

Evaluación del rendimiento del gas de síntesis en la gasificación de tusa de maíz con adición de carbonato de calcio (CaCO₃) en un reactor comercial de corriente descendente

Syngas performance evaluation on the gasification of corncob with the addition of calcium carbonate (CaCO₃) in a commercial downdraft reactor

Carlos Marengo Porto

Ingeniero Mecánico

Universidad Pontificia Bolivariana

carlos.manrecop@upb.edu.co

<https://orcid.org/0000-0002-2969-5040>

Córdoba - Colombia

Diego Camargo Trillos

PhD Ingeniería Mecánica

Universidad Pontificia Bolivariana

diego.camargo@upb.edu.co

<http://orcid.org/0000-0002-2698-2749>

Córdoba - Colombia

Rafael Gómez Vásquez

MSc. Ingeniería Mecánica

Universidad Pontificia Bolivariana

rafael.gomezv@upb.edu.co

<https://orcid.org/0000-0002-2240-4642>

Córdoba - Colombia

David Restán Páez

Ingeniero Mecánico

Universidad Pontificia Bolivariana

<https://orcid.org/0000-0003-3671-2192>

david.restanp@upb.edu.co

Córdoba – Colombia

Resumen

En esta investigación se realizó una evaluación de la gasificación catalítica de tusa de maíz con CaCO_3 . Esta evaluación se ejecutó en dos etapas. La primera etapa consistió en analizar la respuesta de la temperatura de gasificación en un microgasificador de lecho fijo de flujo descendente ante la variación de la relación $w\text{CaCO}_3/w\text{Biomasa}$, esto para determinar experimentalmente los límites máximos de esta relación que permitan una temperatura apta para la gasificación superior a 850°C . Como resultado de esta etapa se determinó que con una relación de 1% la temperatura de la gasificación estaría por debajo del límite planteado anteriormente. Una segunda etapa consistió en la valoración experimental del efecto del uso de CaCO_3 en el rendimiento operativo de planta piloto de gasificación con capacidad para generar 40kWe. Para este propósito se realizó una caracterización operativa y composición química del syngas producto de gasificación directa de tusa de maíz sin pretratamiento llamada una prueba base (**B**) y gasificación de tusa de maíz con presencia de CaCO_3 con una relación peso/peso 1% $\text{CaCO}_3/\text{Biomasa}$ (**BC**). Los resultados obtenidos mostraron un incremento de 4% y 5% en los campos de CO y H_2 respectivamente, ninguna variación en el campo de CH_4 y una reducción de un 9% en el campo de CO_2 producto de la gasificación con catálisis *in situ* del gasificador.

Palabras clave: Catalizador; alquitranes; lecho fijo; biomasa; craqueo.

Abstract

In this research, an evaluation of the catalytic gasification of corncob with CaCO_3 was carried out. This evaluation was carried out in two stages. The first stage consisted of analyzing the response of the gasification temperature in a downflow fixed-bed microgasifier to the variation of the $w\text{CaCO}_3/w\text{Biomass}$ ratio, this to experimentally determine the maximum limits of this relationship that allow a suitable temperature for gasification. above 850°C . As a result of this stage, it was determined that with a ratio of 1% the gasification temperature would be below the limit set out above. A second stage consisted of the experimental assessment of the effect of the use of CaCO_3 on the operating performance of a pilot gasification plant with the capacity to generate 40kWe. For this purpose, an operational characterization and chemical composition of the syngas product of direct gasification of corncob without pretreatment was carried out, called a base test (B), and gasification of corncob with the presence of CaCO_3 with a weight / weight ratio of 1% $\text{CaCO}_3/\text{Biomass}$ (BC). The results obtained showed an increase of 4% and 5% in the CO and H_2 fields respectively, no variation in the CH_4 field and a reduction of 9% in the CO_2 field because of gasification with *in-situ* catalysis of the gasifier.

Key words: Catalyst; tars; fixed bed; biomass; cracking.

Introducción

La transformación termoquímica de la biomasa a través de procesos de oxidación total o parcial permite la obtención de energía en diferentes formas como térmica, eléctrica y mecánica. La gasificación de la biomasa se ha convertido en una tecnología emergente con un alto potencial para el aprovechamiento de las biomásas residuales, ya que a través de esta tecnología es posible la obtención simultánea de distintas formas de energía y la generación

de biochar, el cual es un subproducto de la transformación termoquímica de biomasa con un reconocido potencial para la reducción de emisiones de CO₂ en el planeta (Pehl et al., 2017). Sin embargo, este tipo de tecnología todavía debe enfrentar una serie de dificultades técnicas, que impiden su implementación. Estas dificultades están asociadas a una alta generación de alquitranes (Chan & Tanksale, 2014), el cual es un subproducto de la transformación termoquímica de la biomasa, que ocasiona una reducción de la energía potencial generada, un incremento en el costo de mantenimiento y un control ambiental estricto de los efluentes de las plantas de gasificación para dar un correcto manejo de estos compuestos (Liu et al., 2019).

Una alternativa innovadora para sobrellevar estas dificultades técnicas es la evaluación del efecto de catalizadores para el reformado de los alquitranes, que permitan el aumento de la composición de hidrógeno en el Syngas (Yan et al., 2019) y, así mismo, el incremento de la energía obtenida entre un 25 a 43% a través de la gasificación (Udomsirichakorn, Basu, Salam, & Acharya, 2013). Por lo anterior, el desarrollo de sistemas de reformado de alquitranes es un paso crítico para la adopción tecnológica de la gasificación y uso de la biomasa residual.

