



Universidad de Oviedo

PROGRAMA DE DOCTORADO: INGENIERÍA DE PRODUCCIÓN, MINERO-AMBIENTAL
Y DE PROYECTOS

GASIFICACIÓN DE ACEITES CON AGUA EN ESTADO SUPERCRÍTICO

TESIS DOCTORAL:

Laura Álvarez Alonso

Oviedo, 2021



ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	i
RESUMEN	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
NOMENCLATURA.....	v
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1. CONTENIDO DE LA TESIS	3
2. REVISIÓN DE ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LA TÉCNICA	6
2.1. CONTEXTO AMBIENTAL Y ENERGÉTICO	6
2.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEITES Y TIPOS DE TRATAMIENTO APLICABLES.....	15
2.3. GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA.....	68
2.4. ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO COMO SOLUCIÓN PARCIAL A LOS PROBLEMAS AMBIENTALES Y ENERGÉTICOS	180
3. GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA DE ACEITES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	195
3.1. DISEÑO Y GESTIÓN DE MODELOS DE INTEGRACIÓN DE LA GASC PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE RESIDUOS ACEITOSOS Y ESTUDIO DE VIABILIDAD.....	195
3.2. MODELIZACIÓN, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE GASC.....	377
4. CONCLUSIONES	469
REFERENCIAS	474
ANEXOS	15
ANEXO I. TABLAS DEL ANÁLISIS DAFO Y DEFINICIÓN DE ESTRATEGIAS.....	507
ANEXO II. MODELOS DE INTEGRACIÓN DE LA GASC DE RESIDUOS ACEITOSOS EN CADENAS DE SUMINISTRO DE H ₂	527



RESUMEN

En la actualidad nos encontramos en un contexto de creciente preocupación por un conjunto de problemas ambientales y energéticos, motivados por el aumento del consumo de recursos naturales, que se están agotando, y de energía, con una demanda cada día mayor. Estos problemas van de la mano con la generación de grandes cantidades de residuos, que se deben gestionar y tratar de manera adecuada para paliar los daños que pueden provocar, y el empleo predominante de fuentes de energía contaminantes y limitadas, principalmente los combustibles fósiles, para la cobertura de la demanda energética.

En este trabajo, se propone como solución parcial gestionar y tratar los residuos a través de tecnologías que no los destruyan simplemente, sino que permitan su conversión en productos de alto valor. Uno de los grupos de residuos peligrosos que se generan en mayor cantidad en todo el mundo está representado por los residuos aceitosos, con orígenes muy diversos, desde la industria de la metalurgia o de la automoción, pasando por la industria petroquímica, hasta industrias de procesamiento de alimentos o pequeños consumidores de aceites como los restaurantes o el ámbito doméstico. Es por ello por lo que se estudia la posibilidad de valorizar energéticamente este tipo de residuos, consiguiendo al mismo tiempo reducir el impacto ambiental de los desechos, el consumo de los recursos naturales, y cubrir parte la creciente demanda energética. Para ello, se propone la transformación de estos residuos en un gas con alto poder calorífico a través de un proceso de gasificación con agua en estado supercrítico.

El proceso de gasificación con agua supercrítica (GASC) se lleva a cabo en condiciones en las que el agua supera su punto crítico (temperatura crítica de 374 °C y presión crítica de 221 bar), pero puede tener lugar en circunstancias variables, que determinan los mecanismos y cinéticas de reacción y, en particular, la composición del gas resultante, con una proporción predominante de CH₄ si el proceso se efectúa a menor temperatura, o una mayor cantidad resultante de H₂ con temperaturas superiores. La GASC representa un proceso con un gran potencial, pero aún no se ha implantado a escala industrial, sino que se encuentra en fase de investigación mediante estudios teóricos y a escala de laboratorio y en plantas piloto.

En este estudio se ha seleccionado como producto objetivo para la GASC de residuos aceitosos el hidrógeno, por su papel destacado como vector energético del futuro. El hidrógeno, además de tener multitud de aplicaciones en la industria para el procesamiento de diversos productos químicos, se considera una de las alternativas más prometedoras para sustituir a los combustibles fósiles y constituir un sistema energético, en el que, además, es capaz de integrar a otras fuentes de energía renovables actuando como medio de almacenamiento de energía. Ahora bien, para lograr una transición efectiva hacia una posible “Economía del Hidrógeno”, es necesario elaborar modelos que permitan establecer estrategias que sirvan de base para diseñar planes, inversiones y normativas a seguir para lograr un sistema sostenible y viable técnica, económica y ambientalmente.

En la presente Tesis Doctoral se ha diseñado un sistema de gasificación con agua supercrítica para la valorización energética de residuos aceitosos mediante su transformación en un gas con alto contenido de hidrógeno, avanzando en el conocimiento de una alternativa prometedora en la transición hacia modelos de “Economía Circular”.



Como resultado del estudio, se ha concluido que las alternativas más viables para su integración en modelos productivos con aprovechamiento del gas resultante, así como las condiciones en las que se maximiza el grado de conversión de los residuos en formas finales de energía optimizando la eficiencia y el coste de la cadena de suministro completa, son aquellas que se ajustan a modelos de generación distribuida en los que el gas de síntesis rico en H_2 se produce en la misma ubicación donde se originan los residuos aceitosos (desde sectores industriales, del transporte y automoción, o de generación de energía, hasta el ámbito municipal, servicios, comercios, etc.) o en instalaciones de gestión y almacenamiento de residuos próximos, donde, además, el H_2 se utiliza in situ para su conversión en otras formas de energía (como electricidad y calor) o productos (como combustibles) que, a su vez, se consumen in situ, pudiendo aprovechar la energía generada incluso para el suministro al propio sistema de GASC cuando éste lo demande. Se ha demostrado que la eficiencia energética en la etapa de conversión del residuo en gas de síntesis, en particular, se puede maximizar ajustando el valor de las variables de operación (temperatura, presión y concentración del residuo en la corriente de alimentación) y empleando condiciones de operación en continuo, con posibilidades como: vencer el carácter eminentemente endotérmico (demandante de energía) del proceso en favor de un régimen autotérmico o incluso exotérmico (hasta temperaturas intermedias en el rango estudiado -aproximadamente 650 °C- con valores altos de concentración -a partir de 30 wt%-); e integrar el reactor de GASC con sistemas de recuperación de energía como intercambiadores de calor que permitan aprovechar el calor residual del efluente de salida a refrigerar para calentar la corriente de alimentación del reactor, incluso hasta las condiciones de temperatura establecidas para el proceso de GASC (hasta la temperatura máxima -900 °C- manteniendo condiciones de concentración reducida – en el entorno de 2 wt%- y de presión elevada -320 bar-).

Se ha demostrado, además, que mediante el proceso de GASC es posible conseguir la conversión total del residuo en gases permanentes (H_2 , CH_4 , CO y CO_2) e incluso el agua supercrítica actúa como fuente de átomos de hidrógeno para la formación del gas H_2 . Además de comprobar la influencia generalmente predominante de la temperatura frente a la concentración y la presión en todo el rango de valores estudiado (500-900 °C, 2-35 wt% y 230-320 bar, respectivamente), se ha establecido que se ha de recurrir a la GASC de alta temperatura siempre que se desee priorizar la producción de H_2 frente al CH_4 con dos posibles objetivos: maximizar la cantidad absoluta de gas de H_2 y de gas de síntesis resultantes del proceso de GASC, aunque con una menor pureza en H_2 del último, empleando valores medios de concentración (en el entorno de 15-25 wt%), con una influencia más notable a medida que aumenta la temperatura (en especial, por encima de los 700 °C); o maximizar el rendimiento y la eficiencia de conversión del proceso y la pureza en H_2 del gas de síntesis (apto para el uso en tecnologías más exigentes como algunas pilas de combustible), empleando valores reducidos de presión y de concentración (hasta máximos de rendimiento individual de H_2 de 29,9 moles de H_2 por mol de residuo en la alimentación -cerca del valor máximo teórico en equilibrio de 31,0- y pureza en H_2 del gas de síntesis con una fracción molar máxima de 0,75, en condiciones de operación de 900 °C, 230 bar y 2 wt%).



AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de los estudios de doctorado queda materializado en el presente documento de Tesis Doctoral, en el que no quiero perder la ocasión de aprovechar unas líneas para expresar de forma breve mi agradecimiento a las personas que me han acompañado hasta la finalización de esta etapa.

Gracias a Jorge Luis Loredó Pérez por haber confiado en mí y en mi propuesta para desarrollar la presente Tesis Doctoral y su aportación como Director y la divulgación del trabajo a nivel internacional.

A Rodrigo Álvarez García por embarcarse en este proyecto en una etapa ya avanzada y asumir el rol de Director, aportando una nueva perspectiva y propuestas de mejora.

A Francisco M. García Carro por trazar mi camino académico y profesional y apostar por mí para formar parte del equipo de Magna Dea, S.L., proponiéndome cada día nuevos retos.

Al equipo de Magna Dea, S.L. por comprender lo duro que es compatibilizar el ejercicio de la profesión con los estudios de doctorado y apoyarme y, en particular a Santiago Solís Gutiérrez, por ayudarme en mis primeros pasos en el mundo de la gasificación con agua supercrítica.

A Alejandro Matas Escamilla, mi compañero desde hace ya más de una década en lo académico, profesional y sentimental, por su apoyo incondicional y su incansable compañía, asumiendo cada reto que le propongo y motivándome para emprender nuevos proyectos.

A mis padres, José Luis y Araceli, por ofrecerme todos los medios y facilidades posibles para poder cumplir mis objetivos y enseñarme a tener disciplina y perseverancia y luchar para conseguir todo aquello que me proponga, y, sobre todo, por su ayuda y cariño en los momentos más difíciles.

A mi hermana Raquel, mi gran ejemplo a seguir. Fuerte, concienciada y ambiciosa, a la par que talentosa, buena y generosa. Gracias por ser mi compañera de aventuras y haber ejercido de hermana mayor, cuidándome y ayudándome con su experiencia a abordar mejor cada etapa de la vida, incluida la de llegar a ser Doctora.

A mi familia, amigos y compañeros que, a través de sus palabras, la música y el deporte me han aportado ánimo y momentos de motivación y desconexión para mantenerme fuerte mental y físicamente.

Cabe citar que parte de la presente Tesis Doctoral fue realizada durante la cuarentena impuesta en España entre marzo y junio de 2.020 como consecuencia de la pandemia del Covid-19, sirviendo como motivación para aprovechar de una manera productiva el tiempo de encierro en casa.



NOMENCLATURA

Se recogen a continuación por orden alfabético algunos acrónimos y símbolos empleados a lo largo del presente documento en diversas ocasiones, algunos de ellos asociados a su denominación en inglés, por su uso extendido en la literatura científico-técnica, en cualquier idioma. La nomenclatura utilizada específicamente en cada apartado concreto del documento se presenta de manera aclaratoria en el mismo.

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

AIE: Agencia Internacional de la Energía

ASC: Agua supercrítica

BTEX: Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos

CAC: Captura y almacenamiento de carbono

CC: Ciclo combinado

CCGI: Ciclo combinado con gasificación integrada

Cog., CHP: Cogeneración de calor y energía (Combined Heat And Power)

COGERSA: Consorcio para la Gestión de los Residuos Sólidos Urbanos de Asturias

COT: Carbono Orgánico Total

CFD: Mecánica de fluidos computacional (Computational Fluid Dynamics)

DAFO: Debilidades, amenazas, fortalezas y oportunidades

DBO: Demanda Biológica de Oxígeno

DQO: Demanda Química de Oxígeno

EoS: Ecuación de estado (Equation of State)

ESH: Estación de servicio de hidrógeno

FER: Fuentes de energía renovables

FSC: Fluidos supercríticos

GASC: Gasificación con agua supercrítica

GC: Generación centralizada

GD: Generación distribuida

GEI: Gases de efecto invernadero

HAP: Hidrocarburos aromáticos policíclicos



HSC: Cadena de suministro del hidrógeno (Hydrogen Supply Chain)

MCI: Motor de combustión interna

OASC: Oxidación con agua supercrítica

PC: Pila o celda de combustible

PCBs: Bifenilos policlorados

PO: Oxidación parcial (Partial Oxidation)

SDT: Sólidos Disueltos Totales

SIGAU: Sistema De Gestión De Aceites Industriales Usados En España

SR: Reformado de vapor (Steam Reforming)

TB: Turbina

VPC: Vehículo de pila o celda de combustible

WGS: Reacción de intercambio agua-gas (Water Gas Shift Reaction)

WtE: Waste to Energy

SÍMBOLOS

HC: Hidrocarburos

Mtep: Millones de toneladas equivalentes de petróleo

NO_x: Óxidos de nitrógeno

P_c: Presión crítica

SO_x: Óxidos de azufre

T_c: Temperatura crítica

wt%: Porcentaje en peso (Weight Percentage)



“Si buscas resultados distintos, no hagas siempre lo mismo.”

Albert Einstein



(1) INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1. CONTENIDO DE LA TESIS	3



1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El aumento del consumo de recursos naturales, que se están agotando, y de energía, con una demanda cada día mayor, han despertado una notable preocupación. Estos problemas ambientales y energéticos van acompañados de la generación de grandes cantidades de residuos, que se deben gestionar y tratar de manera adecuada para paliar los daños que pueden provocar, y del empleo predominante de los combustibles fósiles para la cobertura de la demanda energética, tratándose de fuentes de energía contaminantes y limitadas.

➤ RESIDUOS ACEITOSOS

El aumento de la población mundial y el desarrollo industrial hacen que cada día se genere una cantidad mayor de residuos. Uno de los grupos de residuos peligrosos que se generan en mayor cantidad en todo el mundo está representado por los residuos aceitosos, con orígenes muy diversos, desde la industria de la metalurgia o de la automoción, pasando por la industria petroquímica y el transporte marítimo, hasta industrias textiles, de procesamiento de alimentos o pequeños consumidores de aceites como los restaurantes o el ámbito doméstico. La composición y concentración de los residuos aceitosos es heterogénea y varía mucho dependiendo de la fuente de origen, pudiendo contener aceites de origen mineral, animal, vegetal o sintético.

El vertido de millones de metros cúbicos de efluentes residuales domésticos e industriales con contaminantes como aceites, grasas y lubricantes conlleva impactos medioambientales negativos asociados con la contaminación del aire, del agua y el suelo, destruyendo el paisaje natural y afectando a la salud pública. Consecuentemente, los daños causados por los contaminantes aceitosos en el medio ambiente y la salud han derivado en gran preocupación global y los requerimientos a cumplir para su vertido son cada día más estrictos. Para poder cumplir con las restricciones impuestas por la legislación para poder reutilizar y reciclar los aceites y las aguas residuales afectadas, existe la necesidad de desarrollar tecnologías respetuosas con el medio ambiente, capaces de neutralizar de manera efectiva los residuos aceitosos y reducir sus impactos. En las últimas décadas, se ha priorizado la gestión y tratamiento de los residuos a través de la adopción de medidas destinadas a regeneración de los aceites o la recuperación de productos valiosos frente al uso de tecnologías que se limitan a destruir los desechos. La valorización energética de los residuos consigue de manera simultánea reducir el impacto ambiental de los residuos, el consumo de los recursos naturales, y cubrir parte la creciente demanda energética. Esto ha derivado en que numerosos investigadores y científicos estén desarrollando nuevas técnicas y tratamientos con dicho fin, como es el caso de la gasificación con agua supercrítica (GASC), que permite la recuperación de energía intrínseca de los residuos.



➤ **GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA (GASC) PARA LA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS**

La GASC ha sido investigada en las últimas décadas como enfoque hidrotérmico innovador para la conversión de una amplia gama de residuos (residuos industriales, residuos sólidos urbanos, desechos de biomasa, etc.) en un gas con alto poder calorífico.

El proceso de GASC se lleva a cabo en condiciones en las que el agua supera su punto crítico (temperatura crítica de 374 °C y presión crítica de 221 bar), pero puede tener lugar en circunstancias variables, que determinan los mecanismos y cinéticas de reacción y, en particular, la composición del gas resultante, con una proporción predominante de CH₄ si el proceso se efectúa a menor temperatura o una mayor cantidad resultante de H₂ con temperaturas superiores. En cualquier caso, se trata de un gas con bajo contenido de CO₂ y CO y otros gases tóxicos, susceptible de ser empleado como combustible.

El número de diferentes usos que se le puede dar al gas resultante y las formas de energía que pueden ser generadas en función del tipo de material gasificado y el tipo de tecnología utilizado en el proceso, muestra la flexibilidad de la tecnología de GASC. Esta versatilidad permite integrar este tratamiento en procesos industriales y en otros sistemas de tratamiento de residuos y de producción de energía.

La GASC representa un proceso con un gran potencial, pero aún no se ha implantado a escala industrial, sino que se encuentra en fase de investigación a escala de laboratorio y en plantas piloto, y debe superar algunos retos como las grandes necesidades energéticas y los altos costes asociados a las exigentes condiciones de operación, habitualmente en el entorno de los 600 °C de temperatura y 300 bar, acompañadas de un ambiente corrosivo que hacen que resulte necesario emplear de materiales resistentes y costosos.

➤ **HIDRÓGENO COMO PRODUCTO OBJETIVO DE LA GASC**

En el presente estudio se ha seleccionado como producto objetivo para la GASC de residuos aceitosos el hidrógeno, por su papel destacado como vector energético del futuro. El hidrógeno, además de tener multitud de aplicaciones en la industria para el procesamiento de diversos productos químicos, se considera una de las alternativas más prometedoras para sustituir a los combustibles fósiles. Por un lado, es el elemento más abundante de la naturaleza por lo que resulta un recurso ampliamente disponible. Por otro lado, es respetuoso con el medioambiente, limpio, eficiente y versátil. Tiene un carácter totalmente inocuo, ya que en su uso en aplicaciones como la combustión o la transformación electroquímica es capaz de liberar grandes cantidades de energía sin generar especies contaminantes. El H₂ no existe de forma libre, sino que tiene que ser generado a partir de otras fuentes de energía, pero posee unas características más que adecuadas para constituir un sistema energético, en el que, además, es capaz de integrar a otras fuentes de energía renovables actuando como vector energético y medio de almacenamiento de energía, favoreciendo su penetración en sectores como el del transporte. Ahora bien, para lograr una transición efectiva hacia una posible "Economía del Hidrógeno", es necesario superar algunos retos como el desarrollo de las infraestructuras o la reducción del coste de las tecnologías, y para ello, resulta fundamental elaborar modelos que permitan establecer estrategias en base a las cuales diseñar planes, inversiones y normativas a seguir para lograr un sistema sostenible y viable técnica, económica y ambientalmente.



➤ **OBJETIVO**

El objetivo de la presente Tesis Doctoral es diseñar un sistema de gasificación con agua supercrítica para la valorización energética de residuos aceitosos mediante su transformación en un gas con alto contenido de hidrógeno. Además, se realiza un estudio de viabilidad sobre diversas alternativas para su integración en modelos productivos con aprovechamiento del gas resultante, y un análisis de sensibilidad para conocer las condiciones en las que se maximiza el grado de conversión de los residuos en formas finales de energía, optimizando la eficiencia y el coste de la cadena de suministro completa. Se desarrolla así una alternativa prometedora en la transición hacia modelos de “Economía Circular”.

1.1. CONTENIDO DE LA TESIS

La presente Tesis Doctoral se divide en las partes que se detallan a continuación.

➤ **REVISIÓN DE ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LA TÉCNICA**

○ **CONTEXTO ENERGÉTICO Y AMBIENTAL**

Se realiza un breve análisis de los problemas ambientales y energéticos existentes en la actualidad y su proyección futura, así como las tendencias en la búsqueda de soluciones mediante el desarrollo de alternativas para gestionar de una manera adecuada los residuos generados y para sustituir a los combustibles fósiles.

○ **CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEITES Y TIPOS DE TRATAMIENTO APLICABLES**

Se estudian los tipos de aceites residuales existentes, sus condicionantes legales de cara a su gestión y tratamiento, y se evalúan las características y los parámetros que condicionan en mayor medida el tratamiento de los residuos aceitosos, en función de su origen y tipología.

Se efectúa una revisión del estado actual de la técnica respecto a los métodos existentes para el tratamiento de los residuos aceitosos, incluyendo las tecnologías convencionales y las más avanzadas e innovadoras, así como las posibilidades y el potencial de integración de varios tratamientos, tanto para la destrucción total de los residuos como para su conversión en productos de valor (para el procesamiento químico, la generación de energía, etc.).

Esta revisión crítica sirve como base para definir: i) los tipos de residuos aceitosos susceptibles de ser sometidos al proceso de gasificación con agua supercrítica para su conversión; ii) los sectores generadores o gestores estos residuos, para su incorporación en los modelos; y iii) las posibilidades de integración de la GASC con otras tecnologías de tratamiento de residuos.

○ **GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA**

Se realiza un estudio de los fundamentos del proceso de gasificación con agua supercrítica, desde los aspectos más generales de los fluidos supercríticos, y más en detalle, de las características y aplicaciones del agua supercrítica, hasta los condicionantes particulares del proceso de GASC. Se establecen los posibles mecanismos de reacción y se analiza cómo afectan a las cinéticas de reacción el agua en estado supercrítico y una amplia gama de parámetros de operación, entre los que destaca la temperatura. Este análisis se efectúa sobre una base teórica y evaluando la metodología empleada y las condiciones en las



que se han llevado a cabo diversos estudios a nivel experimental y de desarrollo de modelos con un enfoque práctico hasta la actualidad y los resultados obtenidos.

Este apartado resulta de utilidad para seleccionar la metodología a emplear para el desarrollo del sistema de GASC de residuos aceitosos objeto de este estudio, y como punto de partida para establecer las condiciones de diseño de la tecnología y su integración en los modelos.

- **ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO COMO SOLUCIÓN PARCIAL A LOS PROBLEMAS AMBIENTALES Y ENERGÉTICOS**

A través del análisis del estado y las perspectivas en el empleo del hidrógeno se evalúan las posibles direcciones a adoptar en el desarrollo de una tecnología asociada al hidrógeno, en este caso para su producción, y la importancia de diseñar dicha etapa considerando su relación con el resto de infraestructuras o tecnologías de la cadena de valor, como el almacenamiento, el transporte y suministro y el uso final del hidrógeno producido. Para ello, se analizan las distintas herramientas y enfoques que permiten diseñar y optimizar modelos en la cadena de suministro del hidrógeno.

En base a la información recogida en este apartado se determinan el enfoque y la metodología a seguir para el diseño de los modelos de integración de la GASC para la producción de hidrógeno.

- **SOLUCIÓN PROPUESTA: GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA DE RESIDUOS ACEITOSOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

Dentro de cada apartado se define específicamente la metodología y los materiales empleados para su desarrollo.

- **DISEÑO Y GESTIÓN DE MODELOS DE INTEGRACIÓN DE LA GASC PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE RESIDUOS ACEITOSOS**

Con el objetivo de desarrollar un sistema óptimo y viable de GASC para la valorización de residuos aceitosos para la producción de hidrógeno, se realiza el diseño de modelos que permitan su integración en una cadena de utilidad del hidrógeno, no analizando solo la etapa de producción como un eslabón independiente de la cadena, sino teniendo en cuenta su relación con el resto de etapas que componen un sistema energético, desde la fase de preparación de la materia a transformar hasta el consumo final.

Para elaborar los modelos se evalúan las posibles alternativas a incluir en cada etapa, analizando las ventajas y limitaciones de cada tipo de infraestructura y tecnología desde un punto de vista técnico, económico y ambiental. Análogamente, se analiza el papel del hidrógeno y sus tecnologías asociadas en los mercados objetivo, en términos de producción y aplicaciones, en la actualidad y su proyección a corto y largo plazo. En el desarrollo de los modelos se incluye tanto el diseño como la gestión, definiendo las infraestructuras y tecnologías y los agentes o sectores implicados en cada etapa de la cadena.

