

# Producción de syngas rico en hidrógeno utilizando vapor de agua como agente gasificante de la torta y cascarilla de la higuerilla

Omar Xavier Fonseca Serrano Judith Lineth Pineda González

Trabajo de grado para optar por el título de ingenieros químicos

Asesor
Luis Alberto Ríos, Doctor (PhD) en Biología
Co-Asesor
Lorena Sánchez Donado (Mg. En Ingeniería)

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Ingeniería Química
Medellín
2023

| Cita        |     | Apellidos autor 1 y Apellidos autor 2 [1]                             |  |  |
|-------------|-----|---|--|--|
| Referencia  | [1] | O.X. Fonseca Serrano y J. L. Pineda González, "Producción de syngas   |  |  |
|             |     | rico en hidrógeno utilizando vapor de agua como agente gasificante de |  |  |
| Estilo IEEE |     | la torta y cascarilla de la higuerilla", Trabajo de grado, Ingeniería |  |  |
| (2020)      |     | Química, Universidad de Antioquia, Medellín, 2023.                    |  |  |



Procesos Químicos Industriales (PQI)





Repositorio Institucional: http://bibliotecadigital.udea.edu.co

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes

**Decano/Director:** Jesús Francisco Vargas Bonilla **Jefe departamento:** Lina María González Rodríguez

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

#### **Dedicatoria**

Jennifer y Mónica, porque reforzaron las bases de ser quien hoy en día soy.

Braian y Mariana, siempre estuvieron en mi mente.

Udy, porque tu mano siempre estuvo en mi hombro y tu voz nunca faltó, este gran logro nos lo dedico.

Para mí, siempre seré quién propicie mi propio éxito.

Para mi mami. Para Yiyi.

Porque mi mejor herencia sí fue la educación.

Xavier, cada evento nos ha llevado a este preciso momento, y por eso, estoy agradecida.

## **Agradecimientos**

Al profesor Luis Alberto Ríos, por su colaboración y por cada enseñanza que nos dejó en este proceso, las recordaremos siempre en nuestro futuro académico. Por permitirnos hacer parte del grupo de investigación.

A nuestra co-asesora, Lorena Sánchez, por las experiencias, por su paciencia y por compartir su conocimiento, por el apoyo mutuo y alentar nuestras ganas por la investigación.

Andrés Guzmán, por su asesoría y tiempo.

A todos los investigadores y auxiliares de PQI por la ayuda brindada.

A todos los profesores y compañeros que nos acompañaron en este largo camino y no nos permitieron desfallecer.

¡Gracias!

# TABLA DE CONTENIDO

| RESUMEN  | 9  |
|--|----|
| ABSTRACT   | 10 |
| II. OBJETIVOS  | 13 |
| A. Objetivo general  | 13 |
| B. Objetivos específicos   | 13 |
| III. MARCO TEÓRICO   | 14 |
| A. Generalidades del cultivo de higuerilla.                          | 14 |
| B. Aceite de ricino o de higuerilla usos y aplicaciones industriales | 16 |
| C. Proceso de extracción del aceite de higuerilla                    | 16 |
| D. Proceso de gasificación   | 17 |
| IV. METODOLOGÍA  | 19 |
| A. Caracterización de las biomasas a gasificar                       | 19 |
| 1) Análisis elemental  | 19 |
| 2) Análisis próximo  | 19 |
| 3) Poder calorífico  | 19 |
| 4) Análisis granulométrico   | 20 |
| B. Gasificación de las biomasas                                      | 20 |
| C. Determinación de la composición del syngas                        | 21 |
| D. Diseño Experimental   | 21 |
| 1) Factores o variables de entrada (independientes)                  | 22 |
| 2) Factores o variables respuesta (dependientes)                     | 22 |
| 3) Variables Control   | 22 |
| VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS  | 24 |
| A. Caracterización de biomasa  | 24 |

| 1) Análisis elemental, análisis próximo y poder calorífico.                            | 24         |
|--|------------|
| 2) Análisis granulométrico.  | 28         |
| B. Gasificación de la biomasa y determinación de la composición del syngas.            | 30         |
| C. Determinación de la composición del syngas obtenido de la gasificación de los resid | duos de la |
| higuerilla.  | 32         |
| D. Evaluación del syngas recolectado en reacciones de hidrotratamiento.                | 37         |
| E. Diseño experimental   | 37         |
| VII. CONCLUSIONES  | 40         |
| REFERENCIAS  | 41         |

# LISTA DE TABLAS

| TABLA I ANÁLISIS PRÓXIMO Y ELEMENTAL DE LA BIOMASA            | 24 |
|---|----|
| TABLA II DATOS PARA CALCULAR FÓRMULAS SIMPLIFICADAS           | 27 |
| TABLA III ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LA BIOMASA               | 29 |
| TABLA IV CONDICIONES DE LAS REACCIONES                        | 32 |
| TABLA V COMPOSICIÓN DEL GAS (% V/V)                           | 33 |
| TABLA VI CONVERSIÓN Y RENDIMIENTOS OBTENIDOS                  | 34 |
| TABLA VII RELACIÓN SB PARA LOS ENSAYOS REALIZADOS             | 36 |
| TABLA VIII ANÁLISIS DE VARIANZA PARA RENDIMIENTO DE HIDRÓGENO | 37 |

# LISTA DE FIGURAS

| Fig. 1. Árbol de higuerilla.   | 14 |
|--|----|
| Fig. 2. Fruto de la higuerilla.  | 15 |
| Fig. 3. Esquema de la gasificación de la biomasa.                                      | 21 |
| Fig. 4. Distribución de partícula de la torta de higuerilla por tamaño del tamiz.      | 28 |
| Fig. 5. Distribución de partícula de la cascarilla de higuerilla por tamaño del tamiz. | 29 |
| Fig. 6. Montaje de gasificación.   | 30 |
| Fig. 7. Gráfica de Interacción para Rendimiento de Hidrógeno.                          | 38 |
| Fig. 8. Diagrama de Pareto Estandarizada para rendimiento de Hidrógeno.                | 38 |

# SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

C Carbono

H<sub>2</sub> Molécula de hidrógeno

O Oxígeno

CO Monóxido de carbono

**msnm** Metros sobre el nivel del mar

**CaO** Óxido de calcio

N Nitrógeno

CH<sub>4</sub> Metano

CO<sub>2</sub> Dióxido de Carbono

Rxn Reacción

#### **RESUMEN**

En el proceso de producción de aceite de higuerilla se generan grandes cantidades de residuos, como la torta de higuerilla y otros subproductos, los cuales no tienen actualmente usos que generen valor agregado. Por esta razón, se propone utilizar estos residuos y su mezcla como biomasas en el proceso de gasificación para producir un syngas rico en hidrógeno con vapor de agua como agente gasificante. Se determinó el poder calorífico superior: torta de 26 (MJ/kg), cascarilla: 20.2 y mezcla: 22.6 (MJ/kg). El análisis elemental detalló la composición de C, H, N, S y O en cada muestra, las fórmulas simplificadas y pesos moleculares de las biomasas. El análisis próximo mostró el carbono fijo, material volátil, humedad y cenizas de las muestras. Con esta información y la caracterización del syngas producido por medio de cromatografía gaseosa, se concluyó que la cascarilla tuvo los mejores resultados a 800°C: rendimiento de hidrógeno 0.075 (g H2/g biomasa seca), conversión de biomasa 99 %m/m y rendimiento del syngas 1.78 (m3/kg de biomasa seca). Para estos últimos dos valores, con el flujo de vapor 0.5 mL/min, esta biomasa reportó 99.7% m/m y 1.88 (m3/kg de biomasa seca) respectivamente, determinando que el menor flujo de vapor da mejor viabilidad económica. Las características de la mezcla fueron satisfactorias para que su gasificación sea tomada en cuenta como un método efectivo de aprovechamiento de residuos. Por medio de Statgraphics Centurion 18, se validó que el flujo de agua no es determinante, pero modifica el rendimiento del hidrógeno.

Palabras clave — Residuos, higuerilla, biomasa, vapor de agua, gasificación, syngas, hidrógeno.

#### **ABSTRACT**

In the production process of castor oil, large quantities of waste are generated, such as castor cake and other byproducts, which currently have no uses that generate added value. For this reason, it is proposed to use these wastes and their mixture as biomass in the gasification process to produce a syngas rich in hydrogen with steam as a gasifying agent. The higher calorific value was determined, cake: 26 (MJ/kg), husk: 20.2 and mixture: 22.6 (MJ/kg). The ultimate analysis detailed the composition of C, H, N, S and O in each sample, the simplified formulas and molecular weights of the biomasses. Proximate analysis showed the fixed carbon, volatile material, moisture and ash of the samples. With this information and the characterization of the syngas produced by means of gas chromatography, it was concluded that the husk had the best results at 800°C: hydrogen yield 0.075 (g H2/g dry biomass), biomass conversion 99 %m /m and syngas yield 1.78 (m3/kg of dry biomass). For these last two values with the steam flow of 0.5 mL/min, this biomass reported 99.7% m/m and 1.88 (m3/kg of dry biomass) respectively, determining that the lower steam flow gives better economic viability. The characteristics of the mixture were satisfactory for its gasification to be considered as an effective method of waste utilization. Through Statgraphics Centurion18, it was validated that the water flow is not decisive, but it modifies the hydrogen yield.