En estudios de gasificación se ha demostrado que las fracciones molares de hidrógeno aumentan con el aumento de la temperatura de reacción (Nipattummakul, Ahmed II, Gupta, & Kerdsuwan, 2011). Además, se ha reportado que el precalentamiento del aire aumenta el porcentaje de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas producido (Guangul, Sulaiman, & Ramli, 2012); estos beneficios descritos son producto del craqueo térmico de alquitranes y moléculas que favorecen el campo de H₂ en el Syngas (Surjosatyo et al., 2019). Por otro lado, Kannaiyan, Ramanan, Rajagopal, & Jayabalan (2016) muestran que, a temperaturas superiores a 750 °C, los alquitranes se craquean produciendo H₂ bajo catálisis.

También se ha demostrado que el uso de catalizadores, como la dolomita dentro del gasificador, promueve la reducción de alquitranes y aumenta el rendimiento del gas (Richardson, Blin, & Julbe, 2012; Xie, Kong, Liu, & Zeng, 2012). Ahora bien, conociendo que el hidrógeno es el elemento que tiene el más elevado poder calorífico (141.86 MJ/kg) (Guervós-Sanchez, 2003), que en comparación con el gas natural que está entre 38.6 MJ/kg y 42.7 MJ/kg (INCOMBUSTION-NATURA, 2016), un pequeño incremento en la cantidad de hidrógeno en los Syngas puede representar un incremento significativo en el poder calorífico de los mismos.

Autores como Guan Hu, Li, Xiao, & Liu (2006) han evidenciado que el olivino y la dolomita se activan en la gasificación con catalizador y vapor, lo cual produce el craqueo y reformado de alquitranes para la producción un gas más rico en H₂. Además, la actividad catalítica es mejor cuando la gasificación tiene valores de temperatura cercanos a los 900 °C. Entre los catalizadores probados, la dolomita calcinada fue el más efectivo, sin embargo, este se transforma en partículas finas después de la calcinación, lo que da como resultado el bloqueo y la obstrucción de los filtros, por lo que recomiendan que sea utilizada aguas abajo del reactor. La dolomita es un mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio CaMg(CO₃)₂ que, a temperaturas mayores de 825 °C, sufre un proceso de descarbonatación produciendo CO₂, óxidos de magnesio y calcio.

Consecuentemente, con el proceso de gasificación existen reacciones básicas, como lo son las reacciones de carbono, reacciones de oxidación, shift reacción y la reacción de craqueo de alquitranes. Estas reacciones se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Reacciones de gasificación

Tipo de reacción	Reacción
Reacciones de carbono	
1. R1	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO + 172 \text{ kJ/mol}$
2. R2	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + 131 \text{ kJ/mol}$
3. R3	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 - 74.8 \text{ kJ/mol}$
4. R4	$C + 0.5O_2 \rightarrow CO - 111 \text{ kJ/mol}$
Reacciones de oxidación	
5. R5	$C + O_2 \rightarrow CO_2 - 394 \text{ kJ/mol}$
6. R6	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2 - 284 \text{ kJ/mol}$
7. R7	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O - 803 \text{ kJ/mol}$
8. R8	$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O - 242 \text{ kJ/mol}$
Shift reaction	
9. R9	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - 41.2 \text{ kJ/mol}$
Reacciones de metanación	
10. R10	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 - 247 \text{ kJ/mol}$
11. R11	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O - 206 \text{ kJ/mol}$
12. R12	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O - 165 \text{ kJ/mol}$
Reacciones de reformado de alquitranes	
13. R13	$\frac{C}{n} \frac{H}{x} + nCO \rightarrow \left(\frac{x}{2}\right) \frac{H}{2} + 2nCO$

Tipo de reacción	Reacción
14. R14	$C_nH_x + nH_2O \xrightarrow[cat]{\rightarrow} (n+x/2)H_2 + nCO$
Reacción de descarbonatación del CaCO₃	
15. R15	$Ca(CO_3) \xrightarrow{\rightarrow} CaO + 2CO_2 - 178 \text{ kJ/kg}$

Fuente: Tomado de (Dahou et al., 2021; Kumar & Paul, 2020)

El efecto positivo de la adición de la dolomita en procesos de gasificación está asociado a distintos mecanismos, entre ellos se pueden resaltar el incremento del campo del CO₂ que puede afectar las reacciones de gasificación (Narendra, Adhikari, & Eden, 2016) y generar la catálisis de procesos de reformado y gasificación por la presencia de óxidos de calcio y magnesio (CaO).

Con la adición de CaCO₃ *in situ* se espera un efecto positivo en la gasificación en lecho fijo, pues producto de la descarbonatación en la zona de pirólisis, se espera un incremento del campo del CO₂ que puede afectar las reacciones de gasificación (R1, R9, R10) (Narendra, Adhikari, & Eden, 2016) y disponibilidad de CaO como agente catalítico del reformado y craqueo de alquitranes en zonas de pirólisis y oxidación (R13, R14) (Richardson, Blin, & Julbe, 2012; Xie, Kong, Liu, & Zeng, 2012).

Sin embargo, la reacción de descarbonatación (**R15**) es endotérmica y reversible con un requerimiento energético estimado de -178 kJ/kg (Detchusananard et al., 2018). Lo que supone una carga térmica adicional a los reactores de gasificación poniendo en riesgo su estabilidad operativa.

