Crops Prod.*, vol. 30, no. 3, pp. 359–365, 2009.
- [21] V. A. Bonilla-Hermosa, W. F. Duarte, and R. F. Schwan, "Utilization of coffee by-products obtained from semi-washed process for production of value-added compounds," *Bioresour. Technol.*, vol. 166, pp. 142–150, 2014.
- [22] G. Lardé, "Growth of *Ornidia obesa* (Diptera: Syrphidae) Larvae on decomposing coffee pulp," *Biol. Wastes*, vol. 34, no. 1, pp. 73–76, Jan. 1990.
- [23] G. E. Morales and M. Wolff, "Insects associated with the composting process of solid

- urban waste separated at the source," *Rev. Bras. Entomol.*, vol. 54, no. 4, pp. 645–653, 2010.
- [24] J. B. Ulloa Rojas, J. A. J. Verreth, S. Amato, and E. A. Huisman, "Biological treatments affect the chemical composition of coffee pulp," *Bioresour. Technol.*, vol. 89, no. 3, pp. 267–274, 2003.
- [25] A. Pandey, C. R. Soccol, P. Nigam, D. Brand, R. Mohan, and S. Roussos, "Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses," *Biochem. Eng. J.*, vol. 6, no. 2, pp. 153–162, 2000.
- [26] L. V Rodriguez-Duran et al., "Soluble and Bound Hydroxycinnamates in Coffee Pulp (*Coffea arabica*) from Seven Cultivars at Three Ripening Stages," *J Agric Food Chem*, vol. 62, no. 31, pp. 7869–7876, 2014.
- [27] †,‡ Maria Ascencion Ramirez-Coronel, § Nathalie Marnet, ‡ V. S. Kumar Kolli, † Sevastianos Roussos, § and Sylvain Guyot, and †,‡ Christopher Augur\*, "Characterization and Estimation of Proanthocyanidins and Other Phenolics in Coffee Pulp (*Coffea arabica*) by Thiolytic–High-Performance Liquid Chromatography," 2004.
- [28] G. Corro, U. Pal, F. Bañuelos, and M. Rosas, "Generation of biogas from coffee-pulp and cow-dung co-digestion: Infrared studies of postcombustion emissions," *Energy Convers. Manag.*, vol. 74, pp. 471–481, 2013.
- [29] S. Heidenreich and P. U. Foscolo, "New concepts in biomass gasification," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 46, pp. 72–95, 2015.
- [30] S. K. K. Sansaniwal, K. Pal, M. A. A. Rosen, and S. K. K. Tyagi, "Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, no. December 2015, pp. 363–384, May 2017.
- [31] A. A. Ahmad, N. A. Zawawi, F. H. Kasim, A. Inayat, and A. Khasri, "Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016.
- [32] T. Methling et al., "Bioresource Technology Power generation based on biomass by

combined fermentation and gasification – A new concept derived from experiments and modelling,” *Bioresour. Technol.*, vol. 169, pp. 510–517, 2014.

- [33] J. F. Pérez, A. Melgar, and P. Nel, “Effect of operating and design parameters on the gasification / combustion process of waste biomass in fixed bed downdraft reactors : An experimental study,” vol. 96, pp. 487–496, 2012.
- [34] A. Bonilla, “Experiencias de aplicación de políticas públicas que fomentan la agricultura sostenible en Costa Rica: Identificación, sistematización y análisis,” San José, Costa Rica, 2016.
- [35] Ministry of Agriculture and Livestock, “Agro-Environmental Agenda, Climate Change and Carbon Neutrality in the Agri- Food Sector of Costa Rica,” no. 2010, pp. 1–19, 2011.
- [36] O. Coto, “Prácticas Actuales de Tratamiento y Disposición de los Residuos Agrícolas Orgánicos en Costa Rica,” 2014.
- [37] A. K. Rajvanshi, “BIOMASS GASIFICATION,” pp. 83–102, 1986.
- [38] V. S. Sikarwar *et al.*, “An overview of advances in biomass gasification,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 10, pp. 2939–2977, Oct. 2016.
- [39] IRENA, *Renewable Power Generation Costs in 2017*. IRENA - International Renewable Energy Agency. 2018.
- [40] C. Torres, L. Urvina, J. A. Miranda, M. Brenes, and J. C. Rojas, “Estrategia y Negocio: Gasificación de pulpa (broza) de café.,” 2017.
- [41] UNFCCC, “DEFINITION OF RENEWABLE BIOMASS,” 2003.
- [42] K. Bułkowska *et al.*, “6 Pretreatment of lignocellulosic biomass,” in *Biomass for Biofuels*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742: CRC Press, 2016, pp. 121–154.
- [43] P. N. Sheth and B. V. Babu, “Production of hydrogen energy through biomass (waste wood) gasification,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010.
- [44] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, and V. S. Vassilev, “Advantages and disadvantages of

- composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview," *Fuel*, 2015.
- [45] S. A. Ashter, *Technology and applications of polymers derived from biomass*. 2018.
- [46] C. Gómez, "Evaluación de la incidencia de la zona geográfica de Costa Rica en la composición fisicoquímica de la broza de café para su potencial uso en sistemas de gasificación de lecho descendente," University of Costa Rica, 2018.
- [47] V. Pasangulapati, "DEVOLATILIZATION CHARACTERISTICS OF CELLULOSE, HEMICELLULOSE, LIGNIN AND THE SELECTED BIOMASS DURING THERMOCHEMICAL GASIFICATION: EXPERIMENT AND MODELING STUDIES," 2010.
- [48] A. Sarvaramini, G. P. Assima, and F. Larachi, "Dry torrefaction of biomass - Torrefied products and torrefaction kinetics using the distributed activation energy model," *Chem. Eng. J.*, 2013.
- [49] J. J. Chew and V. Doshi, "Recent advances in biomass pretreatment - Torrefaction fundamentals and technology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2011.
- [50] J. Mazumder, "Steam Gasification of Biomass Surrogates: Catalyst Development and Kinetic Modelling," University of Western Ontario, 2014.
- [51] J. Ábrego Garrués, F. Sebastián Nogués, D. García-Galindo, and A. Rezeau, *Energía de la biomasa*. Pressas Universitarias de Zaragoza, 2010.
- [52] A. Sluiter et al., "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass," *Tech. Rep. NREL/TP-510-42618*, no. April 2008, pp. 1–15, 2011.
- [53] ASTM International, "E1821 -15 Standard Test Method for Determination of Carbohydrates in Biomass by Gas Chromatography," *ASTM B. Stand. 2004*, vol. 08, no. Reapproved 2015, pp. 1–8, 2015.
- [54] I. M. Rodríguez García, "Caracterización química de fibras de plantas herbáceas utilizadas para la fabricación de pastas de papel de alta calidad," Universidad de Sevilla, 2006.
- [55] P. De Wild, "BIOMASS PYROLYSIS FOR CHEMICALS," 2011.

- [56] X. Kang, A. Kirui, M. C. Dickwella Widanage, F. Mentink-Vigier, D. J. Cosgrove, and T. Wang, "Lignin-polysaccharide interactions in plant secondary cell walls revealed by solid-state NMR," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–9, 2019.
- [57] J. S. Lupoi, S. Singh, R. Parthasarathi, B. A. Simmons, and R. J. Henry, "Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 49, pp. 871–906, 2015.
- [58] L. D. D., B. Yang, H. Wang, and J. Lee, "Pathways for biomass-derived lignin to hydrocarbon fuels," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 7, pp. 602–626, 2013.
- [59] N. Mahinpey and A. Gomez, "Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 148, pp. 14–31, 2016.
- [60] H. de Lasa, E. Salaices, J. Mazumder, and R. Lucky, "Catalytic steam gasification of biomass: catalysts, thermodynamics and kinetics," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 9, pp. 5404–5433, 2011.
- [61] N. Ellis, M. S. Masnadi, D. G. Roberts, M. A. Kochanek, and A. Y. Ilyushechkin, "Mineral matter interactions during co-pyrolysis of coal and biomass and their impact on intrinsic char co-gasification reactivity," *Chem. Eng. J.*, vol. 279, pp. 402–408, 2015.
- [62] M. Perander *et al.*, "Catalytic effect of Ca and K on CO<sub>2</sub> gasification of spruce wood char," *Fuel*, vol. 150, pp. 464–472, 2015.
- [63] N. Abdoulmoumine, S. Adhikari, A. Kulkarni, and S. Chattanathan, "A review on biomass gasification syngas cleanup," *Appl. Energy*, vol. 155, pp. 294–307, 2015.
- [64] A. Mukherjee, A. R. Zimmerman, and W. Harris, "Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars," *Geoderma*, vol. 163, no. 3–4, pp. 247–255, 2011.
- [65] Q. Miao, E. Bi, and B. Li, "Roles of polar groups and aromatic structures of biochar in 1-methyl-3-octylimidazolium chloride ionic liquid adsorption: pH effect and thermodynamics study," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 28, pp. 22265–22274, 2017.
- [66] H. S. Kambo and A. Dutta, "A comparative review of biochar and hydrochar in terms