Para evaluar la viabilidad de los modelos diseñados se emplea la metodología del análisis DAFO, que permite establecer las debilidades y amenazas, y las fortalezas y oportunidades de los modelos, y definir una serie de estrategias para su optimización y la selección de los más adecuados para su posterior desarrollo.



○ **MODELIZACIÓN, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE GASC**

En base al modelo de integración de la GASC de residuos aceitosos para producción de hidrógeno seleccionado como más viable, se realiza el diseño en detalle de la tecnología de gasificación y del resto de equipos asociados (presurización y calentamiento de la alimentación, refrigeración del producto de reacción, separación de la fase gaseosa, posibles tecnologías para recuperación de calor, etc.).

Con el diseño establecido se elabora un modelo termodinámico y su implementación y simulación en el software Aspen Plus para realizar un análisis de sensibilidad y optimización de las variables de operación con el objetivo de maximizar el grado de conversión del residuo en gas y la producción de hidrógeno y la eficiencia energética del proceso.

➤ **CONCLUSIONES**

Se recogen, de forma resumida y a modo de conclusiones, los aspectos más importantes y originales de los capítulos anteriores.



(2) REVISIÓN DE ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LA TÉCNICA

(2.1) CONTEXTO AMBIENTAL Y ENERGÉTICO



ÍNDICE

2.1.	CONTEXTO AMBIENTAL Y ENERGÉTICO	6
2.1.1.	PROBLEMÁTICA AMBIENTAL Y ENERGÉTICA.....	6
	DEMANDA DE PRODUCTOS Y ENERGÍA – PROBLEMAS DE SUMINISTRO.....	6
	PROBLEMAS ASOCIADOS A LA GENERACIÓN DE RESIDUOS	6
	PROBLEMAS ASOCIADOS A LOS COMBUSTIBLES FÓSILES.....	8
2.1.2.	BÚSQUEDA DE SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS AMBIENTALES Y ENERGÉTICOS.....	11
	FUENTES DE ENERGÍA ALTERNATIVAS	11
	GESTIÓN DE LOS RESIDUOS Y VALORIZACIÓN ENERGÉTICA	13
	TECNOLOGÍAS ALTERNATIVAS.....	14



2. REVISIÓN DE ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LA TÉCNICA

2.1. CONTEXTO AMBIENTAL Y ENERGÉTICO

2.1.1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL Y ENERGÉTICA

Con el crecimiento de la población y el rápido desarrollo económico, tecnológico e industrial de los países desarrollados y en vías de desarrollo, se ha producido un incremento del consumo mundial de materias primas y productos y de energía [1], que sigue en aumento [2], y un mayor nivel de generación de residuos y de afección ambiental [3].

Además, la dependencia de los combustibles fósiles, incluyendo el carbón, el petróleo o el gas natural, como principal recurso energético para la cobertura de la demanda, ha conducido a una crisis energética y a la existencia de problemas ambientales a nivel mundial [4] por dos razones: por un lado, los recursos disponibles no resultan suficientes para cubrir la demanda futura debido al agotamiento de las reservas existentes y por otro, su uso conlleva contaminación ambiental por causas diversas, tales como la emisión de CO₂ [3].

DEMANDA DE PRODUCTOS Y ENERGÍA – PROBLEMAS DE SUMINISTRO

La población mundial ya supera los 7.500 millones de habitantes en la actualidad y según las perspectivas demográficas mundiales establecidas por las Naciones Unidas se estima que esa cifra alcanzará los 8.500 millones en el año 2.030, los 9.700 millones en 2.050 y los 11.200 millones en el año 2.100.

Este hecho ejerce una presión sin precedentes sobre la demanda de productos y energía, lo que se traduce en un aumento de las necesidades de materias primas [1] y la consiguiente emisión de sustancias nocivas [5]. La sobreexplotación de los recursos, además de causar un gran impacto ambiental, conduce a la deficiencia de materias primas que deriva en un aumento del coste de extracción y un gran impacto en el precio final de los productos y la competitividad de las microempresas y la economía a nivel macroeconómico [5].

La demanda y el consumo mundial de energía han tenido una tendencia creciente desde la revolución industrial, con una aceleración drástica por la mejora de la calidad de vida, que se relaciona directamente con la industrialización de las naciones en desarrollo, y se prevé que continúen aumentando en un futuro próximo [6]. El aumento en el consumo de recursos conducirá a la escasez de energía y expondrá a un número de países, cada vez mayor, a posibles amenazas frente a la seguridad del suministro [7].

PROBLEMAS ASOCIADOS A LA GENERACIÓN DE RESIDUOS

Con el crecimiento de la población, la cantidad de residuos orgánicos generados por la actividad humana, animal y agrícola se incrementa, causando problemas de contaminación al medio ambiente. La eliminación de los residuos orgánicos en los vertederos no hace más que agravar los problemas ambientales de los gases de efecto invernadero (GEI), el polvo y la ocupación de territorios que se podrían emplear para la producción de alimentos [8].



Además, la explotación insostenible de fuentes no renovables, como el carbón y el petróleo para la cobertura de las necesidades energéticas no solo conducirá a la escasez de recursos no renovables en un plazo de tiempo limitado, sino que los residuos generados por el uso de este tipo de recursos se acumulan de maneras que implican una gran huella contaminación ambiental [1].

Tal y como recoge Pinedo Alonso en su trabajo de evaluación de riesgos en suelos afectados por hidrocarburos del petróleo [9] en base a estudios realizados por la Agencia Europea de Medio Ambiente, son diversos los sectores que provocan la contaminación del suelo en Europa occidental, central y sudeste, desde la minería, la industria y la generación de energía hasta las plantas de tratamientos de residuos, como se refleja en la figura 1. Dentro de los tipos de contaminantes que afectan al suelo y las aguas subterráneas, el aceite tiene un peso importante, tal y como se muestra en la figura 2.



Figura 1. Actividades económicas que causan la contaminación del suelo en algunos países de Europa [9]

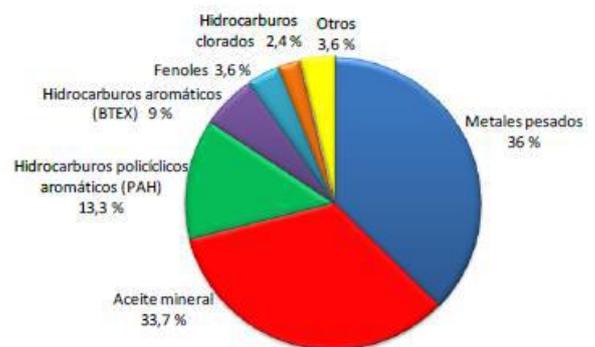


Figura 2. Contaminantes que afectan al suelo y las aguas subterráneas en Europa [9]

Los aceites usados están considerados como peligrosos de acuerdo con lo establecido en la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados [10], con gran impacto ambiental por motivos como:

- la presencia de sustancias tóxicas y metales pesados;
- su baja biodegradabilidad;
- su capacidad de acumulación e infiltración en el suelo, el agua y los seres vivos;
- la persistencia en el tiempo de sus componentes nocivos;
- la emisión de gases tóxicos.

Debido a sus características los aceites usados afectan a la calidad de [11, 12]: i) las aguas, tanto superficiales como subterráneas, generando una película impermeable que puede asfixiar a los seres vivos que allí habitan, poniendo en peligro los recursos acuáticos por la percolación de los contaminantes y el vertido directo de los aceites residuales; ii) el suelo, con un gran impacto su la fertilidad, al alterar su actividad biológica y química y afectando a la productividad de cultivos; iii) en el aire, originando problemas de contaminación y emisión de gases tóxicos por la evaporación de compuestos o en su combustión debido a la presencia de compuestos de Pb, Cl, P, S, etc. en los aceites; y en definitiva, iv) destruyendo el paisaje natural y poniendo en peligro la salud humana.

Otros problemas ambientales derivados de residuos industriales que exceden el alcance de este trabajo se pueden consultar en [13-15].



PROBLEMAS ASOCIADOS A LOS COMBUSTIBLES FÓSILES

Del continuo consumo de combustibles fósiles como recurso predominante para cubrir la demanda energética mundial han surgido diversas preocupaciones, principalmente:

- los combustibles fósiles se agotarán en un futuro próximo [16] por su naturaleza no renovable, comprometiendo la garantía energética [17] y la estabilidad económica y geopolítica;
- el uso de los combustibles fósiles y sus productos de combustión provocan problemas ambientales a nivel mundial [16] asociados con el calentamiento global por el aumento de las emisiones de CO₂ a la atmósfera [18].

➤ PREOCUPACIONES ECONÓMICAS Y POLÍTICAS

○ Agotamiento de las reservas de combustibles fósiles

El agotamiento de los combustibles fósiles ha sido señalado en ocasiones como el aspecto más preocupante de cara al futuro [19]. Las fuentes de energía como el carbón, el petróleo o el gas natural se están consumiendo a un ritmo acelerado con un alto riesgo de agotamiento [20] debido a su carácter finito en la naturaleza, agravado por el incremento en la demanda energética [4]. De acuerdo con el modelo elaborado por Maggio y Cacciola [21] y empleando la teoría de pico de Hubbert, la producción global de petróleo y otras fuentes fósiles alcanzará un pico en su producción, tal y como se muestra en la figura 3. Incluso para el gas natural y el carbón, la punta se alcanzará en la primera mitad de este siglo.

Por un lado, el ritmo de consumo continúa en constante aumento debido al crecimiento de la población mundial y las condiciones económicas de los países en desarrollo. Por otro lado, los hidrocarburos fósiles necesitan periodos de tiempo extraordinariamente largos para ser regenerados. Por ello, es razonable prever que en un número limitado de años los recursos fósiles disponibles se agotarán [19], que con el ritmo actual de consumo de los combustibles fósiles, se estima en menos de 50 años para el petróleo [18, 22].

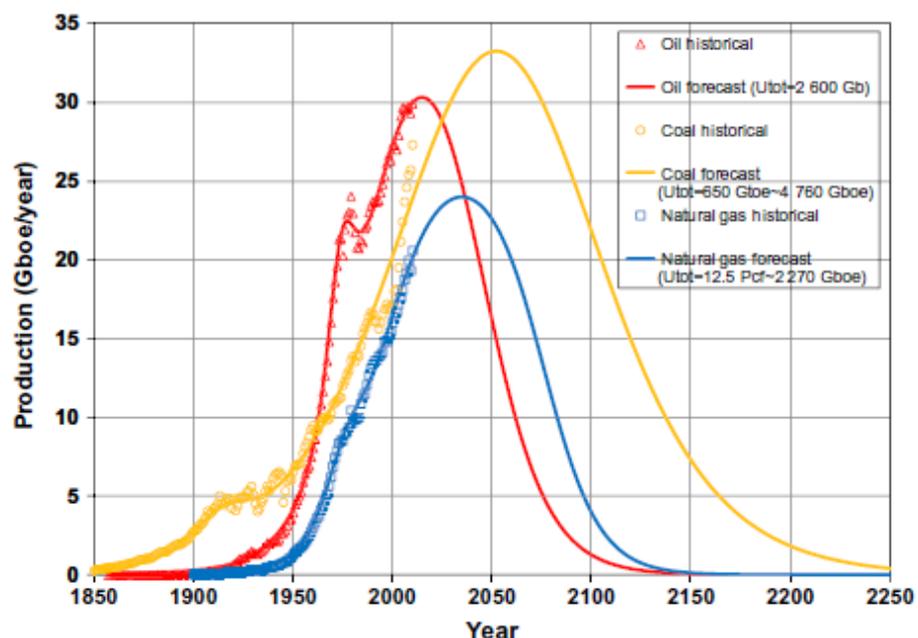


Figura 3. Comparativa de predicción de producción de combustibles fósiles: petróleo, gas natural y carbón [21]



○ **Seguridad energética e inestabilidad geopolítica**

El agotamiento de las reservas de combustibles fósiles tendrá consecuencias negativas en la garantía de suministro en el sistema energético, dominado por este tipo de recursos [23], de manera que en algunos países no se podrá suplir la demanda energética en las próximas décadas a partir de estas fuentes de energía [20], además de causar problemas geopolíticos y de seguridad energética [24].

Las reservas de combustibles fósiles se ubican en regiones específicas del mundo [18, 22]. La mayoría de los yacimientos y reservas de petróleo se encuentran en países políticamente inestables de Oriente Medio, lo cual hace insegura su disponibilidad [23].

Desde un punto de vista económico, esto conlleva, además, que sus precios sean elevados y poco estables [25] y que, además, aumentarán progresivamente de acuerdo con la ley de oferta y demanda [19].

➤ **PREOCUPACIONES AMBIENTALES**

Los combustibles fósiles como el gas natural y el petróleo son, según diversos autores, una de las mayores amenazas para el medio ambiente en la actualidad [26, entre otros]. A día de hoy, se trata de la fuente de energía más importante y la intensa dependencia existente conlleva serios problemas ambientales causados por la emisión de gases de efecto invernadero, con gases contaminantes del aire como CO₂, NO_x, SO_x, etc. [24, 27].

Las tecnologías de extracción, transporte y procesamiento de combustibles fósiles y, sobre todo, su uso final, la combustión (independientemente del objetivo final, como producción de calor, de electricidad o fuerza motriz para el transporte), tienen efectos perjudiciales para el medio ambiente, que causan efectos negativos directos e indirectos en la economía [16].

En concreto, durante la combustión de los combustibles fósiles se liberan contaminantes que causan problemas a nivel global como el efecto invernadero, la reducción de la capa de ozono, la lluvia ácida, la contaminación del aire, e incluso son cancerígenos [20], por lo que suponen un gran riesgo para el medioambiente. El efecto invernadero conlleva el incremento de la temperatura media en la superficie de la Tierra, que ya ha aumentado en 0,6 °C en los últimos dos siglos, lo que deriva en cambios en los patrones de precipitaciones [20], en que se derritan los polos, se eleve el nivel del mar y disminuya la salinidad de los océanos, afectando a los organismos marinos y poniendo en riesgo la vida en las ciudades cercanas a la costa [26], y en general, provocando cambios en el clima que causan olas de calor, sequías, inundaciones, tormentas más fuertes, más incendios forestales, etc. [16].

○ **Emisiones de CO₂**

Dentro de todos los contaminantes emitidos durante la combustión de los combustibles fósiles (CO_x, SO_x, NO_x, HC, hollín y cenizas, gotas de alquitrán y otros compuestos orgánicos) [16], el CO₂ representa por sí solo el 99% (en peso) de las emisiones totales [20]. Es más, el uso extendido de los combustibles fósiles dentro de la infraestructura energética actual, se considera la mayor fuente antropogénica de emisiones de CO₂, causa principal del calentamiento global y del cambio climático [28], que no solo se produce durante la combustión de los combustibles fósiles sino también en otros procesos industriales como la purificación del gas natural [18].



Las emisiones de CO₂, el principal gas de efecto invernadero, alcanzaron los 30.400 millones de toneladas en el año 2.010. Según los escenarios de la Agencia Internacional de la Energía, se prevé que este valor aumente un 26% hasta el año 2.040 [3].

- **Generación de energía y sector del transporte**

El consumo de combustibles fósiles se produce tanto en los sectores intensivos en energía como en el sistema de transporte [22].

Los combustibles basados en el petróleo se convirtieron en la principal fuente de energía para las necesidades de transporte en el siglo XX. Esto ha continuado a principios del siglo XXI con casi todos los vehículos en funcionamiento con gasolina, diésel o gas natural [18]. La tendencia en el sector del transporte en los países industrializados se enfoca hacia el uso de más vehículos, más transporte de carga por carretera y vehículos de pasajeros más grandes y pesados [20], creando contaminación a escala local y global y en particular, el empeoramiento de la calidad del aire en las grandes ciudades a causa de los gases emitidos por el sector del transporte [7]. Por ejemplo, en el caso de la Unión Europea (UE) se ha constatado que más del 30% de la energía primaria es consumida por el sector del transporte debido a las crecientes tasas de movilidad de personas y bienes [22]. Además, se espera que los países en desarrollo como China e India, con una gran población y economías en crecimiento, se sumen al rápido crecimiento del uso de vehículos para aplicaciones de transporte. Esto llevaría a emisiones a gran escala que podrían cambiar drásticamente los patrones climáticos globales, afectando así a la humanidad y al medio ambiente [20].

A nivel global una quinta parte del CO₂ liberado en el mundo es generado por el sector del transporte, que representa alrededor del 60% del consumo mundial de petróleo [18, 22]. Se puede atribuir al transporte [28]: más del 70% del total de las emisiones mundiales de CO, más del 40% del total de las emisiones mundiales de NO_x, casi el 50% del total de los HC mundiales, alrededor del 80% del total de las emisiones mundiales de benceno, al menos el 50% de las emisiones atmosféricas de Pb y el 14% del total de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero a la atmósfera.

- **Perspectiva**

Se desconoce, en sentido estricto, cómo afectarán a la vida en la tierra a largo plazo la combustión de los combustibles fósiles y los desequilibrados flujos globales de CO₂ resultantes. Sin embargo, el hecho de que se desconozcan las consecuencias debería ser suficiente para empezar a considerar los sistemas de energía sostenible. Las medidas para contrarrestar el creciente nivel de CO₂ deben guiarse por el principio de precaución, la estrategia más segura asumir que las crecientes emisiones de CO₂ fósil resultan ser un daño irreversible para el bienestar y la prosperidad de las generaciones venideras [23].

En un análisis [16] para estimar la dimensión mundial del daño ambiental de los combustibles fósiles se estima que un 37% del daño total es causado por el carbón. Por otro lado, el 20% de los daños son causados por el gas natural, que tiene una cuota de mercado del 29%. Aumentar el consumo de gas natural frente al del carbón y el petróleo sería beneficioso desde el punto de vista ambiental y también prepararía el camino para una mayor aceptación pública de los combustibles gaseosos, favoreciendo la



transición hacia el uso de combustibles alternativos como el hidrógeno, reduciendo así los daños ambientales y mejorando la calidad de vida en todo el mundo.

Para abastecer la demanda de energía mundial y promover el desarrollo económico, y además mantener los niveles de CO₂ en la atmósfera a niveles relativamente aceptables, se estima que se deberían generar aproximadamente 10 TW de energía neutra en carbono a mediados de siglo. La generación de 12, 25 y 30 TW de energía libre de carbono conseguiría estabilizar las concentraciones atmosféricas de CO₂ a niveles de 550, 450 y 350 ppm respectivamente para el año 2.050 [22]. Además, se están realizando esfuerzos científicos, como los liderados por el Laboratorio Nacional de Álamos (LANL), para aislar y eliminar el CO₂ antes de que llegue al aire y para eliminar directamente el dióxido de carbono de la atmósfera [29].

2.1.2. BÚSQUEDA DE SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS AMBIENTALES Y ENERGÉTICOS

La concienciación mundial sobre el agotamiento de los recursos de combustibles fósiles, agravado por la creciente demanda de energía y otros aspectos de seguridad energética [30] y la oscura perspectiva del cambio climático, se han convertido en algunos de los principales desafíos de la humanidad, que han llevado a muchos gobiernos e investigadores de todo el mundo a desarrollar alternativas seguras y respetuosas con el medio ambiente. Los sistemas actuales basados en combustibles fósiles deben ser sustituidos gradualmente por sistemas de energía limpios, asequibles, seguros y neutros en carbono [22], para así alcanzar una concepción sostenible del mercado energético futuro [30].

FUENTES DE ENERGÍA ALTERNATIVAS

En este contexto de agotamiento de las reservas naturales de combustibles fósiles, unido a los perjuicios medioambientales que conllevan su producción y consumo [25], como la emisión de gases de efecto invernadero, así como el incremento en la demanda energética mundial [31] y otros términos de seguridad energética, en muchos países de todo el mundo, se ha motivado la búsqueda fuentes de energía alternativas sostenibles, seguras y respetuosas con el medio ambiente [7] para sustituir a los combustibles fósiles para reducir los daños medioambientales [32].

En su uso final por el consumidor, alrededor de un cuarto de la energía primaria se utiliza en forma de electricidad y tres cuartos como combustible. Las fuentes de energía primaria disponibles (energía termonuclear, energía nuclear, energía solar, energía eólica, energía hidráulica, energía geotérmica, corrientes oceánicas, mareas y olas) deben por lo tanto convertirse en los portadores de energía que necesita el ser humano. A diferencia de los combustibles fósiles, ninguna de las nuevas fuentes de energía primaria puede utilizarse directamente como combustible, por ejemplo, para el transporte aéreo o terrestre. Por consiguiente, deben utilizarse para fabricar uno o varios combustibles, así como para generar electricidad [16].

Se han propuesto una gran variedad de combustibles alternativos que sean seguros, económicamente competitivos, medioambientalmente aceptables, fácilmente disponibles y cuya obtención y posterior uso sean tecnológicamente viables [7]. El combustible elegido para la era posterior a los combustibles fósiles y para constituir un sistema energético medioambiental y económicamente viable deberá cumplir las siguientes condiciones de cara a su uso [16]: ser un combustible adecuado para el transporte, ser versátil



o convertirse con facilidad a otras formas de energía, tener una alta eficiencia y ser seguro. Algunas de las opciones estudiadas son el hidrógeno, el biodiesel, el metanol, el etanol, combustibles producidos en reacciones Fischer-Tropsch, la electricidad y la energía solar [25].

- **Sistemas de energía alternativos**

Se han propuesto algunos sistemas de energía para la era post-petrolera, como el sistema de combustibles fósiles sintético. En este sistema, la gasolina sintética y el gas natural sintético se producirían utilizando las reservas carbón. En cierto modo, esto supondría la continuidad del actual sistema de combustibles fósiles [16]. Los combustibles fósiles poseen propiedades muy útiles que no poseen las fuentes de energía no convencionales, como la solar, que los han hecho populares durante el último siglo. Desafortunadamente los combustibles fósiles no son renovables y, además, los contaminantes emitidos por los sistemas de energía fósil son mayores y más perjudiciales que los que podría producir un sistema de energía basado en otros recursos energéticos como el hidrógeno de base renovable [33]. De hecho, muchos ingenieros y científicos están de acuerdo en que la solución a estos problemas globales sería reemplazar el sistema de combustibles fósiles existente por el Sistema de Energía de Hidrógeno [16].

Además de las preocupaciones como el calentamiento global, la actual situación política mundial también da lugar a la reconsideración de las estrategias energéticas. El hecho de que las reservas de petróleo y gas se encuentren principalmente localizadas en países potencialmente inestables desde el punto de vista político ha motivado a varios países a invertir en el desarrollo de alternativas a partir de recursos fósiles disponibles localmente como el carbón, el esquisto y el gas natural no convencional, pero también cada vez más a partir de fuentes renovables como la hidráulica, la solar, la eólica y la biomasa [23].

Para hacer frente a los problemas futuros del mundo, el desarrollo de formas de energía renovable y limpia, como el hidrógeno, el biodiesel, la energía hidráulica y la eólica, han atraído una gran atención [34] y se espera que la energía renovable desempeñe un papel importante en el futuro suministro mundial de energía [18]. Existe un interés primordial en los recursos de energía alternativa neutra en carbono, renovables y sostenibles y que también puedan satisfacer las demandas de energía de hoy en día [3]. La biomasa, por ejemplo, puede cumplir con todos estos requisitos [19], por ser el mayor recurso energético después del carbón, el petróleo y el gas natural y desempeña un papel importante entre los recursos de energía renovable que crecen más rápidamente en el mundo [3].