En este trabajo se buscó evaluar los rendimientos y composición del gas de síntesis a partir de la gasificación de tusa de maíz proveniente del proceso de desgrane con adición *in situ* de carbonato de calcio (CaCO₃) como agente catalítico. Inicialmente se realizó una evaluación de la estabilidad térmica de la gasificación a escala de laboratorio. Por último, se empleó un reactor a escala industrial para la valoración de los efectos catalíticos directos, siguiendo los cambios en la composición del gas de síntesis, así como la valoración del desempeño a través del enriquecimiento de especies combustibles de H₂ y CO.

Metodología

Caracterización de materia prima

La biomasa se caracterizó mediante un análisis elemental y próximo para determinar la composición de contenidos de C, H, N mediante la Norma ASTM D 5373 para la muestra de tusa de maíz de la zona (Córdoba - Colombia) y las siguientes Normas: ASTM D 3173 para la humedad, ASTM D 3175 para contenido en volátiles y ASTM D 3174 para cenizas. Los ensayos fueron llevados a cabo en el laboratorio de carbones de la Universidad Nacional de Colombia.

Evaluación de la gasificación

La evaluación de la gasificación se realizó en dos etapas. Como primera etapa se efectúa un análisis de la estabilidad térmica del proceso a escala de laboratorio, enfocado en determinar el efecto de la adición de CaCO_3 como catalizador *in situ* durante la gasificación de biomasa. Puesto que con este proceso se adiciona una reacción endotérmica de alta demanda energética para la descarbonatación del CaCO_3 (Ver R14), se ocasiona una inestabilidad térmica de la operación reduciendo la temperatura por debajo de $850\text{ }^\circ\text{C}$, condición que desfavorece las reacciones de la gasificación del carbono (Duman et al., 2018).

El límite experimental de la relación $w\text{CaCO}_3/w\text{Biomasa}$ se determinó verificando el efecto de la temperatura de gasificación asociada a la demanda endotérmica de las reacciones de CaCO_3 . Se realizó un balance de masa y energía para calcular la temperatura final de la gasificación y se validó realizando pruebas en microgasificador de corriente descendente (Downdraft) autotérmico con aire, para composiciones de mezcla $w\text{CaCO}_3/w\text{Biomasa}$ de 0.5%, 1.0% y 1.5%. El syngas producto de la gasificación del equipo fue caracterizado por cromatografía de gases.

En una segunda etapa se evaluó el efecto de CaCO_3 como catalizador *in situ* con la biomasa, sobre el rendimiento y composición del Syngas producido en una planta piloto de gasificación. En esta fase se realizó un ANOVA de la composición del syngas sobre la adición de CaCO_3 . Se realizaron dos pruebas de gasificación a escala piloto, una con una relación $w\text{CaCO}_3/w\text{Biomasa}$ de 0% y otra con una relación de $w\text{CaCO}_3/w\text{Biomasa}$ de 1%. Para asegurar una estabilidad del proceso, antes de iniciar cada prueba se adicionó la mezcla de biomasa hasta ocupar $1/4$ de la capacidad máxima del reactor hasta que las temperaturas

del cuello y los gases de salida estuvieran en los rangos de operación promedio (850 °C y 310 °C, respectivamente); una vez estabilizados estos parámetros se depositó la biomasa en el reactor llenándolo con su máxima capacidad; en el instante que se cierra el reactor se inicia con la recolección de datos de composición volumétrica del Syngas (x_{H_2} , x_{CH_4} , x_{CO} , x_{CO_2} , x_{N_2}) durante una hora.

La medición del campo de gases se realiza en un cromatógrafo de gases de inyección por loop modelo AMGC 606 con un detector de gases tipo TCD que permite la medición de gases elementales como H_2 , CO , CH_4 y N_2 en columna de tamiz molecular marca Agilent y composición de CO_2 .

Variables y parámetros de desempeño de la gasificación

El Flujo másico de biomasa m'_{Bio} y flujo másico de biochar m'_{Char} fueron calculados a partir de las expresiones:

$$m'_{Bio} = \frac{m_{bio}}{t} \quad (1)$$

$$m'_{Char} = \frac{m_{Char}}{t} \quad (2)$$

Donde m_{bio} es la masa total de biomasa agregada al inicio de cada prueba, m'_{Char} es la masa de biochar generado durante la prueba y t es el tiempo de gasificación.

El flujo másico de gas m'_{Gas} fue calculado a partir de la ecuación:

$$m'_{Gas} = \rho_{Gas} * V_{Gas} \quad (3)$$

Donde V_{Gas} es el flujo volumétrico de gas, el cual fue medido con un medidor de flujo de placa orificio y ρ_{Gas} es la densidad del gas calculada a partir de su composición.

El flujo másico de aire m'_{Aire} fue estimado a partir de la fracción de masa de nitrógeno y_{N_2} y el flujo másico de gas:

$$m'_{Aire} = \frac{y_{N_2} * m'_{Gas}}{0.765} \quad (4)$$

El ER o equivalente ratio es una relación entre el oxígeno que ingresa a la zona de oxidación xO y el oxígeno estequiométrico $A_{th}O$. Matemáticamente se define como:

$$ER = \frac{\text{Oxígeno actual}}{\text{Oxígeno estequiométrico}} = \frac{xO}{A_{th}O} \quad (5)$$

El rendimiento de hidrógeno H_2 yield(ml/g_{bio}) es el volumen normalizado de hidrógeno por gramo de biomasa gasificada determinado a partir de la fracción de masa de hidrógeno.

$$H_2 \text{ yield} = \left(\frac{1000}{\rho_{H_2}}\right) \left(\frac{\dot{m}_{gas} x_{H_2}}{m_{Bio}}\right) \quad (6)$$

Donde ρ_{H_2} es la densidad del hidrógeno.