Keywords — Waste, castor, biomass, water vapor, gasification, syngas, hydrogen.

## I. INTRODUCCIÓN

El gas de síntesis, syngas, rico en hidrógeno es una propuesta de combustible para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero [1]. La producción de este gas se puede dar a partir de biomasas mediante pirólisis, gasificación y procesos de reformado o combustión [2]. Según la Real Academia Española, biomasa es la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, que se puede utilizar como fuente de energía [3]. Para la producción de hidrógeno a partir de biomasas, la gasificación con vapor de agua es uno de los procesos más efectivos [2].

Algunas biomasas que han sido gasificadas con vapor de agua son astillas de madera, poda de viñedos, madera de cedro, cascarilla de arroz y aserrín de madera de pino forestal [4]. Entre los catalizadores más usados están el olivino y el óxido de calcio [5] [6].

Estas biomasas son solo un pequeño ejemplo de la materia orgánica que puede pasar por un proceso de gasificación para convertirse en syngas con una composición alta en hidrógeno. Esto significa que diversos procesos que generan desechos orgánicos se pueden modificar para que los residuos se conviertan en productos con valor agregado. Por ejemplo, el aceite de ricino representa un papel fundamental en la industria química con una valoración de más de \$1.21 mil millones de dólares americanos en el 2021 y a la espera de una tasa de crecimiento anual compuesto de 5.8% entre el 2022 y 2030 [7]. El aceite de ricino proviene de la extracción de la semilla de la planta de higuerilla.

De la producción del aceite de ricino, quedan como residuos la torta de higuerilla y la cascarilla de higuerilla, entre otros. La torta de higuerilla tiene un contenido nutricional alto en proteínas incluyendo la glicoproteína ricina [8]. La ricina es un veneno que al ser inhalado o ingerido por humanos puede provocar problemas respiratorios, fiebre, sangrado intestinal y hasta la muerte [9]. En los animales, como el ganado ovino, se puede incluir en sus dietas hasta un 8% de torta de higuerilla no desintoxicada (con ricina) [10]. Además, se utiliza como un fertilizante natural ya que nutre el suelo por su contenido en nitrógeno, fósforo y potasio. A parte de ser un fertilizante balanceado, protege el suelo de nematodos e insectos [11]. Por otro lado, Navarrete y Rodríguez (2012), concluyeron que la cascarilla de higuerilla puede cumplir función de absorbente

natural alternativo de compuestos fenólicos en medio acuoso que se emplea en el tratamiento de aguas residuales [12].

El aprovechamiento de la torta de higuerilla y su cascarilla como fuente para la producción de hidrógeno reduciría de gran manera los residuos generados en la producción de aceite de ricino, lo que no solo mejoraría la economía del proceso, al convertirse en subproductos con valor agregado, sino que también podría ayudar en términos ambientales, al disminuir los residuos de difícil salida. Hasta la fecha, no se encuentra registro en la literatura de la gasificación de la cascarilla de higuerilla ni de los residuos de la extracción de aceite de ricino (torta).

En esta investigación se exploró la torta, cascarilla de higuerilla y su mezcla como alternativas de biomasas para la gasificación y producción de syngas rico en hidrógeno, siendo este el objetivo principal del proyecto, estando a su vez enmarcado dentro del proyecto de tesis doctoral "Producción de Diésel renovable de aceite de higuerilla mediante el desarrollo de un proceso continuo sostenible". La metodología propuesta para alcanzar los objetivos parte con la caracterización de las biomasas, mediante la realización de la granulometría, un análisis elemental, determinación del poder calorífico y la densidad aparente. Luego de la gasificación, donde se hallaron condiciones óptimas de reacción, se determinó la composición del gas de síntesis por cromatografía gaseosa.

## II. OBJETIVOS

## A. Objetivo general

 Producir un syngas rico en hidrógeno utilizando vapor de agua como agente gasificante de la torta y cascarilla de la higuerilla en un reactor semicontinuo.

## B. Objetivos específicos

- Caracterizar la torta, la cascarilla de la higuerilla y su mezcla mediante la determinación de las propiedades fisicoquímicas para su uso potencial en el proceso de gasificación.
- Determinar las condiciones de gasificación óptimas de la torta, la cascarilla de higuerilla y su mezcla con vapor de agua en un reactor semicontinuo para la producción de un syngas rico en hidrógeno.
- Determinar la composición del syngas obtenido de la gasificación de los residuos de la higuerilla para su posible uso en reacciones de hidrotratamiento en aceite de higuerilla, que será evaluado en el hidrotratamiento para la obtención de diésel renovable.
- Evaluar el syngas obtenido de la gasificación en el proceso de producción de diésel renovable para su uso potencial en reacciones de hidrotratamiento.

# III. MARCO TEÓRICO

# A. Generalidades del cultivo de higuerilla.

La higuerilla es una planta nativa de África [13] que tiene tallos verdes y rojizos que alcanzan hasta los 5 m de altura [14]. Sus hojas tienen una forma estrellada; sus frutos contienen cápsulas con espinas que almacenan tres semillas [14]. Las flores, con un color amarillo verdoso, miden hasta 1 cm de diámetro [13]. En Colombia, la planta de higuerilla se encuentra de manera silvestre en cerros, glorietas, orejas de puente y parques [13].



Fig. 1. Árbol de higuerilla.



Fig. 2. Fruto de la higuerilla.

En Estados Unidos, específicamente en Illinois, la higuerilla se siembra en mayo; en Venezuela, en junio y julio; en el norte de Brasil, de enero a marzo [15]. En Colombia, la higuerilla se puede sembrar en cualquiera de sus tres pisos térmicos: cálido, medio y frío moderado [16]. El ciclo de vida del cultivo varía según dónde se siembre, por ejemplo, en los climas cálidos, 0 a 10 metros sobre el nivel del mar (msnm), dura cuatro meses, en los climas medios, 1000 a 1800 msnm, cinco meses y en los climas fríos moderados, hasta más de seis meses [16].

El suelo, cuyo pH debe ser poco ácido y rico en nitrógeno [13], debe estar húmedo, por eso, la lluvia debe ser mínimo 38 a 50 cm [15]. El cultivo se hace en filas separadas de 90 a 120 cm [15]. Las plantas de higuerillas pueden estar separadas entre 40 a 60 cm [15]. El cultivo de higuerilla tiene como fertilizantes: nitrógeno, fertilizante orgánico, sulfato de potasio y fosfato diamónico [15]. La cosecha se comienza cuando las semillas maduran y las hojas se secan [15]. Las semillas se pueden utilizar inmediatamente o guardarlas de 3 a 4 años a una temperatura aproximada de -18°C a 4°C, entre mayor sea el tiempo de almacenamiento más baja la temperatura [15]. El almacenamiento de la semilla se realiza sin su cáscara [16].

# B. Aceite de ricino o de higuerilla usos y aplicaciones industriales

El principal producto de la higuerilla es el aceite, llamado aceite de ricino, que se extrae de su semilla [15]. La fórmula química del aceite de ricino es CH2ORCHORCH2OR, donde R corresponde al grupo acilo graso [CH3(CH2)5CH(OH)CH2CH=CH(CH2)7COOH]. Su composición se basa en un 87-90% de ácido ricinoleico, 2-7% de ácido oleico, 1-5% de ácido linoleico, 0.5-1% de ácido alfa- linolénico, 1-2% de ácido palmítico, 0.5-1% de ácido esteárico, 0.3-1% de ácido dihidroesteárico y un 0.2-0.5% de otros [15]. El aceite de ricino se diferencia de otros aceites por ser la única fuente comercial del ácido ricinoleico [17].

Los mayores productores de aceite de ricino son India, China, Brasil, Paraguay. Etiopía, Filipinas, Rusia y Tailandia. Los mayores consumidores de aceite de ricino son la Unión Europea con 110000 MT (toneladas métricas), India con 1000000 MT, China con 80000 MT, Brasil con 40000 MT, y USA con 40000 MT [15]. Los mayores importadores de aceite de ricino son: la Unión Europea, 1000000 T; USA, 400000 T; Japón y Tailandia, 300000 T cada uno [15].

Las principales aplicaciones industriales del aceite de ricino son: lubricante de motor, manufactura de cosméticos para la piel y cabello, para la producción de adhesivos, humectantes jabones, plásticos, textiles [15]. Los usos del aceite de ricino varían dependiendo del país: en Europa se utiliza para la producción de cosméticos, en Norteamérica, se usa para la producción de biodiésel. En el lado Pacífico de Asia, se usa en la industria farmacéutica y de cosméticos [15].

#### C. Proceso de extracción del aceite de higuerilla

El proceso de extracción del aceite de ricino se hace mediante prensado mecánico, extracción con solvente o con ambos de las semillas de higuerilla sin cáscara [18]. Este último se da porque, al prensar la semilla, queda un 10% de aceite en la torta. Entonces, se usa un solvente como hexano o heptano para extraer una mayor cantidad de aceite de la torta. Luego de la combinación de ambos procesos, queda aproximadamente un 1% de aceite de ricino en la torta de higuerilla [19].

Los residuos de la higuerilla incluyen sus hojas, tallo, cascarilla y su torta. La torta de higuerilla tiene alto contenido en proteína, almidón y material lignocelulósico. Se produce

aproximadamente 0,55 toneladas de torta por tonelada de semilla de higuerilla [15]. Los residuos de la extracción de aceite son altos en biomasa lignocelulósica que se pueden convertir en productos de valor agregado por medio de varias rutas como combustión, gasificación, pirólisis y licuefacción hidrotérmica [15].