- of production, physico-chemical properties and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 359–378, 2015.
- [67] J. M. Novak, W. J. Busscher, D. L. Laird, M. Ahmedna, D. W. Watts, and M. A. S. Niandou, "Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil," *Soil Sci.*, vol. 174, no. 2, pp. 105–112, 2009.
- [68] C. Deal, C. E. Brewer, R. C. Brown, M. A. E. Okure, and A. Amoding, "Comparison of kiln-derived and gasifier-derived biochars as soil amendments in the humid tropics," *Biomass and Bioenergy*, vol. 37, pp. 161–168, 2012.
- [69] S. Shackley *et al.*, "Sustainable gasification-biochar systems? A case-study of rice-husk gasification in Cambodia, Part I: Context, chemical properties, environmental and health and safety issues," *Energy Policy*, vol. 42, pp. 49–58, 2012.
- [70] S. Jirka, "State of the Biochar Industry 2014," no. May, pp. 1–77, 2015.
- [71] D. Laird, S. Archontoulis, B. Babcock, R. Brown, and D. Hayes, "Global Climate & Energy Project The Pyrolysis-Bioenergy-Biochar Pathway to Carbon-Negative Energy Investigators," no. June, 2015.
- [72] G. Gautam, "Parametric Study of a Commercial-Scale Biomass Downdraft Gasifier: Experiments and Equilibrium Modeling," 2010.
- [73] A. Gagliano, F. Nocera, F. Patania, M. Bruno, and D. G. Castaldo, "A robust numerical model for characterizing the syngas composition in a downdraft gasification process," in *Comptes Rendus Chimie*, 2016.
- [74] C. Li and K. Suzuki, "Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 594–604, 2009.
- [75] A. K. Sharma, "Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier," *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 4, pp. 832–842, 2008.
- [76] M. Formica, S. Frigo, and R. Gabbrielli, "Development of a new steady state zero-dimensional simulation model for woody biomass gasification in a full scale plant," *Energy Convers. Manag.*, 2016.

- [77] A. Molino, S. Chianese, and D. Musmarra, "Biomass gasification technology: The state of the art overview," *J. Energy Chem.*, vol. 25, pp. 10–25, 2016.
- [78] F. Emun, M. Gadalla, T. Majazi, and D. Boer, "Integrated gasification combined cycle (IGCC) process simulation and optimization," *Comput. Chem. Eng.*, 2010.
- [79] K. J. Timmer, "Carbon conversion during bubbling fluidized bed gasification of biomass," Iowa State University, 2008.
- [80] C. Dejtrakulwong and S. Patumsawad, "Four zones modeling of the downdraft biomass gasification process: Effects of moisture content and air to fuel ratio," in *Energy Procedia*, 2014.
- [81] M. La Villetta, M. Costa, and N. Massarotti, "Modelling approaches to biomass gasification: A review with emphasis on the stoichiometric method," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 74, no. January, pp. 71–88, 2017.
- [82] A. Demirbaş, "Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass," *Energy Convers. Manag.*, vol. 41, no. 6, pp. 633–646, Apr. 2000.
- [83] R. K. Mishra and K. Mohanty, "Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 251, no. December 2017, pp. 63–74, 2018.
- [84] L. Shang, J. Ahrenfeldt, U. Henriksen, and J. K. Holm, "Upgrading Fuel Properties of Biomass by Torrefaction," Technical University of Denmark, 2013.
- [85] T. Fisher, M. Hajaligol, B. Waymack, and D. Kellogg, "Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 62, no. 2, pp. 331–349, 2002.
- [86] Y. F. Huang, W. H. Kuan, P. T. Chiueh, and S. L. Lo, "A sequential method to analyze the kinetics of biomass pyrolysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 19, pp. 9241–9246, 2011.
- [87] A. V. Bridgwater, "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass," *Chem. Eng. J.*, 2003.
- [88] J. E. White, W. J. Catallo, and B. L. Legendre, "Biomass pyrolysis kinetics: A

- comparative critical review with relevant agricultural residue case studies," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 91, no. 1, pp. 1–33, May 2011.
- [89] E. Salaices and S. Hugo deLasa, "Catalytic Steam Gasification of Biomass Surrogates: A Thermodynamic and Kinetic Approach," The University of Western Ontario, 2010.
- [90] M. Costa, M. La Villetta, and N. Massarotti, "Optimal Tuning of a Thermo-Chemical Equilibrium Model for Downdraft Biomass Gasifiers," *Icheap12 12Th Int. Conf. Chem. Process Eng.*, vol. 43, no. November 2017, pp. 439–444, 2015.
- [91] M. Ruggiero and G. Manfrida, "An equilibrium model for biomass gasification processes," *Renew. Energy*, vol. 16, no. 1–4, pp. 1106–1109, 1999.
- [92] Z. A. Zainal, R. Ali, C. H. Lean, and K. N. Seetharamu, "Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials," *Energy Convers. Manag.*, 2001.
- [93] S. Jarungthammachote and A. Dutta, "Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier," *Energy*, vol. 32, pp. 1660–1669, 2007.
- [94] F. Paviot, F. Chazarenc, and M. Tazerout, "Thermo Chemical Equilibrium Modelling of a Biomass Gasifying Process Using Aspen Plus," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 7, 2009.
- [95] M. Baratieri, P. Baggio, L. Fiori, and M. Grigiante, "Biomass as an energy source: Thermodynamic constraints on the performance of the conversion process," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 15, pp. 7063–7073, 2008.
- [96] A. K. Sharma, "Modeling and simulation of a downdraft biomass gasifier 1. Model development and validation," *Energy Convers. Manag.*, 2011.
- [97] D. Castello and L. Fiori, "Supercritical water gasification of biomass: A stoichiometric thermodynamic model," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015.
- [98] I. S. Antonopoulos, A. Karagiannidis, A. Gkouletsos, and G. Perkoulidis, "Modelling of a downdraft gasifier fed by agricultural residues," *Waste Manag.*, 2012.
- [99] N. S. Barman, S. Ghosh, and S. De, "Gasification of biomass in a fixed bed downdraft



- gasifier - A realistic model including tar," *Bioresour. Technol.*, vol. 107, pp. 505–511, 2012.
- [100] N. Couto, A. Rouboa, V. Silva, E. Monteiro, and K. Bouziane, "Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas," *Energy Procedia*, vol. 36, pp. 596–606, 2013.
- [101] M. Simone, F. Barontini, C. Nicolella, and L. Tognotti, "Assessment of syngas composition variability in a pilot-scale downdraft biomass gasifier by an extended equilibrium model," *Bioresour. Technol.*, vol. 140, pp. 43–52, 2013.
- [102] P. C. Kuo, W. Wu, and W. H. Chen, "Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis," *Fuel*, 2014.
- [103] G. Mirmoshtaghi, H. Li, E. Thorin, and E. Dahlquist, "Evaluation of different biomass gasification modeling approaches for fluidized bed gasifiers," *Biomass and Bioenergy*, 2016.
- [104] A. Melgar *et al.*, "Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process," *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 1, pp. 59–67, 2007.
- [105] A. Z. A. Z. Mendiburu, J. A. J. A. Carvalho, R. Zanzi, C. R. R. Coronado, and J. L. J. L. Silveira, "Thermochemical equilibrium modeling of a biomass downdraft gasifier: Constrained and unconstrained non-stoichiometric models," *Energy*, vol. 71, pp. 624–637, 2014.
- [106] M. Ruggiero and G. Manfrida, "AN EQUILIBRIUM MODEL FOR BIOMASS GASIFICATION PROCESSES," *Renew. Energy*, vol. 16, pp. 1106–1109, 1999.
- [107] S. Jarunthammachote and a. Dutta, "Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers," *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 6, pp. 1345–1356, 2008.
- [108] O. Yucel and M. A. Hastaoglu, "Kinetic modeling and simulation of throated downdraft gasifier," *Fuel Process. Technol.*, 2016.
- [109] G. Gautam, S. Adhikari, and S. Bhavnani, "Estimation of Biomass Synthesis Gas Composition using Equilibrium Modeling," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2692–

2698, 2010.

- [110] L. Gerun *et al.*, "Numerical investigation of the partial oxidation in a two-stage downdraft gasifier," *Fuel*, vol. 87, no. 7, pp. 1383–1393, 2008.
- [111] M. Simone, C. Nicoletta, and L. Tognotti, "Numerical and experimental investigation of downdraft gasification of woody residues," *Bioresour. Technol.*, 2013.
- [112] M. A. Masmoudi, K. Halouani, and M. Sahraoui, "Comprehensive experimental investigation and numerical modeling of the combined partial oxidation-gasification zone in a pilot downdraft air-blown gasifier," *Energy Convers. Manag.*, vol. 144, pp. 34–52, 2017.
- [113] T. Xu, F. Xu, Z. Hu, Z. Chen, and B. Xiao, "Non-isothermal kinetics of biomass-pyrolysis-derived-tar (BPDT) thermal decomposition via thermogravimetric analysis," *Energy Convers. Manag.*, vol. 138, pp. 452–460, Apr. 2017.
- [114] S. Sharma and P. N. Sheth, "Air-steam biomass gasification: Experiments, modeling and simulation," *Energy Convers. Manag.*, 2016.
- [115] M. S. Mettler, S. H. Mushrif, A. D. Paulsen, A. D. Javadekar, D. G. Vlachos, and P. J. Dauenhauer, "Revealing pyrolysis chemistry for biofuels production: Conversion of cellulose to furans and small oxygenates," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5414–5424, 2012.
- [116] S. Carter, S. Shackley, S. Sohi, T. Suy, and S. Haefele, "The Impact of Biochar Application on Soil Properties and Plant Growth of Pot Grown Lettuce (*Lactuca sativa*) and Cabbage (*Brassica chinensis*)," *Agronomy*, vol. 3, no. 2, pp. 404–418, 2013.
- [117] L. Isaacs, "The Thermodynamics of Coal Chars: Correlation of Free Energy of Formation with Reactivity," *City Coll. City Univ. NY, Dept. ...*, no. 4, pp. 215–223, 1978.
- [118] J. Asikkala, T. Tamminen, and D. S. Argyropoulos, "Accurate and Reproducible Determination of Lignin Molar Mass by Acetobromination," 2012.
- [119] S. Dumitriu, *Polysaccharides: structural diversity and functional versatility*. Marcel Dekker, 2005.