Descripción de equipos escala de laboratorio y escala piloto

La gasificación se realizó en dos reactores de lecho fijo de flujo descendente autotérmicos (Escala de laboratorio y Piloto). En la

Figura 1 se muestran los componentes y zonas importantes de los equipos de gasificación utilizados: Zona de ingreso de biomasa **(1)**, tubos de alimentación de aire **(2)**, los cuales llevan el aire a la zona de oxidación **(3)**, que es donde se produce la combustión parcial de la biomasa y la energía necesaria para que tengan lugar las reacciones endotérmicas. Debajo de la zona de oxidación se encuentra la zona de reducción **(4)**. En este punto se produce una disminución del tamaño de la biomasa debido a las reacciones heterogéneas sólido-gas. Ambos reactores cuentan con un cuello en forma de cono **(5)** para la recepción y direccionamiento del biochar hacia la zona de reducción. Los subproductos sólidos de la gasificación son almacenados en **6**. En el caso del microgasificador **(a)** la zona **6** queda dentro del reactor, mientras que en el gasificador a escala piloto **(b)**, la zona **6** es una caja que queda por fuera del reactor. Finalmente, el gas de síntesis producido sale por el ducto **(7)** para luego pasar por un sistema de lavado con agua y filtrado de gases como se describió en trabajos previos (Gómez et al., 2019).

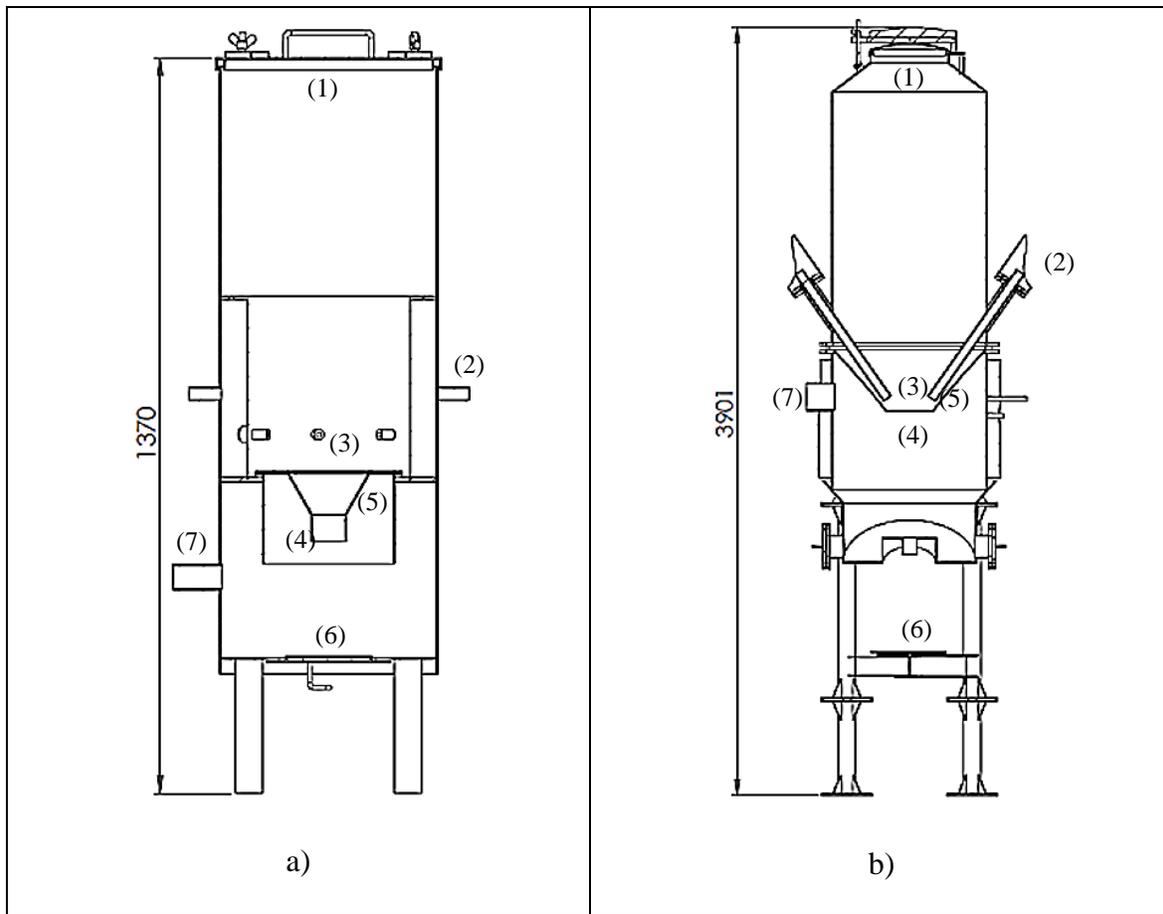


Figura 1. Gasificador (a) escala de laboratorio; (b): gasificador escala piloto. Fuente: Elaboración propia

Resultado y discusión

Caracterización de materias primas

El análisis elemental y próximo de la muestra de tusa de maíz realizados en el laboratorio de carbones de la Universidad Nacional de Colombia arrojó los resultados descritos en la Tabla 2, lo cual muestra que la tusa de maíz tiene un gran potencial energético asociado al alto contenido de carbón que presenta. Otras investigaciones como la de Muhammad, Anjum, Manzoor, & Asif (2017) han reportado contenidos de carbono de 43.2. Estas diferencias están asociadas a la variedad vegetal y la región.