# D. Proceso de gasificación

La gasificación de biomasa es un proceso termoquímico que se realiza en presencia de un agente gasificante que interactúa con hidrocarburos más pesados y carbón sólido y los transforma en CO y H<sub>2</sub>. Los medios gasificantes pueden ser aire, oxígeno, vapor, dióxido de carbono o una mezcla de ellos. El poder calorífico del gas de síntesis depende del tipo de agente gasificante. Los valores caloríficos del gas producto de la gasificación del aire, el vapor y el oxígeno son de alrededor de 4–7, 10–18 y 12–28 MJ/Nm<sup>3</sup>, respectivamente [20]. y cuando se utiliza hidrógeno se obtiene un poder calorífico superior de 40 MJ/Nm<sup>3</sup> [21]. La gasificación de biomasa disminuye la relación de masa de carbono a hidrógeno. En consecuencia, se incrementa la fracción de H<sub>2</sub>, lo que a su vez mejora el poder calorífico del producto gaseoso de salida [20].

La gasificación de biomasa con vapor de agua es la combustión parcial del flujo de alimentación del reactor con una controlada cantidad de vapor de agua a altas temperaturas, deben ser mayores a 700°C, para producir gas de síntesis [22]. Las etapas de la gasificación con vapor de agua son: secado, pirólisis, oxidación y reducción. Durante el secado, el agua de la biomasa se convierte en vapor. El pirólisis es la descomposición mediante la aplicación de calor en la ausencia de oxígeno. El proceso de oxidación ocurre entre el vapor de agua y la biomasa y la reducción ocurre por la ausencia de oxígeno [23].Los principales productos son hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano [24].

Se han estudiado diferentes biomasas y catalizadores para la producción de gas de síntesis rico en hidrógeno. Para las astillas de madera, poda de viñedos y corteza, se utilizó un gasificador discontinuo a un rango de temperatura de 700°C - 800 °C y a presión atmosférica [4]. La madera de cedro japonés y la cáscara de arroz producen un syngas con un rendimiento de 92% y 88% respectivamente cuando se gasifican a 750°C en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica con un catalizador de conchas marinadas como fuente de óxido de calcio, CaO [5]. El aserrín de madera de pino forestal triturado como biomasa se gasificó a 850°C en un reactor de lecho cónico con

chorro confinado a escala piloto a presión atmosférica con olivina bañada en hierro como catalizador que produce un syngas con 43.2% de composición de hidrogeno [6]. Se puede carbonizar la biomasa para eliminar la humedad y la fracción relativa y tener así un "biocarbón" [25]. En ese caso específico, los autores aprovecharon residuos de una fábrica de madera, calcinaron la biomasa y utilizaron vapor de agua para gasificar en un reactor de lecho fijo a 750°C y a 850°C. También se comparó el rendimiento con la adición de catalizadores, óxido de calcio y óxido férrico. Se concluyó que, utilizando el óxido férrico a 850°C, se mejoró el rendimiento de hidrógeno un 23.25% que cuando se gasifica el biocarbón sin catalizador.

Comúnmente, el gas de síntesis rico en hidrógeno se emplea como reactivo en diferentes procesos en la industria.

## IV. METODOLOGÍA

## A. Caracterización de las biomasas a gasificar

A los residuos (biomasas) como la torta de higuerilla, la cascarilla y la mezcla, 58.5% torta – 41.4% cascarilla, se le realizó la siguiente caracterización:

#### 1) Análisis elemental

La muestra se analizó en un equipo CHNSO marca LECO modelo Truspec micro, mediante el método ASTM D-5373-08. El análisis de los elementos CHN se hizo a 1050 °C, y el de oxígeno a 1250 °C, ambos en un ambiente de helio. Los resultados se reportaron en base húmeda. Para este análisis se requirió aproximadamente 1 mg de muestra y fue sometida al tratamiento de una purga en helio por un minuto, combustión en oxígeno a 950 °C y paso de los gases por el post-quemador de C, H, N y O en cada muestra. a 850 °C. Los gases producidos se analizaron por medio de celdas IR y conductividad térmica para dar el porcentaje de C, H, N y O en cada muestra.

#### 2) Análisis próximo

Mediante el análisis próximo se buscó determinar el contenido en carbono fijo, compuestos volátiles, cenizas y humedad de las muestras. Las muestras se analizaron por duplicado en un analizador térmico simultáneo SDT Q600 de TA Instruments, siguiendo el método ASTM D3172. Se requirió aproximadamente de 25 mg de muestra sometidos al tratamiento de calentamiento hasta 120 °C e isoterma por 10 min en atmósfera de nitrógeno para determinar la de humedad. Calentamiento hasta 800 °C e isoterma 10 min en atmósfera de nitrógeno para determinación de material volátil y calentamiento hasta 800 °C e isoterma 10 min en atmósfera de aire para determinar carbono fijo y ceniza.

## 3) Poder calorífico

La medición del poder calorífico se llevó a cabo en una bomba calorimétrica del tipo 6400 Automatic Isoperibol Calorimeter, mediante un procedimiento de sustitución en la que el calor obtenido de la muestra se comparó con el calor obtenido a partir de un material estándar. En esta prueba, una muestra de aproximadamente 1g previamente empastillada, se quemó en una atmósfera de oxígeno a alta presión dentro de un recipiente de metal. La energía liberada por la combustión

fue absorbida dentro del calorímetro y se registraba el cambio de temperatura resultante. Método basado en normas ASTM D2015, E711, NTC 2128.

# 4) Análisis granulométrico

Este análisis se realizó pesando aproximadamente 25 gramos de muestra por una serie de nueve tamices Taylor, los cuales fueron sometidos a vibración por cinco minutos para garantizar una buena separación y posteriormente se determinó la cantidad retenida en cada tamiz y con estos resultados se realizó un análisis granulométrico acumulado y diferencial. Método basado en normas UNE-EN15149-1:2011, ASTM D 4749.

#### B. Gasificación de las biomasas

Los residuos como la torta de higuerilla, la cascarilla y su mezcla en proporción natural se gasificaron usando vapor de agua como agente gasificante. La composición del gas es muy dependiente de las condiciones en las que se realiza la gasificación, pero suelen ser ricos en hidrógeno y/o monóxido de carbono, con contenidos menores de dióxido de carbono, metano y otros hidrocarburos.

El reactor que se empleó para la gasificación de las biomasas es un reactor cilíndrico, construido en acero inoxidable con alimentación continua de agente oxidante. El calentamiento se hizo mediante un horno en forma cilíndrica con un controlador de temperatura.

El vapor de agua se suministró mediante una bomba HPLC y un vaporizador ubicado en la parte superior del reactor. El sistema de limpieza del gas constó de un sistema de burbujeadores conectados en serie los cuales permitirán condensar la humedad del gas y eliminar la mayoría de los alquitranes producidos al absorberlos en isopropanol. El gas se recolectó en una bolsa de muestreo con una válvula con tabique reemplazable. En la figura 1, se muestra un esquema del proceso y los equipos de gasificación.

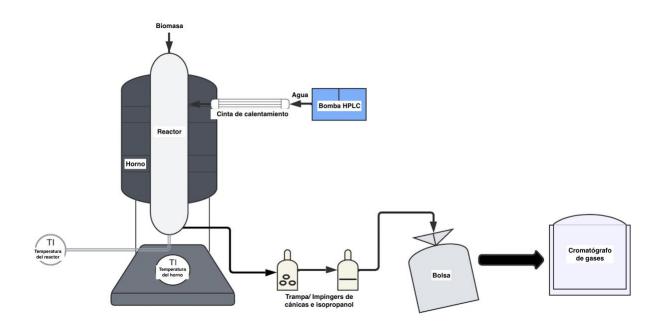


Fig. 3. Esquema de la gasificación de la biomasa.

#### C. Determinación de la composición del syngas

Los gases secos se recogieron en bolsas tedlar® y se caracterizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 7890B con detector de conductividad térmica (TCD) equipado con dos columnas Molesieve y GS-PLOT de 30 mts cada una. Las cuales estuvieron a una temperatura inicial de 40 °C y una final de 200 °C para determinar la presencia de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en el gas de síntesis.

## D. Diseño Experimental

A continuación, se plantea el diseño experimental propuesto para el objetivo dos, ya que para el primero no aplica.

Para determinar las condiciones de gasificación óptimas de las biomasas, se realizó el proceso de gasificación de las tres (3) biomasas con dos flujos diferente de vapor de agua (0,5 y 0,05 mL/min), bajo un diseño de bloque completamente aleatorio DBCA el cual mediante un análisis de varianza (ANOVA), de efectos, permitió determinar si los factores evaluados son estadísticamente significativos y si existe interacción entre ellos. Para estos ensayos, la unidad experimental fue el reactor de gasificación. Teniendo en cuenta que el objetivo fue la gasificación de las biomasas, los factores que se evaluaron en estos experimentos fueron los siguientes:

# 1) Factores o variables de entrada (independientes)

Se evaluaron tres tipos de biomasas, torta de higuerilla, cascarilla y su mezcla, con dos flujos de vapor de agua.