- **Sector del transporte – combustibles alternativos**

Como se ha citado anteriormente, el sector transporte es uno de los mayores consumidores de energía responsables en la emisión de gases de efecto invernadero, y, por tanto, las alternativas energéticas a desarrollar deben ser adecuadas para su uso en este sector. El aumento del consumo de combustibles para motores y el paulatino agotamiento de las reservas naturales de crudo han motivado la búsqueda de fuentes alternativas de hidrocarburos y el desarrollo de nuevas formas de procesamiento energéticamente eficientes y ecológicamente seguras [35].

Para las aplicaciones de transporte, habrá una creciente necesidad de utilizar combustibles limpios y de baja o nula emisión, como el hidrógeno [30]. Las preocupaciones medioambientales, económicas y políticas están generando un interés creciente en los biocombustibles. El término “biocombustible” se



refiere a los combustibles líquidos o gaseosos para el sector del transporte que se producen predominantemente a partir de la biomasa. Los biocombustibles que son producidos a partir de aceites y grasas naturales, pueden utilizarse como sustitutos de la gasolina y el gasóleo de petróleo [18] como alternativas de combustible de automoción respetuosas con el medio ambiente que pueden utilizarse en un motor de combustión interna [36].

La transición a la utilización de combustibles alternativos para el transporte como el hidrógeno, el biodiesel y el etanol es vital en el escenario energético futuro del mundo [22]. Por ejemplo, el metanol y el hidrógeno producidos a partir de la biomasa son combustibles prometedores y neutros en carbono y son muy adecuados para su uso en vehículos de pila de combustible (VPC) [37]. Se han hecho considerables esfuerzos de investigación para introducir el hidrógeno como una fuente de energía alternativa, especialmente en el sector del transporte, donde las celdas de combustible están emergiendo como una solución limpia viable a largo plazo [38]. Se considera una de las alternativas más limpias para reducir las emisiones de los motores de los vehículos [18, 28] y puede contribuir a la diversificación de las fuentes y suministros de combustible de automoción y ofrecer una solución parcial a largo plazo siendo producido únicamente a partir de energías renovables [30].

GESTIÓN DE LOS RESIDUOS Y VALORIZACIÓN ENERGÉTICA

La sociedad moderna está construida sobre procesos y productos insostenibles, que necesariamente necesitarán ajustes. El uso de fuentes renovables es una de las formas más eficientes de lograr el desarrollo sostenible, ayudando en la transición de una economía basada en los fósiles hacia una bioeconomía [1]. La selección y uso de las fuentes alternativas para la producción de energía y productos químicos dependerá de factores como la demanda de alimentos por el incremento de la población mundial, la productividad de los cultivos forestales y energéticos o el uso extendido de biomateriales [8].

El crecimiento económico siempre se traduce en la generación de residuos por parte de la industria y de la población, por lo que se deben tomar las medidas adecuadas para minimizar, controlar y gestionar los residuos producidos. De cara a gestionar y tratar la creciente cantidad de residuos generados sería conveniente encontrar mecanismos para obtener energía de ellos [39]. Existe la posibilidad de emplear los residuos como combustibles para la generación de energía cuando no existe una opción de reciclaje más económica o legalmente viable, constituyendo una opción muy atractiva, con importantes beneficios ambientales [40]. Algunos residuos como los generados por el sector industrial o los desechos de procesamiento agrícola podrían transformarse en energía, mitigando el impacto ambiental en el abastecimiento de la creciente necesidad energética mundial [1].

En la actualidad se están diseñando soluciones que permiten gestionar los residuos de una manera adecuada a través de medidas de descontaminación y, simultáneamente se da prioridad a la recuperación de productos valiosos o su valorización energética frente a procesos para la eliminación de los residuos. El empleo de procesos eficaces y eficientes de recuperación de recursos a partir de los residuos tiene varias ventajas importantes [5, 41]:

- la mejora ambiental derivada del tratamiento de los residuos y la reducción de su presencia en vertederos, reduciendo la contaminación asociada;



- la mejora ambiental asociada a la reducción del consumo de recursos naturales sustituidos por el uso de los residuos, reduciendo la contaminación que se produce durante su extracción, procesamiento... y contribuyendo a su renovación; y
- la reducción de los costes de producción, empleando residuos accesibles, inutilizables para a otro fin que, de otra manera, tendrían que ser tratados para ser vertidos al medio en concentraciones aceptables o eliminados, rentabilizando así el coste de los procesos.

La generación de energía a partir de residuos industriales y agrícolas mejora enormemente el rendimiento económico general de las industrias, mejorando así su competitividad. Con políticas y mecanismos de apoyo adecuados, la energía procedente de la biomasa y los residuos puede desempeñar un papel importante en el balance energético global [40]. La alternativa de conversión de los residuos en productos energéticos es especialmente prometedora como método para aumentar el valor y minimizar la huella ambiental y ecológica de los tratamientos de residuos convencionales y de los procesos industriales existentes [1, 42]. La simbiosis industrial tiene como objetivo mejorar la sostenibilidad mediante el cierre de los ciclos de producción, donde los flujos de residuos de una planta se convierten en la corriente de alimentación de otra, mejorando los beneficios tanto ambientales como económicos a través de la reutilización eficiente de los recursos [1].

TECNOLOGÍAS ALTERNATIVAS

El desarrollo de nuevos sistemas de energía más sostenibles requiere una revolución en las tecnologías de producción, conversión, almacenamiento y distribución de energía y uso final hacia políticas de desarrollo limpio. [22]. A día de hoy, uno de los aspectos más críticos e importantes está relacionado con la producción de energía y su uso, ya que la energía es vital para sostener y mejorar nuestra calidad de vida diaria. Por ello, los científicos, académicos e investigadores de todo el mundo están buscando nuevas y mejores fuentes de energía, pero, al mismo tiempo, es crucial asegurar un uso eficiente de la energía, reduciendo los impactos ambientales [43]. En el caso de las tecnologías necesarias para la conversión de fuentes sostenibles en calor, energía, combustibles y productos químicos, los obstáculos más importantes para conseguir un desarrollo rápido son de carácter económico y la competencia con los precios, actualmente más bajos, del petróleo crudo, el gas natural y el carbón [23]. Si los daños ambientales se incluyeran en los precios de los combustibles fósiles, resultarían más competitivos los combustibles limpios, como el hidrógeno, con muchos beneficios para la economía y el medio ambiente [16]. Desde este punto de vista, las tecnologías energéticas innovadoras son vitales para mejorar la generación y el consumo de energía y para reducir los impactos ambientales derivados de acciones y políticas energéticas erróneas. Actualmente, el uso de tecnologías de energía de hidrógeno parece prometedor para reducir el impacto antropogénico en el cambio climático [43].

En el desarrollo de tecnologías capaces de producir formas de energía alternativas a los combustibles fósiles, como el hidrógeno o el metano, y, además, empleando como fuente de energía residuos de distinta naturaleza, consiguiendo su valorización energética, el proceso de gasificación con agua supercrítica (GASC) se posiciona como una de las soluciones más prometedoras.



(2) REVISIÓN DE ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LA TÉCNICA

(2.2) CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEITES Y TIPOS DE TRATAMIENTO APLICABLES



ÍNDICE

2.2.	CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEITES Y TIPOS DE TRATAMIENTO APLICABLES.....	15
2.2.1.	LEGISLACIÓN.....	16
2.2.2.	ORIGEN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS OLEOSOS.....	20
2.2.2.1.	AGUAS RESIDUALES ACEITOSAS.....	20
2.2.2.2.	LODOS ACEITOSOS.....	30
2.2.3.	MÉTODOS DE TRATAMIENTO CONVENCIONALES Y AVANZADOS.....	31
2.2.3.1.	TRATAMIENTOS FÍSICOS.....	33
2.2.3.2.	FILTRACIÓN.....	35
2.2.3.3.	FLOTACIÓN.....	35
2.2.3.4.	TRATAMIENTO CON MEMBRANAS.....	37
2.2.3.5.	TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS.....	39
2.2.3.6.	TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS.....	47
2.2.3.7.	TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	51
2.2.4.	SISTEMAS DE TRATAMIENTO INTEGRADOS O HÍBRIDOS.....	53
2.2.4.1.	TECNOLOGÍAS DE FILTRACIÓN.....	54
2.2.4.2.	TECNOLOGÍAS DE FLOTACIÓN.....	59
2.2.4.3.	TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS.....	60
2.2.4.4.	TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS.....	63
2.2.4.5.	TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	65
2.2.5.	RETOS Y PERSPECTIVA FUTURA.....	67



2.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEITES Y TIPOS DE TRATAMIENTO APLICABLES

El desarrollo industrial y el crecimiento de la población ha derivado en la generación de una gran cantidad de residuos aceitosos en todo el mundo. Aceites, grasas y lubricantes son contaminantes comunes en una gran variedad de industrias y residuos domésticos, con millones de metros cúbicos de residuos generados a diario [44, 45]. Su vertido conlleva impactos medioambientales negativos [12] asociados con la contaminación del aire, así como del agua y el suelo (superficial y subsuperficial) [44].

Las fuentes de generación de los residuos aceitosos son muy variadas [15, 46, 47], e incluyen industrias como [11, 13, 45, 48-50]: la metalúrgica, las refinerías del petróleo, el transporte marítimo, minería, u otras industrias como la textil y de procesado de alimentos o restaurantes. Según SIGAUS (Sistema Integrado de Gestión de Aceites Usados) en su informe acerca del aceite industrial usado en España en 2016 [51] la generación de los residuos se produce en establecimientos e instalaciones muy heterogéneos, tal y como se muestra en la figura 4, dispersos a lo largo del territorio, acumulándose en torno a zonas urbanas y, a la vez, dispersándose en el medio rural. En este último caso, en particular, cabe destacar que del total de los municipios donde se recuperó aceite usado en el año 2.016 el 72% tenía carácter rural, sumando una cantidad de 34.000 t.



Figura 4. Establecimientos generadores de residuos aceitosos en España en 2016 [51]

La composición y concentración de residuos aceitosos es heterogénea y varía mucho dependiendo de la industria originaria [45], pudiendo ser el aceite de los desechos de origen mineral, animal o vegetal [52]. En general, los componentes principales de las aguas aceitosas residuales son aceites, hidrocarburos ligeros, hidrocarburos pesados, alquitranes, lubricantes, ácidos grasos, ceras, jabones, etc. [15].

Las aguas oleosas suelen estar en forma emulsionada y se generan en muchos procesos industriales como la refrigeración, la lubricación o el corte y el laminado en operaciones de metalurgia [52]. Paralelamente, el agua producida es una mezcla de diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos y es la mayor corriente de desechos generada en las industrias del petróleo y el gas [44]. Además, el agua de sentina es también una de las mayores corrientes de desechos relativas a las aguas residuales oleosas producidas en el sector marítimo, particularmente, en las embarcaciones [45].



Los residuos aceitosos conllevan un gran riesgo ambiental provocando contaminación atmosférica, destruyendo el paisaje natural y afectando a la salud pública y la calidad del agua potable y las aguas subterráneas [11, 53, 54]. Consecuentemente, los daños causados por los contaminantes aceitosos en el medio ambiente y la salud han derivado en una gran preocupación [15], y los requerimientos a cumplir para el vertido de estos residuos son cada vez más estrictos, con la evolución de la implementación de políticas de protección medioambiental [55]. Actualmente se están revisando de manera continua los límites normativos para la descarga de aguas residuales oleosas en el medio ambiente en muchos países [12]. Por tanto, para poder cumplir con estas restricciones de vertido y para poder reusar y reciclar los aceites y las aguas, existe la necesidad de desarrollar tecnologías respetuosas con el medio ambiente, capaces de neutralizar de manera efectiva los residuos aceitosos y reducir sus impactos [56]. Esto ha derivado en que numerosos investigadores y científicos estén desarrollando nuevas técnicas y tratamientos con dicho fin.

En el presente estudio se analizan las características e impactos ambientales de los tipos de residuos aceitosos más relevantes y se evalúan los métodos convencionales, avanzados e integrados disponibles para su tratamiento, examinando sus ventajas y limitaciones. El objetivo es establecer nuevas perspectivas para el desarrollo de métodos más eficientes e innovadores para el tratamiento de los residuos oleosos, discutiendo los desafíos y oportunidades que afectan a la mejora y el rendimiento óptimo de las tecnologías de tratamiento en este campo y planteando posibilidades que no solo consigan cumplir objetivos de descontaminación, sino que permitan también la valorización de los residuos, como la gasificación con agua supercrítica (GASC).

2.2.1. LEGISLACIÓN

En España, con carácter general, la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados [10], recoge algunos términos relativos a las acciones que se pueden ejercer sobre los residuos como **“tratamiento”** para agrupar las operaciones de valorización o eliminación, incluida la preparación anterior a la valorización o eliminación, siendo **“valorización”** cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales, que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función en la instalación o en la economía en general. Además, dicha Ley define algunos tipos de residuos como **“aceites usados”** englobando a *todos* los aceites minerales o sintéticos industriales o de lubricación que hayan dejado de ser aptos para el uso originalmente previsto como los aceites usados de motores de combustión y los aceites de cajas de cambios, los aceites lubricantes, los aceites para turbinas y los aceites hidráulicos; y habla de **“biorresiduos”** refiriéndose a los residuos biodegradables de jardines y parques, residuos alimenticios y de cocina procedentes de hogares, restaurantes, servicios de restauración colectiva y establecimientos de venta al por menor; así como, residuos comparables procedentes de plantas de procesado de alimentos.

➤ ACEITES INDUSTRIALES

La gestión de los aceites industriales se rige por el Real Decreto 679/2006, de 2 de junio, por el que se regula la gestión de los aceites industriales usados [57], con el Anexo III modificado por la Orden ARM/795/2011, de 31 de marzo [58].



En el contexto industrial, del que se derivan la mayor parte de los residuos de aceites, el Real Decreto recoge dentro de la definición de “**aceites industriales**” a los aceites lubricantes de base mineral, sintética o asimilada de origen animal, en particular los aceites de los motores de combustión, de los sistemas de transmisión, de los lubricantes, de las turbinas y de los sistemas hidráulicos, incluyendo una serie de productos y preparaciones y cualesquiera otros productos que se destinen al consumo, se pongan a la venta o se utilicen en los usos que son propios de dichos productos y preparaciones.

El Real Decreto contempla que es necesario establecer medidas para reducir al mínimo posible la producción de estos residuos peligrosos y fomentar que los que se generen se gestionen mediante las alternativas que garanticen un mayor grado de protección del medio ambiente y de la salud de las personas. Para la gestión de los aceites establece el siguiente orden de prioridades: regeneración, otras formas de reciclado, valorización energética y eliminación, como último método y al que sólo habrá que recurrir cuando no pueda emplearse alguno de los anteriores. Por tanto, los tratamientos de valorización energética, dentro de los cuales se enmarca la gasificación con agua supercrítica (GASC), solo se pueden emplear para tratar aceites residuales. Por este motivo, la presente tesis doctoral se centra en el estudio de los aceites usados y los distintos tipos efluentes residuales que los contienen.

El Real Decreto emplea el término “**aceites usados**” para referirse a todo aceite industrial que se haya vuelto inadecuado para el uso al que se le hubiera asignado inicialmente, incluyendo de manera particular los aceites minerales usados de los motores de combustión y de los sistemas de transmisión, los aceites minerales usados de los lubricantes, los de turbinas y de los sistemas hidráulicos, así como las mezclas y emulsiones que los contengan. De manera complementaria, la Orden ARM/795/2011, recoge los Códigos de la Nomenclatura Combinada que corresponden a los aceites lubricantes de base mineral, sintética o asimilada de origen animal incluidos en el ámbito de aplicación del Real Decreto, para adaptar su Anexo III al Reglamento (CE) n.º 948/2009 de la Comisión, de 30 de septiembre de 2009 [59], por el que se modifica el anexo I del Reglamento (CEE) n.º 2658/87 del Consejo, de 23 de julio de 1987, relativo a la Nomenclatura Arancelaria y Estadística y al Arancel Aduanero Común [60]. Se recoge a continuación la denominación y código de algunos de los más relevantes en esta memoria de los contemplados en la citada Orden:

- Aceites lubricantes y los demás:
 - 2710 19 71 Aceites lubricantes y los demás que se destinen a un tratamiento definido.
 - 2710 19 75 Aceites lubricantes y los demás que se destinen a una transformación química mediante un tratamiento distinto de los definidos para la subpartida 2710 19 71.
 - 2710 19 81 Aceites para motores, compresores y turbinas.
 - 2710 19 83 Líquidos para transmisiones hidráulicas.
 - 2710 19 87 Aceites para engranajes.
 - 2710 19 91 Aceites para la metalurgia, aceites de desmoldeo, aceites anticorrosivos.
 - 2710 19 93 Aceites para aislamiento eléctrico.
 - 2710 19 99 Los demás aceites lubricantes y los demás.
- Preparaciones lubricantes que contengan aceites de petróleo o de mineral bituminoso:
 - 3403 11 00 Preparaciones para el tratamiento de materias textiles, cueros y pieles, peletería u otras materias.



- 3403 19 10 Con un contenido de aceites de petróleo o de material bituminoso superior o igual al 70% en peso, pero que no sean los componentes básicos.
- 3403 19 90 Las demás. (Sustituye a los antiguos 3403 19 91 y 3403 19 99 del Real Decreto 679/2006).
- Aditivos para aceites lubricantes:
 - 3811 21 00 Que contengan aceites de petróleo o de mineral bituminoso.
 - 3819 00 00 Líquidos para frenos hidráulicos y demás líquidos preparados para transmisiones hidráulicas, sin aceites de petróleo ni de mineral bituminoso o con un contenido inferior al 70 % en peso de dichos aceites.

➤ **ACEITES DE COCINA**

El Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico de España habla de “**aceites de cocina usados**” para referirse a grasas de origen animal o vegetal (aceites de oliva, de semillas de girasol y otras, etc.) utilizados en la preparación, cocinado y condimento de alimentos en el ámbito doméstico, en actividades comerciales en establecimientos de restauración y hostelería (bares y restaurantes, hoteles, comedores colectivos de empresas, etc.) y en centros e instituciones (centros educativos, comedores sociales, etc.). Se estima que se generan entorno a unos 150 millones de litros anuales de aceite vegetal usado. En la actualidad existen puntos específicos habilitados para la recogida de estos residuos para ser tratados posteriormente para la producción de biocarburantes, jabones y otros usos en la industria química (ceras, barnices, etc.).

➤ **LISTA EUROPEA DE RESIDUOS. ACEITES RESIDUALES**

Tal y como se refleja en la Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos [61], los aceites residuales están presentes en gran diversidad de sectores, a los que se asocian distintos códigos. A continuación, se citan algunos de los tipos de residuos más relevantes objeto del presente estudio, donde aparecen señalados con un asterisco (*) los que se consideran residuos peligrosos.

- 13 RESIDUOS DE ACEITES Y DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS (excepto los aceites comestibles y los de los capítulos 05, 12 y 19)
 - 13 01 Residuos de aceites hidráulicos
 - 1302 Residuos de aceites de motor, de transmisión mecánica y lubricantes
 - 1303 Residuos de aceites de aislamiento y transmisión de calor
 - 1304 Aceites de sentinas
 - 1305 Restos de separadores de agua/sustancias aceites
 - 1307 Residuos de combustibles líquidos
 - 1308 Residuos de aceites no especificados en otra categoría
- 05 RESIDUOS DEL REFINO DE PETRÓLEO, PURIFICACIÓN DEL GAS NATURAL Y TRATAMIENTO PIROLÍTICO DEL CARBÓN
 - 05 01 Residuos del refino de petróleo
 - 050103* Lodos de fondos de tanques



- 050106* Lodos oleosos procedentes de operaciones de mantenimiento de plantas o equipos
- 12 RESIDUOS DEL MOLDEADO Y DEL TRATAMIENTO FÍSICO Y MECÁNICO DE SUPERFICIE DE METALES Y PLÁSTICOS
 - 12 01 Residuos del moldeado y tratamiento físico y mecánico de superficie de metales y plásticos
 - 120106* Aceites minerales de mecanizado que contienen halógenos (excepto las emulsiones o disoluciones)
 - 120107* Aceites minerales de mecanizado sin halógenos (excepto las emulsiones o disoluciones)
 - 120108* Emulsiones y disoluciones de mecanizado que contienen halógenos
 - 120109* Emulsiones y disoluciones de mecanizado sin halógenos
 - 120110* Aceites sintéticos de mecanizado
 - 120118* Lodos metálicos (lodos de esmerilado, rectificado y lapeado) que contienen aceites
 - 120119* Aceites de mecanizado fácilmente biodegradables
 - 19 RESIDUOS DE LAS INSTALACIONES PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS, DE LAS PLANTAS EXTERNAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y DE LA PREPARACION DE AGUA PARA CONSUMO HUMANO Y DE AGUA PARA USO INDUSTRIAL
 - 1902 Residuos de tratamientos fisicoquímicos de residuos (incluidas la descromatación, descianuración y neutralización)
 - 190207* Aceites y concentrados procedentes del proceso de separación
 - 1908 Residuos de plantas de tratamiento de aguas residuales no especificados en otra categoría
 - 190809* Mezclas de grasas y aceites procedentes de la separación de agua/sustancias aceitosas que contienen aceites y grasas comestibles
 - 190810* Mezclas de grasas y aceites procedentes de la separación de agua/sustancias aceitosas distintas de las especificadas en el código 19 08 09
 - 1911 Residuos de la regeneración de aceites
 - 20 RESIDUOS MUNICIPALES (RESIDUOS DOMÉSTICOS Y RESIDUOS ASIMILABLES PROCEDENTES DE LOS COMERCIOS, INDUSTRIAS E INSTITUCIONES), INCLUIDAS LAS FRACCIONES RECOGIDAS SELECTIVAMENTE
 - 20 01 Fracciones recogidas selectivamente (excepto las especificadas en el subcapítulo 15 01).
 - 200125 Aceites y grasas comestibles
 - 200126* Aceites y grasas distintos de los especificados en el código 20 01 25
 - 16 RESIDUOS NO ESPECIFICADOS EN OTRO CAPITULO DE LA LISTA
 - 16 01 Vehículos de diferentes medios de transporte (incluidas las máquinas no de carretera) al final de su vida útil y residuos del desguace de vehículos al final de su vida útil y del mantenimiento
 - 160107* Filtros de aceite



- 02 RESIDUOS DE LA AGRICULTURA, HORTICULTURA, ACUICULTURA, SILVICULTURA, CAZA Y PESCA; RESIDUOS DE LA PREPARACIÓN Y ELABORACION DE ALIMENTOS
 - 0203 Residuos de la preparación y elaboración de frutas, hortalizas, cereales, aceites comestibles, cacao, café, té y tabaco; producción de conservas; producción de levadura y extracto de levadura, preparación y fermentación de melazas
- 10 RESIDUOS DE PROCESOS TÉRMICOS
 - 10 01 Residuos de centrales eléctricas y otras plantas de combustión (excepto el capítulo 19)
 - Residuos del tratamiento del agua de refrigeración que contienen aceites de los sectores: 1002 industria del hierro y del acero; 1003 termometalurgia del aluminio; 1004 la termometalurgia del plomo; 1005 termometalurgia del zinc; 1006 termometalurgia del cobre; 1007 termometalurgia de la plata, oro y platino; 1008 termometalurgia de otros metales no féreos.

2.2.2. ORIGEN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS OLEOSOS

El crecimiento industrial y la producción de compuestos químicos comerciales va acompañado del vertido de diversos residuos aceitosos al medio ambiente. Las aguas industriales contienen contaminantes orgánicos de diversa biodegradabilidad. Este hecho, sumado a otros como la alta carga contaminante, en términos de demanda química de oxígeno, hace que su depuración sea una tarea compleja [53]. Aceites, grasas y lubricantes presentes en estas aguas residuales hacen que estas sean comúnmente clasificadas como residuos peligrosos y deben ser eliminados antes de que las aguas sean reutilizadas o vertidas en sistemas de alcantarillado o en superficie [52]. Algunas características son clave en la estabilidad de los contaminantes y por ello, su caracterización es esencial para seleccionar el proceso de tratamiento más adecuado y determinar la eficiencia del proceso [52, 62].