- [120] J. F. Kennedy and R. M. Alanís, "Polysaccharides, Structural Diversity and Functional Versatility, Severian Durmitriu, 2nd ed., University of Sherbrooke/Marcel Dekker, Quebec, Canada/New York, USA (2005), (xvii +1204pp., £155.00, ISBN 0-8247-5480-8)," *Carbohydr. Polym.*, vol. 62, no. 3, p. 301, Dec. 2005.
- [121] G. Duman, M. A. Uddin, and J. Yanik, "The effect of char properties on gasification reactivity," *Fuel Process. Technol.*, vol. 118, pp. 75–81, 2014.
- [122] K. Mitsuoka *et al.*, "Gasification of woody biomass char with CO<sub>2</sub>: The catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 1, pp. 26–31, 2011.
- [123] M. J. Prins, K. J. Ptasinski, and F. J. J. G. Janssen, "From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency," *Energy*, vol. 32, no. 7, pp. 1248–1259, 2007.
- [124] T. Gröbl, H. Walter, and M. Haider, "Biomass steam gasification for production of SNG- Process design and sensitivity analysis," *Appl. Energy*, vol. 97, pp. 451–461, 2012.
- [125] T. Murakami, G. Xu, T. Suda, Y. Matsuzawa, H. Tani, and T. Fujimori, "Some process fundamentals of biomass gasification in dual fluidized bed," vol. 86, pp. 244–255, 2007.
- [126] V. R. Surisetty, J. Kozinski, and A. K. Dalai, "Biomass, availability in Canada, and gasification: an overview," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 2, no. 1, pp. 73–85, Mar. 2012.
- [127] A. A. P. Susastriawan, H. Saptoadi, and Purnomo, "Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, no. May 2016, pp. 989–1003, 2017.
- [128] A. Solomon and B. Kontor, "Solomon Boakye Kontor Title Potential of Biomass Gasification and Combustion Technology for Small-And Medium-Scale Applications in Ghana Year 2013 Language English Pages 51 + 1 Appendix Name of Supervisor Adebayo Agbejule."
- [129] J. D. Martínez, K. Mahkamov, R. V. Andrade, and E. E. Silva Lora, "Syngas production

in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines," *Renewable Energy*. 2012.

- [130] A. V Bridgwater, A. J. Toft, and J. G. Brammer, "A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion," *Renew. Sustain. Energy Rev. A.V. Bridg. al. / Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 6, no. 6, pp. 181–248, 2002.
- [131] A. K. Bastos, C. Torres, A. Mazumder, and H. de Lasa, "CO<sub>2</sub> biomass fluidized gasification: Thermodynamics and reactivity studies," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, no. 10, pp. 2176–2184, 2018.
- [132] H. I. de Lasa, "Riser Simulator," US Patent 5102628, 1992.
- [133] A. Gagliano, F. Nocera, M. Bruno, and G. Cardillo, "Development of an Equilibrium-based Model of Gasification of Biomass by Aspen Plus," *Energy Procedia*, vol. 111, pp. 1010–1019, 2017.
- [134] A. Chaurasia, "Modeling, simulation and optimization of downdraft gasifier: Studies on chemical kinetics and operating conditions on the performance of the biomass gasification process," *Energy*, vol. 116, pp. 1065–1076, 2016.
- [135] J. Han et al., "Modeling downdraft biomass gasification process by restricting chemical reaction equilibrium with Aspen Plus," *Energy Convers. Manag.*, vol. 153, no. August, pp. 641–648, 2017.
- [136] X. Li, J. R. Grace, a. P. Watkinson, C. J. Lim, and a. Erg??denler, "Equilibrium modeling of gasification: A free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier," *Fuel*, vol. 80, no. 2, pp. 195–207, 2001.
- [137] K. Mitsuoka, S. Hayashi, H. Amano, K. Kayahara, E. Sasaoaka, and A. Uddin, "Gasification of woody biomass char with CO<sub>2</sub>: The catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, pp. 26–31, 2010.
- [138] A. Sharma, V. Pareek, and D. Zhang, "Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015.

- [139] L. Urvina, C. Torres, and D. Molina, "Informe Técnico Densificación de residuos de café para su uso en gasificación.," 2016.
- [140] C. Torres *et al.*, "A chemical equilibrium model for biomass gasification. Application to Costa Rican coffee pulp transformation unit," *Biomass and Bioenergy*, vol. 123, no. December 2018, pp. 89–103, 2019.
- [141] R. Aris and R. H. S. Mah, "Independence of chemical reactions," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 2, no. 2, pp. 90–94, 1963.
- [142] B. A. Finlayson, L. T. Biegler, I. E. Grossmann, K. Küfer, and M. Bortz, "Mathematics in chemical engineering," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley Online Library, 2000.
- [143] F. Guo, X. Li, Y. Liu, K. Peng, C. Guo, and Z. Rao, "Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts," *Energy Convers. Manag.*, vol. 167, no. February, pp. 81–90, 2018.
- [144] C. Font Palma, "Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review," *Appl. Energy*, vol. 111, pp. 129–141, 2013.
- [145] G. Ravenni, Z. Sárossy, J. Ahrenfeldt, and U. B. Henriksen, "Activity of chars and activated carbons for removal and decomposition of tar model compounds – A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, no. July, pp. 1044–1056, 2018.
- [146] C. Xu, J. Donald, E. Byambajav, and Y. Ohtsuka, "Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH<sub>3</sub> from biomass gasification," *Fuel*, 2010.
- [147] J. Dai, J. Saayman, J. R. Grace, and N. Ellis, "Gasification of Woody Biomass," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 77–99, 2015.
- [148] M. Sajdak, M. Chrubasik, and R. Muzyka, "Chemical characterisation of tars from the thermal conversion of biomass by 1D and 2D gas chromatography combined with silylation," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 426–438, 2017.
- [149] M. Azhar Uddin, H. Tsuda, S. Wu, and E. Sasaoka, "Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts," *Fuel*, 2008.
- [150] D. Li, M. Tamura, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, "Metal catalysts for steam

reforming of tar derived from the gasification of lignocellulosic biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 178, no. 2015, pp. 53–64, Oct. 2015.

- [151] L. V. Gurvich, G. A. Bergman, L. N. Gorokhov, V. S. Iorish, V. Y. Leonidov, and V. S. Yungman, "Thermodynamic properties of alkali metal hydroxides. Part II. Potassium, rubidium, and cesium hydroxides," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 26, no. 4, pp. 1031–1110, 1997.
- [152] P. C. A. Bergman, S. V. B. van Paasen, and H. Boerrigter, "The novel 'OLGA' technology for complete tar removal from biomass producer gas," in *Pyrolysis and gasification of biomass and waste, expert meeting, Strasbourg, France, 2002*, vol. 30.
- [153] M. Asadullah, K. Fujimoto, and K. Tomishige, "Catalytic performance of Rh/CeO<sub>2</sub> in the gasification of cellulose to synthesis gas at low temperature," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 25, pp. 5894–5900, 2001.
- [154] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, and U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*. 2007.
- [155] V. Polshettiwar and R. S. Varma, "Green chemistry by nano-catalysis," *Green Chem.*, 2010.
- [156] G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*. 2008.
- [157] R. F. Sweeny, "Mathematics in Chemical Engineering," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 56, no. 11, pp. 57–61, 1964.
- [158] B. Hammer and J. K. Nørskov, "Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts," *Adv. Catal.*, vol. 45, no. C, pp. 71–129, 2000.
- [159] C. H. Bartholomew and R. J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*. John Wiley & Sons, 2011.
- [160] B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. A. Schuit, *Chemistry of catalytic processes*. McGraw-Hill College, 1979.
- [161] F. Vinocour, "Nanoreactores de níquel y óxido de cerio como catalizadores dentro del proceso de gasificación de biomasa." San José, 2015.