Tabla 2. Resultados de análisis elemental y próximo de la tusa de maíz

Análisis Elemental (%w daf)		Análisis Próximo	
C: Carbón	42.35	H (%) Humedad	10.25
H: Hidrógeno	5.53	MV (%) Material Volátil	72.90
N: Nitrógeno	0.42	CF (%) Carbono Fijo	18.48
S: Azufre	0.09	ASH (%) Cenizas	7.58
O: Oxígeno	46.81	HHV (MJ/kg)	15.44

Fuente: Elaboración propia

Pruebas de micro gasificación

La Figura 2 muestra el comportamiento de la temperatura a la altura de la garganta del microgasificador para varias dosificaciones de catalizador (0.5%, 1% y 1.5%). Adicionalmente se muestra la composición del gas eliminando la base de nitrógeno para resaltar los campos y tener un mejor seguimiento del cambio en función de los procesos químicos y no de la proporción de aire que ingresa al reactor, ya que se considera el aire como la única fuente de nitrógeno, debido a que la cantidad de este en la biomasa es despreciable.

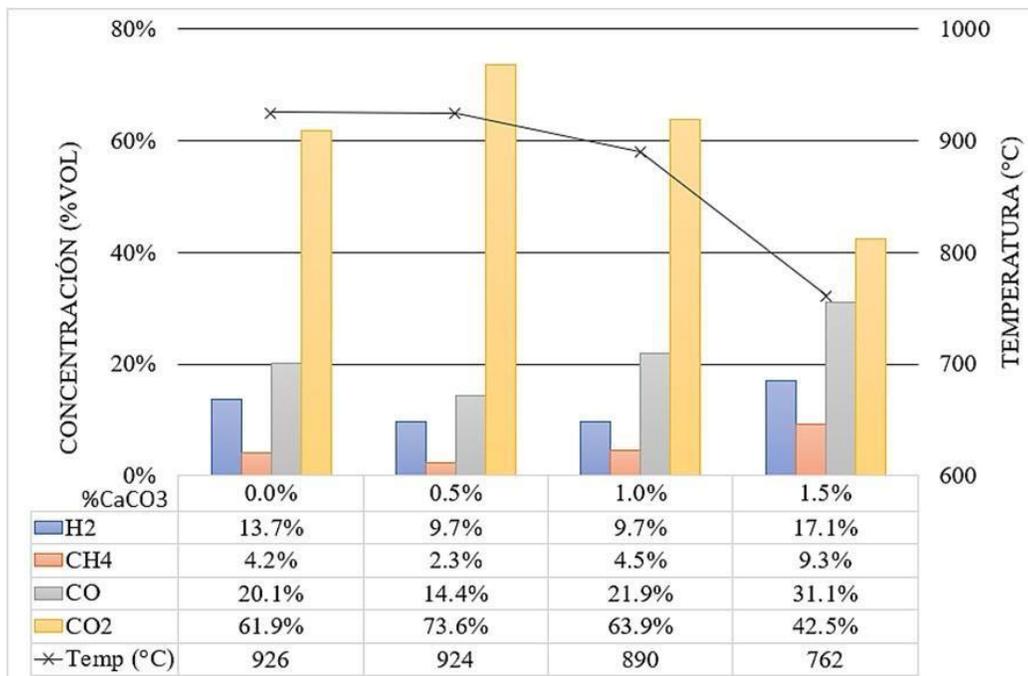


Figura 2. Temperatura y campo de gases libres de N₂ de la garganta en microgasificador descendente. Fuente: Elaboración propia

Es notable que el mayor descenso de la temperatura se da para concentraciones de CaCO_3 mayores a 1% ($w\text{CaCO}_3/w\text{Biomasa}$). A concentraciones superiores a esta, la temperatura de gasificación desciende por debajo de los 850°C . Esta condición desfavorece las reacciones de la gasificación del carbono (Duman et al., 2018). Con base a este resultado se limita la concentración de catalizador a un 1% ($w\text{CaCO}_3/w\text{Biomasa}$). Adicionalmente se muestra el campo de gases registrado en cada una de las pruebas, los campos de H_2 y CO en este equipo muestran una tendencia positiva, mientras que los campos de CO_2 muestran una tendencia negativa, el mismo comportamiento es reportado por Zhang et al. (2018) al gasificar cascarilla de arroz agregando dolomita calcinada como catalizador. Existe una elevada variabilidad en el proceso con respecto a la prueba base que le quita confiabilidad a cualquier análisis estadístico hecho sobre este. Por lo tanto, la evaluación del campo de gases se realizó en el equipo a escala piloto que presentó campos mucho más estables.

Pruebas de reactor a escala piloto

En la Tabla 3 se muestran las condiciones de operación de las pruebas a escala piloto.