A continuación, se analizan algunos de los aspectos más destacados de los tipos de residuos aceitosos más relevantes, distinguiéndolos según la fuente en la que se originan y sus características principales.

2.2.2.1. AGUAS RESIDUALES ACEITOSAS

Las aguas residuales aceitosas son aguas residuales mezcladas con aceite en una amplia gama de concentraciones. El aceite mezclado en el agua puede ser grasas, hidrocarburos y fracciones de petróleo como el gasóleo, la gasolina y el queroseno [12].

Las aguas residuales aceitosas que se producen en las refinerías, las unidades de producción petroquímica o de lubricantes o de acabado de metales de la industria metalúrgica, o industrias como la alimentaria o del cuerpo suelen presentarse en forma de emulsiones [52, 53], y su concentración varía. En la tabla 1 se muestran valores típicos de algunas de las fuentes más comunes de este tipo de efluentes [52].

Proceso industrial	Concentración de aceite (mg/l)
Refinado de petróleo	20–4.000
Procesamiento y acabado de metales	100–20.000
Laminado de aluminio	5.000–50.000
Trefilado de cobre	1.000–10.000



Proceso industrial	Concentración de aceite (mg/l)
Procesamiento de alimentos (pescado y marisco)	500–14.000
Refinado de aceite comestible	4.000–6.000
Fabricación de pinturas	1.000–2.000
Limpieza del agua de sentina de los barcos	30–2.000
Lavado de coches	50–2.000
Mantenimiento de aeronaves	500–1.500
Procesamiento del cuero (efluentes de curtiduría)	200–40.000
Lavado de lana	1500–12.500
Conservación de la madera	50–1.500

Tabla 1. Concentración de aceite en efluentes oleosos según fuente de generación en procesos industriales [52]

Los límites de vertido permitidos también varían en función de las características y el origen, con límites máximos típicos entre 10 y 15 mg/l para el caso de aceites minerales y sintéticos y grasas y entre 100 y 150 mg/l para los aceites de origen animal y vegetal [52].

INDUSTRIA DE LA METALURGIA

Una gran variedad de industrias del sector de la metalurgia genera residuos aceitosos que deben ser tratados antes de su descarga en el sistema de alcantarillado [63].

Las aguas aceitosas industriales se pueden dividir en tres grandes categorías: aceite flotante, emulsiones de aceite/agua inestables y emulsiones de aceite/agua estables.

- el aceite libre no disuelto en las aguas residuales se encuentra en forma de gotas de más de 150 μm de diámetro o gotas libres de 15-150 μm , que pueden ser fácilmente retiradas por métodos convencionales como dispositivos de separación mecánica por gravedad;
- las emulsiones inestables de aceite/agua pueden romperse mecánica o químicamente, y luego separarse por gravedad; y
- las emulsiones estables de aceite/agua, especialmente solubles en agua, con tamaño medio de las gotas de 3-20 μm , requieren un tratamiento más sofisticado [63, 64].

Las gotas de aceite en los efluentes industriales contienen aceite derramado, aceite dispersado, aceite emulsionado, aceite disuelto y contaminante sólido de aceite [65], que a su vez pueden ser de origen mineral, animal o vegetal [52]. Si atendemos a su forma física, tal y como se resumen en la tabla 2, se pueden establecer cuatro categorías:

- aceite libre (flotante): sube rápidamente a la superficie del agua en condiciones de reposo;
- aceite disperso: es un conjunto de finas gotas estabilizadas por sus cargas eléctricas sin presencia de surfactantes;
- aceite emulsionado: tiene una distribución similar a la del aceite disperso, pero su estabilidad aumenta debido a las interacciones con los emulsionantes (principalmente surfactantes) presentes en la interfaz aceite/agua; y
- aceite disuelto: el aceite no está presente en forma de gotitas visibles, sino que está realmente disuelto químicamente o dispersado en gotitas extremadamente finas.



Tipo de aceite	Diámetro de gota, D_p (μm)
Aceite libre	≥ 150
Aceite disperso	20–150
Aceite emulsionado	≤ 20
Aceite disuelto	≤ 5

Tabla 2. Tamaño de las gotas de aceite en las mezclas agua/aceite [52]

En otras ocasiones la clasificación de las aguas residuales aceitosas se realiza en base a su tamaño medio de gota (D_p , diámetro de partícula), distinguiendo:

- dispersiones primarias ($D_p > 50 \mu\text{m}$);
- dispersiones secundarias ($D_p = 3\text{-}50 \mu\text{m}$);
- emulsiones mecánicas ($D_p < 3 \mu\text{m}$);
- emulsiones químicas ($D_p < 2 \mu\text{m}$); e
- hidrocarburos disueltos [52].

Las aguas aceitosas están comúnmente en forma de emulsión, compuestas por agua (hasta 90%), aceite (mineral, orgánico y sintético) y aditivos (emulsionantes, inhibidores de corrosión...) [47, 52, 66, 67] y acarrear grandes problemas en las instalaciones para cumplir con las restricciones de vertido. La ruptura de la emulsión y la eliminación del aceite requieren la comprensión básica de las propiedades físicas y la composición química de las emulsiones aceite/agua [52].

➤ **RESIDUOS DE ACEITES DE CORTE USADOS**

Los lubricantes y aceites de corte con base de agua han sustituido a algunos productos a base de petróleo en la industria metalúrgica, especialmente en las operaciones de laminación en frío del acero, como resultado de su mayor rendimiento [68].

Los aceites de corte, por ejemplo, son fluidos emulsionables ampliamente utilizados en procesos como la refrigeración, la lubricación o el corte y la laminación en operaciones de metalurgia y evacuación de limaduras [69].

Sus componentes principales son el aceite, el agua y los aditivos (emulsionantes, inhibidores de la corrosión, agentes de presión extrema, ácidos grasos, surfactantes, biocidas, etc.) que generan un residuo tóxico después de un largo uso [66, 67, 70]. Esta composición varía dependiendo de los requisitos del proceso mecánico en el que se utiliza, como cortar, moler o laminar [52], entre: refrigerante (agua), lubricantes (aceites minerales, vegetales y sintéticos), tensioactivos (aniónicos, no iónicos), inhibidores de la corrosión (aminas, boratos, nitritos, etc.), humectantes/estabilizadores, biocidas, aditivos de alta presión y compuestos antiespumantes [69].

Dependiendo de los porcentajes relativos de refrigerante, lubricante y aditivos, los fluidos de corte pueden clasificarse en diferentes tipos: sintéticos, semisintéticos y aceites de corte, siendo el semisintético el más utilizado. Los lubricantes con base acuosa consisten en emulsiones de aceite en agua que contienen principalmente aceite y surfactantes emulsionados que permiten la formación y estabilización de la emulsión cuando se mezclan con agua y deben ser reemplazados a medida que pierden eficacia después de su uso debido a su degradación térmica y a la contaminación por sustancias



en suspensión [69], generando residuos como emulsiones de aceite de corte usados [68]. Estas emulsiones de aceite de corte residuales constituyen una de las corrientes de agua residual oleosas generadas en mayor volumen en las industrias metalúrgicas [68] y en la mayoría de las legislaciones actuales, los fluidos de corte usados se consideran residuos peligrosos, por lo que debe garantizarse su recogida y eliminación de forma segura [69].

Estos residuos deben tratarse antes de su eliminación para paliar sus efectos perjudiciales al medio ambiente y a su interferencia con los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales [68]. La variación en la composición y concentración de los contaminantes inorgánicos, orgánicos y biológicos en función de su origen, dificultan identificar un tratamiento general adecuado para todos los diferentes tipos de fluidos metalúrgicos [52]. En general, son residuos demasiado diluidos para ser incinerados y son difíciles de tratar biológicamente. Otros métodos de tratamiento convencionales utilizados actualmente no son satisfactorios desde el punto de vista ambiental [70].

➤ **RESIDUOS DE LA INDUSTRIA MINERO-METALÚRGICA**

En la industria minero-metalúrgica, las aguas residuales oleosas que se vierten comúnmente son aguas que contienen productos químicos utilizados en procesos de flotación por espumas y reactivos de extracción con disolventes, aguas superficiales contaminadas con aceite residual libre y aguas de proceso que contienen aceite derramado. El aceite en el agua puede estar dispersado, emulsionado o en solución en concentraciones de hasta 1.000 mg/l. En particular, la presencia de aceite emulsionado en gotas de agua de unos 50 μm de tamaño provoca problemas en la separación de fases mediante técnicas convencionales como la separación por gravedad aceite/agua. La separación por flotación de gotitas de aceite muy finas (2-30 μm) es aún más complicada y suele requerir burbujas finas, condiciones hidrodinámicas de reposo en la zona de separación de la celda o rompedores de emulsión antes de la flotación. Esto se debe a factores de recolección y adhesión, lo que hace que el proceso sea muy lento, especialmente cuando se trata de altos caudales [13].

SECTOR DE LA AUTOMOCIÓN

Los aceites empleados en la automoción también dan lugar a una gran cantidad de aceites residuales. Habitualmente, los aceites se retiran de los vehículos en talleres, en desguaces, concesionarios, estaciones de servicio, etc., para su recuperación y tratamiento.

Estos residuos son peligrosos y se deben gestionar de manera adecuada para evitar los grandes daños que provocan. Según COGERSA (Consortio para la Gestión de los Residuos Sólidos Urbanos de Asturias) la quema incontrolada de 5 litros de aceite usado de automoción puede contaminar el volumen de aire respirado por una persona durante tres años.

En automoción también destaca el uso de aceites lubricantes, con una amplia aplicación en motores de gasolina, motores diésel, transmisiones, circuitos hidráulicos y líquidos de frenos. En la tabla 3 se recoge la composición típica de aceite residual de automoción [71].



Variable	Valor
Gravedad, °API	24,6
Viscosidad a 100 °F	53,3 centistokes
Viscosidad a 210 °C	9,18 centistokes
Temperatura de inflamabilidad	215 °F (Inflam. C.O.C.)
Agua (por destilación)	4,4% volumen
BS&W	0,6% volumen
Azufre	0,34 peso%
Ceniza, sulfatados	1,81 peso%
Plomo	1,11 peso%
Calcio	0,17 peso%
Zinc	0,08 peso%
Fósforo	0,09 peso%
Bario	568 ppm
Hierro	356 ppm
Vanadio	5 ppm

Tabla 3. Composición típica de aceite residual de automoción [71]

INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y EL GAS

La industria del petróleo y el gas se caracteriza por el alto consumo de agua y la generación de aguas residuales asociadas a los procesos de extracción y aguas complejas derivadas de las actividades de refinación [72]. Las aguas residuales procedentes de yacimientos petrolíferos y las generadas en diversas etapas de la producción del crudo, recuperación y transporte de las aguas producidas [73], se clasifican habitualmente dependiendo de su origen como: aguas de producción de los yacimientos petrolíferos, de yacimientos convencionales de gas natural y del metano en capa de carbón [74].

El agua producida es la mayor corriente de desechos generada en las industrias del petróleo y el gas y es una mezcla de diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos [44]. Las propiedades físicas y químicas de las aguas producidas dependen principalmente de las condiciones geológicas y del método de recuperación [75], pero son similares cuantitativamente en la producción de petróleo y gas [44].

. En la tabla 4 se recogen las sustancias características presentes en los hidrocarburos del petróleo y su correspondiente producto de origen principal. En la figura 5 se establece una relación entre el rango de cadena de carbono y los productos petrolíferos, de modo que los hidrocarburos del petróleo se pueden agrupar en función del número de átomos que poseen en su cadena de acuerdo con la figura 6[9].

Sustancia	Producto más común
TPHs	Cualquiera
PAHs	Gasolina
PCBs	Aceites lubricantes
BTEX	Gasolina
MTBE	Gasolina sin plomo

Tabla 4. Sustancias características presentes en los hidrocarburos del petróleo y su correspondiente producto de origen principal [9]

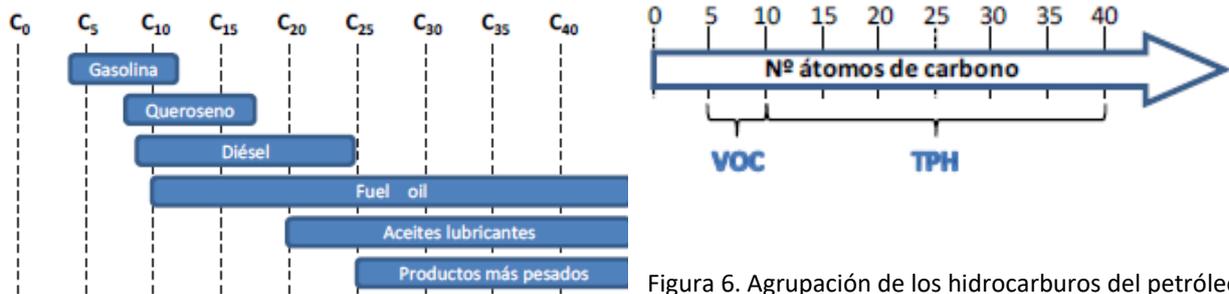


Figura 5. Relación entre el rango de cadena de carbono y los productos petrolíferos [9]

Figura 6. Agrupación de los hidrocarburos del petróleo en función del número de átomos que poseen en su cadena [9] (VOCs: compuestos orgánicos volátiles; TPHs: hidrocarburos totales del petróleo)

Los contaminantes más importantes son los orgánicos, los aceites, los sólidos en suspensión y otros tóxicos [76]. Los principales compuestos incluyen [44, 77]:

- compuestos oleosos disueltos y dispersos: mezcla de hidrocarburos como benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX), naftaleno, fenantereno, dibenzotiofeno (NPD), hidrocarburos poliaromáticos (PAH) y fenoles;
- minerales de formación disueltos: aniones y cationes, metales pesados y materiales radiactivos;
- compuestos químicos para la producción: productos químicos para el tratamiento (procesamiento de gas y estimulación) y productos químicos para el tratamiento de la producción (inhibidores de la precipitación mineral y la corrosión, biocidas, rompedores de emulsiones, antiespumantes y productos químicos para el tratamiento del agua);
- sólidos para la producción: sólidos de formación, productos de corrosión e incrustaciones, ceras y bacterias, asfaltenos; y
- gases disueltos: CO_2 , O_2 y H_2 .

En el caso de compuestos oleosos disueltos y dispersos, el agua no puede disolver todos los hidrocarburos, así que la mayor parte del petróleo se dispersa en el agua. Las cantidades de aceite disuelto y en suspensión presentes en el agua producida (antes del tratamiento) se correlacionan con los siguientes factores [44, 77]:

- la composición del aceite;
- pH, salinidad, TDS (total de sólidos disueltos), temperatura;
- relación aceite/agua;
- tipo y cantidad de productos químicos de los yacimientos petrolíferos; y
- tipo y cantidad de diversos compuestos de estabilización (ceras, asfaltenos, sólidos finos).

La calidad de las aguas residuales fluctúa mucho dependiendo del proceso de extracción del petróleo crudo, la separación del petróleo en el agua y el tratamiento preliminar [47], pudiendo contener no sólo aceites minerales y sintéticos, sino también aceites y ésteres vegetales [45]. El agua producida se caracteriza por altas concentraciones de sólidos totales disueltos y materia orgánica junto con cantidades variables de aceite y grasa, surfactantes y disolventes orgánicos diversos. La concentración de sales en el agua producida varía en un amplio rango (1-400.000 mg/l) y la concentración de carbono orgánico total puede llegar a ser de hasta 1.500 mg/l [44, 75].



El agua salada producida, por ejemplo, que contiene diferentes tipos de componentes orgánicos e inorgánicos, es la mayor corriente de desechos generada por las industrias del petróleo y el gas [45].

Las aguas residuales de los yacimientos petrolíferos se producen en las plataformas petrolíferas como un subproducto del proceso de extracción de petróleo son ricas en petróleo, principalmente en n-alcanos totales (TNA), y también pueden contener altas concentraciones de minerales, sustancias radioactivas, bencenos, fenoles, humus e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) [78]. Generalmente, si la relación de demanda biológica y química de oxígeno, DBO/DQO, para las aguas residuales no tratadas es de 0,5 o más, los residuos son fácilmente biodegradables. Por debajo de 0,3, las aguas residuales contienen algunos componentes tóxicos, y se requieren tipos especiales de microorganismos para su biodegradación [79].

Por otro lado, los sólidos en suspensión en las aguas residuales de los aceites pesados contienen partículas minerales en tamaño arcilla, limo y arena, algas, microbios, fracciones de hidrocarburos en suspensión y otras sustancias [80].

En la tabla 5 se recogen algunos de los parámetros más significativos para el tratamiento de las aguas de producción [81].

Parámetro	Agua de producción de yacimientos de gas natural	Agua de producción de yacimientos de petróleo
Aceite/grasa (ppm)	40	560
pH	4,4-7,0	4,3-10
SST (ppm)	5.500	1.000
TDS (ppm)	360.000	6.554
COT (ppm)	67-38.000	1.500
DQO (ppm)	120.000	1.220
Densidad (kg/m ³)	1.020	1.140
Arsénico (ppm)	0,005-151	0,005-0,3
Plomo (ppm)	0,2-10,2	0,008-8,8
Cromo (ppm)	0,03	0,02-1,1
Mercurio (ppm)	--	0,001-0,002
Tamaño de las gotas de aceite (μm)	2-30	

Tabla 5. Parámetros clave de importancia en los tratamientos de aguas de producción de petróleo y gas [81]

Los mayores caudales de aguas de producción se generan en aquellos campos que son beneficiados mediante estimulación con agua a presión [82], donde representan un foco importante de contaminación para las fuentes de agua locales y puede dar lugar a la salinización del suelo a nivel local [73]. Hoy en día, las normas ambientales más estrictas han hecho que se lleven a cabo mayores esfuerzos para tratar las aguas producidas [83]. Las normativas requieren que las aguas producidas sean tratadas antes de ser liberadas en el medio ambiente. De lo contrario, su alto contenido mineral y orgánico puede contaminar gravemente las aguas costeras, los estuarios, los ríos, la costa, el suelo e incluso el aire [64, 78], además de ser tóxicos y potencialmente cancerígenos [49].

Para la gestión del agua producida, se sigue el siguiente orden de prioridades para la prevención de la contaminación, con tres niveles [44]:



1. empleo de tecnologías para minimizar la generación de agua de producción;
2. reutilización y reciclaje;
3. eliminación como opción final, si ninguno de los niveles anteriores es viable.

Actualmente, las compañías productoras de petróleo y gas gestionan el agua de producción mediante una o más de las siguientes opciones, cuya selección para la reutilización depende de la calidad del agua después del tratamiento [74, 84, 85]:

- evitar la producción de agua;
- inyectarla en las formaciones y recargarla en los suministros de agua subterránea, siempre que no resulte un foco de contaminación posterior;
- descargarla en el medio ambiente cuando cumpla los requisitos establecidos;
- reutilizarla en operaciones de la industria petrolera (operaciones de perforación y acondicionamiento); y
- emplearla en usos beneficiosos (riego, agua industrial, etc.), complementándolo con los tratamientos necesarios.

A menudo se permite que el agua producida por las industrias del petróleo y el gas se descargue en el medio ambiente. La toxicidad del agua y la carga orgánica pueden caracterizar en general el impacto de la descarga de agua producida en el mar. Los efectos de los componentes del agua producida en el medio ambiente están asociados a los siguientes aspectos [44]:

- salinidad;
- aceite dispersado y soluble;
- tratamiento de los productos químicos;
- metales pesados; y
- radionucleidos.

Las refinerías son grandes consumidoras de agua y, por consiguiente, grandes productoras de aguas residuales. En áreas de recursos hídricos limitados, la economía del agua puede dictar la posible reutilización de los efluentes de aguas residuales. Tales requisitos y consideraciones requieren el tratamiento eficiente de las aguas residuales para la eliminación de los contaminantes peligrosos [76]. Ya se ha demostrado que el tratamiento de las aguas de producción generadas durante la exploración y producción de petróleo y gas es una opción eficaz para su gestión [86].

Se requieren concentraciones bastante bajas en los efluentes, especialmente en términos de los contaminantes orgánicos prioritarios. Así pues, se ha aplicado en este campo la gama completa de tecnologías de tratamiento disponibles, incluso sin tener en cuenta los altos costes de tratamiento [76]. Debido al elevado volumen de agua producida, se utilizan tanto métodos físicos como químicos para tratar el agua producida [86]. Sin embargo, debido a las características de las aguas residuales oleosas, es difícil tratarlas con métodos comerciales. El petróleo crudo que flota en el agua puede eliminarse fácilmente mediante filtración o un sistema comercial alternativo. Las emulsiones de petróleo en el agua pueden eliminarse mediante tratamientos físicos y químicos como la columna de flotación y la centrifugación o mediante métodos biológicos, pero otros componentes que se disuelven en el agua y las minúsculas gotas de petróleo son perjudiciales para el medio ambiente y difíciles de tratar. Algunos de los componentes



como los hidrocarburos disueltos, son altamente tóxicos y no se descomponen fácilmente en el medio ambiente. Si el agua residual se va a liberar como agua superficial, debe ser tratada para eliminar no sólo el aceite flotante y los sólidos en suspensión, sino también prácticamente todos los componentes disueltos que contribuyen a la alta DQO del agua [73].

INDUSTRIA DE PROCESAMIENTO DE ACEITES VEGETALES Y ACEITES DE COCINA USADOS

Los aceites y todas sus formas derivadas de las industrias de procesamiento de aceites y aceites de cocina (empleados en restaurantes, en el ámbito doméstico...) han recibido atención por su extendido uso.

Las plantas de procesamiento de aceites vegetales, como girasol, oliva y palma, normalmente vierten grandes cantidades de aguas aceitosas [87]. De hecho, industrias como la de procesamiento del aceite de oliva cuentan con una mala imagen por generar una gran contaminación y cada vez es más crucial resolver este problema mediante el desarrollo de sistemas optimizados para el tratamiento de los residuos generados: algunos de estos tratamientos incluyen opciones como su valorización energética mediante su conversión en biogás [88].

En las últimas décadas se ha planteado el uso de aceites vegetales como una alternativa biodegradable de bajo coste a los aceites minerales. Una de las potenciales aplicaciones industriales de los aceites vegetales ha sido sustituir a los aceites lubricantes convencionales a base de aceites minerales y ésteres sintéticos, por tratarse de recursos renovables, no tóxicos y más respetuosos con el medio ambiente. Sin embargo, las limitadas aplicaciones de los aceites vegetales en su forma natural se deben a su pobre estabilidad térmica/oxidación y a su comportamiento a baja temperatura. Para mejorar sus condiciones para diversas aplicaciones industriales se han realizado modificaciones que incluyen el uso de sustancias como ácidos, álcalis, sal y aditivos orgánicos [89]. Los vertidos asociados suponen problemas ambientales debido a causas como el alto contenido de aceites, la DQO y el color [90] y, debido a su compleja composición, es difícil tratarlos por métodos convencionales [89]. Como contaminante principal contienen volúmenes muy elevados de emulsiones de aceite en agua. Estas gotitas de aceite emulsionado están protegidas de la coalescencia espontánea en flóculos más grandes, lo que hace que la separación del aceite por simple gravedad, por ejemplo, sea un proceso difícil y que requiere mucho tiempo [87].

Estos residuos no solo se producen en las industrias de procesado de aceites para alimentación, sino también en multitud de biorrefinerías, donde se emplean aceites o cultivos oleaginosos para la producción de energía o productos como los biocarburantes [91].