#### 2) Factores o variables respuesta (dependientes)

Rendimiento hacia la producción de hidrógeno, definido como la masa obtenida de hidrogeno dividida por la masa de biomasa alimentada (libre de humedad).

#### 3) Variables Control

Un tamaño de partícula con una distribución general en el rango de >1,68-<0-15mm y 10 gramos máximo de biomasa, los cuales fueron definidos por la capacidad de la canastilla del reactor de gasificación.

Para la producción de syngas, se requieren temperaturas superiores a 700°C [22] debido a que altas temperaturas favorecen la producción de hidrógeno mientras que temperaturas bajas favorecen la producción de dióxido de carbono [26]. Por lo anterior y teniendo en cuenta las especificaciones técnicas del reactor, se fijó la temperatura para el proceso de gasificación en 800°C.

El SB se define como el cociente entre la masa de agua y la cantidad de biomasa a gasificar (libre de humedad y cenizas) introducidos en el reactor. Inicialmente, y con base en la literatura consultada [27] y de acuerdo con la experiencia del grupo de investigación PQI y la capacidad técnica de la bomba HPLC, se seleccionaron dos flujos determinados (0,5 y 0,05 mL/min) del vapor de agua como agente oxidante, en esta parte se usó agua destilada, y en base a ello y al tiempo de reacción que duraron en gasificarse las biomasas se hizo el cálculo de los niveles para hallar el SB. Estos SB debían ser mayores o iguales al SB estequiométrico hallado para cada biomasa.

Estas variables independientes se evaluaron para cada biomasa: cascarilla y la torta en forma separada y en una mezcla, en la proporción natural que da la planta (41,5% y 58,5% respectivamente para cascarilla y torta), es decir, el porcentaje de cascarilla respecto a la semilla de higuerilla.

Teniendo en cuenta el número de factores y niveles para cada uno, donde se estudiaron diferentes tipos de biomasa (3 niveles) a dos flujos de vapor de agua, se realizó un diseño de bloque completamente aleatorio DBCA 3X2, para un total de 6 tratamientos. Los datos obtenidos de la corrida del diseño se analizaron mediante el uso del Software Statgraphics Centurión.

# VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### A. Caracterización de biomasa

1) Análisis elemental, análisis próximo y poder calorífico.

En la tabla I, se presentan los resultados del análisis elemental, próximo y de poder calorífico que se le realizaron a la biomasa: torta de higuerilla, cascarilla de higuerilla y mezcla.

TABLA I ANÁLISIS PRÓXIMO Y ELEMENTAL DE LA BIOMASA

| Prueba                                    |                  |                  | Tipo de Biomasa |        |
|---|------------------|------------------|-----------------|--------|
|   |                  | Torta Higuerilla | Cascarilla      | Mezcla |
|   | Carbono fijo     | 17.34            | 18.45           | 21.01  |
| Análisis Próximo                          | Material volátil | 64.7             | 65.11           | 64.45  |
| % m/m                                     | Humedad          | 9.17             | 8.61            | 7.78   |
|   | Cenizas          | 8.79             | 7.83            | 6.76   |
|   | С                | 59.96            | 54.06           | 56.51  |
| Análisis                                  | Н                | 7.40             | 6.03            | 6.67   |
| Elemental*                                | N                | 4.63             | 1.68            | 2.35   |
| % m/m                                     | S                | 0.51             | 0.35            | 0.41   |
|   | O**              | 27.50            | 37.89           | 34.06  |
| Poder calorífico Superior P.C.S (kcal/kg) |                  | 6221.2           | 4821.8          | 5405.9 |
| Poder calorífico Superior P.C.S (MJ/kg)   |                  | 26.0             | 20.2            | 22.6   |
| Poder calorífico Inferior P.C.I (kcal/kg) |                  | 6169.8           | 4773.6          | 5362.3 |
| Poder calorífico Inferior P.C.I (MJ/kg)   |                  | 25.8             | 20.0            | 22.5   |

<sup>\*</sup>En base seca libre de cenizas y de humedad. \*\* Calculado por diferencia

Se le denomina poder calorífico inferior a la cantidad de energía que se obtiene por la combustión de la biomasa [28]. Si al poder calórico inferior (P.C.I) se le suma la energía en forma de calor latente que se invierte en la evaporación de la humedad de la biomasa, se puede ahora llamar poder calorífico superior (P.C.S) [29]. El calor latente es tomado en cuenta cuando el vapor de agua devuelve esa energía al sistema al condesarse nuevamente, por tanto, el P.C.S es mayor al P.C.I.

Según las definiciones anteriores, concuerda que los poderes caloríficos superiores sean mayores que los inferiores. La revisión de las diferencias entre el P.C.S y el P.C.I aumenta con la cantidad de humedad presente en biomasa analizada, por ejemplo, para la torta de higuerilla se tiene un porcentaje de humedad 9.17 y la diferencia entre el poder calorífico superior e inferior es de 51.4 kcal/kg, en cambio para la mezcla que tiene un porcentaje de humedad menor, es de 43.6 kcal/kg. Esto lleva a concluir que la humedad de cada muestra fue un factor determinante para su poder calorífico. El análisis anterior concuerda con la literatura consultada, donde indica que el P.C.I varia con la humedad [30].

El contenido energético del que dispone una cierta cantidad de materia, depende de su composición elemental, específicamente de la cantidad de carbono, el cuál en el proceso de oxidación reacciona con el oxígeno liberando energía [31], lo que concuerda directamente con el poder calorífico mayor de la torta de higuerilla, que es mayor a los otros dos tipos de biomasas considerados, ya que su porcentaje de carbono del 59.96%, es mayor que el de la cascarilla y la mezcla que son 54.06% y 56.51% respectivamente.

El análisis próximo muestra un alto contenido en material volátil para las tres biomasas analizadas, entre 64-66%. Alto porcentaje de material volátil indica una menor temperatura de ignición de la biomasa, que, a su vez, se traduce en que la tasa de generación de calor es mayor a la pérdida de energía [32]. El contenido de carbono fijo de la torta y la cascarilla de higuerilla se mantienen muy cercanos, 17.34% y 18.45% respectivamente; mientras que en la mezcla se aleja un poco, 21.01%. La cantidad de carbono fijo en la biomasa es un parámetro que influye en el tamaño del reactor ya que la conversión de los carbonos fijos en gases determina la velocidad de la gasificación y su rendimiento [32]. Los contenidos de humedad y cenizas tienen valores muy cercanos en las tres biomasas. Entre mayor sea la humedad contenida en una biomasa, más energía se va a requerir parar la evaporación de esta [32]. Por esta razón, la baja cantidad de humedad en la torta, cascarilla y mezcla de la higuerilla, menor al 10%, significa que la energía que se le suministre a la gasificación se destinará en su mayoría a la combustión de la biomasa y no al secado de esta. Por otro lado, la importancia de las cenizas radica en que pueden contener metales alcalinos que generen corrosión, aglomeración y ensuciamiento en el gasificador [32]. Así pues, es preferible gasificar biomasas con bajo contenido en cenizas.

El análisis elemental expresa la composición de la biomasa en términos de algunos elementos de la tabla periódica. Se calcula el porcentaje de peso de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre. La baja cantidad de azufre encontrado en el análisis indica que hay bajas posibilidades de producir dióxido de azufre [32]. El gas dióxido de azufre es dañino ya que distribuye el crecimiento de la flora, provoca enfermedades respiratorias, entre otros [33].

El análisis elemental también se utiliza para calcular las fórmulas químicas simplificadas y los pesos moleculares de las tres biomasas. Se siguió el procedimiento de la literatura [34]. Primero, se escogió una base de cálculo másica de 100g. Con los porcentajes másicos del análisis elemental, se hallan los pesos de cada elemento según la base de cálculo. Luego, con el peso molecular, se convierte de gramos a moles. Después, se normalizan los moles de cada elemento respecto a la cantidad de moles de carbono contenido.

Para calcular los gramos contenidos en la biomasa según la base de cálculo:

$$w_k = \% w_k \cdot 100g$$
 (1)

Donde  $w_k$  es el peso másico de cada elemento en gramos y % $w_k$  es el porcentaje de composición másica en la biomasa.

Para calcular los moles contenidos en la biomasa:

$$n_k = \frac{w_k}{Mw_K} \tag{2}$$

 $Donde \ n_k \ es \ el \ peso \ de \ cada \ elemento \ en \ moles \ y \ Mw_k \ es \ el \ peso \ molecular \ de \ cada \ elemento \ em \ g/mol.$ 

Para normalizar los moles de los elementos con respecto al carbono:

$$k = \frac{n_k}{n_{carbono}}(3)$$

Donde k son los átomos normalizados de cada elemento con respecto al carbono.

Para calcular el peso molecular de la biomasa, se multiplican los moles de cada elemento presente en la biomasa por su respectivo peso molecular:

$$Mw_{biomasa} = \sum Mw_k \cdot k$$
 (4)

Donde Mwbiomasa es el peso molecular de la biomasa en g/mol.