- [162] G. Guan, X. Hao, and A. Abudula, "Heterogeneous Catalysts from Natural Sources for Tar Removal: A Mini Review," *J. Adv. Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 20–28, 2014.
- [163] J. Mazumder and H. De Lasa, "Fluidizable Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam gasification of a cellulosic biomass surrogate," *Appl. Catal. B Environ.*, 2014.
- [164] J. F. Shackelford and M. K. Muralidhara, "Introduction to materials science for engineers," 2005.
- [165] J. Mazumder and H. I. de Lasa, "Fluidizable La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam gasification of biomass: effect of catalyst preparation conditions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168, pp. 250–265, 2015.
- [166] Z. A. El-Rub, E. A. Bramer, and G. Brem, "Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 22, pp. 6911–6919, 2004.
- [167] S. W. Benson, "The kinetics and thermochemistry of chemical oxidation with application to combustion and flames," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 125–134, 1981.
- [168] D. C. Elliott, "Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils," ACS Publications, 1988.
- [169] J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble, "Formation of Hydrocarbons and Soot," *Combust. Phys. Chem. Fundam. Model. Simulation, Exp. Pollut. Form.*, pp. 277–296, 2006.
- [170] C. Torres, C. J. Alberto, L. Urvina, D. Molina, and N. Hernández, "Informe Técnico Evaluación de desempeño de la tecnología comercial gasificador downdraft utilizando chips de madera.," San José, 2015.
- [171] A. Tanksale, J. N. Beltramini, and G. M. Lu, "A review of catalytic hydrogen production processes from biomass," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 166–182, Jan. 2010.
- [172] F. L. Chan and A. Tanksale, "Review of recent developments in Ni-based catalysts for biomass gasification," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 428–438, 2014.

- [173] M. Van der Stelt, "Chemistry and reaction kinetics of biowaste torrefaction," *Tech. Univ. Eindhoven*, pp. 1–263, 2010.
- [174] M. Dudyński, J. C. Van Dyk, K. Kwiatkowski, and M. Sosnowska, "Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation," *Fuel Process. Technol.*, 2015.
- [175] J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble, "Formation of nitric oxides," *Combust. Phys. Chem. Fundam. Model. Simulation, Exp. Pollut. Form.*, pp. 259–276, 2006.
- [176] J. Rizkiana *et al.*, "Promoting effect of various biomass ashes on the steam gasification of low-rank coal," *Appl. Energy*, 2014.
- [177] E. Valverde, "Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de la broza del café al ser sometida a un tratamiento biológico y su impacto potencial como materia prima en posteriores procesos biológicos o termoquímicos.," Universidad de Costa Rica, 2014.
- [178] A. Nzihou, B. Stanmore, and P. Sharrock, "A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal," *Energy*, 2013.
- [179] Z. Min, P. Yimsiri, M. Asadullah, S. Zhang, and C. Z. Li, "Catalytic reforming of tar during gasification. Part II. Char as a catalyst or as a catalyst support for tar reforming," *Fuel*, 2011.
- [180] P. Munnik, P. E. De Jongh, K. P. De Jong, P. E. De Jongh, and K. P. De Jong, "Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts," *Chem. Rev.*, 2015.
- [181] M. M. Yung, W. S. Jablonski, and K. A. Magrini-bair, "Reviews Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 4, pp. 1874–1887, 2009.
- [182] J. C. Park, J. U. Bang, J. Lee, C. H. Ko, and H. Song, "Ni@SiO<sub>2</sub> yolk-shell nanoreactor catalysts: High temperature stability and recyclability," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 7, p. 1239, 2010.
- [183] C. García E., "Estudio de las variables de un proceso de hidrogenación catalítica de aceite de girasol en solvente supercrítico: Utilización de dos solventes: DME,



propano y dos catalizadores de paladio soportados en: carbón activo y alúmina.," Universidad Politécnica de Cataluña., 2004.

- [184] J. T. Richardson, *Principles of catalyst development*. Springer, 2013.
- [185] M. Campanati, G. Fornasari, and A. Vaccari, "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts," *Catal. Today*, vol. 77, no. 4, pp. 299–314, 2003.
- [186] P. Chaiprasert and T. Vitidsant, "Effects of promoters on biomass gasification using nickel/dolomite catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 6, pp. 1545–1549, Feb. 2009.
- [187] Q. M. K. Waheed and P. T. Williams, "Hydrogen Production from High Temperature Pyrolysis/Steam Reforming of Waste Biomass: Rice Husk, Sugar Cane Bagasse, and Wheat Straw," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 6695–6704, 2013.
- [188] M. Asadullah, "Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014.
- [189] T. Nordgreen, "Iron-based materials as tar cracking catalyst in waste gasification," KTH-Royal Institute of Technology, 2011.
- [190] L. Di Felice, C. Courson, P. U. Foscolo, and A. Kiennemann, "Iron and nickel doped alkaline-earth catalysts for biomass gasification with simultaneous tar reformation and CO<sub>2</sub> capture," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 9, pp. 5296–5310, May 2011.
- [191] J. Udomsirichakorn, P. Basu, P. A. Salam, and B. Acharya, "Effect of CaO on tar reforming to hydrogen-enriched gas with in-process CO<sub>2</sub> capture in a bubbling fluidized bed biomass steam gasifier," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 34, pp. 14495–14504, Nov. 2013.
- [192] S. Thassanaprichayanont, D. Atong, and V. Sricharoenchaikul, "Alumina Supported Ni-Mg-La Tri-Metallic Catalysts for Toluene Steam Reforming as a Biomass Gasification Tar Model Compound," *Adv. Mater. Res.*, vol. 378–379, pp. 614–618, Oct. 2011.
- [193] E. Salaiques and H. De Lasa, "Steam Gasification of a Cellulose Surrogate over a Fluidizable Ni/a-Alumina Catalyst: A Kinetic Model," *AIChE J.*, vol. 58, no. 5, pp.

1588–1599, 2012.

- [194] A. Erkiaga, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, and M. Olazar, "Steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor with olivine and  $\gamma$ -alumina as primary catalysts," *Fuel Process. Technol.*, 2013.
- [195] A. Hedayati, A. Azad, M. Ryde, H. Leion, and T. Mattisson, "Evaluation of Novel Ceria-Supported Metal Oxides As Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, pp. 12796–12806, 2012.
- [196] M. Morales, F. Espiell, and M. Segarra, "Performance and stability of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  perovskite as catalyst precursor for syngas production by partial oxidation of methane," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 12, pp. 6454–6461, Apr. 2014.
- [197] Y. Zhang, H. Cheng, X. Lu, W. Ding, and G. Zhou, "Influence of rare earth promoters on the performance of Ni/Mg(Al)O catalysts for hydrogenation and steam reforming of toluene," *Rare Met.*, vol. 28, no. 6, pp. 582–589, Dec. 2009.
- [198] J. Qi et al., "Multi-shelled  $\text{CeO}_2$  hollow microspheres as superior photocatalysts for water oxidation," *Nanoscale*, vol. 6, no. 8, pp. 4072–7, Apr. 2014.
- [199] P. Xu, R. Yu, H. Ren, L. Zong, J. Chen, and X. Xing, "Hierarchical nanoscale multi-shell Au/ $\text{CeO}_2$  hollow spheres," *Chem. Sci.*, vol. 5, no. 11, pp. 4221–4226, Jul. 2014.
- [200] X. Yao, X. Yang, R. Yu, P. Xu, J. Chen, and X. Xing, "Controlled synthesis and properties of porous Cu/ $\text{CeO}_2$  microspheres," *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 22–25, Jan. 2015.
- [201] W. Xu et al., "Steam Reforming of Ethanol on Ni/ $\text{CeO}_2$ : Reaction Pathway and Interaction between Ni and the  $\text{CeO}_2$  Support," *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 975–984, 2013.
- [202] M. Kaewpanha et al., "Steam reforming of tar derived from the steam pyrolysis of biomass over metal catalyst supported on zeolite," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 44, no. 6, pp. 1022–1026, Nov. 2013.
- [203] A. M. G. Pedrosa, M. J. B. Souza, D. M. A. Melo, and A. S. Araujo, "Cobalt and nickel

- supported on HY zeolite: Synthesis, characterization and catalytic properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, no. 6, pp. 1105–1111, 2006.
- [204] T. Dickerson and J. Soria, "Catalytic Fast Pyrolysis: A Review," *Energies*, vol. 6, no. 1, pp. 514–538, Jan. 2013.
- [205] S. Vivanpatarakij, D. Rulerk, and S. Assabumrungrat, "Removal of Tar from Biomass Gasification Process by Steam Reforming over Nickel Catalysts," vol. 37, pp. 205–210, 2014.
- [206] F. M. Josuinkas, C. P. B. B. Quitete, N. F. P. P. Ribeiro, and M. M. V. M. V. M. Souza, "Steam reforming of model gasification tar compounds over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors," *Fuel Process. Technol.*, vol. 121, pp. 76–82, May 2014.
- [207] M. Marquevich, X. Farriol, F. Medina, and D. Montane, "Steam reforming of sunflower oil over Ni/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like materials," *Catal. Letters*, vol. 85, no. January, pp. 41–48, 2003.
- [208] A. R. González, Y. J. O. Asencios, E. M. Assaf, and J. M. Assaf, "Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol–gel method from hydrotalcite-like precursors," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 876–887, Sep. 2013.
- [209] M. Koike, D. Li, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, "A highly active and coke-resistant steam reforming catalyst comprising uniform nickel-iron alloy nanoparticles.," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 12, pp. 2312–4, Dec. 2012.
- [210] J. Ashok and S. Kawi, "Steam reforming of toluene as a biomass tar model compound over CeO<sub>2</sub> promoted Ni/CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 32, pp. 13938–13949, Oct. 2013.
- [211] T. Chen *et al.*, "CO<sub>2</sub> reforming of toluene as model compound of biomass tar on Ni/Palygorskite," *Fuel*, vol. 107, pp. 699–705, May 2013.
- [212] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Charojrochkul, and S. Assabumrungrat, "Development of Ni–Fe bimetallic based catalysts for biomass tar cracking/reforming: Effects of catalyst support and co-fed reactants on tar