En el caso de los aceites de cocina usados en restaurantes o incluso a nivel doméstico, en multitud de ocasiones son vertidos por los desagües, causando una gran contaminación de las aguas, que, en gran medida, acaban en las instalaciones de tratamiento de aguas residuales municipales. Gracias a las labores de concienciación, este tipo de aceites residuales poco a poco son separados por los usuarios y depositados en puntos limpios para su recogida y son conducidos a instalaciones para su tratamiento o procesado para la obtención de productos como biodiésel [92].



SECTOR DE GENERACIÓN DE ENERGÍA

Los residuos oleosos en las centrales eléctricas comprenden los aceites usados procedentes de los procesos de preparación de combustibles y lubricación, pero también el agua oleosa, que suele estar más contaminada por productos químicos y partículas. El agua residual aceitosa en las centrales eléctricas es una de las principales preocupaciones medioambientales de la industria energética, tal y como indica la empresa Alfa Laval (ver www.alfalaval.es). Separar el agua, el aceite y los sólidos, además de proteger el medio ambiente, permite recuperar las pérdidas de combustible.

Por ejemplo, en algunas centrales eléctricas donde se emplean combustibles como fuel-oil es común someterlos a un proceso de centrifugado para eliminar la proporción de agua restante antes de introducirlo en la tecnología de combustión. Esa agua puede contener restos de aceites que es necesario recuperar [71].

SECTOR DEL TRANSPORTE MARÍTIMO

El agua de sentina es una de las mayores corrientes de residuos de aguas residuales aceitosa generadas en embarcaciones marítimas y comerciales [45]. El volumen de agua de sentina, procedente principalmente de las salas de máquinas, se sitúa en el rango de 0,5 a 50 m³/d, donde el valor más bajo corresponde a los buques de magnitud media. Este tipo de aguas residuales supone alrededor del 20% del total de los varios millones de toneladas de aguas residuales oleosas que se vierten anualmente al mar desde los buques [93].

Los residuos aceitosos vertidos con origen en el transporte marítimo, como las aguas de balasto o de sentina, se consideran uno de los mayores causantes de la contaminación marina creando gran preocupación. Además, las aguas residuales oleaginosas marinas tienen varias formas y componentes complejos, por lo que la tecnología para su tratamiento se enfrenta a grandes retos [94].

El aceite existente en estas corrientes acuosas procede comúnmente de la carga y descarga de mercancías, aguas de lavado de depósitos, fugas de los conductos de carburantes, y procesos de separación aceite-agua-gas [95]. El agua de sentina es un sistema de dispersión de dos fases en el que la fase de dispersión es el agua, mientras que el aceite es la fase dispersa. La emulsión puede clasificarse como:

- una dispersión gruesa (con un diámetro de gota superior a 50 μm); y
- una dispersión fina (con un diámetro de gota dentro del rango de 0,2-50 μm).

Las emulsiones de dispersión gruesa suelen ser de baja estabilidad y en condiciones favorables, por ejemplo, durante el período de residencia de los buques en el puerto, la separación del petróleo se realiza muy rápidamente. Una vez transcurrido un tiempo fijo, se produce la ruptura de la emulsión en las tres fases [93].

La descarga de efluentes está permitida en las zonas especiales cuando el contenido de aceite no excede de 15 mg/l [93], pero se debe controlar, ya que la descarga continua podría terminar con una cantidad considerable de petróleo que, si no se trata adecuadamente, puede dañar seriamente el medio ambiente



marino y la salud humana [95]. McLaughlin et al. [96] caracterizaron el agua de sentina antes y después del tratamiento sobre 20 muestras, consiguiéndose una remediación aceptable para vertido (5 mg/l) en 15 de ellas.

2.2.2.2. LODOS ACEITOSOS

Los lodos aceitosos se pueden producir en tanques de almacenamiento de aceites y combustibles, en plantas de tratamiento de efluentes residuales, en talleres de mantenimiento de vehículos, etc. En general son pastosos y de baja densidad e insolubles en agua, con altos porcentajes de humedad y contenido de parafinas, asfaltenos y materiales inorgánicos como metales pesados y arenas.

INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y EL GAS

Los lodos aceitosos u oleosos son unos de los residuos sólidos más comunes en la industria petrolera [97], que se acumulan en los depósitos de crudo, de productos de refinería, desalinizadores, y en general, durante gran parte de las etapas del procesado y producción de combustibles [98].

Los lodos oleosos generados en la etapa de pretratamiento de los aceites lubricante usados se caracterizan por ser una emulsión compleja y hermética de agua/aceite con un contenido de agua que varía entre el 38 y el 77%. La eliminación del agua es necesaria para que la emulsión se introduzca en la línea de procesamiento [50].

En las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales oleosas se generan lodos petroquímicos durante el proceso. Aunque la mayor parte del aceite flota en las aguas residuales, una parte se lleva al lodo con los sólidos de sedimentación [99].

Estos lodos residuales son materiales pastosos con una fracción sólida, denominada “arena” (una mezcla entre minerales arcilloso, cuarzo y óxidos metálicos) contaminada con petróleo, agua de producción y compuestos químicos usados en el procesamiento del petróleo [100]. Un aspecto típico se muestra en la figura 7.



Figura 7. Lodos de fondo de un tanque de almacenamiento de petróleo ([www http://jers-e.com/](http://jers-e.com/))

Constituyen una emulsión compleja [97] difícil de hidratar debido a su alta viscosidad [98]. Se componen de aceite en agua, emulsión de agua en aceite y sólidos suspendidos y contienen sustancias tóxicas como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos poliaromáticos y un alto contenido de hidrocarburos totales. La proporción de los distintos lodos varía, pero contienen aproximadamente: 55% de agua, 23% de hidrocarburos ligeros, 10% de asfaltenos, 10% de ceras, 10% de material mineral particulada, 2% de asfaltenos y una alta concentración de metales pesados (204 ppm de V, 0,6% de Fe y 506 ppm de Ni) [98].



Los lodos aceitosos constituyen un residuo sólido peligroso y son perjudiciales para el medio ambiente, por lo que deben ser tratados [98]. La eliminación de los lodos de los tanques es una partida de gastos importante del mantenimiento de los tanques para los productores, refinadores y transportistas de materiales petrolíferos [48]. En los inicios del refinado del petróleo, la gestión de los lodos oleosos se realizaba de manera inadecuada vertiéndolos en diques, en el suelo o en zanjas, trincheras o barriles, para su enterramiento sin ninguna preparación previa de la zona, provocando grandes daños medioambientales (contaminación de masas de aguas local, percolación a los ríos, contaminación de metales pesados, etc.) [100].

El tratamiento y la gestión de los lodos oleosos son esenciales para promover la gestión sostenible de la extracción rentable de los recursos naturales [100]. Los esfuerzos a realizar de cara al futuro para el tratamiento deberían estar enfocados a la mejora de las tecnologías existentes y la combinación de los sistemas para recuperación de los compuestos valiosos y la reducción, la reutilización y el reciclado de los residuos [97, 100].

Los parámetros químicos y físicos de los residuos pueden proporcionar directrices útiles para seleccionar métodos de gestión alternativos [48], así como la disponibilidad de instalaciones para procesarlos [100]. Estos métodos se han dividido en dos grupos según su enfoque: de recuperación de petróleo o de eliminación de los lodos [97].

Para disminuir la contaminación ambiental por hidrocarburos de petróleo y otros contaminantes hasta los niveles permitidos por los organismos ambientales se pueden emplear procesos biológicos, físicos y químicos de forma seriada y/o paralela. En la bibliografía se describen algunas operaciones para el tratamiento de los lodos oleosos, desde el vertido o la incineración, hasta el cotratamiento en hornos de clinkerización, la licuefacción por microondas, la centrifugación, la destilación destructiva, el plasma térmico, la conversión a baja temperatura, la incorporación en materiales cerámicos, el desarrollo de materiales impermeables, la encapsulación y la biodegradación en la agricultura terrestre, los biopilas y los biorreactores [100].

SECTOR DEL TRANSPORTE MARÍTIMO

Como ya se ha expuesto, algunos aceites residuales proceden de barcos. Las mezclas de aguas aceitosas de sentina son generalmente evacuadas al mar cuando se diluyen lo suficiente. En algunas ocasiones, el agua de sentina se coagula y se filtra, resultando un fango residual. Estos lodos se suelen bombear mediante colectores a depósitos en tierra para gestionarlos de manera más eficaz y económica, donde también se almacenan residuos procedentes de la limpieza de los tanques, aunque estos suelen estar más diluidos. En algunas ocasiones los lodos incluso se queman en hornos a bordo de los barcos [71].

2.2.3. MÉTODOS DE TRATAMIENTO CONVENCIONALES Y AVANZADOS

Existe una gran variedad de métodos para el tratamiento de residuos oleosos y el grado de eliminación depende de la concentración y naturaleza física del aceite presente, lo que implica una dificultad para el tratamiento de los residuos debido a las diferentes composiciones y concentraciones, en función de la industria de origen [52]. En consecuencia, no resulta fácil identificar un tratamiento adecuado para todos



los tipos de residuos, sino que se debe desarrollar un tratamiento específico para cada tipo de efluente industrial.

En los últimos años se han aplicado diversos métodos al tratamiento de los desechos oleosos: algunos son métodos convencionales como flotación, coagulación, adsorción, tratamiento biológico y tecnologías de separación con membranas y otros son procesos más avanzados como la oxidación con agua supercrítica o la catálisis electroquímica [52]. Mediante el uso de estas tecnologías se puede reducir o eliminar el contenido de los componentes peligrosos y, por lo tanto, se pueden mitigar sus efectos perjudiciales para el medio ambiente y la salud [15]. Cada tratamiento tiene sus ventajas y sus limitaciones, y la selección del método más apropiado para tratar un residuo depende de factores como la composición y concentración del efluente, la disponibilidad de tecnologías para eliminar contaminantes específicos, el consumo de recursos para alcanzar los objetivos del tratamiento, la necesidad de tratamientos adicionales o la cantidad de cada contaminante en el residuo a tratar [86]. Sin embargo, debido a la complejidad de los residuos aceitosos, pocas tecnologías pueden alcanzar individualmente un equilibrio adecuado entre el cumplimiento de las restricciones medioambientales establecidas y la reducción de los costes del tratamiento. Algunos tratamientos pueden ser muy prometedores en términos de recuperación de combustible y/o descontaminación de residuos irrecuperables, pero suelen tener altos costes de inversión y operación, o ser inviable su implementación a gran escala [15]. Por todo ello, existe una gran demanda de métodos de tratamiento avanzados que sean rentables a la vez que respetuosos con el medio ambiente. Debido a que la eficiencia de cada tratamiento depende en gran medida de la composición del residuo, las aguas residuales aceitosas no son tratadas por un único método, sino que en la mayoría de los casos es necesario aplicar tecnologías combinadas, como tecnologías integradas o híbridas, para alcanzar resultados adecuados [45].

Las empresas e instituciones han estudiado a fondo y discutido los métodos de tratamiento de residuos aceitosos. El objetivo principal es la eliminación de grandes cantidades de aceites y grasas; compuestos orgánicos disueltos; microorganismos, algas y bacterias; turbidez mediante la eliminación de partículas en suspensión y coloides; gases disueltos (hidrocarburos ligeros, dióxido de carbono...); sales disueltas -desalinización- y minerales, exceso de dureza del agua -ablandamiento- y posibles materiales radiactivos; desinfección y misceláneos; pH, amoníaco, etc. [11, 44, 85, 86, 101, 102].

En los siguientes apartados se realiza un análisis de los principales métodos existentes para el tratamiento de residuos aceitosos, teniendo cada tipo de contaminante un efecto más relevante de cara a su tratamiento, como se recoge en la tabla 6 [103].

Tipos de contaminantes aceitosos	Principales parámetros de rendimiento
Aceite flotante	Flujo de agua y aceite de alimentación
Aceite emulsionado	Densidad y viscosidad del aceite y del agua
Sólidos en suspensión	Tamaño de las gotas de aceite
Aceite disuelto	Rango de concentración de aceite
Hidrocarburos extrapesados	Aceite con gravedad API <10,0; densidad > 1.000 kg/m ³

Tabla 6. Tipos de contaminantes aceitosos en el agua y parámetros de rendimiento más comunes [103]



En el caso de España, también se está realizando la valorización energética de los aceites residuales, tal y como indica el Sistema de Gestión de Aceites Industriales usados en España (SIGAUS) [51], mediante la fabricación de un combustible alternativo de uso industrial, sustitutivo del fuelóleo tradicional, y que es utilizado en grandes hornos en cementeras, papeleras, fábricas de materiales de construcción o en centrales térmicas de cogeneración eléctrica, y que, a diferencia de la regeneración, ofrece un rendimiento cercano al 100% respecto al volumen de residuo utilizado como alimentación del proceso.

2.2.3.1. TRATAMIENTOS FÍSICOS

Se describen a continuación algunos de los métodos físicos que se han aplicado para tratar residuos aceitosos con objetivos como eliminar aceites y grasas y el carbono orgánico total (COT). Los principales inconvenientes de los métodos físicos están relacionados con los altos costes de capital inicial y la sensibilidad a las características de la corriente a tratar [86].

ADSORCIÓN

En el proceso de adsorción el aceite se retira utilizando adsorbentes compuestos por diferentes materiales [104] como el carbón activado [76, 105], las arcillas orgánicas [106, 107], la poliacrilamida a base de quitosano [108, 109], materiales poliméricos [110] y las zeolitas [111].

La adsorción no se utiliza generalmente como una tecnología autónoma, sino como una etapa complementaria a otros procesos, ya que los adsorbentes pueden ser fácilmente sobrecargados con productos orgánicos. En el tratamiento de aguas residuales aceitosas se ha empleado, por ejemplo, en el caso de las aguas producidas, para eliminar el Mn, Fe, COT, BTEX, petróleo y más del 80% de los metales pesados presentes en el agua residual [74, 112].

El rendimiento de los adsorbentes se ve afectado por algunas características de las aguas residuales a tratar como: temperatura y pH; aceite suspendido; concentración de metales pesados y de complejos órgano-metálicos; contaminantes disueltos (productos químicos orgánicos) o salinidad [77].

El principal inconveniente de los sistemas de adsorción es la necesidad de una frecuente regeneración de los materiales, (debido a su duración media e, influye, por tanto, en su coste [74]), y la generación de desechos asociada [44].

Algunos de los avances para la mejora del proceso de absorción, consisten en modificación química de los adsorbentes ordinarios, que se realiza frecuentemente introduciendo grupos funcionales en la matriz del adsorbente para obtener una mejor capacidad de adsorción y selectividad de compuestos orgánicos específicos [52]. En algunas ocasiones, la mejora se realiza en base a materiales naturales como residuos de agricultura [113] o plantas locales [114], mejorando sus características hidrofóbicas y/o oleofóbicas o creando sistemas híbridos [115].

Existen diversos estudios enfocados a la mejora de los materiales y tecnologías existentes con propiedades adsorbentes enfocados a la separación del aceite de las corrientes residuales a tratar, con la posibilidad de formar una superficie adsorbente sobre medios de filtración o membranas [116, 117], en ocasiones en sistemas híbridos combinados con procesos de separación magnética [118] o con sistemas



de filtración y separación por gravedad con el objetivo de reciclar el material [119], incluso combinando ciclos de adsorción y desorción [120].

SEPARACIÓN

➤ SEPARACIÓN POR GRAVEDAD

La separación por gravedad es el método convencional más barato y más común para eliminar el aceite libre en aguas residuales aceitosas. El proceso se basa en la diferencia de densidad entre el aceite y el agua, consiguiendo que el aceite ascienda a la superficie del equipo, en el que se trata de evitar que se produzcan turbulencias.

Los principales sistemas comerciales son: separadores API, los coalescentes de placas y las unidades de flotación [52]. Los tanques API [121] son adecuados para la eliminación de gotas de petróleo de tamaño superior a 150 μm con una posible concentración del efluente en el rango de 50-100 mg/l. Los separadores de placas paralelas y onduladas son adecuados para la eliminación de gotas de aceite de tamaño superior a 50 μm con una concentración media de efluentes de 25-100 mg/l [122].

➤ SEPARACIÓN CENTRÍFUGA

La separación centrífuga se basa en la diferencia de densidad entre las dos fases (aceite y agua) pero el proceso de separación es mejorado mediante la aplicación de una fuerza centrífuga [52].

Posee varias ventajas con respecto a la separación por flotación ya que consigue un resultado más eficiente de separación de aceite libre y partículas sólidas con menos espacio y tiempo de funcionamiento, generando lodos con menos contenido de aceite. Este proceso permite tratar grandes volúmenes de aguas residuales con un bajo coste de operación [52]. Además, tienen una larga vida útil y no requieren el uso de productos químicos o el pretratamiento del agua de alimentación [74]. Una gran desventaja de estas tecnologías es la generación de grandes cantidades de lodos de residuos sólidos concentrados [74], aunque este es el único residuo que requiere ser eliminado [86].

Los principales sistemas son las centrifugadoras y los hidrociclones, con aplicaciones para el tratamiento tanto de aguas residuales aceitosas como de aceites emulsionados de desecho [68, 123] o aguas de producción [62, 124]. En general, se utilizan en combinación con otras tecnologías como proceso de pretratamiento [74].

En el caso de las centrifugadoras, las centrífugas por lotes o de botella se utilizan comúnmente para el trabajo de laboratorio, mientras que las centrífugas continuas, como las tubulares o de discos, se utilizan para aplicaciones industriales y de planta piloto [52].

Por su parte, los hidrociclones pueden eliminar partículas en el rango de 5 a 15 μm según el modelo que se utilice; sin embargo, no permite eliminar los componentes solubles [86]. Estos equipos se han empleado extensamente para el tratamiento de aguas residuales aceitosas en la industria metalúrgica para separar aceite libre y partículas sólidas [52] y en el tratamiento de agua de producción para separar partículas sólidas de arena y de petróleo [86], incluso con sistemas innovadores en los que se modifican las condiciones de aireación [125].



La selección del método más adecuado depende claramente de las características del residuo a tratar y en función de la tecnología de separación física seleccionada -platos, centrifugas o hidrociclones- se alcanzará una eficiencia de separación determinada [126]. Algunos de los sistemas novedosos más prometedores para el tratamiento de aguas residuales aceitosas, con el objetivo de reducir casi a cero el impacto de su vertido son los sistemas denominados CTour, Epsom CPU y Mares Tail [127].

2.2.3.2. FILTRACIÓN

En el proceso de filtración la separación del aceite se basa en el tamaño de las gotas, la coalescencia inducida y la adsorción física del aceite en el material filtrante [52].

Esta tecnología se utiliza ampliamente para la separación de aceite libre y emulsionado de las aguas residuales aceitosas, a su paso a través de un lecho filtrante de material granular que, o bien adsorbe las gotas de aceite (filtración de lecho profundo), o bien mejora la coalescencia de las gotas (filtración coalescente) [52], acelerando la formación de gotas de mayor diámetro [128]. En el caso de las aguas de producción consigue eliminar el aceite, la grasa y el COT [112].

Se han citado resultados de eficiencia de eliminación de aceites y grasas de más del 90% [74]. El rendimiento del proceso depende del caudal de agua de alimentación y su concentración de aceite, así como de la caída de presión a través del medio filtrante y de las propiedades del material del filtro (porosidad, granularidad, composición) [52]. El rendimiento del proceso se puede mejorar mediante la adición de coagulantes previamente en el agua a tratar [74].

Se han empleado diversos materiales para la constitución del medio filtrante como arena, grava, antracita, cáscara de nuez y otros [74]. La cáscara de nuez negra, que es altamente hidrófila y oleofóbica, puede eliminar fácilmente el aceite en concentraciones muy bajas. La arcilla orgánica, es capaz de eliminar hidrocarburos insolubles y dispersos [122]. Otros como los filtros de arena, por ejemplo, con rendimientos en el entorno del 90%, se han empleado incluso para eliminar los metales de las aguas producidas, y se pueden acoplar a otros métodos de tratamiento, como los basados en reacciones químicas [129].

El proceso con medios filtrantes produce un efluente de alta calidad y suele utilizarse en etapas finales de los tratamientos. En el caso de los medios coalescentes, se pueden combinar con sistemas de flotación para una mayor eficiencia de separación [122]. Cada vez se están desarrollando materiales más novedosos que permiten mejorar las características de la superficie, aumentando el rendimiento de la filtración [116, 130].

La necesidad de regeneración de los medios filtrantes y la eliminación de los residuos sólidos generados suponen desventajas para este proceso [74].

2.2.3.3. FLOTACIÓN

La flotación es un proceso mejorado de separación por gravedad que funciona mediante el aumento de la diferencia de densidad entre la fase continua y la fase dispersa, que se logra añadiendo gas o aire al agua residual oleosa para promover la formación de aglomerados aire-sólido o aire-aceite [131], que forman una capa de espuma que se separa del agua [64].



La flotación es un método convencional aplicado para el tratamiento de aguas residuales oleosas [12], por ejemplo, para la eliminación del aceite emulsionado y los sólidos [52].

El proceso de flotación ha demostrado tener un gran potencial debido a ciertas ventajas con respecto a los esquemas convencionales de separación como: baja generación de lodos, alto rendimiento y eficiencia de separación de contaminantes [13], recuperación selectiva de iones valiosos (Au, Pd, Ag, etc.) [64], eliminación de partículas de baja densidad con tendencia a flotar [76], además de bajo coste de inversión y bajos costes de operación de los nuevos equipos de flotación [65].

En general, el método es adecuado para la eliminación de gotas de aceite de más de 20 μm con una concentración media de efluentes de 10-40 mg/l, pero resulta difícil eliminar el aceite disuelto y por lo general requiere un pretratamiento químico para eliminar el aceite emulsionado. Además, no es rentable producir grandes volúmenes de microburbujas que son más pequeñas que las gotas de aceite [122].

Existen diferentes tipos de sistemas de flotación que han sido aplicados al tratamiento de aguas residuales aceitosas. Las tecnologías más convencionales son: flotación por aire inducido (IAF) y flotación por aire disuelto (DAF). Ambas se han utilizado para el tratamiento de aguas residuales industriales [128, 132] con aplicaciones como la eliminación de emulsiones oleosas estables [13]. Las principales diferencias entre dichos procesos son las condiciones de mezcla, las cargas hidráulicas y el tamaño de la burbuja [64] (30–100 μm de diámetro en DAF y 40–1000 μm en IAF) [13].

Para mejorar el proceso de flotación se han desarrollado algunas soluciones más avanzadas. Se pueden añadir agentes de flotación, por un lado, con función de ruptura y espumante y, por otro lado, hay adsorción puente y las partículas coloidales se pueden agregar a las burbujas flotantes [133]. Además, la base del dispositivo de flotación puede modificarse para mejorar la eficiencia de retirada del aceite, por ejemplo, mediante el diseño de la celda de flotación con bordes redondeados en vez de esquinas cuadradas, que alivian mediante un vertedero para el desbordamiento de las espumas formadas [15].

Algunas de las tecnologías de flotación más avanzadas en el ámbito de aplicación del tratamiento de los residuos aceitosos son [13, 122, 132, 134]:

- flotación por boquillas, con un sistema de aspiración de aire, con aplicación en la industria petroquímica para la separación de las emulsiones de aceite/agua y el tratamiento de las aguas residuales aceitosas cargadas de metal;
- flotación en columna, con introducción de aire en una columna, con aplicaciones como la eliminación de aceites en aguas producidas y la recuperación de metales pesados;
- flotación centrífuga (CF), en la que el separador puede ser un simple cilindro o un hidrociclón, con inyección o succión de aire;
- flotación por cavitación de aire (CAF), que inyecta microburbujas de aire ambiente mediante un disco rotativo, con aplicación en la industria de procesamiento de alimentos para eliminar sólidos en suspensión, grasas, aceites y lípidos y DBO y DQO;
- flotación por chorro “jet impeller”, con una zona de aireación/contacto, una zona de desprendimiento de partículas de burbujas o agregados y una zona de limpieza o de formación de espuma, con aplicaciones para separaciones sólido/líquido, separaciones líquido/líquido y procesamiento de minerales;



- electroflotación (EF), con generación de microburbujas por la electrólisis de soluciones acuosas diluidas conductoras con la producción de burbujas de gas en los electrodos, con aplicaciones a escala industrial para la eliminación de sistemas coloidales como aceite emulsionado en el agua, los iones, los pigmentos y la tinta [135].