Los resultados obtenidos con las ecuaciones (1), (2), (3) y (4) se adjuntan en la siguiente tabla:

TABLA II DATOS PARA CALCULAR FÓRMULAS SIMPLIFICADAS

|             | DATOS PAR             | A CALCULAR FÓRMULAS SI         | MPLIFICADA     | S                                    |
|-------------|-----------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------------|
|             | COMPOSICIÓN           | LIBRE DE CENIZAS Y HUM         | EDAD DE LA     | TORTA                                |
| Elementos   | Peso másico, wk [g]   | Peso<br>molecular, Mwk [g/mol] | Moles          | Átomos normalizados<br>respecto al C |
| С           | 59.96                 | 12                             | 5.00           | 1.00                                 |
| Н           | 7.40                  | 1                              | 7.40           | 1.481                                |
| S           | 4.63                  | 32                             | 0.14           | 0.0290                               |
| N           | 0.51                  | 14                             | 0.04           | 0.0073                               |
| O           | 27.50                 | 16                             | 1.72           | 0.344                                |
| Total       | 100.0                 |                                |                |                                      |
| Fórmula     | simplificada torta    | CH1.481                        | O0.344 N0.0073 | 3 S0.0290                            |
| Pes         | so molecular          |                                | 20.01          |                                      |
|             | COMPOSICIÓN LIB       | RE DE CENIZAS Y HUMED          | AD DE LA CA    | ASCARILLA                            |
| Elementos   | Peso másico, wk [g]   | Peso<br>molecular, Mwk [g/mol] | Moles          | Átomos normalizados<br>respecto al C |
| С           | 54.06                 | 12                             | 4.50           | 1.00                                 |
| Н           | 6.03                  | 1 6.03                         |                | 1.339                                |
| S           | 1.68                  | 32                             | 32 0.05        |                                      |
| N           | 0.35                  | 14                             | 0.02           | 0.0055                               |
| O           | 37.89                 | 16                             | 2.37           | 0.526                                |
| Total       | 100.0                 |                                |                |                                      |
| Fórmula sin | mplificada cascarilla | CH1.339 O0.526 N0.0055 S0.0116 |                |                                      |
| Pes         | so molecular          | 22.20                          |                |                                      |
|             | COMPOSICIÓN I         | LIBRE DE CENIZAS Y HUMI        | EDAD DE LA     | MEZCLA                               |
| Elementos   | Peso másico, wk [g]   | Peso<br>molecular, Mwk [g/mol] | Moles          | Átomos normalizados<br>respecto al C |
| С           | 56.51                 | 12                             | 4.71           | 1.000                                |
| Н           | 6.67                  | 1                              | 6.67           | 1.4164                               |
| S           | 2.35                  | 32                             | 0.07           | 0.0156                               |
| N           | 0.41                  | 14                             | 0.03           | 0.0062                               |
| O           | 34.06                 | 16                             | 2.13           | 0.4521                               |
| Total       | 100.0                 |                                |                |                                      |
| Fórmula s   | implificada mezcla    | CH1.416                        | O0.452 N0.0062 | 2 S0,0156                            |
| Pes         | so molecular          |                                | 21.24          |                                      |

De las fórmulas simplificadas, se observa que la torta de higuerilla tiene mayor contenido de hidrógeno, nitrógeno y azufre, en cambio, la cascarilla de higuerilla tiene mayor contenido de oxígeno. El peso molecular del oxígeno influye en que el peso molecular de la cascarilla sea mayor que el de la torta de higuerilla. La mezcla se encuentra con valores intermedios con respecto a su contenido de cada átomo y su peso molecular final.

# 2) Análisis granulométrico.

Las mallas utilizadas para el análisis fueron: 12, 14, 18, 20, 25, 30, 35, 50 y 100. En las figuras 2 y 3, se ve la distribución de las partículas de la torta de higuerilla y cascarilla de higuerilla, respectivamente, según el tamaño del tamiz.



Fig. 4. Distribución de partícula de la torta de higuerilla por tamaño del tamiz.

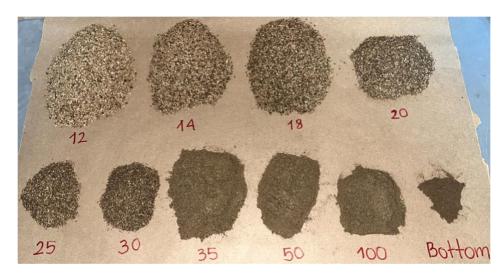


Fig. 5. Distribución de partícula de la cascarilla de higuerilla por tamaño del tamiz.

A continuación, se observa el porcentaje de biomasa retenido en cada tamiz.

TABLA III ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LA BIOMASA

| Malla    | Apertura | Porcentaje Retenido (%) |            |        |  |
|----------|----------|-------------------------|------------|--------|--|
| 1120110  | (mm)     | Torta de Higuerilla     | Cascarilla | Mezcla |  |
| 12       | 1.68     | 0.0                     | 19.5       | 8.1    |  |
| 14       | 1.41     | 2.9                     | 16.5       | 8.5    |  |
| 18       | 1.00     | 9.5                     | 18.8       | 13.3   |  |
| 20       | 0.84     | 31.1                    | 9.6        | 22.2   |  |
| 25       | 0.71     | 13.9                    | 4.5        | 10.0   |  |
| 30       | 0.59     | 10.9                    | 4.0        | 8.0    |  |
| 35       | 0.50     | 14.4                    | 13.6       | 14.0   |  |
| 50       | 0.30     | 3.6                     | 7.0        | 5.0    |  |
| 100      | 0.15     | 12.8                    | 5.4        | 9.7    |  |
| Colector | N/A      | 0.4                     | 0.9        | 0.6    |  |

El análisis granulométrico de las biomasas ayuda a dimensionar el tamaño de la malla de la canastilla que ingresa al reactor. Este análisis arrojó que la cascarilla de higuerilla tiene mayor tamaño de partícula que la torta de higuerilla; sin embargo, se utilizó la misma canastilla para todos los experimentos ya que su malla era los suficientemente pequeña para que no se colaran partículas de la biomasa.

El mayor porcentaje de masa de torta de higuerilla, al igual que la mezcla torta-cascarilla, se retuvo en la malla 20 que tiene una apertura de 0.84 mm, mientras que el de la cascarilla se retuvo en la malla 12 con una apertura de 1.68 mm.

B. Gasificación de la biomasa y determinación de la composición del syngas.

Se realizó el proceso de gasificación como se presenta en la siguiente figura.

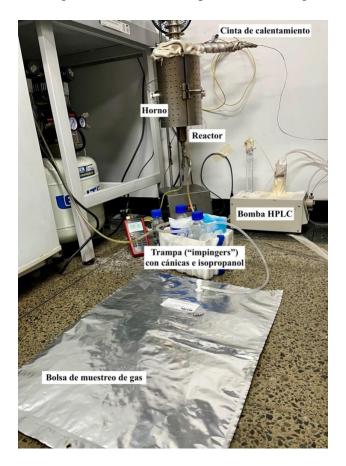


Fig. 6. Montaje de gasificación.

En el proceso de gasificación, varias reacciones toman lugar. Entre ellas, las siguientes [35] [32]:

$$C+H_2O \rightarrow CO+H_2$$
 Reacción (1) 
$$H_2+S \rightarrow H_2S$$
 Reacción (2) 
$$N_2+3H_2 \rightarrow 2NH_3$$
 Reacción (3)

Teniendo en cuenta estas reacciones, se escribe una reacción general balanceada estequiométricamente para cada biomasa:

Para la torta de higuerilla:

$$2\ CH_{1.481}O_{0.344}N_{0.0073}S_{0.0290} + 1.312\ H_2O \rightarrow \ 2CO + 2.7131\ H_2 + 0.0146\ NH_3 + 0.058\ H_2S$$
 Reacción (4)

Para la cascarilla de higuerilla:

$$2CH_{1.339}O_{0.526}N_{0.0055}S_{0.0116} + 0.948H_2O \rightarrow 2CO + 2.2583H_2 + 0.011NH_3 + 0.0232H_2S$$
   
 Reacción (5)

Para la mezcla torta-cascarilla higuerilla:

$$2CH_{1.416}O_{0.452}N_{0.0062}S_{0.0156} + 1.096H_2O \rightarrow 2CO + 2.47461H_2 + 0.0124NH_3 + 0.0312H_2S$$
 Reacción (6)

Sin embargo, los productos de la gasificación tienden a reaccionar entre sí y formar otras sustancias, entre ellas el dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, metano, CH<sub>4</sub> y etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [32]:

$$C+2H_2 \rightarrow CH_4$$
Reacción (7)
$$CO+H_2O \Leftrightarrow H_2+CO_2$$
Reacción (8)
$$4H_2+2CO \rightarrow C_2H_4+2H_2O$$
Reacción (9)

Se realizaron 6 ensayos con diferentes tipos de biomasas, cantidades de biomasa y flujos de vapor de agua. Las reacciones comenzaron al alcanzar la temperatura deseada: 800°C y finalizaron cuando se dejó de producir gas. Se estableció que se dejó de producir gas cuando en el impinger con isopropanol ya no se observaban burbujas.

TABLA IV CONDICIONES DE LAS REACCIONES

| Ensayo* | Tipo de Biomasa     | Cantidad de<br>Biomasa [g] | Flujo Vapor<br>Agua<br>[mL/min] | t Rxn<br>[min] | Volumen<br>Gas<br>Producido**<br>[m3] |
|---------|---------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------------|
| 1       | Touto do hiovanillo | 10                         | 0.05                            | 110            | 0.0098                                |
| 2       | Torta de higuerilla | 3                          | 0.5                             | 60             | 0.0036                                |
| 3       | Cascarilla de       | 10                         | 0.05                            | 107            | 0.0178                                |
| 4       | higuerilla          | 3                          | 0.5                             | 35             | 0.0058                                |
| 5       | Mezcla torta -      | 10                         | 0.05                            | 109            | 0.0131                                |
| 6       | cascarilla          | 3                          | 0.5                             | 50             | 0.0045                                |

<sup>\*</sup> Se realizaron a 800°C.