- conversion characteristics," *Fuel Process. Technol.*, vol. 127, pp. 26–32, Nov. 2014.
- [213] C. Gervasio, E. Grieco, and G. Baldi, "Ni and Ni-Fe perovskite for catalytic abatement of tar," in *International Conference on Renewable Energies and Power Quality*, 2010.
- [214] Y. Sekine *et al.*, "Steam reforming of toluene over perovskite-supported Ni catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 451, pp. 160–167, Jan. 2013.
- [215] G. Moradi, H. Hemmati, and M. Rahmanzadeh, "Preparation of a LaNiO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst and its Performance in Dry Reforming of Methane," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 36, no. 4, pp. 575–580, Apr. 2013.
- [216] C. Wu, Z. Wang, V. Dupont, J. Huang, and P. T. Williams, "Nickel-catalysed pyrolysis/gasification of biomass components," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 99, pp. 143–148, Jan. 2013.
- [217] C. Wu, L. Dong, J. Onwudili, P. T. Williams, and J. Huang, "Effect of Ni particle location within the mesoporous MCM-41 support for hydrogen production from the catalytic gasification of biomass," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 9, pp. 1083–1091, 2013.
- [218] R. N. Widyaningrum, T. L. Church, M. Zhao, and A. T. Harris, "Mesocellular-foam-silica-supported Ni catalyst: Effect of pore size on H<sub>2</sub> production from cellulose pyrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 12, pp. 9590–9601, Jun. 2012.
- [219] J. Ancheyta, *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*. 2011.
- [220] IUPAC, "PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE precursores y catalizadores," 1991.
- [221] L. Han, Q. Wang, Q. Ma, C. Yu, Z. Luo, and K. Cen, "Influence of CaO additives on wheat-straw pyrolysis as determined by TG-FTIR analysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2010.
- [222] T. Maneerung, S. Kawi, and C. H. Wang, "Biomass gasification bottom ash as a source of CaO catalyst for biodiesel production via transesterification of palm oil," *Energy Convers. Manag.*, 2015.

- [223] E. B. Bauer, "Iron catalysis: Historic overview and current trends," *Top. Organomet. Chem.*, vol. 50, pp. 259–310, 2015.
- [224] I. Bauer and H.-J. Knölker, "Iron Catalysis in Organic Synthesis," *Chem. Rev.*, 2015.
- [225] S. Enthaler, K. Junge, and M. Beller, "Sustainable metal catalysis with iron: From rust to a rising star?," *Angewandte Chemie - International Edition*. 2008.
- [226] G. Papanikolaou and K. Pantopoulos, "Iron metabolism and toxicity," *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2005.
- [227] P. C. Nagajyoti, K. D. Lee, and T. V. M. Sreekanth, "Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review," *Environmental Chemistry Letters*. 2010.
- [228] D. Ling and T. Hyeon, "Chemical design of biocompatible iron oxide nanoparticles for medical applications," *Small*. 2013.
- [229] J. Lodhia, G. Mandarano, N. J. Ferris, P. Eu, and S. F. Cowell, "Development and use of iron oxide nanoparticles (Part 1): Synthesis of iron oxide nanoparticles for MRI," *Biomedical Imaging and Intervention Journal*. 2010.
- [230] C. Torres, M. Chaves, L. Urvina, and R. Moya, "Evaluación de la incidencia de pellets y astillas de madera en el desempeño de un gasificador tipo 'downdraft,'" *Rev. For. Mesoam. Kurú*, vol. 15, pp. 23–34, 2018.
- [231] J. Mazumder and H. I. de Lasa, "Catalytic steam gasification of biomass surrogates: Thermodynamics and effect of operating conditions," *Chem. Eng. J.*, 2016.
- [232] M. Kajita, T. Kimura, K. Norinaga, C. Z. Li, and J. I. Hayashi, "Catalytic and noncatalytic mechanisms in steam gasification of char from the pyrolysis of biomass," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 1, pp. 108–116, 2010.
- [233] B. Liu, Q. He, Z. Jiang, R. Xu, and B. Hu, "Relationship between coal ash composition and ash fusion temperatures," *Fuel*, vol. 105, pp. 293–300, 2013.
- [234] M. Q. Jiang, R. Zhou, J. Hu, F. C. Wang, and J. Wang, "Calcium-promoted catalytic activity of potassium carbonate for steam gasification of coal char: Influences of calcium species," *Fuel*, vol. 99, pp. 64–71, 2012.

- [235] P. Teixeira, H. Lopes, I. Gulyurtlu, N. Lapa, and P. Abelha, "Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed," *Biomass and Bioenergy*, vol. 39, pp. 192–203, 2012.
- [236] P. Piotrowska *et al.*, "Fate of alkali metals and phosphorus of rapeseed cake in circulating fluidized bed boiler part 1: Cocombustion with wood," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 1, pp. 333–345, 2010.
- [237] R. C. Ropp, *Inorganic polymeric glasses*, vol. 15. Elsevier, 2013.
- [238] G. N. Greaves and S. Sen, "Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids," *Adv. Phys.*, vol. 56, no. 1, pp. 1–166, 2007.
- [239] L. Wang, G. Skjevrak, J. E. Hustad, and Ø. Skreiberg, "Investigation of biomass ash sintering characteristics and the effect of additives," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 1, pp. 208–218, 2014.
- [240] M. Argyle and C. Bartholomew, "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, 2015.
- [241] S. Pissot, T. B. Vilches, H. Thunman, and M. Seemann, "Biomass and Bioenergy Effect of ash circulation on the performance of a dual fluidized bed gasification system," vol. 115, no. September 2017, pp. 45–55, 2018.
- [242] C. Torres and S. Rostom, "An Eco-Friendly Fluidizable Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/CaO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Tar Cracking during Biomass Gasification," 2020.
- [243] J. B. Peri, "A model for the surface of  $\gamma$ -alumina," *J. Phys. Chem.*, vol. 69, no. 1, pp. 220–230, 1965.
- [244] J. B. Peri, "Infrared and Gravimetric Study of the Surface Hydration of  $\gamma$ -Alumina," vol. 69, no. 1, 1965.
- [245] J. B. Peri, "Infrared study of adsorption of carbon dioxide, hydrogen chloride, and other molecules on acid sites on dry silica-alumina and  $\gamma$ -alumina 1," *J. Phys. Chem.*, vol. 70, no. 10, pp. 3168–3179, 1966.
- [246] J. Dewing, G. T. Monks, and B. Youll, "Competitive adsorption of pyridine and sterically hindered pyridines on alumina," *J. Catal.*, vol. 44, no. 2, pp. 226–235, 1976.

- [247] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat, "Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces," *J. Catal.*, vol. 226, no. 1, pp. 54–68, 2004.
- [248] D. Coster, A. L. Blumenfeld, and J. J. Fripiat, "Lewis acid sites and surface aluminum in aluminas and zeolites: A high-resolution NMR study," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 24, pp. 6201–6211, 1994.
- [249] R. Wischert, C. Copéret, F. Delbecq, and P. Sautet, "Optimal Water Coverage on Alumina: A Key to Generate Lewis Acid-Base Pairs that are Reactive Towards the C–H Bond Activation of Methane," *Angew. Chemie*, vol. 123, no. 14, pp. 3260–3263, 2011.
- [250] C. Morterra and G. Magnacca, "A case study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species," *Catal. Today*, vol. 27, no. 3–4, pp. 497–532, 1996.
- [251] M. Lagauche, K. Larmier, E. Jolimaitre, K. Barthelet, and C. Chizallet, "Thermodynamic Characterization of the Hydroxyls Group on the  $\gamma$ -Alumina Surface by the Energy Distribution Function," 2017.
- [252] L. Samain *et al.*, "Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Solid State Chem.*, vol. 217, pp. 1–8, 2014.
- [253] K. Scroder, K. Junge, B. Bitterlich, and M. Beller, *Topics in Organometallic Chemistry - Iron Catalysis*. 2011.
- [254] J. I. Padrón and V. S. Martin, "Catalysis by Means of Fe-Based Lewis Acids," in *Iron Catalysis*, Springer, 2011, pp. 1–26.
- [255] J. C. Védrine, "Acid-base characterization of heterogeneous catalysts: An up-to-date overview," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 12, pp. 9387–9423, 2015.
- [256] E. P. Parry, "An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity," *J. Catal.*, vol. 2, no. 5, pp. 371–379, 1963.
- [257] M. H. Lee, C. F. Cheng, V. Heine, and J. Klinowski, "Distribution of tetrahedral and octahedral Al sites in gamma alumina," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 265, no. 6, pp. 673–676, 1997.