Actualmente, los métodos más usados son la flotación por aire disuelto (DAF), y la flotación por impulsor a chorro (jet impeller) [11]. El proceso DAF posee la mayor eficiencia de tratamiento. Sin embargo, tiene algunas limitaciones en cuanto al costo de la inversión, las operaciones complejas y el tamaño del equipo [131]. Por otro lado, el método de flotación por chorro tiene un gran potencial, ya que, conteniendo también pequeñas burbujas de aire, puede ahorrar mucha energía, además de disponer de accesorios con mayor facilidad de instalación y mejores características de funcionamiento y seguridad [11].

2.2.3.4. TRATAMIENTO CON MEMBRANAS

Para tratar las aguas residuales se han desarrollado métodos, como los químicos o biológicos, con algunas limitaciones para su aplicación como: alto coste del tratamiento, uso de químicos tóxicos, necesidad de grandes espacios para la instalación y generación de contaminación secundaria [136]. En general, los métodos de tratamiento convencionales como la separación por gravedad, la flotación por aire disuelto, la demulsificación, la coagulación y la floculación no suelen ser suficientemente eficaces para resolver el problema de eliminación de aceites, especialmente cuando las gotitas de aceite están finamente dispersas y sus diámetros son inferiores a 20 μm [137].

En los últimos años se han aplicado procesos con membranas para el tratamiento de aguas residuales oleosas y se está convirtiendo en una tecnología prometedora [12, 138]. La tecnología de separación por membrana consiste en el uso de un material poroso especial fabricado para interceptar partículas de un determinado tamaño para la eliminación física de los contaminantes [11, 44, 136, 139]. Existen diversos estudios específicos que abordan esta aplicación, tanto para las membranas convencionales como para las más novedosas [101, 139, 140].

Las aplicaciones más comunes de las membranas se centran principalmente en el tratamiento de las aguas residuales oleosas de la industria alimentaria, la industria de fabricación de metales e industrias conexas, la industria automotriz, la industria de fabricación de productos químicos, que incluye los aceites de petróleo de las lavadoras de cisternas o las aguas producidas en yacimientos petrolíferos [101], pero pocos se centran en las aguas residuales oleosas con lodos de la unidad de post-tratamiento de los procesos de refinería [141]. Las membranas consiguen una buena eficiencia en la eliminación de desechos oleosos, especialmente cuando las membranas se utilizan para el postratamiento [12].

Esta tecnología tiene varias ventajas, entre ellas [47, 82, 89, 138, 139, 142-144]: composición estable del efluente, alta eficiencia de eliminación de aceites y de la DQO, no necesidad de aditivos químicos, facilidad de escalado, operación rápida y con menores costes de energía, y equipos compactos que ocupan un espacio reducido y se encuentran automatizados.

Según la diferencia de presión ejercida en el proceso de separación con membranas se distingue generalmente entre microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO, reverse osmosis), tal y como se recoge en la tabla 7 [52].



Proceso con membrana	Tamaño medio de poros (μm)	Presión transmembrana (TMP) (bar)
Microfiltración (MF)	10–0,1	0,5–1
Ultrafiltración (UF)	0,1–0,01	1–10
Nanofiltración (NF)	0.01–0,001	10–30
Ósmosis inversa (OI)	<0,001	30–50

Tabla 7. Características principales de las membranas [52]

Estos procesos se han aplicado para el tratamiento de aguas residuales aceitosas, en general, desempeñando las siguientes funciones [44, 140, 145]:

- MF es la separación de partículas en suspensión;
- UF es la separación de macromoléculas;
- las membranas del NF están generalmente diseñadas para ser selectivas para los iones multivalentes en lugar de para los iones univalentes; y
- RO es la separación de componentes disueltos e iónicos.

Las membranas se pueden clasificar en membranas orgánicas, hechas de polímeros, y las inorgánicas, compuestas por materiales inorgánicos como los cerámicos, carbón o metal [52]. Las más utilizadas son las poliméricas y cerámicas [137, 141].

- Las membranas poliméricas son sensibles tanto a los disolventes polares como a los clorados, así como a diversas fracciones de hidrocarburos, lo que limita el rango de aplicación de las mismas.
- Las membranas cerámicas, en particular las de Zr, muestran un mejor rendimiento de separación, como un mayor flujo, menos ensuciamiento y un mayor rechazo de los hidrocarburos [141]. Se prefieren las membranas cerámicas a las delicadas membranas poliméricas porque las primeras tienen una mejor tolerancia a las altas temperaturas, al alto contenido de hidrocarburos, a las incrustaciones y a los agentes de limpieza fuertes [44, 146].

La suciedad depositada sobre las superficies de las membranas es un problema importante causado por la precipitación de compuestos inorgánicos y orgánicos presentes en las aguas residuales en los poros de la membrana o en la superficie y a menudo se requiere un programa riguroso de retrolavado y tratamiento químico para mantener el rendimiento de la membrana [138, 142, 144], que incrementa el consumo energético y los costes de operación. La baja tasa media de flujo, su tendencia decreciente y la incierta vida útil de las membranas son algunos de los obstáculos técnicos para la aplicación rentable de las membranas, además de la sensibilidad a la variación del caudal y a la existencia de un proceso previo de pretratamiento [147].

Actualmente, se están desarrollando diversos métodos para mejorar las propiedades hidrófilas de las membranas [143], como el uso de nuevos materiales avanzados con mayor capacidad de separación, resistencia a la suciedad y más fácilmente reciclables [12, 148], como acetato de celulosa (CA) o zeolitas [44, 149, 150]. La membrana dinámica (DM) o membrana secundaria, se puede formar en la superficie de los soportes porosos mediante la deposición in situ de partículas finas de una solución de revestimiento, distinguiendo tres tipos según su proceso de formación: membrana dinámica autoformable, precubierta y compuesta. Las principales ventajas de la membrana dinámica residen en la buena propiedad antiincrustante y la posibilidad de formarlas de forma sencilla a partir de materiales de revestimiento



baratos, como algunos óxidos hidratados o polielectrolitos naturales y sintéticos, además del elevado caudal de permeado y la alta tasa de retención que pueden alcanzar [151]. Para evitar la colmatación se ha recurrido incluso a membranas con mecanismos de vibración [152].

En algunos casos como la ultrafiltración o la nanofiltración, además de la acumulación de gotas de aceite retenidas se puede producir la adsorción de surfactantes en la superficie de la membrana o en el interior de los poros. Para solucionar estos fenómenos de concentración, polarización y ensuciamiento se han desarrollado tecnologías mejoradas mediante la inyección de gas en la corriente de alimentación como emulsiones aceite/agua [63].

2.2.3.5. TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS

Existen una gran variedad de métodos químicos y electroquímicos que se han aplicado para el tratamiento de residuos: en particular, algunos de ellos se han aplicado para el tratamiento de residuos aceitosos.

En general, los métodos químicos tienen algunos inconvenientes como la sensibilidad a la concentración de los contaminantes en las corrientes a tratar, los altos costes de operación y la generación de otros lodos residuales peligrosos como resultado del proceso [86].

PRECIPITACIÓN QUÍMICA

La coagulación y la floculación son métodos convencionales de precipitación química aplicados para el tratamiento de gran variedad de aguas residuales [153], y en particular, en el caso de las aguas residuales oleosas se han utilizado ampliamente por su capacidad de desestabilizar y agregar coloides [154], partículas en suspensión y partículas de aceite, formando flóculos de mayor tamaño y densidad [12] para eliminar los aceites emulsionados. Se ha probado incluso con algunos aceites disueltos y algunos polímeros orgánicos biodegradables difíciles de eliminar [87], aunque en general no es una técnica eficaz para eliminar componentes disueltos [44].

Algunos inconvenientes de estos procesos son el gran volumen de lodos generados y el coste de operación, tanto por el coste de los químicos como el coste de bombeo. Los coagulantes inorgánicos convencionales (sales de Al y Fe) poseen algunos problemas adicionales, como la presencia del contenido metálico peligroso en los efluentes [122]. Por ello, se están desarrollando variedad de coagulantes y floculantes que, en comparación con los empleados de modo más convencional, resulten más eficientes y respetuosos con medio ambiente y que tengan un potencial similar al de los coagulantes de Al con un perfil económico mejorado, planteando los coagulantes biodegradables (chitosan, etc.) como mejor alternativa [87]. Datos adicionales sobre coagulantes en investigación se pueden encontrar en la literatura específica [155-158].

La coagulación y la floculación son dos métodos eficaces para eliminar el aceite/partículas en suspensión y los coloides. Sin embargo, no son capaces de eliminar los contaminantes disueltos [86]. A este respecto, el ablandamiento de la cal es el proceso común para el tratamiento del agua, que también puede utilizarse eficazmente para el tratamiento de aguas residuales aceitosas, tales como las aguas de producción en la industria de los hidrocarburos [159-161]. Se ha empleado también el método de separación por hidróxidos usando calcita, cal y spillsorb para eliminar los metales pesados del agua producida, mostrando



que la eficiencia en la separación de la cal es mayor (por encima del 95%) que con otros, tratándose de un producto químico económico [162].

DEMULSIFICACIÓN

En gran cantidad de procesos industriales se emplean productos químicos (químicos alcalinos, surfactantes, polímeros) que aparecen posteriormente en las aguas residuales a tratar. En el caso de las aguas producidas, por ejemplo, los surfactantes son los principales responsables de la estabilización de las emulsiones de agua-aceite, reduciendo la tensión interfacial agua-aceite y el potencial zeta en las superficies de las gotas de aceite [163].

Los demulsificadores son agentes tensioactivos efectivos para perturbar los efectos de los emulsionantes naturales presentes en el aceite, aunque existen compuestos sólidos (como los sulfuros de Fe, los limos, la arcilla, el lodo de perforación, la parafina, etc.) en la mayoría de los crudos que complican el proceso de demulsificación [44]. Se han empleado multitud de agentes demulsificadores, como los minerales naturales, para desestabilizar emulsiones procedentes de distintas industrias como la del acero o la medicina [164] y se ha comprobado que en algunas ocasiones un proceso de demulsificación resulta efectivo, mientras que procesos como la floculación no son suficientes para cumplir los objetivos de tratamiento de la emulsión [163].

En muchas ocasiones se trata la demulsificación química como un proceso físico-químico. La primera etapa consiste en la adición de productos químicos de tratamiento (incluidos ácidos/bases, coagulantes y polímeros orgánicos) para descomponer la emulsión y la segunda etapa implica la separación física (por sedimentación, por flotación...) [165]. Se ha empleado, por ejemplo, la demulsificación química mediante la adición de CaCl_2 previa a la etapa de ultrafiltración para el tratamiento de emulsiones generadas en la industria de la metalurgia [166]; agentes demulsificantes orgánicos, biodegradables y no tóxicos, se han usado para desestabilizar emulsiones de aceites de corte antes de la etapa de centrifugación y ultrafiltración [68]. También se han hecho ensayos con floculantes como pretratamiento para mejorar la eficiencia de un posterior proceso de flotación con aire disuelto en emulsiones procedentes de trabajos en yacimientos de hidrocarburos [65].

INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio de iones es una tecnología ampliamente aplicada en las operaciones industriales para diversos fines, incluido el tratamiento del agua de producción con un rango de TDS de 500-7.000 mg/l [74], en el que puede eliminar As, metales pesados, nitratos, Ra, sales diversas, U y otros elementos del agua residual [167].

Las resinas pueden ser especialmente adecuadas para la eliminación de los iones monovalentes y divalentes y de los metales presentes en el agua de producción [167]. Estas resinas de intercambio de iones pueden estar constituidas por zeolitas inorgánicas naturales o resinas orgánicas producidas sintéticamente. Los intercambiadores de iones intercambian cationes o aniones presentes en el agua por iones de carga similar presentes en la resina [72] y la eficiencia de la tecnología depende tanto de la calidad del agua de alimentación y como de la resina empleada [74].



La tecnología de intercambio de iones tiene una vida útil de 4 a 8 años para las resinas de aniones y de 10-15 años para las de cationes y requiere un pretratamiento para la eliminación de los sólidos, las partículas minerales y los metales oxidados, así como el uso de productos químicos para la regeneración y desinfección de las resinas. Se pueden emplear soluciones regenerantes como H_2SO_4 , NaOH, HCl, NaCl o Na_2CO_3 y soluciones como H_2O_2 o NaOCl para limitar el la suciedad [74]. También puede ser necesaria la remineralización del agua resultante para la estabilización del pH. Además, el coste de operación representa más del 70% de los costes totales de esta tecnología, siendo la principal necesidad de energía en el proceso la electricidad requerida para el bombeo [112].

Si comparamos el proceso de intercambio de iones con otras tecnologías de tratamiento de aguas de producción, tiene algunas ventajas como que requiere una supervisión mínima, puede funcionar continuamente durante 10-20 horas y las necesidades de energía, exceptuando el bombeo, son mínimas; pero algunas limitaciones son sus altos costes de operación y de químicos y la alta sensibilidad a ensuciarse [74].

En algunos casos el intercambio de iones se ha utilizado como fase posterior a otros tratamientos previos, por ejemplo, para la eliminación del B del permeado resultante de un proceso de ósmosis inversa de agua de producción [168].

Esta tecnología se ha usado en procesos integrados para el tratamiento de aguas de producción, comúnmente combinado como fase intermedia con procesos de ablandamiento químico de las aguas, filtración, procesos basados en membranas como la ósmosis inversa, en algunos casos incluso con procesos biológicos [160, 161, 169, 170].

INTERCAMBIO DE POLÍMEROS MACROPOROSOS

La extracción de polímeros macroporosos (MPPE) se considera una de las mejores tecnologías disponibles y de las mejores prácticas ambientales para la gestión de las aguas de producción en plataformas de petróleo y gas en alta mar, pudiendo reducir su contenido tóxico [171].

Se trata de una tecnología de extracción líquido-líquido en la que la fase líquida de extracción se inmoviliza en partículas de polímero macroporoso con un diámetro de 1.000 μm , tamaños de poro de 0,1-10 μm y una porosidad de 60-70%. En aplicaciones de tratamiento de aguas, los polímeros comenzaron a utilizarse en la industria del petróleo y el gas para absorber hidrocarburos dispersos en agua [172]. Los procesos funcionan generalmente con dos columnas que alternan la extracción y la regeneración. En la unidad MPPE, el agua de producción pasa a través de una columna llena de partículas MPPE que contiene un líquido de extracción específico y los hidrocarburos dispersos y disueltos son eliminados por el líquido extractivo inmovilizado [171].

En general, es necesario un tratamiento previo mediante hidrociclones u otros métodos de flotación antes de dejar que el agua de producción de los yacimientos petrolíferos fluya hacia la unidad de MPPE, pero no es necesario en las aguas de producción en los yacimientos de gas, pudiendo además eliminar los compuestos alifáticos, así como los BTEX y los HAP [74].



Esta tecnología se utiliza esencialmente para reducir el contenido tóxico del agua de producción y es apto para agua de producción que contiene sales minerales, metanol, glicoles, inhibidores de la corrosión, inhibidores de incrustaciones, secuestradores de H_2S , demulsificadores, antiespumantes y metales pesados disueltos [74]. La primera unidad comercial de MPPE instalada en alta mar logró una eliminación del 99% de BTEX, HAP e hidrocarburos alifáticos, y una eficiencia de eliminación del 95-99% para los compuestos alifáticos por debajo de C_{20} , con una eficiencia de eliminación alifática total del 91-95% [173].

En comparación con otros procesos, en términos ambientales, frente a otras tecnologías como CTour se ha estimado que la tecnología MPPE tiene la mayor reducción del Factor de Impacto Ambiental, aproximadamente un 84% [174]. Además, es una tecnología robusta, con un ciclo de vida largo, fácil de operar, fiable y totalmente automatizada e ideal para aplicaciones de procesos integrados, con bajo consumo de energía y aplicable para el tratamiento de aguas de producción tanto de la extracción de petróleo como de la del gas. No se forman lodos ni emisiones contaminantes al aire y no se producen incrustaciones biológicas debido al vapor de regeneración in situ, permitiendo así recuperar un alto porcentaje de hidrocarburos que pueden ser reutilizados, y el agua resultante puede ser vertida o reutilizada. Por otro lado, la principal desventaja de esta tecnología es el alto coste de la unidad y de consumo de energía y el incremento de coste asociado al tratamiento previo del agua de producción en los yacimientos petrolíferos [74].

LÍQUIDOS IÓNICOS

Para la eliminación selectiva de algunos contaminantes de las aguas residuales aceitosas como las aguas de producción de hidrocarburos se han empleado líquidos iónicos.

Se ha probado una variedad de líquidos iónicos hidrofóbicos diferentes (líquidos que contienen sólo iones) para la remediación de las aguas de producción, separando sus compuestos orgánicos. Los resultados muestran que algunos son eficaces en la eliminación de determinados contaminantes como el tolueno y el 1-nonanol, pero son prácticamente ineficaces para otros contaminantes como los compuestos orgánicos parafínicos. Por otro lado, la baja solubilidad de los líquidos iónicos en fase acuosa limita un uso extendido de los líquidos iónicos probados para la eliminación de compuestos orgánicos solubles en agua de una corriente de agua residual, además de la dificultad de regeneración de los disolventes [175].

OXIDACIÓN QUÍMICA

➤ OXIDACIÓN QUÍMICA CONVENCIONAL

La oxidación química es un método habitual para descomponer los productos químicos en las aguas residuales con un oxidante fuerte, catalizadores e irradiación con luz UV [44]. En el caso particular de las aguas residuales aceitosas, constituye una tecnología establecida y fiable para la eliminación del color, el olor, la DQO, la DBO, los compuestos orgánicos y algunos inorgánicos del agua de producción [74].

Entre los oxidantes que se utilizan comúnmente se encuentran el ozono, el peróxido de H_2 , el permanganato potásico, el oxígeno y el cloro. El oxidante se mezcla con los contaminantes y hace que se descompongan. La velocidad de oxidación de esta tecnología depende de la dosis química, el tipo de oxidante utilizado, la calidad del agua a tratar y el tiempo de contacto entre los oxidantes y el agua [112].



Uno de los inconvenientes de estos procesos es que el coste de los productos químicos durante este proceso, que puede ser elevado [74].

➤ **PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOP)**

Los procesos de oxidación avanzada (AOP) han sido investigados en profundidad en las últimas décadas y pueden considerarse como una tecnología plenamente desarrollada capaz de tratar residuos aceitosos, alcanzando hasta un grado de eliminación del 90% del DBO/DQO en las aguas de producción [86].

Algunas ventajas de los AOP son la completa mineralización de los compuestos eliminados de la fase acuosa y el menor tiempo necesario para el tratamiento en función de las características del agua, frente a los métodos convencionales de tratamiento del agua. Algunos aspectos críticos a tener en cuenta son el consumo energético y la optimización de los reactivos [72].

Los AOP incluyen una serie de procesos, alguno fotoquímicos y otros no fotoquímicos, que se han aplicado para el tratamiento de aguas residuales aceitosas (aguas de producción, aguas con lubricantes usados, etc.) como [176-178]:

- Fenton y Foto-Fenton [179];
- ozonización (tratamiento con ozono) [180];
- oxidación fotocatalítica, como la oxidación con peróxido de hidrógeno y combinación con radiación UV [181];
- oxidación electroquímica; y
- oxidación hidrotérmica.

La oxidación con aire húmedo (OAH) y la oxidación con agua supercrítica (OASC) son dos formas de oxidación hidrotérmica que han demostrado ser procesos eficaces para tratar una amplia variedad de desechos industriales [70].

○ **Oxidación con aire húmedo (OAH) y oxidación catalítica con aire húmedo**

La oxidación con aire húmedo (OAH), suele funcionar a temperaturas y presiones que oscilan entre 200 y 330 °C y entre 2 y 20 MPa, respectivamente [182].

La oxidación catalítica con aire húmedo (OCAH), presenta ventajas significativas sobre otras tecnologías para eliminar compuestos orgánicos. Puede tratar corrientes de entrada de alta carga (superiores a 50.000 mg/l de DQO) con diferentes compuestos orgánicos con conversiones superiores al 99%. Sólo se requiere aire como reactivo, y no se obtienen subproductos, funciona en condiciones de presión y temperatura moderadas, y la vida útil del catalizador es superior a 2 años [72, 176].

En algunas ocasiones se ha estudiado el empleo de la oxidación con aire húmedo para el tratamiento de aguas aceitosas como emulsiones residuales [183] o aguas de sentina generadas en barcos [184].

○ **Oxidación con agua supercrítica (OASC)**

En el caso de algunos residuos el proceso de la OAH no es suficientemente eficiente debido a las temperaturas moderadas que se utilizan. El proceso de oxidación con agua supercrítica (OASC) es más potente, ya que tiene lugar en unas condiciones por encima del punto crítico del agua, en el rango de



400 a 650 °C de temperatura y de 25 a 35 MPa de presión [70] y como la reacción tiene lugar a alta velocidad debido a la alta temperatura utilizada, los tiempos de residencia necesarios para alcanzar altos niveles de destrucción (99%) son inferiores a 1 min. Además, los productos de reacción no son tóxicos: la producción de NO_x, SO_x y dioxinas es insignificante [185]. Constituye una tecnología de tratamiento limpia, sin contaminación y respetuosa con el medio ambiente, con resultados únicos en el tratamiento de residuos orgánicos tóxicos y biodegradables, con un efluente final compuesto principalmente por H₂O y CO₂, por lo que no resulta en una contaminación secundaria [11].

Precisamente estas ventajas están ligadas a algunos inconvenientes. La desventaja principal de esta tecnología está relacionada con las severas condiciones en las que se lleva a cabo el proceso, que dificultan su comercialización y provocan altas tasas de corrosión, precipitación de sales (que provocan el atascamiento de los reactores) y altos costes de energía. El uso de catalizadores puede ser adecuado para evitar esas limitaciones, pero el precio de los catalizadores, su escasa actividad o su estabilidad en el agua supercrítica a menudo hacen que el proceso sea técnica o comercialmente inviable [70].

Además, debido a la gran complejidad de los residuos aceitosos, es muy importante el estudio cinético para el diseño y el funcionamiento del proceso de OASC, y se requiere un gran esfuerzo e inversión para identificar todos los compuestos intermedios involucrados y establecer los complejos mecanismos de reacción [69]. Es necesario realizar más investigaciones para poder realizar las evaluaciones de los costes, especialmente para la ampliación de las plantas de OASC a escala industrial [186].

Por otro lado, el principal uso de la OACS es la destrucción total de los residuos orgánicos [11], por lo que no cabe la posibilidad de recuperar productos de alto valor. De cara a al futuro, la viabilidad de la aplicación de esta tecnología desde un punto de vista económico depende de que se considere no sólo como un proceso en el que se elimina completamente un residuo, sino como una posible fuente de producción de energía debido a la posibilidad de explotar la exotermia de las reacciones de oxidación, mediante el empleo de sistemas de recuperación de energía para usos como el calentamiento de agua y la generación de vapor, consiguiendo reducir los costes de operación y mantenimiento [185].