El volumen de gas producido es mayor para los ensayos con cascarilla de higuerilla y menor para la torta de higuerilla; la mezcla se mantuvo en el medio de estas dos. Con respecto al tiempo de reacción, los ensayos de torta de higuerilla tuvieron mayores tiempos de reacción que sus pares con cascarilla de higuerilla. En la literatura [36], se menciona que usualmente mayor tiempo de reacción indica mayor gas producido; sin embargo, esto depende altamente en el tipo de biomasa. En este caso, la gasificación de torta de higuerilla presenta mayores tiempos de reacción, pero menores volúmenes de gas producido.

C. Determinación de la composición del syngas obtenido de la gasificación de los residuos de la higuerilla.

La caracterización de la composición del gas obtenido se realiza en un cromatógrafo de gases. Los valores resultantes se muestran a continuación:

<sup>\*\*</sup> Condiciones del laboratorio: 24°C y 0,84 atm.

| TABLA V                |      |
|------------------------|------|
| COMPOSICIÓN DEL GAS (% | V/V) |

| Ensayo | Hidrógeno<br>H <sub>2</sub> | Dióxido de<br>Carbono<br>CO <sub>2</sub> | Monóxido de<br>Carbono<br>CO | Metano<br>CH4 | Etileno<br>C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |
|--------|-----------------------------|--|------------------------------|---------------|--|
| 1      | 46.83%                      | 22.84%                                   | 21.93%                       | 5.82%         | 2.58%                                    |
| 2      | 65.59%                      | 2.50%                                    | 19.65%                       | 8.02%         | 4.25%                                    |
| 3      | 47.36%                      | 18.15%                                   | 28.41%                       | 4.66%         | 1.41%                                    |
| 4      | 69.65%                      | 1.97%                                    | 20.99%                       | 5.44%         | 1.94%                                    |
| 5      | 47.05%                      | 20.89%                                   | 24.62%                       | 5.34%         | 2.09%                                    |
| 6      | 67.27%                      | 2.28%                                    | 20.20%                       | 6.95%         | 3.29%                                    |

La *TABLA V* presenta los componentes presentes en el syngas: hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano y etileno. Se observa que en los ensayos con menor cantidad de biomasa y mayor flujo de vapor de agua (ensayos 2, 4 y 6) la composición de hidrógeno aumenta, el dióxido de carbono disminuye significativamente (más de un 15%), el monóxido de carbono es menor, y el metano y etileno aumentan. Esto se puede adjudicar a que mayor flujo de agua causa que el equilibrio de la *Reacción* (8) se desplace hacia la derecha. Esto provocaría una mayor producción de hidrógeno y dióxido de carbono. El aumento de dióxido de carbono desencadena la reacción de Boudouard, *Reacción* (10), que transforma el dióxido de carbono en monóxido de carbono [37]. Por eso, aunque el contenido de hidrógeno aumente, la presencia del dióxido de carbono se reduce [38].

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO$$
  
Reacción (10)

Acto seguido, parte del monóxido de carbono producido en la reacción de Boudouard reacciona para convertirse en etileno, *Reacción* (9). También, al aumentar la cantidad de hidrógeno, aumenta la posibilidad de que este reaccione con los átomos de carbono y se produzca mayor cantidad de metano, *Reacción* (7).

Para determinar qué ensayos tuvieron mejores resultados, se debe calcular el rendimiento y conversión del proceso de gasificación. El rendimiento del hidrógeno está definido como:

Rendimiento de 
$$H_2 = \frac{g H_2 \ producido}{g \ biomasa \ seca}$$
 (5)

Según los datos recolectados, se calcula de la siguiente manera:

Rendimiento de 
$$H_2 = \frac{Vol_{gas} \cdot \%Vol_{H2} \cdot \rho_{H2}}{w_{biomasa}}$$
 (6)

Donde  $vol_{gas}$  es el volumen total del gas recolectado en litros, % $vol_{H2}$  es el porcentaje de composición de hidrógeno en el gas recolectado,  $\rho_{H2}$  es la densidad del hidrógeno en g/mol y  $w_{biomasa}$  es la masa de la biomasa gasificada en gramos.

La conversión de la biomasa es el porcentaje de biomasa que se convirtió en syngas, y se calcula como se muestra a continuación:

%conversión de la biomasa = 
$$\frac{(w_{biomasa} - residuos_{gasificación})}{w_{biomasa}} \cdot 100 (7)$$

Donde w<sub>biomasa</sub> es la masa de la biomasa gasificada en gramos y residuos<sub>gasificación</sub> son los restos carbonizados de biomasa recolectados al desmontar el reactor.

El rendimiento del syngas es la relación de gas recolectado en m³ sobre la biomasa seca en kg:

Rendimiento del syngas = 
$$\frac{vol_{gas}}{w_{biomasa}} \cdot 1000$$
 (8)

En la *TABLA VI*, se presentan los valores obtenidos de los cálculos con las ecuaciones (6), (7) y (8).

TABLA VI CONVERSIÓN Y RENDIMIENTOS OBTENIDOS

| Ensayo | Rendimiento de  Hidrógeno $\left[\frac{g H_2}{g \ biomasa \ seca}\right]$ | Conversión<br>de<br>Biomasa<br>(% m/m) | Rendimiento del syngas $\left[\frac{m^3 \ gas}{kg \ biomasa \ seca}\right]$ |
|--------|---|--|---|
| 1      | 0.041   | 86.8                                   | 0.98  |
| 2      | 0.070   | 90.0                                   | 1.19  |
| 3      | 0.075   | 99.0                                   | 1.78  |
| 4      | 0.116   | 99.7                                   | 1.88  |
| 5      | 0.055   | 91.9                                   | 1.31  |
| 6      | 0.090   | 94.0                                   | 1.49  |

Los valores de rendimiento del hidrógeno, de la conversión de biomasa y del rendimiento del syngas fueron mayores para los ensayos realizados con cascarilla de higuerilla, seguidos por aquellos realizados con la mezcla torta-cascarilla, y de últimos, los realizados con torta de higuerilla. Los resultados son coherentes con la caracterización hecha a las biomasas donde se obtuvo que la cascarilla de higuerilla contiene mayor cantidad de material volátil y carbono fijo, y menor cantidad de humedad y cenizas que la torta de higuerilla. Esto es porque el material volátil y el carbono fijo promueven una gasificación completa (conversiones altas) y alta calidad del gas producido (rendimientos altos), en tanto que las cenizas y la humedad disminuyen la calidad del gas recolectado y aumentan el tiempo de reacción, lo que provoca mayor consumo de energía [32]. Las propiedades de la cascarilla permitieron que el gas recolectado tuviese un buen rendimiento de hidrógeno comparado a otros tipos de biomasas gasificadas con vapor de agua cuyos rangos oscilan entre 0.03 y 0.04 g H<sub>2</sub>/ g de biomasa [39].

A su vez, el flujo de vapor de agua de 0.5 mL/min presenta altos rendimientos y conversiones cuando se compara con el flujo de 0.05mL/min en ensayos realizados con el mismo tipo de biomasa. Para destacar la incidencia del flujo de vapor de agua y la cantidad de biomasa gasificada en los de rendimientos y conversión, se calcula el SB. El SB se refiere a "steam-to-biomass ratio", es decir, relación de la masa del vapor de agua sobre la masa de la biomasa gasificada [40]. Para este proyecto, la relación SB se calculó de la siguiente forma:

$$SB = \frac{v_{real-H2O} \cdot t_{rxn}}{w_{biomasa}} (9)$$

Donde v<sub>real-H2O</sub> es el flujo real de vapor de agua que ingresa al reactor en g/min, t<sub>rxn</sub> es el tiempo que dura la reacción en minutos y w<sub>biomasa</sub> es el peso másico de la biomasa gasificada en gramos.

TABLA VII RELACIÓN SB PARA LOS ENSAYOS REALIZADOS

| Flujo real del |              |       |  |  |  |  |
|----------------|--------------|-------|--|--|--|--|
| Ensayo         | vapor de     | SB    |  |  |  |  |
|                | agua [g/min] |       |  |  |  |  |
| 1              | 0.054        | 0.59  |  |  |  |  |
| 2              | 0.534        | 10.68 |  |  |  |  |
| 3              | 0.056        | 0.60  |  |  |  |  |
| 4              | 0.536        | 6.11  |  |  |  |  |
| 5              | 0.05483      | 0.60  |  |  |  |  |
| 6              | 0.53483      | 8.85  |  |  |  |  |

Los ensayos 1, 3 y 5, con flujo aproximado de 0.05 mL/min, obtuvieron menores SB comparados con los ensayos 2, 4 y 6, con flujo aproximado de 0.5 mL/min. Es fundamental destacar la importancia del tipo de biomasa. Esta tiene un papel fundamental para el cálculo de SB, debido a que, si dos ensayos tienen la misma cantidad de biomasa y flujo de vapor, pero sus biomasas difieren en el tiempo en que demoran en gasificarse completamente; el ensayo con mayor SB será aquel que tuvo un tiempo de reacción mayor.