- [258] B. A. Huggins and P. D. Ellis, "27Al Nuclear Magnetic Resonance Study of Aluminas and Their Surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 6, pp. 2098–2108, 1992.
- [259] X. Liu, "DRIFTS study of surface of  $\gamma$ -alumina and its dehydroxylation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 13, pp. 5066–5073, 2008.
- [260] J. Mazumder and H. I. de Lasa, "Fluidizable La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam gasification of biomass: Effect of catalyst preparation conditions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, no. C, pp. 250–265, 2015.
- [261] A. Pineau, N. Kanari, and I. Gaballah, "Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub>. Part I: Low temperature reduction of hematite," *Thermochim. Acta*, vol. 447, no. 1, pp. 89–100, 2006.
- [262] A. Pineau, N. Kanari, and I. Gaballah, "Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub>. Part II. Low temperature reduction of magnetite," *Thermochim. Acta*, vol. 456, no. 2, pp. 75–88, 2007.
- [263] H. Lin, Y. Chen, and C. Li, "The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen," vol. 400, pp. 61–67, 2003.
- [264] M. H. Jeong, D. H. Lee, and J. W. Bae, "Reduction and oxidation kinetics of different phases of iron oxides," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 6, pp. 2613–2620, 2015.
- [265] G. Duman, T. Watanabe, M. A. Uddin, and J. Yanik, "Steam gasification of safflower seed cake and catalytic tar decomposition over ceria modified iron oxide catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 126, pp. 276–283, 2014.
- [266] M. F. Bleeker, H. J. Veringa, and S. R. A. Kersten, "Pure hydrogen production from pyrolysis oil using the steam-iron process: Effects of temperature and iron oxide conversion in the reduction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 1, pp. 53–64, 2010.
- [267] X. Li, L. Liu, Y. Wu, and T. Liu, "Determination of the Redox Potentials of Solution and Solid Surface of Fe(II) Associated with Iron Oxyhydroxides," *ACS Earth Sp. Chem.*, vol. 3, no. 5, pp. 711–717, 2019.
- [268] Z. Feng, J. Zhao, F. E. Huggins, and G. P. Huffman, "Agglomeration and phase transition of a nanophase iron oxide catalyst," *J. Catal.*, vol. 143, no. 2, pp. 510–519,



1993.

- [269] R. J. Lancee, A. I. Dugulan, P. C. Thüne, H. J. Veringa, J. W. Niemantsverdriet, and H. O. A. Fredriksson, "Chemical looping capabilities of olivine, used as a catalyst in indirect biomass gasification," *Appl. Catal. B Environ.*, 2014.
- [270] Y. Tamaura, K. Ito, and T. Katsura, " $\gamma$ -FeO(OH) to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 189–194, 1983.
- [271] D. Spreitzer and J. Schenk, "Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review," *Steel Res. Int.*, vol. 90, no. 10, 2019.
- [272] H. Tamura, "The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 7, pp. 1872–1883, 2008.
- [273] H. O. U. Baolin, Z. Haiying, L. I. Hongzhong, and Z. H. U. Qingshan, "Study on Kinetics of Iron Oxide Reduction by Hydrogen \*," vol. 20, no. 1, pp. 10–17, 2012.
- [274] M. C. Biesinger *et al.*, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, 2011.
- [275] M. Mullet, V. Khare, and C. Ruby, "XPS study of Fe(II)-Fe(III) (oxy)hydroxycarbonate green rust compounds," *Surf. Interface Anal.*, vol. 40, no. 3–4, pp. 323–328, 2008.
- [276] M. Preisinger, M. Krispin, T. Rudolf, S. Horn, and D. R. Strongin, "Electronic structure of nanoscale iron oxide particles measured by scanning tunneling and photoelectron spectroscopies," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 16, pp. 1–6, 2005.
- [277] K. Wright and A. Barron, "Catalyst Residue and Oxygen Species Inhibition of the Formation of Hexahapto-Metal Complexes of Group 6 Metals on Single-Walled Carbon Nanotubes," *C*, vol. 3, no. 4, p. 17, 2017.
- [278] A. Baiker, "Swiss Federal Institute of echnology Z--rich ( E HZ ) Heterogeneous Catalysis : From Fundamentals to Reaction Engineering," vol. 50, pp. 65–73, 1996.
- [279] R. J. D. Mark E. Davis, "Effects of Transport Limitations on Rates of Solid-Catalyzed Reactions," *Fundam. Chem. React. Eng.*, pp. 184–239, 2013.

- [280] R. I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, vol. 3. John Wiley & Sons, 1996.
- [281] M. Lucia, V. Rios, A. M. González, E. Eduardo, S. Lora, and O. Agustin, "Biomass and Bioenergy Reduction of tar generated during biomass gasification: A review," *Biomass and Bioenergy*, vol. 108, no. November 2017, pp. 345–370, 2018.
- [282] \* Pengmei Lv, Jie Chang, and Tiejun Wang, C. Wu, and N. Tsubaki, "A Kinetic Study on Biomass Fast Catalytic Pyrolysis," 2004.
- [283] Y. V. Kissin, "Chemical Mechanisms of Catalytic Cracking over Solid Acidic Catalysts: Alkanes and Alkenes," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 43, no. 1–2, pp. 85–146, 2001.
- [284] D. Ipsakis, E. Heracleous, K. Gkinis, S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, and A. A. Lappas, "Kinetic modeling of ex-situ biomass catalytic pyrolysis," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 14, pp. 27362–27368, 2018.
- [285] M. J. Girgis, B. C. Gates, and M. J. Girgis, "Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, no. 9, pp. 2021–2058, 1991.
- [286] C. A. Jordan and G. Akay, "Effect of CaO on tar production and dew point depression during gasification of fuel cane bagasse in a novel downdraft gasifier," vol. 106, pp. 654–660, 2013.
- [287] J. Udomsirichakorn, P. Basu, P. A. Salam, and B. Acharya, "CaO-based chemical looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with in situ CO<sub>2</sub> capture and tar reduction," vol. 127, pp. 7–12, 2014.
- [288] I. Zamboni, C. Courson, and A. Kiennemann, "Fe-Ca interactions in Fe-based/CaO catalyst/sorbent for CO<sub>2</sub> sorption and hydrogen production from toluene steam reforming," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 203, pp. 154–165, 2017.
- [289] I. Zamboni, Y. Zimmermann, A. Kiennemann, and C. Courson, "Improvement of steam reforming of toluene by CO<sub>2</sub> capture using Fe/CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> bifunctional materials," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 15, pp. 5297–5304, 2015.
- [290] L. P. L. M. Rabou, R. W. R. Zwart, B. J. Vreugdenhil, and L. Bos, "Tar in biomass

producer gas, the Energy research Centre of The Netherlands (ECN) experience: An enduring challenge," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 12, pp. 6189–6198, 2009.

- [291] Y. Wang and C. M. Kinoshita, "Kinetic model of biomass gasification," *Sol. Energy*, 1993.
- [292] S. Adamu and M. M. Hossain, "Kinetics of Steam Gasification of Glucose as a Biomass Surrogate over Ni/Ce-Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a Fluidized Bed Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 9, pp. 3128–3137, 2018.
- [293] A. R. Calzada Hernandez, D. Gibran González Castañeda, A. Sánchez Enriquez, H. de Lasa, and B. Serrano Rosales, "Ru-Promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fluidized Catalyst for Biomass Gasification," *Catalysts*, vol. 10, no. 3, p. 316, 2020.
- [294] S. J. Hurff and M. T. Klein, "Reaction Pathway Analysis of Thermal and Catalytic Lignin Fragmentation by Use of Model Compounds," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 22, no. 4, pp. 426–430, 1983.
- [295] A. Popov *et al.*, "Bio-oils hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic molecules on oxidic catalyst supports," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 37, pp. 15661–15670, 2010.
- [296] J. Hu, D. Shen, R. Xiao, S. Wu, and H. Zhang, "Free-radical analysis on thermochemical transformation of lignin to phenolic compounds," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 1, pp. 285–293, 2013.
- [297] A. I. Vuori and J. B. so. Bredenberg, "Thermal Chemistry Pathways of Substituted Anisoles," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 26, no. 2, pp. 359–365, 1987.
- [298] T. L. K. Yong and M. Yukihiro, "Kinetic analysis of guaiacol conversion in sub- and supercritical water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 26, pp. 9048–9059, 2013.
- [299] M. Nowakowska, O. Herbinet, A. Dufour, and P. A. Glaude, "Kinetic Study of the Pyrolysis and Oxidation of Guaiacol," *J. Phys. Chem. A*, vol. 122, no. 39, pp. 7894–7909, 2018.
- [300] E. Salaices, "Catalytic Steam Gasification of Biomass Surrogates: A Thermodynamic and Kinetic Modelling," The University of Western Ontario, 2010.
- [301] F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced organic chemistry: part A: structure and*

*mechanisms*. Springer Science & Business Media, 2007.