Tabla 3. *Condiciones de operación a escala piloto*

Parámetro	Configuración	
	B	BC
m'_{Bio} (kg/h)	32.95	30.34
m'_{Aire} (kg/h)	48.97	56.50
m'_{Gas} (kg/h)	72.92	69.65
m'_{Char} (kg/h)	1.34	1.27
$x_{N_2}(v/v)$	0.49 ± 0.02	0.57 ± 0.02
ER	0.27 ± 0.01	0.34 ± 0.01
Temperatura de gasificación ($^\circ\text{C}$)	952 ± 12	940 ± 13
Rendimiento y_{H_2} (ml/g)	238.085	279.17

Fuente: Elaboración propia

Los campos de gases de las pruebas de gasificación de las composiciones B (biomasa en estado básico), BC (biomasa con adición de CaCO_3) se muestran en la **Figura 3**.

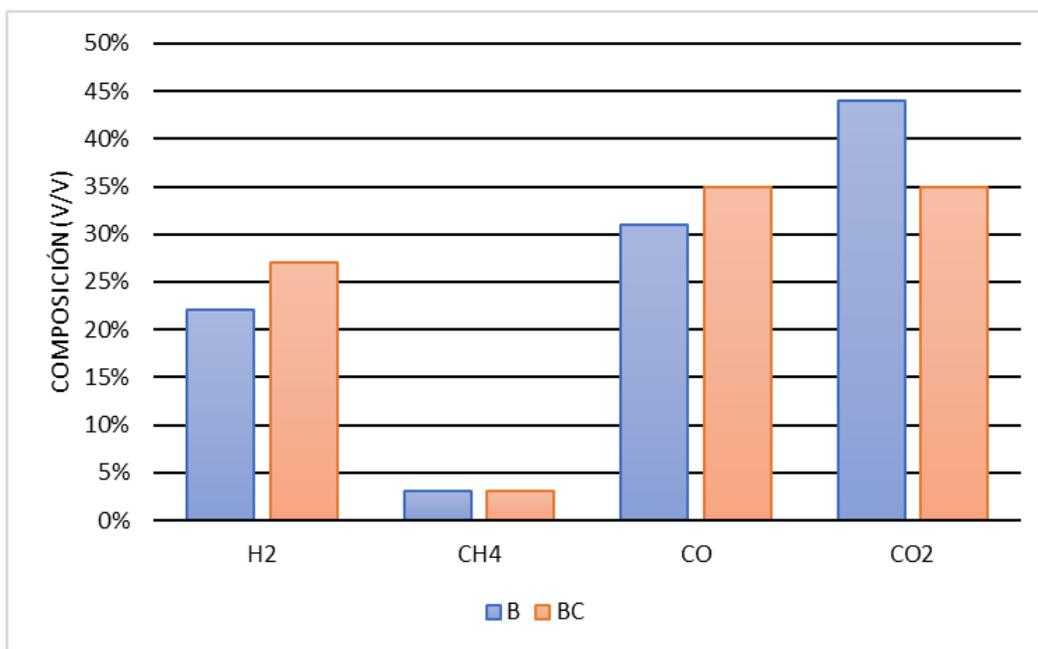


Figura 3. Pruebas de gasificación Componentes libres de N₂. Fuente: Elaboración propia

Se observa que la prueba BC presentó mayor aumento en el volumen de concentración de las especies combustibles (H₂, CO, CH₄) del Syngas respecto a la prueba base, se alcanzaron concentraciones de 27%, 35% y 3% respectivamente, siendo la composición de H₂ la que presentó mayor aumento en la concentración del Syngas con un incremento de un 22.7% seguido por el CO con un incremento de un 12.9%, lo cual evidenció un efecto positivo de la adición de CaCO₃ como catalizador en la producción de las especies combustibles generadas. Estos resultados fueron contrastados por los reportados por Zhang et al. (2018), quienes obtuvieron incrementos en la composición de H₂ y CO de 21.5% y 18.9% respectivamente, después de agregar dolomita calcinada como catalizador. Entre todas las especies, la que registró una disminución importante fue la concentración de CO₂ que pasó de una concentración de 44% a un 35%, lo que corresponde a una disminución de un 20.5%. Zhang et al. (2018) también reportan un cambio negativo de un 30.1%. Esta reducción puede estar asociada a la reacción reversible de descarbonatación (R15) y la reacción de craqueo de alquitranes con CO₂ (R13) (Koido et al., 2021).

Análisis de varianza de H₂

La **Tabla 4** (ANOVA) descompone la varianza de H₂ en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F que, en este caso es igual a 100.932, es el cociente entre el estimado entre grupos y el estimado intra-grupos.

Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de H₂ entre un nivel de Grupo y otro, con un nivel del 5% de significancia.

Tabla 4. ANOVA para H₂ por grupo

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.0162754	1	0.0162754	100.93	0.0000
Intra grupos	0.0040313	25	0.0001613		
Total (Corr.)	0.0203067	26			

Fuente: Elaboración propia

La **Figura 4** muestra la media de %H₂ para cada uno de los niveles de Grupo. También muestra un intervalo alrededor de cada media. Los intervalos mostrados están basados en el procedimiento de la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Están contruidos de tal manera que, si dos medias son iguales, sus intervalos se traslaparán un 95.0% de las veces. Cualquier par de intervalos que no se traslapen verticalmente corresponden a pares de medias que tienen una diferencia estadísticamente significativa. Se puede ver claramente que los intervalos no se traslapan, lo que indica una diferencia estadística entre los niveles de grupo B y BC con un 95% de confianza. Esta diferencia significativa es claramente producida por el efecto catalítico del CaCO₃ en la reacción de craqueo de alquitranes (13.R13).