Esta tecnología se ha probado para el tratamiento de residuos aceitosos de características muy variadas, como aceites de corte [69, 70, 182, 187]; aceites con PCBs, residuos especialmente peligrosos [188-190]; aguas producidas en refinerías del petróleo [191]; lodos aceitosos [192], etc.

PROCESOS ELECTROQUÍMICOS Y FOTOQUÍMICOS, INCLUSO CON USO DE CATÁLISIS

Basados en la mejora de las reacciones químicas que implican la generación o el uso de electricidad, los métodos electroquímicos y fotoelectroquímicos, incluso con uso de catálisis, son algunos de los métodos más efectivos para el tratamiento de aguas residuales y podrían ser el futuro del tratamiento de aguas de producción [74], porque tienen un coste menor, no generan residuos secundarios y no requieren reactivos adicionales [12]. Estos métodos presentan ventajas interesantes y medioambientalmente atractivas para el tratamiento de los residuos como: ahorro de energía, ya que funcionan a temperatura ambiente; mejor rendimiento, porque la geometría de la celda puede diseñarse para maximizar el rendimiento del producto; y facilidad de control, ya que la cinética de los procesos está determinada por el potencial de trabajo y/o la densidad de corriente que puede ajustarse fácilmente según sea necesario [193].



Los métodos electroquímicos pueden utilizarse para desestabilizar la emulsión de los aceites en las aguas residuales mediante una corriente eléctrica como la electrocoagulación y la electroflotación, que son los métodos más empleados [12]. De cara al futuro, además de un mejor conocimiento del comportamiento teórico y su aplicación a la realidad de las reacciones electrocatalíticas [194], se necesitarán nuevos materiales para los electrodos, que aseguren un menor consumo de energía y una mayor deposición de contaminantes, además del empleo de fuentes de energía renovables o limpias como la energía solar y eólica para suplir los altos requerimientos de energía del tratamiento electroquímico [12].

Hasta la fecha se han realizado estudios para el tratamiento de residuos oleosos (aguas de producción de hidrocarburos, aguas con contenido de lubricantes, procedentes de restaurantes, etc.) mediante algunos métodos electroquímicos y fotoquímicos que se citan a continuación.

➤ **MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS**

○ **Electrocoagulación**

Se ha comprobado que la electrocoagulación es más eficaz que muchas otras tecnologías, como el empleo de la coagulación convencional [195], y tiene un menor coste de inversión, pero su coste de operación es superior por la necesidad de energía eléctrica, siendo los lodos generados más peligrosos por contener metales [12]. La electrocoagulación se ha empleado para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria del petróleo y el gas empleando variedad de electrodos, desde acero, Al, Fe, electrodos de sacrificio, y diversos compuestos como coagulantes [196, 197]. Esto mismo se ha aplicado para el tratamiento de aguas residuales refractarias, como las originadas en restaurantes [198, 199] y emulsiones, con contenido de aceites vegetales [200] o fluidos de corte, incluso llevando el control específico de los parámetros del proceso mediante técnicas como la metodología de la superficie de respuesta (RSM) [201]. En otras investigaciones el enfoque innovador ha sido el diseño de nuevos ánodos, desde celdas con lechos fijos para los ánodos [202], a la orientación entre el ánodo y el cátodo [203] o al control del consumo de energía para conseguir un proceso más eficiente [204].

○ **Oxidación electroquímica catalítica**

Cada vez se está empezando a utilizar más la oxidación electroquímica catalítica con la oxidación electroquímica del radical hidroxilo con la materia altamente orgánica entre los procesos de adición, sustitución y transferencia de electrones [194], con ventajas como el fácil funcionamiento o el alto rendimiento al utilizar un ánodo dimensionalmente estable de gran superficie. Actualmente se emplean dos metodologías principalmente: la oxidación anódica y la electrooxidación indirecta [205]. La oxidación electroquímica se ha estudiado para su uso como alternativa en el tratamiento de residuos aceitosos como las aguas producidas en la industria petroquímica [206], incluso con un enfoque hacia el escalado para su aplicación a nivel industrial [207] y también para otros tipos de residuos como las aguas de sentina para degradar los contaminantes [208]. La oxidación electroquímica catalítica se ha estudiado en algunas ocasiones con la intención de poder reutilizar el efluente resultado del tratamiento en alternativas como la reinyección de las aguas de producción [84].



- **Electrodiálisis (ED)**

La electrodiálisis (ED) es una técnica de separación electroquímica por diferencia de carga [86]. Las sales disueltas en el agua, como el caso de las aguas de producción, son cationes y aniones. Estos iones pueden adherirse a electrodos con una carga opuesta. En la ED, las membranas se colocan entre un par de electrodos, permitiendo el paso de cationes o aniones, eliminando las sustancias cargadas del agua a tratar. En el caso de la electrodiálisis revertida (EDR), se invierte la polaridad para optimizar el funcionamiento. Ambas son tecnologías maduras de desalinización electroquímica, pero sólo han sido probadas a escala de laboratorio para el tratamiento del agua de producción. La vida útil de la membrana ED/EDR es de entre 4 y 5 años, pero las principales limitaciones de esta tecnología son el ensuciamiento regular de la membrana y el alto coste del tratamiento [85]. Además, se ha comprobado que la ED es adecuada para la recuperación de agua de producción con bajas concentraciones de TDS, pero puede no resultar rentable para el tratamiento de aguas de producción concentradas [209].

- **Electrodeposición**

La electrodeposición es una tecnología madura que se aplica ampliamente en varios campos de la electroquímica. Se está comenzando a emplear en el tratamiento de aguas de producción y de procesos industriales, para eliminar de metales pesados [74], con la recuperación de algunos como el Cu [72].

- **Pila de combustible**

La pila de combustible es otra tecnología electroquímica con potencial para el tratamiento de aguas de producción, con capacidad para reutilizar el agua para otros usos, y con la producción de H₂, calor y electricidad que pueden ser empleados durante el propio proceso [74].

- **MÉTODOS FOTOQUÍMICOS**

Existen diversos métodos que se han empleado para la degradación de diversos compuestos mediante el empleo de luz, y que se conocen como métodos fotoquímicos. Así, por ejemplo, existen casos en los que se ha inducido la degradación de determinados compuestos de las aguas residuales, como las aguas de sentina y de balasto generadas en los barcos, mediante el empleo de radiación UV [95].

- **Degradación fotocatalítica**

La degradación fotocatalítica es un proceso eficiente y rentable, que potencialmente mineraliza todos los componentes orgánicos e inorgánicos que se encuentran típicamente en las aguas residuales oleosas para convertirlos en subproductos ambientalmente benignos. Aunque se han logrado eficiencias relativamente altas, aún es necesario realizar más investigaciones y optimizar los resultados para obtener mejores resultados en la aplicación industrial [15]. Para el tratamiento de aguas de producción en yacimientos petrolíferos se ha usado, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno [210].

- **MÉTODOS FOTOELECTROQUÍMICOS**

También existen procesos en los que se ha combinado el empleo de luz (UV) y de electricidad, conformando métodos fotoelectrolíticos o fotoelectrocatalíticos.



- **Fotoelectrolisis**

La fotoelectrolisis es un proceso químico de descomposición de moléculas en unidades más pequeñas por medio de la luz, que permite eliminar variedad de contaminantes orgánicos de las aguas residuales, como aguas de producción, y la producción de hidrógeno. En ocasiones incluso se ha potenciado la fotodegradación de los compuestos orgánicos mediante la adición de oxidantes como el peróxido de hidrógeno, el peroximonosulfato (óxido) y el peroxidisulfato, pero puede inducir un proceso de corrosión [210]. Se están desarrollando fotocatalizadores de semiconductores en polvo, nanofotocatalizadores, fotoánodos y varios óxidos metálicos para mejorar la producción de hidrógeno a partir del agua, e incluso se ha informado de que la fotocatalisis de semiconductores reduce eficazmente el contenido de hidrocarburos en el agua de producción en un 90% en 10 minutos [210]. La producción de hidrógeno a partir de aguas de producción de hidrocarburos permitirá reducir significativamente el coste energético de su tratamiento [74] y su aplicación futura dependerá de la reducción de los costes, la mejora de la eficiencia y el aumento de la vida útil de las pilas [72].

- **Fotoelectrocatalisis**

En algunas investigaciones se ha demostrado que la fotoelectrocatalisis resulta más eficiente que la fotoelectrolisis y la oxidación electroquímica en la eliminación de los compuestos orgánicos de las aguas de producción, incluso con alto nivel de salinidad [211].

Además de desarrollar investigaciones que permiten mejorar las condiciones de los procesos electroquímicos con aportaciones novedosas como nuevos diseños de electrodos [212], en un intento por evaluar el potencial real de los procesos electroquímicos frente a otros procesos convencionales para el tratamiento de residuos aceitosos, se han realizado diversos estudios que permiten demostrar su alta eficiencia, mediante distintas comparativas como: la electrolisis, la electro-oxidación o la electroflotación para el tratamiento de aguas producidas en la industria petroquímica [193], o la electrocoagulación frente a la electroflotación, la separación por gravedad o la centrifugación para la demulsificación de aguas residuales con contenido de aceites procedentes de motores y surfactantes [213]. También se ha realizado la comparativa entre algunos procesos electroquímicos y fotoquímicos como: la electro-oxidación directa e indirecta, el electro-Fenton y la electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales de refinerías del petróleo [214], o la electro-oxidación con la fotocatalisis y la electrofotocatalisis [215].

2.2.3.6. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

El aumento de los volúmenes de aguas residuales junto con la limitada disponibilidad de espacio y el progresivo endurecimiento de las normas ambientales ha promovido el desarrollo de nuevos procesos biotecnológicos intensivos para el tratamiento de las aguas residuales [216].

Los tratamientos biológicos se están aplicando para el tratamiento de residuos aceitosos, desde aguas residuales aceitosas, [217] aguas de producción [72], aguas residuales marinas [94] y aguas residuales aceitosas de la industria de la metalurgia [52], hasta lodos aceitosos [97, 100]. Estos tratamientos implican el uso de microorganismos que descomponen las sustancias orgánicas biodegradables de los residuos



[218] y son procesos eficientes y económicos que pueden utilizarse para la desemulsificación de aceites [79] y para eliminar diferentes tipos de compuestos, incluidos los hidrocarburos [72].

El principal inconveniente es que los sistemas biológicos son sensibles a la carga del influente, por lo que los cambios bruscos en la carga podrían afectar gravemente al equilibrio biológico de los reactores [122] y a la estabilidad de la población microbiana presente en las plantas de lodos activados [52]. En el caso particular de las aguas contaminadas aceitosas hipersalinas, como algunas aguas de producción, el metabolismo de los microorganismos se podría ver afectado y producirse la deshidratación de las células (plasmólisis) [122, 219].

Se han utilizado tanto microorganismos aeróbicos como anaeróbicos en los estudios del tratamiento biológico de los residuos aceitosos.

En el tratamiento aeróbico, los investigadores han utilizado para el tratamiento de las aguas residuales aceitosas algunos procesos mediante el uso de: fangos activados, reactores biológicos secuenciales (SBR), filtros biológicos aireados (BAF), lagunas [220], filtros percoladores y reactores de quimostato [221]. En estos procesos se han empleado fuentes de microorganismos variadas como: microorganismos naturales, microorganismos comerciales, grupos específicos de microorganismos o lodos residuales aclimatados [44]. No obstante, en algunos casos como las aguas de producción, como la relación demanda biológica de oxígeno (cinco días) (DBO_5)/DQO es relativamente baja, es difícil disminuir la DQO utilizando una sola tecnología biológica aeróbica [83].

En el caso de los lodos aceitosos, pueden ser compostados aeróbicamente en biopilas o biorreactores de fase sólida si se mezclan con grandes cantidades de enmiendas que reduzcan la humedad y promuevan biodegradación [218].

Por otro lado, la degradación anaeróbica puede ser considerada una alternativa rentable a la oxidación biológica para casos de aguas residuales con alta concentración de sustancias orgánicas [222]. Para ello se han utilizado algunas tecnologías como biofiltros anaeróbicos [223] o reactores anaerobios de flujo ascendente (UASB) [224], en ocasiones incluso con la coproducción de algún gas de alto valor como metano, en procesos de digestión anaerobia o biogás [225, 226]. En el caso particular de las aguas de producción los tratamientos anaeróbicos se han aplicado principalmente con dos objetivos: catalizar la hidrólisis de los compuestos orgánicos en ácidos grasos de cadena larga y mejorar la degradabilidad de las aguas residuales [83].

Dentro de las tecnologías biológicas, se puede distinguir entre las que utilizan procesos que implican metabolismos microbianos o degradación microbiana, lodos activados y biopelículas [94].

DEGRADACIÓN

En los procesos de degradación microbiana los microorganismos descomponen la materia orgánica, incluyendo los hidrocarburos del petróleo, y emplean la energía química liberada en el proceso y los nutrientes para generar nuevos microorganismos y así conseguir eliminar la materia orgánica de las aguas residuales [72, 94, 227].



El aumento o refuerzo biológico mejora la capacidad de procesamiento del sistema de tratamiento por medio de bacterias dominantes y de una eficiente tecnología genética para eliminar las sustancias peligrosas. Este método puede mejorar eficazmente la eliminación de materiales tóxicos y peligrosos, mejorando el rendimiento de los lodos, acelerando el arranque del sistema y mejorando la estabilidad del sistema, que es fácil de operar y manejar [15, 228, 229].

Pero los desechos oleosos son una mezcla compleja de compuestos alcánicos, aromáticos, de nitrógeno, azufre, oxígeno y fracciones de asfalteno, con altas concentraciones y presencia de compuestos tóxicos, por lo que es difícil que una sola especie de bacteria biodegrade todos los componentes del aceite. Como alternativa al bioaumento, se puede emplear la biorremediación, empleando microorganismos autóctonos del lugar contaminado, con técnicas variadas, incluso nuevas tecnologías como la denominada "Reed Bed" [230] y cuando no es suficiente, con la estimulación mediante la adición de nutrientes [49].

Sin embargo, uno de los inconvenientes en estos tratamientos suele ser que las bacterias tienen una eficacia limitada y no son reutilizables en un sistema de tratamiento continuo. Un enfoque para superar tal obstáculo es inmovilizar las células, en general sobre un soporte sólido, como plásticos, que a su vez sirve de protección, permitiendo la separación y recuperación de las células inmovilizadas y la posibilidad de reutilizarlas, reduciendo los costes de explotación [231]. Diversos investigadores han desarrollado recientemente nuevos procesos de tratamiento con microbios inmovilizados para la degradación de diferentes compuestos presentes en aguas residuales generadas en industrias y yacimientos petrolíferos, así como aguas de sentina, con ventajas como el aumento de la eficiencia del tratamiento, una alta actividad, y buena estabilidad operacional del proceso, así como la separación de la masa celular del líquido a tratar para su posible reutilización [90, 232]. En algunas ocasiones se han empleado para la inmovilización soportes absorbentes como quitosan, o polímeros de acetato de celulosa [233].

PROCESO CONVENCIONAL DE FANGOS ACTIVADOS (CAS)

El fango activado en tanques de aireación tiene la propiedad de adsorber y ocluir no sólo materiales solubles sino también insolubles. Las bacterias producen compuestos tensoactivos como los surfactantes (biosurfactantes) y los emulsionantes (bioemulsionantes) que aumentan la pseudosolubilidad local de los hidrocarburos y, por lo tanto, mejoran la transferencia de masa a las bacterias biodegradables [44, 227].

El uso de fangos activados es un método comúnmente utilizado para descomponer las sustancias orgánicas y se ha empleado en diversas ocasiones para el tratamiento de aguas residuales oleosas generadas en la industria petrolera [234, 235]. Sin embargo, como las aguas Dentro de las tecnologías biológicas, se puede distinguir entre las que utilizan son bajas en compuestos de N y P, el proceso convencional de fangos activados (CAS) no puede operar eficientemente a largo plazo, ya que tienden a producirse un aumento de volumen y la formación de espuma. Además, la alta concentración salina de las aguas residuales de los yacimientos petrolíferos afecta al metabolismo de los microorganismos en los lodos activados, causando plasmólisis y atenuando la respiración endógena [78]. Por lo tanto, es difícil cumplir el criterio de descarga utilizando procesos de tratamiento biológico simples como el CAS [79].



REACTORES BIOLÓGICOS SECUENCIALES (SBR)

Existen muchos casos en los que se han empleado reactores biológicos secuenciales (SBR) para el tratamiento de aguas residuales de distinta naturaleza, como aguas industriales o de origen doméstico con contenido en aceites y grasas [221, 236]. También es cada vez más extendido su uso para el tratamiento de aguas residuales aceitosas marinas debido a su respuesta rápida, alta eficiencia, fuerte resistencia y bajo coste de operación en ciclos compuestos por cinco etapas: entrada de agua, reacción, sedimentación, salida de agua y reposo [94].

FILTRO BIOLÓGICO AIREADO (BAF)

La tecnología biológica de filtro biológico aireado (BAF) consiste en un medio permeable que utiliza condiciones aeróbicas para facilitar la oxidación bioquímica y la eliminación de los componentes orgánicos del agua contaminada. El BAF puede eliminar los hidrocarburos del petróleo, el amoníaco, los sólidos en suspensión, el N, la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda biológica de oxígeno (DBO), los metales pesados, el Fe, los orgánicos solubles, los orgánicos traza y el sulfuro de hidrógeno del agua de producción [74, 112]. Este tipo de reactor de inmovilización puede mantener altas tasas de carga hidráulica y retener una alta concentración de biomasa para reducir el impacto ambiental, lo que da lugar a una menor formación de lodo y favorece el crecimiento de microorganismos [78].

REACTOR BIOLÓGICO EN PUENTE AÉREO O EN TORRE

Diversos biorreactores se basan en la utilización de bacterias inmovilizadas, como filtros biológicos aireados, contactores biológicos rotativos, filtros percoladores y biorreactores de membrana. Sin embargo, existen varios problemas asociados a estas tecnologías, como la obstrucción por sedimentos, el ensuciamiento por materiales que se acumulan con el tiempo y la competencia de otros microorganismos. Para evitar estos problemas, se pueden emplear biorreactores como los de transporte de aire en bucle "loop airl-ift", que fluidifican la bacteria inmovilizada con la entrada de aire comprimido en el reactor. La ausencia de sistemas de agitación mecánica también ayuda a reducir los costes de capital y de operación, con ventajas como su simplicidad mecánica, buena mezcla, baja tasa de cizallamiento y fácil manejo. Estos reactores se han empleado para el tratamiento de aguas residuales aceitosas, por ejemplo, con contenido de lubricantes procedentes de coches [237].

MÉTODOS CON BIOPELÍCULAS

El método de biopelícula es una especie de tecnología de tratamiento biológico de aguas residuales en paralelo con el método de lodos activados. La forma principal es un filtro biológico. Para el tratamiento de aguas residuales industriales se emplean cada vez más los biorreactores de película fija, que constituyen un sistema aeróbico "secundario" para la biodegradación de los contaminantes orgánicos, y pueden construirse con configuraciones diversas como contactores biológicos rotativos, lechos fluidificados, camas compactas, discos de fibra rotativa, y membranas microporosas, y destacan por la gran superficie del medio, que permite la adhesión y el crecimiento de microorganismos. Comparado con el método de metabolismo microbiano y el método de lodos activados, el método de biopelícula tiene algunas ventajas como un funcionamiento sencillo, una buena separación, mejor rendimiento con cargas



de choque, es decir, con aumentos repentinos de la concentración de contaminantes entrantes, mayor eficiencia energética y formación de menos desechos sólidos [94, 238].

2.2.3.7. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

PROCESOS TÉRMICOS

Existen algunos procesos térmicos que se han aplicado para el tratamiento de aguas residuales oleosas, principalmente las aguas residuales oleosas salinas, como algunas aguas de producción [86]. Son procesos basados en los principios de evaporación y destilación, cuya principal ventaja es la tolerancia a las altas concentraciones de sales [72].

Aunque las tecnologías de membrana suelen preferirse frente a las tecnologías térmicas, las recientes innovaciones en la ingeniería de procesos térmicos han logrado que estas últimas sean más atractivas y competitivas en el tratamiento de aguas altamente contaminadas [74, 112].

Existen varios tipos de evaporadores disponibles dependiendo del mecanismo de transferencia de calor. Los más utilizados a escala industrial son aquellos en los que el vapor es el fluido caloportador, tal y como se recoge en la tabla 8 [52].

Tipo de evaporador	Características
Evaporador de tubos horizontales	Bajo coste. Adecuado para líquidos de baja viscosidad
Evaporador de tubos verticales cortos	Fácil de limpiar. Apropiado para líquidos que puedan depositar sólidos en la superficie de los tubos
Evaporador de tubos verticales largos Evaporador de película ascendente Evaporador de película descendente	Útil para la evaporación de líquidos que tienen una gran capacidad de formación de espuma Apropiado para líquidos sensibles al calor y para líquidos viscosos
Evaporador de circulación forzada	El líquido se bombea a través de los tubos. Adecuado para líquidos sensibles al calor, líquidos viscosos, líquidos con un alto contenido de salinidad y/o alta capacidad de formación de espuma
Evaporador de película con agitación	Es una modificación del evaporador de película descendente. Recomendado para líquidos viscosos
Evaporador de efecto múltiple	Diseñado para minimizar el consumo de energía
Evaporador de compresión de vapor	El vapor generado se comprime y se utiliza para calentar la corriente de alimentación

Tabla 8. Tipos de evaporadores convencionales [52]

Para el tratamiento de aguas residuales salinas que contienen componentes de petróleo los métodos más eficaces de evaporación son: evaporación en tubo vertical, en película descendente y la evaporación por compresión de vapor [72]. Su robustez permite evitar el pretratamiento físico y químico, y requiere menos mantenimiento que otras tecnologías, además de reducir los volúmenes residuos y los costes de gestión



de los mismos [239]. Sin embargo, debido a la presencia de altos niveles de impureza de sales sólidas, la reutilización de estos materiales es imposible [240].

Las aguas residuales oleosas no son sensibles al calor, pero su salinidad y tendencia a la formación de espuma pueden ser elevadas, por lo que su tratamiento por evaporación se realiza principalmente en evaporadores de película ascendente, que tienen las ventajas adicionales de coste relativamente bajo, facilidad de mantenimiento y buena eficiencia en la transferencia de calor. Además, a fin de reducir los costes de energía, la evaporación al vacío se utiliza cada vez más para el tratamiento de las emulsiones aceite/agua en algunas plantas existentes [241]. Los evaporadores no eliminan el aceite residual de la corriente líquida, si no que reducen el volumen de los residuos, lo que a su vez reduce los costes de eliminación. Son fáciles de operar, requieren poco espacio y el tipo de aceite no es crítico. Sin embargo, requieren muchas labores de mantenimiento como limpieza, por lo que su uso debe considerarse sólo cuando otros sistemas de tratamiento no funcionan [52].

La destilación es un proceso muy extendido, por ejemplo, en la industria química para la separación de mezclas líquidas. De cara a su nueva aplicación para el tratamiento de emulsiones de aceite en agua, como las procedentes de la industria de la metalurgia, se han realizado varios estudios, tanto a escala de laboratorio como en equipos comerciales a mayor escala, demostrando la viabilidad del proceso de evaporación en vacío para el tratamiento de estos residuos y su fácil escalado, frente a otros procesos comúnmente utilizados como la demulsificación química, la electrocoagulación o la ultrafiltración [165].

También se ha investigado sobre la optimización de los parámetros de operación y la influencia en el proceso de sustancias como los surfactantes [242]. En el caso de las aguas de producción, los procesos de evaporación en vacío se han experimentado en diferentes condiciones, incluso con catálisis mediante el uso de promotores como FeCl_3 , caolín, H_2SO_4 y NaOH [243].