- [302] C. T. Campbell and K. A. Daube, "A surface science investigation of the water-gas shift reaction on Cu(111)," *J. Catal.*, vol. 104, no. 1, pp. 109–119, Mar. 1987.
- [303] T. Van Herwijnen' And and W. A. De Jon@, "Kinetics and Mechanism of the CO shift on Cu/ZnO," 1980.
- [304] J.-W. S. and, ‡ G. F. Froment\*, and M. Fowles, "Steam/CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. Carbon Formation and Gasification on Catalysts with Various Potassium Contents," 2002.
- [305] K. Jarosch, T. El Solh, and H. I. de Lasa, "Modelling the catalytic steam reforming of methane: discrimination between kinetic expressions using sequentially designed experiments," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, no. 16, pp. 3439–3451, Aug. 2002.
- [306] P. Münster and H. J. Grabke, "Kinetics of the steam reforming of methane with iron, nickel, and iron-nickel alloys as catalysts," *J. Catal.*, vol. 72, no. 2, pp. 279–287, Dec. 1981.
- [307] T. El Solh, K. Jarosch, and H. de Lasa, "Catalytic dry reforming of methane in a CREC riser simulator kinetic modeling and model discrimination," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 12, pp. 2507–2515, 2003.
- [308] M. Maestri, D. G. Vlachos, A. Beretta, G. Groppi, and E. Tronconi, "Steam and dry reforming of methane on Rh: Microkinetic analysis and hierarchy of kinetic models," *J. Catal.*, vol. 259, no. 2, pp. 211–222, Oct. 2008.
- [309] G. Del Angel, A. Bonilla, Y. Peña, J. Navarrete, J. L. G. Fierro, and D. R. Acosta, "Effect of lanthanum on the catalytic properties of PtSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts prepared by successive impregnation and controlled surface reaction," *J. Catal.*, vol. 219, no. 1, pp. 63–73, Oct. 2003.
- [310] J. M. Calo and M. T. Perkins, "A heterogeneous surface model for the 'steady-state' kinetics of the boudouard reaction," *Carbon N. Y.*, vol. 25, no. 3, pp. 395–407, 1987.
- [311] B. P. Jalan and Y. K. Rao, "A study of the rates of catalyzed Boudouard reaction," *Carbon N. Y.*, vol. 16, no. 3, pp. 175–184, 1978.

- [312] Z. Liu, Q. Wang, Z. Zou, and G. Tan, "Arrhenius parameters determination in non-isothermal conditions for the uncatalyzed gasification of carbon by carbon dioxide," *Thermochim. Acta*, vol. 512, no. 1–2, pp. 1–4, 2011.
- [313] G. De Micco, A. Nasjleti, and A. E. Bohé, "Kinetics of the gasification of a Rio Turbio coal under different pyrolysis temperatures," *Fuel*, vol. 95, pp. 537–543, 2012.
- [314] P. Lahijani, Z. A. Zainal, M. Mohammadi, and A. R. Mohamed, "Conversion of the greenhouse gas CO<sub>2</sub> to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 615–632, 2015.
- [315] S. Yuan, X. L. Chen, J. Li, and F. C. Wang, "CO<sub>2</sub> gasification kinetics of biomass char derived from high-temperature rapid pyrolysis," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 5, pp. 2314–2321, 2011.
- [316] D. K. Seo, S. K. Lee, M. W. Kang, J. Hwang, and T. U. Yu, "Gasification reactivity of biomass chars with CO<sub>2</sub>," *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, no. 12, pp. 1946–1953, 2010.
- [317] H. Liu, C. Luo, M. Kaneko, S. Kato, and T. Kojima, "Unification of gasification kinetics of char in CO<sub>2</sub> at elevated temperatures with a modified random pore model," *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 4, pp. 961–970, 2003.
- [318] R. P. W. J. Struis, C. Von Scala, S. Stucki, and R. Pins, "Gasification Reactivity of Charcoal with CO<sub>2</sub> at Elevated Conversion Levels," *Prog. Thermochem. Biomass Convers.*, vol. 57, pp. 73–91, 2008.
- [319] A. K. Burnham, "Van Krevelen Diagrams," no. 1987, pp. 1–5, 2018.
- [320] D. W. Van Krevelen, "Organic geochemistry-old and new," *Org. Geochem.*, vol. 6, no. C, pp. 1–10, 1984.
- [321] D. W. van Krevelen, "Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials," *Polymer (Guildf.)*, vol. 16, no. 8, pp. 615–620, 1975.

## APENDICE I

Resultados de análisis de cenizas según el tipo de biomasa obtenida como subproducto del proceso de gasificación.

Ceniza de la biomasa (%) <sup>¥</sup>	TIPO DE BIOMASA GASIFICADA <sup>‡</sup>						CLINKER FORMADO <sup>†</sup>	
	<i>Acacia Mangium</i>	<i>Cupressus Lusitanica</i>	<i>Eucalyptus Grandis</i>	<i>Gmelina Arborea</i>	<i>Tectona Grandis</i>	Coffee Pulp	Runs 100% Coffee pulp	Runs 80% Coffee Pulp /20% Coffee Husk
<b>Composición Química</b>								
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,00 ± 0,10	9,80 ± 0,08	12,89 ± 0,14	3,98 ± 0,03	4,02 ± 0,22	2,97 ± 0,08	3,03 ± 0,52	3,21 ± 0,28
CaO	63,96 ± 0,19	59,41 ± 0,84	50,08 ± 0,11	58,66 ± 0,16	69,35 ± 1,16	8,81 ± 0,06	22,06 ± 3,20	13,81 ± 0,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00 ± 0,09	2,63 ± 0,22	3,59 ± 0,06	2,01 ± 0,02	1,47 ± 0,36	0,06 ± 0,10	0,67 ± 0,94	1,27 ± 1,80
MgO	1,93 ± 0,25	1,73 ± 0,23	2,03 ± 0,15	2,10 ± 0,10	2,60 ± 0,78	0,67 ± 0,15	0,65 ± 0,92	1,25 ± 1,77
K <sub>2</sub> O	12,92 ± 0,06	13,51 ± 0,05	15,68 ± 0,09	21,46 ± 0,24	11,37 ± 0,42	77,40 ± 0,13	62,13 ± 7,47	61,77 ± 2,64
SiO <sub>2</sub>	4,70 ± 0,12	6,83 ± 0,33	9,11 ± 0,07	4,19 ± 0,10	3,93 ± 0,08	1,49 ± 1,19	4,56 ± 0,13	7,50 ± 0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,29 ± 0,02	2,09 ± 0,06	1,81 ± 0,02	3,59 ± 0,02	2,94 ± 0,43	3,42 ± 0,05	1,83 ± 2,59	4,65 ± 0,05
SO <sub>3</sub>	0,96 ± 0,03	1,33 ± 0,01	1,21 ± 0,03	1,82 ± 0,04	1,37 ± 0,14	3,44 ± 0,12	2,84 ± 4,01	4,37 ± 0,18
Cl	2,24 ± 0,00	1,07 ± 0,04	1,74 ± 0,01	1,23 ± 0,02	1,77 ± 0,02	2,10 ± 0,03	0,34 ± 0,48	1,69 ± 0,06
TiO <sub>2</sub>	0,39 ± 0,02	0,63 ± 0,04	0,79 ± 0,04	0,19 ± 0,00	0,20 ± 0,05	-	0,05 ± 0,06	0,19 ± 0,01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,02 ± 0,02	0,01 ± 0,01	-	-	-	-	0 ± 0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05 ± 0,01	0,08 ± 0,02	0,07 ± 0,01	-	0,05 ± 0,02	-	-	0 ± 0
MnO	0,48 ± 0,01	0,15 ± 0,00	0,22 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,02 ± 0,02	0,05 ± 0,01
CoO	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,00
NiO	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,00	-	0,02 ± 0,01	-	-	0 ± 0
CuO	0,06 ± 0,00	0,12 ± 0,01	0,10 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,02 ± 0,02	0,04 ± 0,01
ZnO	0,50 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,23 ± 0,03	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,00
SrO	0,42 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,36 ± 0,00	0,35 ± 0,01	0,16 ± 0,00	0,17 ± 0,04	0,19 ± 0,01
CdO	-	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-	-	0,01 ± 0,01	-	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,01 ± 0,01	-	-	-	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0,01 ± 0,01	-
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	1,65 ± 2,33	-

Notas: (¥) Base seca. (†) Formación de clinkers después de corridas específicas, los cuales bloquearon el Sistema. (‡) Gasificador de tiro descendente con Sistema analítico descrito por Torres et al (2019)[230]

## APENDICE II

Figuras II. 1. y II. 2. reportan los picos de desorción de amoniaco TPD con sus respectivas deconvoluciones para 5% CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 10% CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus parámetros estadísticos de interés.