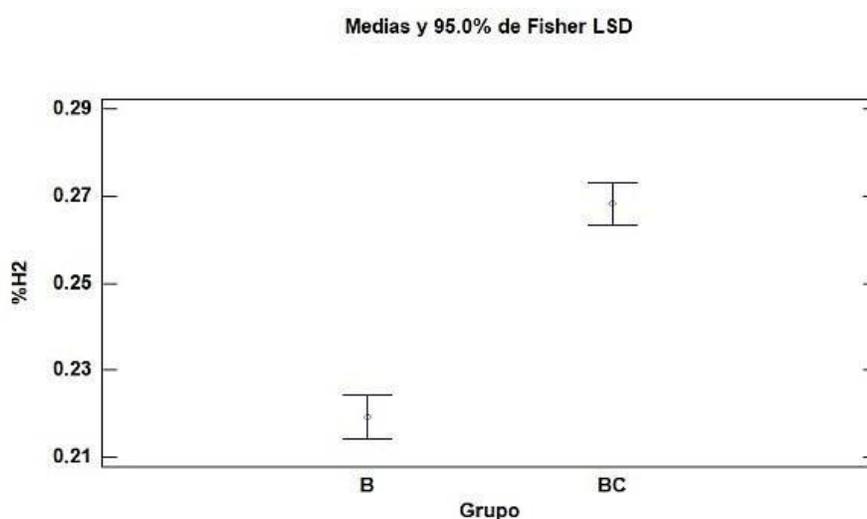


Figura 4. Gráfico de medias para % de H₂. Fuente: Elaboración propia

Análisis de varianza de CO

La **Tabla 5** (ANOVA) descompone la varianza de %CO en dos componentes: un componente entre grupos y un componente intra-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 36.4514, es el cociente entre el estimado entre grupos y el estimado intra-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de %CO entre un nivel de Grupo y otro, con un nivel del 5% de significación.

Tabla 5. ANOVA para CO por grupo

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.00992554	1	0.00992554	36.45	0.0000
Intra grupos	0.00653508	24	0.000272295		
Total (Corr.)	0.0164606	25			

Fuente: Elaboración propia

En la **Figura 5** se muestra la media de %CO para cada uno de los niveles de Grupo. También muestra un intervalo alrededor de cada media. Los intervalos mostrados actualmente están basados en el procedimiento de la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Están contruidos de tal manera que, si dos medias son iguales, sus intervalos se traslaparán un 95.0% de las veces. Cualquier par de intervalos que no se traslapan verticalmente corresponden a pares de medias que tienen una diferencia estadísticamente significativa. Se puede ver claramente que los intervalos no se traslapan, lo que indica una diferencia estadística entre los niveles de grupo B y BC con un 95% de confianza. Aunque en el caso del hidrógeno se puede asegurar que su incremento fue debido al craqueo del alquitrán, en el caso del CO no se puede asumir lo mismo por la existencia de la reacción de descarbonatación del CaCO_3 (**R15**) que también libera CO. Por lo tanto, se puede decir que el incremento del CO se debe tanto al craqueo de alquitranes como a la reacción de descarbonatación.

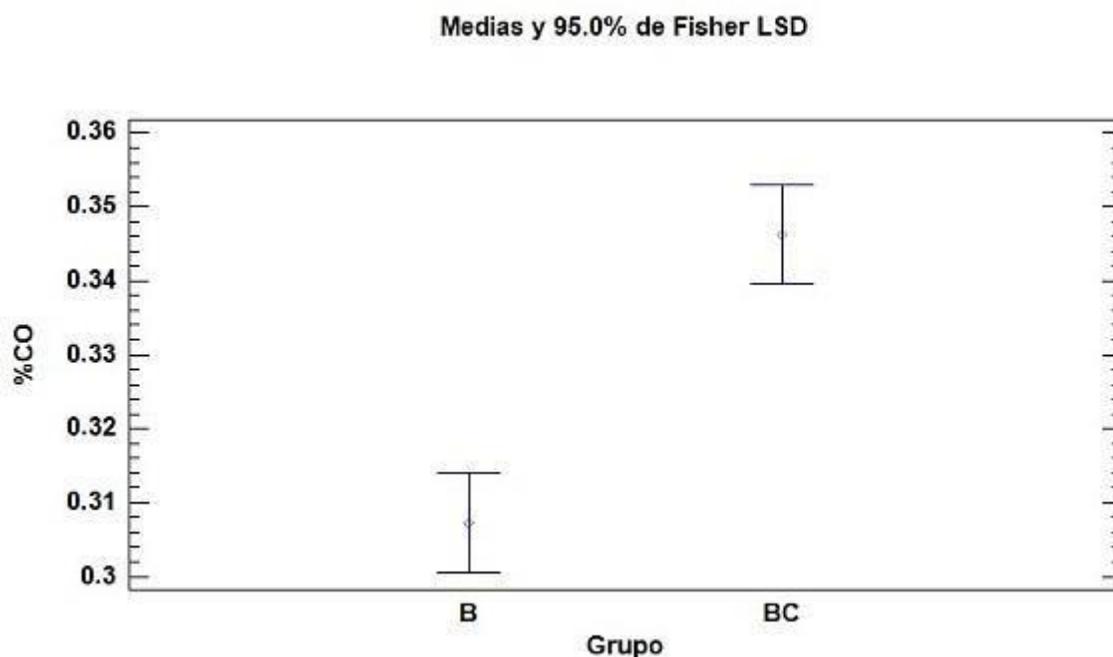
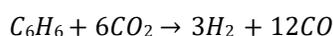