Los valores de SB bajos indican que existe una tendencia a la producción de carbono sólido y metano. Cuando la proporción de vapor de agua es mucho mayor que la cantidad de biomasa aumenta la cantidad de hidrógeno y otros hidrocarburos contenidos en el gas recolectado [41]. A pesar de esto, no es recomendable asegurar relaciones de SB tan altas, porque esto se podría traducir en más energía requerida para poder evaporar grandes cantidades de agua.

Teniendo en consideración el aspecto económico, se debe encontrar la relación SB mínima que tenga mejor rendimiento y conversión y minimice la producción de CO. Cuando la relación de SB es menor a 1, los costos de evaporación son menores.

Las mejores condiciones de reacción que se obtuvieron con los ensayos realizados fue la reacción de la cascarilla de higuerilla a 800°C, con 10g de biomasa gasificada y un flujo de vapor de agua de 0.05 mL/min. Este ensayo produjo un syngas con 47.36% de composición de hidrógeno. El rendimiento del syngas y del hidrógeno fueron de 1.78 y 0.075, respectivamente. La biomasa se

convirtió a syngas en un 99%. La relación de SB fue de 0.6 (menor a 1), lo que indica que el proceso podría ser viable económicamente.

## D. Evaluación del syngas recolectado en reacciones de hidrotratamiento.

Por inconvenientes de tipo técnico asociados al catalizador, no fue posible evaluar el syngas obtenido de la gasificación de los residuos de higuerilla en reacciones de hidrotratamiento para la producción de diésel renovable. En la literatura, se menciona que un gas de síntesis se puede usar para reacciones de hidrotratamiento si se tiene en cuenta factores como: que la reacción cumpla con un tiempo mayor a 4 horas, que el syngas tenga un bajo contenido en monóxido de carbono y que a mayores presiones parciales de hidrógeno, mejor rendimiento [42].

# E. Diseño experimental

Teniendo en cuenta que el objetivo fue determinar las mejores condiciones de gasificación de la torta, la cascarilla de higuerilla y su mezcla con vapor de agua en un reactor semicontinuo para la producción de un syngas rico en hidrógeno, se corrió, en el software Statgraphics Centurion 18, el diseño experimental para conocer la influencia de las variables independientes en la variable de respuesta (rendimiento hacia hidrógeno).

A continuación, se adjuntan los resultados de la corrida del diseño.

TABLA VIII ANÁLISIS DE VARIANZA PARA RENDIMIENTO DE HIDRÓGENO

| Fuente                    | Suma de Cuadrados | GI | Cuadrado<br>Medio | Razón F | Valor-P |
|---------------------------|-------------------|----|-------------------|---------|---------|
| A: Tipo de biomasa        | 0.000289          | 1  | 0.000289          | 10.7    | 0.1888  |
| B: Flujo de vapor de agua | 0.0018375         | 1  | 0.0018375         | 68.03   | 0.0768  |
| AA                        | 0.001323          | 1  | 0.001323          | 49      | 0.0903  |
| AB                        | 0.000009          | 1  | 0.000009          | 0.33    | 0.6667  |
| Error total               | 0.000027          | 1  | 0.000027          |         |         |
| Total (corr.)             | 0.0034855         | 5  |                   |         |         |

R-cuadrada = 99.2254 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 96.1268 porciento

Error estándar del est. = 0.00519615

Error absoluto medio = 0.002

Estadístico Durbin-Watson = 2.5

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.333333

## Gráfica de Interacción para Rendimiento de Hidrógeno

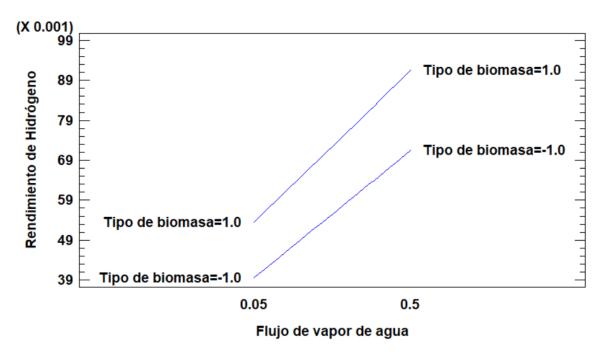


Fig. 7. Gráfica de Interacción para Rendimiento de Hidrógeno.

#### Diagrama de Pareto Estandarizada para Rendimiento de Hidrógeno

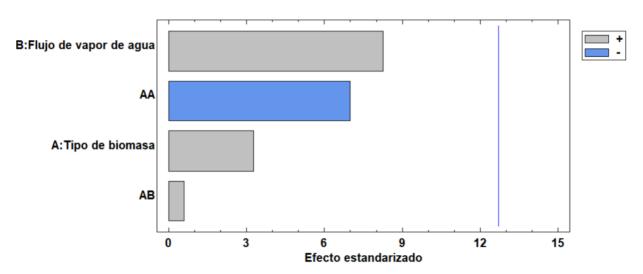


Fig. 8. Diagrama de Pareto Estandarizada para rendimiento de Hidrógeno.

En la *TABLA I*, que es la tabla de respuesta ANOVA, se ve que el valor-P de ninguno de los resultados es menor a 0.05, lo que muestra que ni el tipo de biomasa ni el fujo de vapor de agua tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el rendimiento de hidrogeno. Esto se puede

confirmar con la *Fig.* 7 que es interacción, donde se confirma que tampoco es mayor a 0,05. Por otra parte, el coeficiente de determinación R<sup>2</sup> = 99.2254, es un valor alto, lo que sugiere un buen modelo, una estimación más precisa. El coeficiente de determinación R<sup>2</sup> ajustado para los grados de libertad indica que el modelo es capaz de explicar un 96,13% de variabilidad en el rendimiento de hidrógeno utilizando el tipo de biomasa y el flujo de vapor de agua como variables regresoras.

En *Fig.* 8 que corresponde al diagrama de Pareto, ninguno de los factores sobrepasa la línea azul de significancia lo que confirma lo concluido en el ANOVA.

Finalmente, se puede notar que no hay una influencia mutua entre los factores en términos de afectar la variable de respuesta. En caso de existir, serían los efectos principales o individuales los que afectarían la variabilidad en el rendimiento de hidrógeno. En otras palabras, el rendimiento de hidrógeno se vería modificado por el flujo de vapor sin importar el tipo de biomasa. Esto se evidencia tanto en el diagrama de Pareto *Fig.* 8, donde la interacción muestra una magnitud baja, como en el diagrama de interacciones *Fig.* 7, que muestra que, para ambos tipos de biomasa, el aumento en el flujo de vapor tiene un efecto similar en el rendimiento de hidrógeno, lo que se refleja en el paralelismo de las líneas.

#### VII. CONCLUSIONES

La gasificación de la cascarilla de higuerilla, la torta de higuerilla y la mezcla de ambas tuvo como resultado gases de síntesis con alto contenido de hidrógeno (mayor al 46%). Esto toma importancia en el ámbito ambiental y económico porque brinda una oportunidad de asignarle un valor agregado a estos residuos de la producción del aceite de ricino. Aunque la cascarilla presenta mejores resultados que la torta de higuerilla, en términos de rendimientos y conversión, debido a que contiene mayor cantidad de material volátil y carbono fijo, se recomienda mezclar las dos biomasas para darle uso a las dos biomasas. El syngas recolectado de la gasificación de la mezcla fue de mejor calidad que el obtenido con la gasificación de la cascarilla. Es decir, aunque la mezcla no arrojó el syngas con mayor rendimiento o contenido de carbono, sus características son lo suficientemente satisfactorias como para que su gasificación sea tomada en cuenta como un método efectivo de aprovechamiento de residuos.

A pesar de que no exista efecto significativo de los factores sobre la variable respuesta, se puede señalar que el flujo de vapor de agua es el factor más propenso a afectar el rendimiento de hidrógeno. Un mayor flujo de vapor de agua afecta el equilibrio de la reacción de desplazamiento de agua, lo que provoca mayor cantidad de hidrógeno y que el dióxido de carbono resultante participe en la reacción de Boudouard. Esto deriva en un syngas con alto contenido en hidrógeno y una baja presencia de dióxido de carbono.

Para explorar la optimización del rendimiento de hidrógeno, se recomienda diseñar un conjunto de experimentos donde se agreguen más puntos, ya sea a la cantidad de masa gasificada o al flujo de vapor de agua que entra al reactor. De igual manera, se puede modificar otras variables como lo es la temperatura.