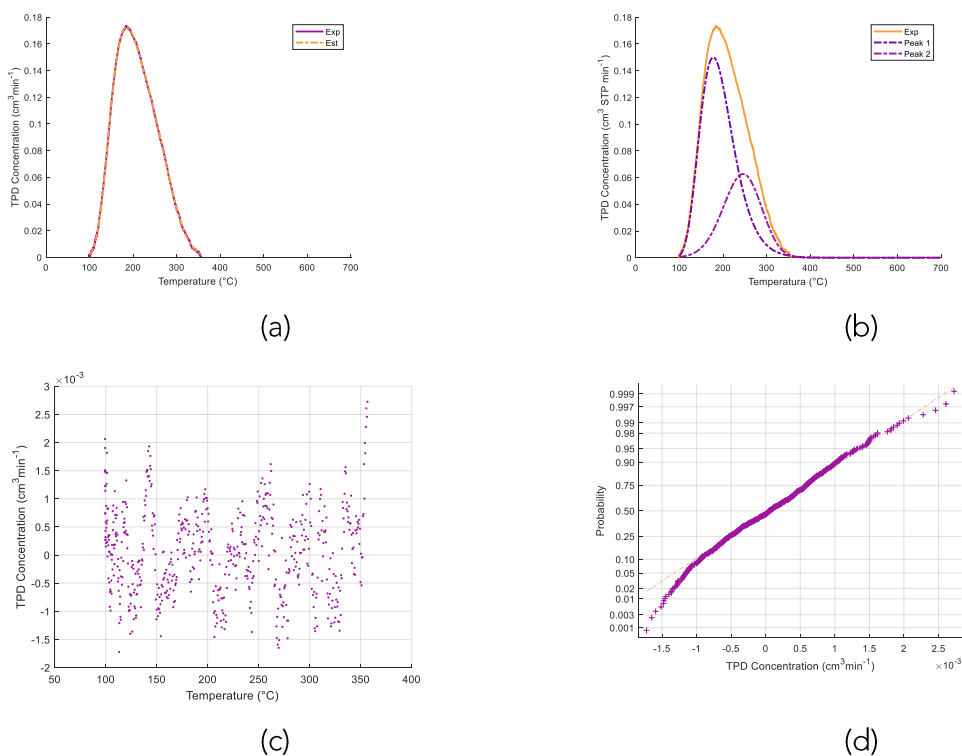
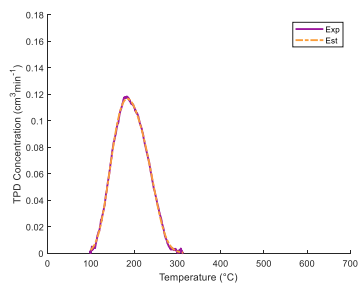
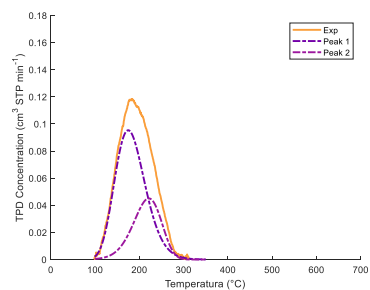


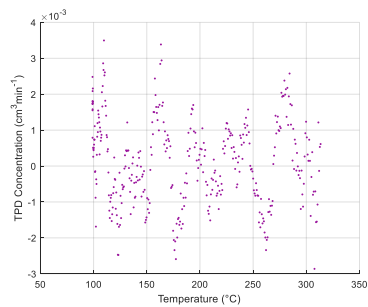
Figura I. 1. Deconvolución de la curva NH<sub>3</sub>-TPD para 5% CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a) Curva de ajuste con R<sup>2</sup>=1,00 (b) Curvas de composición (c) Residuos de regresión (d) Distribución de probabilidad de la curva de ajuste seleccionada.



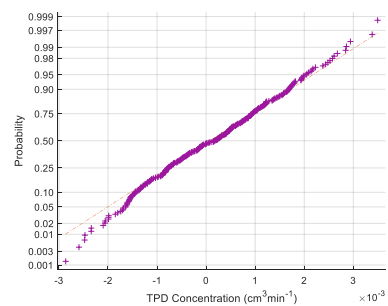
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura II. 2. Deconvolución de la curva NH<sub>3</sub>-TPD para 10% CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a) Curva de ajuste con R<sup>2</sup> = 0,999 (b) Curvas de composición (c) Residuos de regresión (d) Distribución de probabilidad de la curva de ajuste seleccionada.



## APENDICE III

Apéndice III. Deconvolución de TPR para  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CaO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Catalizadores.

Figuras III. 1. y III. 2. reportar las curvas TPR para el catalizador 4% Fe/10%  $\text{CaO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $650^\circ\text{C}$  y  $950^\circ\text{C}$ , respectivamente. Las curvas de TPR se analizaron utilizando un método de deconvolución de picos múltiples, y los parámetros estadísticos para esta deconvolución se determinaron como se informa en las Figuras III.1 y III.2., (c) y (d).

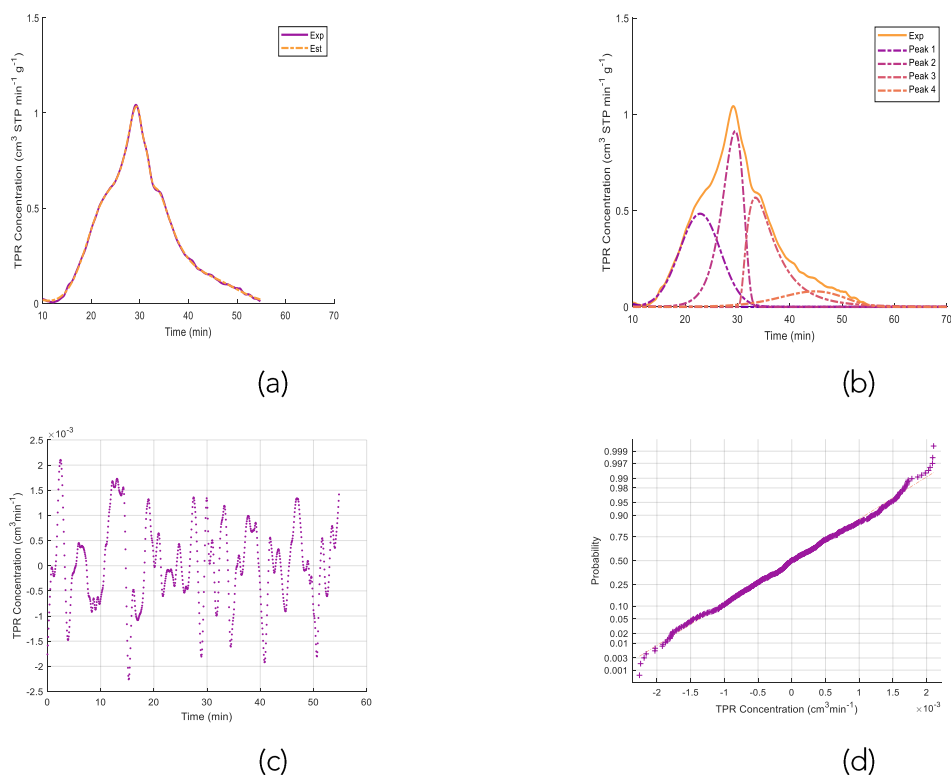
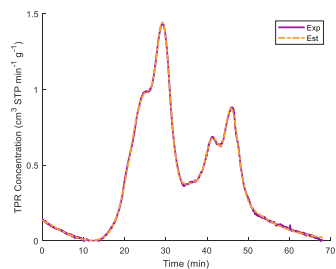
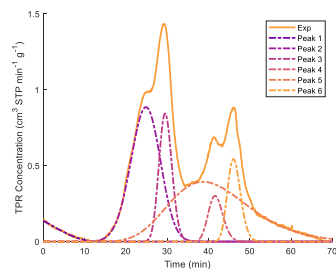


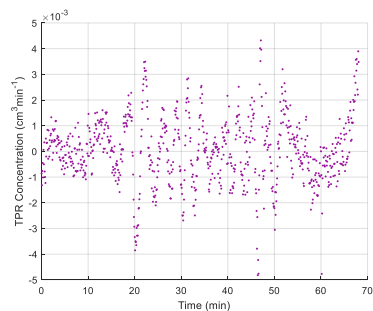
Figura III. 1. Deconvolución de la curva TPR hasta  $650^\circ\text{C}$  para un catalizador 4% Fe/10%  $\text{CaO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : (a) Curva de ajuste con  $R^2 = 0,9995$  (b) Curvas de composición (c) Regresión de Residuos (d) Distribución de probabilidad de la curva de ajuste seleccionada.



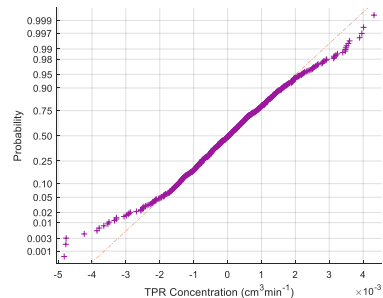
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura III. 2. Deconvolución de la curva TPR hasta 950 ° C para un catalizador 4% Fe/10% CaO-  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) Curva de ajuste con R2 = 0,9996 (b) Curvas de composición (c) Residuos de regresión (d) Distribución de probabilidad de la curva de ajuste seleccionada.