Figura 5. Gráfico de medias para CO. Fuente: Elaboración propia

Análisis de proporciones de los campos de H₂ y CO

Para efectos de análisis de las proporciones se tomará el benceno (C₆H₆) como molécula representativa del TAR (Gao et al., 2016). Al reemplazar los coeficientes estequiométricos del benceno en 13.R13 la reacción toma la siguiente forma:



Por lo anterior, debería esperarse un incremento en el campo de CO a una razón de 4:1 con respecto al H₂. Esto es algo que no se cumple porque el incremento de los campos fue de 4% para el CO y de 5% para el H₂. El motivo por el cual no se cumple esta relación será estudiado en trabajos futuros, ya que es necesario hacer una inferencia más profunda a partir de la composición de los gases, lo que requiere el acople de resultados experimentales y el uso de modelos de conversión que permitan bajo condiciones de equilibrio, estimar la dirección de las reacciones y la conversión de alquitranes a través del craqueo y reformado.

Conclusiones

Entre los gases combustibles, el H₂ y CO presentaron incrementos en la composición de 22.7% y 12.9% respectivamente, al utilizar CaCO₃ como catalizador. El CH₄ se mantuvo sin cambios. Esto indica un incremento en la mayoría de los gases combustibles, lo que se traduce en un incremento en la calidad del gas.

Entre todas las especies, la que registró una disminución importante en la composición fue el CO₂ que pasó de 44% a un 35% al utilizar CaCO₃ como catalizador. Lo anterior corresponde a una disminución de un 20.5%. Esta reducción puede estar asociada a la reacción reversible de descarbonatación (**R15**) y la reacción de craqueo de alquitranes con CO₂ (13.R13). La adición de carbonato de calcio se presenta como una posible estrategia para la producción de gas enriquecido con hidrógeno.

Referencias

- Chan, F. L., & Tanksale, A. (2014). Review of recent developments in Ni-based catalysts for biomass gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 428–438. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.011>
- Detchusananard, T., Im-orb, K., Ponpesh, P., & Arpornwichanop, A. (2018). Biomass gasification integrated with CO₂ capture processes for high-purity hydrogen production: Process performance and energy analysis. *Energy Conversion and Management*, 171(June), 1560–1572. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.072>
- Duman, G., Akarsu, K., Yilmazer, A., Keskin Gundogdu, T., Azbar, N., & Yanik, J. (2018). Sustainable hydrogen production options from food wastes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10595-10604. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.146>
- Gao, N., Wang, X., Li, A., Wu, C., & Yin, Z. (2016). Hydrogen production from catalytic steam reforming of benzene as tar model compound of biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, 148, 380–387. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.019>
- Gómez, R. D., Camargo, D. A., Soto, C. C., & Bula, A. J. (2019). Synergistic evaluation of residual biomass gasification in mixtures of corn and cotton. *Informacion Tecnológica*, 30(6), 11–20. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642019000600011>
- INCOMBUSTION-NATURA. (2016). Consultoría técnica para la fortalecimiento y mejora de la base de datos de factores de emisión de los combustibles colombianos-FECOC. Informe final de Proyecto. Universidad del Valle, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Institución Universitaria (ITM), Universidad de Antioquía y Unidad de Planeación Minero Energética (UPME). 52 pp. http://www.upme.gov.co/Calculadora_Emisiones/aplicacion/Informe_Final_FECOC_Correcciones_UPME_FunNatura.pdf
- Koido, K., Ogura, T., Matsumoto, R., Endo, K., & Sato, M. (2021). Spent mushroom substrate performance for pyrolysis, steam co-gasification, and ash melting. *Biomass and Bioenergy*, 145(July 2020), 105954. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105954>

- Liu, L., Zhang, Z., Das, S., & Kawi, S. (2019). Reforming of tar from biomass gasification in a hybrid catalysis-plasma system: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 250(January), 250–272. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.039>
- Pehl, M., Arvesen, A., Humpenöder, F., Popp, A., Hertwich, E. G., & Luderer, G. (2017). Understanding future emissions from low-carbon power systems by integration of life-cycle assessment and integrated energy modelling. *Nature Energy*, 2(12), 939–945. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0032-9>
- Richardson, Y., Blin, J., & Julbe, A. (2012). A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(6), 765–781.
- Surjosatyo, A., Anggriawan, M. B., Hermawan, A. A., & Dafiqurrohman, H. (2019). Comparison between secondary thermal cracking methods and venturi scrubber filtering in order to reduce tar in biomass gasification. *Energy Procedia*, 158, 749–754. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.200>
- Xie, Q., Kong, S., Liu, Y., & Zeng, H. (2012). Syngas production by two-stage method of biomass catalytic pyrolysis and gasification. *Bioresource Technology*, 110, 603–609.
- Yan, M., Liu, J., Hantoko, D., Kanchanatip, E., Grisdanurak, N., Cai, Y., & Gao, Z. (2019). Hydrogen-rich syngas production by catalytic cracking of tar in wastewater under supercritical condition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36), 19908–19919. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.234>
- Zhang, G., Liu, H., Wang, J., & Wu, B. (2018). Catalytic gasification characteristics of rice husk with calcined dolomite. *Energy*, 165, 1173–1177. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.030>