#### **REFERENCIAS**

- [1] S. Alcalde, "National Geographic España," 2023. [En línea]. Disponible en: http://bit.ly/46tBjlq
- [2] A. A. Ahmad, N. A. Zawawi, F. H. Kasim, A. Inayat y A. Khasri, "Assesing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and econocmic evaluation," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 53, pp. 1333-1347, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.030
- [3] Real Academia Española, "Biomasa," [En línea]. Disponible en: https://dle.rae.es/biomasa.
- [4] S. Piazzi, L. Menin, D. Antonili, F. Patuzzi y M. Baratieri, "Potential to retrofit existing small-scale gasifiers through steam gasification of biomass residues for hydrogen and biofuels production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 13, pp. 8972-8985, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.004
- [5] A. Anniwaer, N. Chaihad, M. Zhang, C. Wang, T. Yu, Y. Kasai, A. Abudula y G. Guan, "Hydrogen rich gas production from steam co-gasification of banana peel with agricultural residues and woody biomass," *Waste Management*, vol. 125, pp. 204-214, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.02.042
- [6] L. Santamaria, G. Lopez, J. Alvarez, M. Amutio, J. Bilbao y M. Olazar, "Fe/olivine as primary catalyst in the biomass steaam gasification in a fountain confined spouted bed reactor," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 99, pp. 364-379, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.04.046
- [7] Grand View Research, "Castor Oil & Derivatives Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Sebatic Acid, 12-HAS), By Application (Lubricants, Surface Coatings, Biodiesel), By Region, And Segment Forecasts, 2022-2030," 2022. [En línea]. Disponible en: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/castor-oil-derivatives-industry.
- [8] N. Gowda, D. T. Pal, R. S. Bellur, U. Bharadwaj, M. Sridhar, M. L. Satyanarayana, C. S. Pradad, K. S. Ramachandra y K. T. Sampath, "Evaluation of castor (Ricinus communis) seed cake in the total mixed ration for sheep," *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 89, pp. 216-220, 2008, doi: https://doi.org/10.1002/jsfa.3427

- [9] Departamento de Seguros de Texas, "Hoja Informativa Sobre la Ricina," [En línea]. Disponible en: https://www.tdi.texas.gov/pubs/videoresourcessp/spfsricin.pdf.
- [10] I. C. Ramirez, "Potencial de uso de la torta de higuerilla (Ricinus communis) como suplemento alimenticio para la producción bovina," 2017. [En línea]. Disponible en: https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/60942/42843098.2017.pdf?sequence =1&isAllowed=y.
- [11] Alkarty, "Castor oil cake," [En línea]. Disponible en: https://www.alkarty.com/castor-oil-cake-1-kg.
- [12] L. F. Navarrete y Z. Rodriguez, "Evaluación de la cascarilla de higuerilla como posible adsorbente de contaminantes fenólicos en fase acuosa," *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias, Físicas y Naturales*, vol. 36, nº 141, 2012.
- [13] Universidad EIA, "Catálogo virtual de flora del Valle de Aburrá," 2014. [En línea]. Disponible en: https://catalogofloravalleaburra.eia.edu.co/species/261.
- [14] Gobierno de México, "Higuerilla, planta convertida en aceite," 2017. [En línea]. Disponible en: https://bit.ly/401AeiC.
- [15] R. Kaur y T. Bhaskar, "Chapter 11- Potential of castor plant (Ricinus communis) for production of biofuels, chemical, and value added products," de *Waste Biorefinery*, 2020.
- [16] Centro de Investigación La Selva CORPOICA, "Higuerilla: Alternativa Productiva, Energética y Agroindustril para Colombia," Antioquia, 2008.
- [17] A. K. Yusuf, P. A. Mamza, A. S. Ahmed y U. Agunwa, "Extraction and Characterization of Castor Seed Oil from Wild Ricinus Communis Linn," *International Journal of Science, Environment and Technology*, vol. 4, n° 5, pp. 1392-1404, 2015.
- [18] V. R. Patel, G. G. Dumancas, L. C. Kasi, R. Maples y B. J. Subong, "Castor Oil: Properties, Uses, and Optimization of Processing Parameters in Commercial Production," *Lipid Insights*, vol. 9, pp. 1-12, 2016, doi: https://doi.org/10.4137/LPI.S4
- [19] Flora Power, "Aceite de Ricino o Castor," 2008. [En línea]. Disponible en: https://www.florapower.de/es/infoteca/aceite-de-ricino-o-castor/.
- [20] V. Singh y M. Zhao, «Biomass Gasification,» *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, pp. 205-216, 2017.

- [21] D. F. Florez, "Obtención de gas de síntesis a partir de la gasificación de cuesco de palma de aceite peletizado," Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2016.
- [22] E. Gemechu y A. Kumar, "Chapter 12- The environmental performance of hydrogen production pathways based on renewable sources," de *Renewable Energy Driven Future* : *Technologies, Modeling, Applocations, Sustainability and Policies*, Academic Press, 2021, pp. 375-406.
- [23] Y. Pradana y A. Budiman, "Bio-syngas derived from indonesian oil palm empty fruit bunch (EFB) using middle scale gasification," *Journal of Engineering Science and Technology*, pp. 1-8, 2015.
- [24] J. J. Lamb, M. Hillestad, E. Rytter, R. Bock, A. Nordgard, K. Lien, O. Burheim y B. Pollet, "Chapter three - Traditional Routes for Hydrogen Production and Carbon Conversion," de *Hydrogen, Biomass and Bioenergy*, 2020, pp. 21-53.
- [25] Y. Pang, C. Yang, Y. Wu, Y. Chen y H. Li, "Study on counter-flow steam gasification characateristics of biochar with Fe2O3/CaO in-situ catalysis in fixed bed," *Applied Energy*, vol. 326, n° 15, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.120046
- [26] J. Barco-Burgos, J. Carles-Bruno, U. Eicker, A. L. Saldana-Robles y V. Alcantar-Camarena, "Hydrogen-rich syngas production from palm kernel shells (PKS) biomass on a downdraft allothermal gasifier using steam as a gasifying agent," *Energy Conversion and Management*, vol. 245, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114592
- [27] R. Radmanesh, Y. Courbariaux, J. Chaouki y C. Guy, "A unified lumped approach in kinetic modeling of biomass pyrolysis," *Fuel*, vol. 85, n° 9, pp. 1211-1220, 2006, doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.11.021
- [28] M. D. M. Y. E. D. COLOMBIA, Atlas del Potencial Energérico de la Biomasa Residual en Colombia, Santander: MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA DE COLOMBIA, 2010.
- [29] M. E. Uceda, "DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DE 20 ESPECIES FORESTALES DE LA AMAZONIA PERUANA," *Revista Forestal del Perú*, vol. 12, n° 2, p. 7, 1984, doi: https://doi.org/10.14483/2256201X.18673

- [30] A. R. SALVADOR, "APROVECHAMIENTO DE LA BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA ALTERNATIVA LOS COMBUSTIBLES FÓSILES.," *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat.* (*Esp*), vol. 104, n° 2, pp. 331-345, 2010.
- [31] C. A. Carvajal, P. M. Tafur, Á. Á. Villavicencio y E. R. Gutiérrez, "Caracterización del poder calorífico de la biomasa residual de cacao CCN51 mediante procesos de gasificación anaeróbico y termoquímico," *Clentífica*, vol. 22, n° 2, pp. 113 123, 2018.
- [32] P. Basu, "Biomass Characteristics," de *Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory.*, Elsevier, 2010, pp. 27-63.
- [33] *Minnesota Pollution Control Agency, «Air pollutant. Sulfur dioxide.,»* 2023. [En línea]. Disponible: bit.ly/4002ceF
- [34] A. F. Gonzalez, "Caracterización del bagazo de la higuerilla como materia prima para procesos de combustión," Universidad de los Andes, Bogotá, 2014.
- [35] J. C. Acevedo, F. Posso y E. Arenas, "Simulation of the gasification process of palm kernel shell using Aspen PLUS," *Journal of Physics Conference Series*, 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1126/1/012010
- [36] F. Sulaiman, E. Suhendi, N. Prastuti y O. A. Choir, "The Effect of Temperature and Time of Gasification Process and The Addition of Catalyst to The Composition of The Combustible Gas from The Wastes of Tobacco Leaves with Gasifier Updraft," *Jurnal Teknik Mesin Untirta*, vol. 5, no 1, 2019, doi: 10.36055/fwl.v0i0.4821
- [37] N. Gao, M. Sliz, C. Quan, A. Bieniek y A. Magdziarz, "Biomass CO2 gasification with CaO loopingfor syngas production in a fixed bed reactor," *Renewable Energy*, vol. 167, pp. 652-661, 2021, doi: 10.36055/fwl.v0i0.4821
- [38] Y. Gao, M. Wang, A. Raheem, F. Wang, J. Wei, D. Xu, X. Song, W. Bao, A. Huang, S. Zhang y H. Zhang, "Syngas Production from Biomass Gasification: Influences of Feedstock Properties Reactor Type, and Reaction Parameters," *ACS Omega*, vol. 8, n° 35, 2023, doi: https://doi.org/10.1021/acsomega.3c03050
- [39] V. M. Jaganathan, O. Mohan y S. Varunkumar, "Intrinsic hyfrogen yield from gasification of biomass with oxy-steam mixtures," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 33, pp. 17781-17791, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.095

- [40] M. Siedlecki, "On the gasification of biomass in a steam-oxygen blown CFB gasifier with the focus on gas quality upgrading: technology background, experiments and mathematical modeling," Amstelveen, 2011.
- [41] P. Parthasarathy y K. S. Narayanan, "Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield," *Renewable Energy*, vol. 66, pp. 570-579, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.025
- [42] L. M. Orozco, "Producción de diésel renovable a partir del hidrotratamiento del aceite de palma usando gas de síntesis como fuente de hidrógeno," Universidad de Antioquia, Medellin, 2017.
- [43] J. Gil, J. Corella, M. P. Aznar y M. A. Caballero, "Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution," *Biomass and Bioenergy*, vol. 17, n° 5, pp. 389-403, 1999, doi: https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00055-0
- [44] G. Almeida, J. O. Brito y P. Perre, "Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator," *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 24, pp. 9778-9784, 2010, doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.026