Algunas de las tecnologías más prometedoras para el tratamiento de aguas residuales son la destilación flash multietapa (MSF) o la destilación multiefecto (MED), que necesitan aporte de energía y térmica [86], resultando de gran importancia optimizar las condiciones de operación del sistema.

➤ **DESTILACIÓN POR COMPRESIÓN DE VAPOR (VCD)**

El vapor generado en la cámara de evaporación se comprime térmica o mecánicamente, lo que eleva la temperatura y la presión del vapor, y se usa como una fuente de calor en el evaporador. Este método de destilación por compresión de vapor (VCD) puede operar a temperaturas menores, reduciendo los problemas de formación de incrustaciones y el consumo de energía [72], pudiendo eliminar los tratamientos físicos y químicos, y, además, se requieren menos trabajos de mantenimiento y equipos de retirada de aceites y no se producen lodos residuales, reduciendo el coste en el ciclo de vida de la tecnología [86]. Se han empleado distintos equipos como tubos verticales de película descendente para el tratamiento de aguas de producción y aguas residuales con hidrocarburos pesados [239].

➤ **DESTILACIÓN FLASH MULTIETAPA (MSF)**

En la destilación flash multietapa (MSF) la evaporación del agua se genera por la disminución de la presión en lugar de por elevación de la temperatura [72, 106]. En general es rentable en relación a la energía



requerida, pero compite directamente con la tecnología basada en membranas, como la ósmosis inversa, que consume menos energía y es más fácil de operar [244].

➤ **DESTILACIÓN DE MÚLTIPLE EFECTO (MED)**

En la destilación multiefecto (MED) el agua atraviesa distintos evaporadores en serie, formando vapor que se aprovecha para la evaporación en las siguientes etapas, mejorando la eficiencia y minimizando el consumo de energía, resultando el coste total de la MED inferior al de MSF [245]. La principal desventaja que limita su uso es la formación de incrustaciones en las superficies, que hace necesario el uso de soluciones ácidas o inhibidores, además de controlar el pH para prevenir la corrosión [74], siendo su principal aplicación el tratamiento de las aguas con alta salinidad [246].

➤ **EVAPORACIÓN POR CONGELACIÓN-DESCONGELACIÓN (FTE)**

Los procesos de demulsificación mediante congelación-descongelación ya se han usado para casos de tratamiento de residuos como la separación del agua de los lodos aceitosos [50]. La evaporación por congelación-descongelación FTE (freeze-thaw evaporation) emplea las oscilaciones naturales de temperatura para congelar y descongelar alternativamente el agua de producción, concentrando los sólidos disueltos y creando volúmenes relativamente grandes de agua limpia adecuados para diversos usos, de manera económica [247]. Al tratarse de un proceso natural resulta menos costoso por no requerir el aporte de energía, pero a su vez, los ciclos de conversión son más largos y menos eficientes [44].

PROCESOS HIDROTÉRMICOS

➤ **GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA (GASC)**

Un tratamiento hidrotérmico innovador es la gasificación con agua supercrítica (GASC). Se trata de una alternativa atractiva para la valorización energética de los residuos. La GASC permite convertir un amplio rango de materiales y residuos en un gas combustible con un alto contenido de hidrógeno e hidrocarburos ligeros mediante su tratamiento en condiciones de presión y temperatura por encima del punto crítico del agua. Este tipo de tratamiento se ha estudiado para la conversión de aguas residuales aceitosas y lodos aceitosos, tal y como se estudia en detalle en el apartado 2.3. de esta memoria.

2.2.4. SISTEMAS DE TRATAMIENTO INTEGRADOS O HÍBRIDOS

El diseño de una instalación para tratamiento de residuos debe adaptarse a las características del residuo a tratar e indudablemente debe poseer un equilibrio entre factores como las dimensiones, peso, necesidades de mantenimiento, rendimiento y fiabilidad, con los costes de inversión y de operación [64].

Los métodos convencionales para el tratamiento de residuos aceitosos poseen limitaciones como baja eficiencia, altos costes de operación y problemas de corrosión y recontaminación, además de no ser eficaces para eliminar algunas emulsiones y gotitas de aceite más pequeñas, de manera que no se cumplen los requisitos de contenido máximo de aceites exigido para su vertido [47, 82]. Cada categoría general de tratamiento tiene unas desventajas más acusadas. Así, por ejemplo, los métodos físicos tienen altos costes de capital inicial y gran sensibilidad a las características del residuo a tratar; los métodos de tratamiento químico conllevan la generación de lodos peligrosos con los consiguientes problemas de



tratamiento y eliminación y tienen altos costes de funcionamiento y sensibilidad a la concentración inicial de los residuos; y en los tratamientos biológicos existe una especial variabilidad de los productos químicos orgánicos recuperados y de concentración de sal de los residuos [44]. Todas estas desventajas han fomentado el desarrollo de nuevos procesos para el tratamiento de los residuos aceitosos.

Como se ha indicado, los procesos convencionales tienen una especial sensibilidad a la variación de las características de los residuos a tratar y en el caso de los residuos aceitosos existen variaciones significativas. Por ejemplo, las características del agua de producción en el sector del petróleo y gas cambian según el yacimiento explotado, la edad del pozo, etc.; o los aceites de corte usados, que pueden contener contaminantes inorgánicos, orgánicos y biológicos, poseen diferencias considerables en su composición y concentración según la industria de origen. En consecuencia, no se puede recomendar una técnica única para alcanzar todos los estándares ambientales, el reciclaje y los requisitos de reutilización en el tratamiento de cada grupo de residuos aceitosos [44, 68]. Algunos tratamientos pueden ser muy prometedores en cuanto a la recuperación de combustible y/o la descontaminación de residuos irre recuperables, pero sus costes de capital y/o de explotación podrían ser muy elevados, o su aplicación a un tratamiento en gran escala podría ser inviable [15].

Actualmente, la combinación de dos o más procesos de separación, conformando procesos integrados o híbridos, son los más usados para el tratamiento de aguas residuales aceitosas a escala industrial con el objetivo de cumplir los estrictos requisitos para el vertido, reducir los costes totales y alcanzar una mejor eficiencia en el proceso de separación de los aceites [52]. En la práctica, la formación de procesos de tratamiento multi-etapa permite aprovechar las ventajas de cada uno de los métodos seleccionados y compensar sus deficiencias [11]. Diversos investigadores han perseguido desarrollar procesos capaces de lidiar de manera óptima el tratamiento de aguas residuales aceitosas a gran escala de manera económica, a través del estudio de la aplicación de tecnologías combinadas.

2.2.4.1. TECNOLOGÍAS DE FILTRACIÓN

En ocasiones, el uso de una sola tecnología de separación con membranas no es suficiente para obtener una calidad del efluente acuoso adecuado o conlleva un gran consumo energético y costes excesivos derivados de problemas como el colmatado [248]. Actualmente, los procesos híbridos de membranas han adquirido una gran importancia en el tratamiento de aguas residuales aceitosas para conseguir buenos rendimientos del proceso y alargar la vida de las membranas [52].

INTEGRACIÓN DE PROCESOS DE MEMBRANAS

En muchos casos, un proceso con membranas es seguido de otro, de manera que un tipo de membrana puede mejorar la capacidad de otra para alcanzar los objetivos desde el vertido de aguas residuales hasta la reutilización de efluentes procedentes de fuentes menos comunes [101].

La combinación de procesos de membrana se ha empleado para tratar residuos oleosos de distintos orígenes: aguas residuales oleosas de las salas de máquinas, de industrias automotrices, de acabado de metales; emulsiones aceite/agua usadas de trefilado de alambre de cobre; fluidos residuales de metalurgia; efluentes de desalinización de petróleo crudo refinerías de petróleo y aguas de sentina de buques [52].



En el caso de las aguas de producción es muy común emplear una membrana como pretratamiento, seguida de un proceso de ósmosis inversa para desalinización [249]. Una de las opciones más empleadas es la combinación de un proceso de ultrafiltración-ósmosis inversa. La UF puede eliminar materiales coloidales suspendidos, bacterias y virus y compuestos orgánicos, y posteriormente el RO elimina sales disueltas, haciendo disminuir el consumo de inhibidores de corrosión, agentes anti-incrustantes, biocidas y químicos en usos posteriores del efluente, tales como equipos de refrigeración [250]. También se han empleado otras soluciones como el empleo de un biorreactor de membrana (MBR) seguido de ósmosis inversa, incluso con algún pretratamiento adicional como adsorción o ablandamiento del agua [111, 159]. La combinación ultrafiltración-ósmosis inversa también se ha usado para el tratamiento de otros residuos como las aguas de sentina, con una alta eficiencia de purificación [93].

También se ha empleado la combinación MF-UF para el tratamiento de aguas industriales con una alta concentración de emulsión de aceites y aguas procedentes de refinería, comprobando que la calidad del efluente final es mejor que en el empleo de ambas tecnologías individualmente [251]; otras combinaciones, como UF-NF, se han empleado para el tratamiento de emulsiones residuales procedentes de la industria del cobre [252].

INTEGRACIÓN DE PROCESOS DE MEMBRANAS CON OTROS TRATAMIENTOS

También se ha estudiado la eficacia de la integración de los procesos de membranas en sistemas con otros tipos de tratamientos para el tratamiento de aguas residuales oleosas, especialmente cuando contienen concentraciones muy bajas de gotitas de aceite distribuidas, mediante la combinación de un proceso de separación con membranas con un proceso como adsorción, evaporación, extracción de disolvente y destilación o con un proceso mecánico, un tratamiento biológico o una reacción química [12].

➤ **PRETRATAMIENTO + PROCESO CON MEMBRANAS**

Para paliar algunos de los problemas más acusados de las membranas, relacionados con su colmatación y las necesidades energéticas y económicas para su limpieza y regeneración, en muchas ocasiones se requiere a una etapa de pretratamiento de la corriente de alimentación para mantener un flujo adecuado y para prevenir el ensuciamiento y necesidad de regeneración de las membranas, para lo cual se han empleado distintos métodos físicos, químicos y biológicos [44, 248].

Para el tratamiento de los residuos de la industria de la automoción, por ejemplo, es habitual una etapa previa en la que se eliminan los sólidos sedimentables y el aceite libre mediante el empleo de equipos como un skimmer, filtros a presión o en vacío o separadoras centrífugas o hidrociclones, para posteriormente pasar a una unidad de tratamiento con membranas, como ultrafiltración, para eliminar el aceite emulsionado y obtener un permeado que puede ser vertido al sistema de alcantarillado [52].

En ocasiones se necesita el empleo de agentes floculantes ya que si no muchos compuestos orgánicos e inorgánicos de bajo peso molecular no se eliminarían eficazmente. Una etapa previa de floculación consigue un mejor funcionamiento de las membranas y mejor calidad del efluente tratado, como se comprobó, por ejemplo, en un tratamiento de aguas residuales con contenido de aceites y lodos procedentes de refinería, combinando floculación con microfiltración con membranas de zirconia [141].



Análogamente, también se ha recurrido a la coagulación como pretratamiento para mejorar el rendimiento del proceso con membranas, por ejemplo, para el tratamiento de emulsiones de aceite en agua [253].

Existen distintos compuestos que, mediante su adición previa, permiten modificar las condiciones del proceso de eliminación de determinados contaminantes en la fase de separación con membranas. Pueden estar enfocados, por ejemplo, a la eliminación de B en aguas de producción mediante la adición previa de un compuesto químico que permita reducir la dureza del agua para conseguir la operación de membranas de ósmosis en condiciones de pH alto [254], o hibridando procesos magnéticos con la separación por membrana añadiendo partículas magnéticas como la magnetita (Fe_3O_4) convertidas en hidrofóbicas y por tanto, capaces de permanecer mezcladas con las partículas de aceite, para ser separadas utilizando un imán o electroimán [255].

Se han desarrollado diversos materiales y sistemas híbridos que permiten llevar a cabo procesos de adsorción-filtración mediante un material de sorción, como un lecho filtrante de material granular que absorbe y filtra las gotas de aceite [114, 115]. Algunos adsorbentes como el organoclay permiten modificar las características del residuo a tratar y tener cierta versatilidad intercambiando membranas de microfiltración y ósmosis inversa en módulos [107]. En los últimos años se ha empleado el carbón activado en polvo (PAC) para el tratamiento de aguas residuales aceitosas [248] y se ha combinado con procesos de membranas como MF, UF, NF, incluso empleando el PAC como coagulante y adsorbente formando un sistema híbrido con novedosas membranas NPM, con propiedades intermedias entre las empleadas para UF y RO, mejorando notablemente la eficiencia de tratamiento de aguas salinas de refinerías [105].

Se ha estudiado también el empleo de tecnologías de flotación, como DAF, como tratamiento previo al empleo de procesos con membranas como MF, UF, NF y RO, incluso con la combinación NF-RO, mejorando notablemente las condiciones de funcionamiento de las membranas (colmatación, vida útil, consumo de energía, regeneración...) y la calidad del efluente final en el tratamiento de aguas residuales aceitosas generadas en distintas industrias como: procesamiento de alimentos, de minerales, textil, etc. [256] y otras como aguas de sentina y de balasto generadas en ferris con una etapa previa de decantación-flotación seguida de una ultrafiltración [257].

En ocasiones también se recurre a procesos electroquímicos y eletrofísicos para pretratar la corriente residual previamente a la entrada en las membranas, o incluso combinados, como el uso de procesos de electrocoagulación y electroflotación previo a biorreactores de membrana (MBR) para el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de aceite, grasas y detergentes originadas en restaurantes [258].

En las aguas residuales procedentes de industrias agroalimentarias, petroleras y del cuero con alta concentración de sal se emplea en muchas ocasiones un pretratamiento biológico anaeróbico o aeróbico, que, adaptado a la concentración salina, logra la eliminación de C, N y P, y resulta muy adecuado antes de procesos con membrana, especialmente antes de procesos de RO [240].

➤ **PROCESO CON MEMBRANAS + POST-TRATAMIENTO**

Asimismo, es común combinar tecnologías de membrana con etapas de post-tratamiento, para purificar el permeado o el concentrado para cumplir los requerimientos de vertido exigidos o poder reutilizar el



agua para otros usos. Por ejemplo, mediante la combinación con fotocatalisis para el tratamiento de aguas de sentina, o siguiendo el proceso de tratamiento con membranas con destilación o evaporación, especialmente con el objetivo de regenerar los aceites [52].

➤ **VARIAS TECNOLOGÍAS INTEGRADAS CON MEMBRANAS**

Se han diseñado diversas plantas de tratamiento que recurren a la combinación de varios procesos, tanto para pretratamiento como para post-tratamiento, integrados con el proceso con membranas, con el objetivo de tener una instalación más versátil, con mayor capacidad de adaptación a la variación en la composición de los distintos residuos a tratar, y conseguir un mayor grado de eliminación de los contaminantes.

Esto es aplicable, por ejemplo, al caso de los residuos procedentes de industrias del metal, principalmente en forma de emulsiones. El proceso puede seguir varias líneas desde un pretratamiento a base de filtración con filtros magnéticos y de arena, y una etapa de demulsificación y centrifugación con el empleo de agentes demulsificantes, para llegar al proceso de ultrafiltración seguido de una filtración en la que influyen mecanismos de adsorción, coalescencia y coagulación, como se muestra en el esquema general de la figura 8 [68].

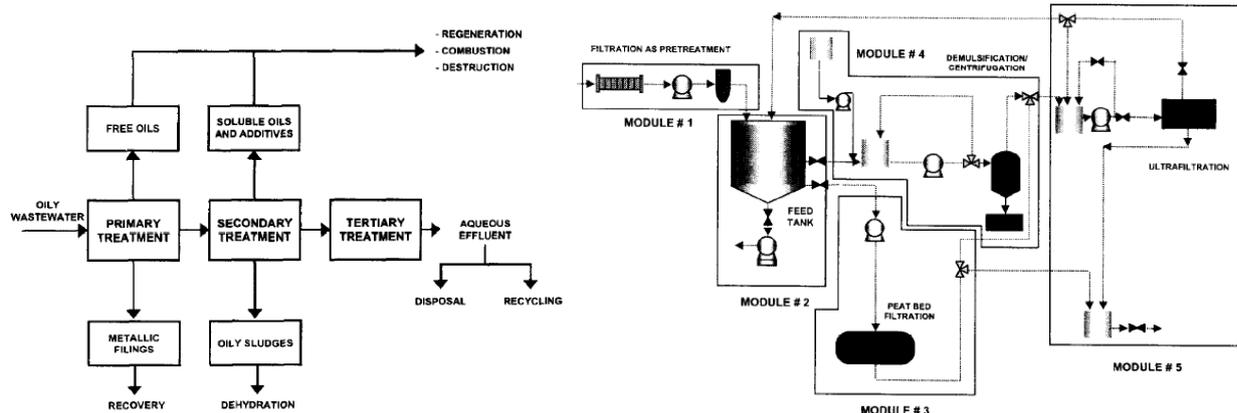


Figura 8. Esquema general de tratamiento de las aguas residuales aceitosas de la industria metalúrgica [68]

También se han usado procesos combinados para el pretratamiento de aguas de producción en yacimientos petroleros antes de la ultrafiltración, como la aireación, flotación con aire y filtración con arena [259].

En general, para las aguas de producción es más común combinar distintas fases de pretratamiento con un proceso de ósmosis inversa, con el objetivo no solo de poder verter los efluentes con una calidad aceptable, sino también para poder darle otros usos, desde reutilización en el proceso, riego o incluso consumo humano [160, 161]. Se han empleado diversas alternativas para el pretratamiento, desde coagulación y precipitación, intercambio iónico, filtración y flotación, u otros procesos con membranas como MF o UF [169, 260], y para el post-tratamiento incluso tratamientos biológicos como construcciones artificiales tipo humedal empleando vegetación local de la zona del yacimiento explotado [170].



➤ SISTEMAS HÍBRIDOS DE MEMBRANAS

Para mejorar el proceso de tratamiento de los efluentes se han desarrollado nuevas tecnologías como los reactores de membranas, que combinan la tecnología de separación basada en membranas con reacciones biológicas, químicas, etc. [52].

En los últimos años se han desarrollado variedad de reactores biológicos de membranas incluyendo algunos como el biorreactor de membrana (MBR), el biorreactor de lecho móvil (MBBR), el reactor de biopelícula secuencial por lotes (SBBR) o reactor anaerobio de flujo ascendente – filtro biológico anaerobio (UASB-BF) [94].

La tecnología más extendida que combina el uso de membranas con procesos biológicos es la de reactores biológicos de membrana o biorreactores de membrana (MBR). Consisten en un reactor biológico de crecimiento suspendido en el que se concentran los fangos activados, combinados con un proceso de membrana, principalmente microfiltración o ultrafiltración, que consiguen una mejor calidad del efluente que los procesos convencionales de fangos activados o de filtración de manera independiente. Además de para el tratamiento de residuos aceitosos como los lubricantes [216], también se ha usado esta tecnología para el tratamiento para vertido o reutilización de aguas procedentes de refinerías [261] o yacimientos petroleros [262] y aguas residuales hipersalinas [219] y aguas residuales procedentes del sector marítimo [94]. Esta tecnología, además de conseguir una calidad mejor del efluente, eliminando aceites y compuestos orgánicos, consigue reducir la cantidad de lodos secundarios producidos y es un sistema compacto con un alto ratio de carga y menor coste energético [122].

En base a estos reactores se han diseñado otras tecnologías ya probadas, siempre buscando optimizar parámetros como el grado de atascamiento de la membrana, como los biorreactores de membrana sumergidos de materiales esponjosos (SSMBR) para tratar aguas residuales domésticas [263], o la combinación de un reactor de biopelícula con una unidad de filtración (biofilm-MBR) para tratar aguas residuales de barcos [264]. Mediante el empleo de reactores de membranas discontinuos secuenciales (MSBR), combinando un reactor SBR con unidades de filtración se consigue reducir muy significativamente el contenido de sólidos en suspensión del efluente del proceso [265].

También existen reactores químicos de membrana diseñados para conseguir la desestabilización química parcial de las gotitas de aceite por adición de compuestos como CaCl_2 en fases de coagulación y coalescencia combinado con procesos basados en membranas, por ejemplo, para el tratamiento de aguas residuales aceitosas procedentes de la metalurgia [166]. También es posible llevar a cabo este proceso mediante el empleo de fotocatalisis [266] o electrocatalisis [267]. Análogamente, la tecnología de destilación con membranas es un proceso de separación impulsada térmicamente en el que una membrana hidrofóbica de microporos se utiliza para el tratamiento de aguas de producción [268].

De cara al futuro, una de las opciones más prometedoras es el desarrollo de nuevos materiales con propiedades específicas, como superhidrofobia, que recubriendo o formando parte de la propia membrana permitan conformar sistemas híbridos para alcanzar grados altísimos de separación del aceite del agua, no solo de aceite libre, sino también de emulsiones, reduciendo casi a cero la colmatación de las membranas [269, 270], o incluso materiales tanto hidrofóbicos como oleofóbicos consiguiendo una reducción incluso mayor de la colmatación orgánica y biológica [271]. Algunos de estos novedosos



materiales no solo tienen una capacidad excepcional para lograr la separación del aceite y el agua en medios filtrantes como las membranas, sino que también tienen resultados adecuados para la adsorción del aceite [116].

Los materiales y métodos de empleo de membranas continúan mejorando reduciendo la presión necesaria, incrementando la resistencia de los materiales de los agentes oxidantes y la tolerancia a algunos solventes y químicos agresivos, aumentando el grado de separación de las sales, etc. [101], pero en muchos casos las soluciones más innovadoras solo han sido probadas para aguas aceitosas sintéticas a escala de laboratorio y se deben escalar para poder ser comercializadas y utilizadas en aplicaciones reales [12].

2.2.4.2. TECNOLOGÍAS DE FLOTACIÓN

INTEGRACIÓN DE PROCESOS DE FLOTACIÓN

Las tecnologías de flotación han sido combinadas entre ellas para mejorar la eficiencia de eliminación de los contaminantes. En el tratamiento de aguas residuales oleosas existen algunas tecnologías, como la combinación de flotación de aire disuelto (DAF) con flotación en columna para la separación del aceite emulsionado [65].

INTEGRACIÓN DE PROCESOS DE FLOTACIÓN CON OTROS TRATAMIENTOS

Los procesos de flotación habitualmente requieren un pretratamiento químico para desestabilizar las emulsiones e incrementar la eficiencia de las burbujas de aire, como la adición de polímeros, surfactantes, o agentes de rotura de emulsiones [52]. Incluso existen estudios específicos evaluando la influencia de los aditivos en el comportamiento de burbujas en procesos de flotación [272].

La coagulación y floculación resultan esenciales para mejorar las condiciones de eliminación de los contaminantes objetivo y una eficiente flotación [74], teniendo en cuenta factores como el tamaño de las burbujas, la fase sólida presente en el agua, la viscosidad de la fase acuosa, el equipo o reactor utilizado en el proceso o los agentes químicos utilizados. Esto afecta tanto si se emplea la adición de coagulantes previamente al proceso de flotación con objetivos como desestabilizar las emulsiones, o mediante sistemas híbridos que combinan directamente la adición de coagulantes con tecnologías como la de flotación por aire inducido [131].

Se han empleado combinaciones variadas para el tratamiento de aguas residuales aceitosas, principalmente en forma de emulsiones, como: i) pretratamiento a base de demulsificación y floculación antes del equipo de flotación de aire disuelto en columna [65]; ii) coagulación y floculación previa al equipo DAF [273, 274]; y iii) procesos de floculación, coagulación-floculación o acidificación-coagulación previa a equipos de flotación DAF o modificados con entrada de chorro de aire, para el tratamiento de aguas residuales aceitosas de producción o de residuos de producción de biocombustibles [275-277]. En la figura 9 se muestra el esquema de un sistema de flotación de aire disuelto (DAF) [134].

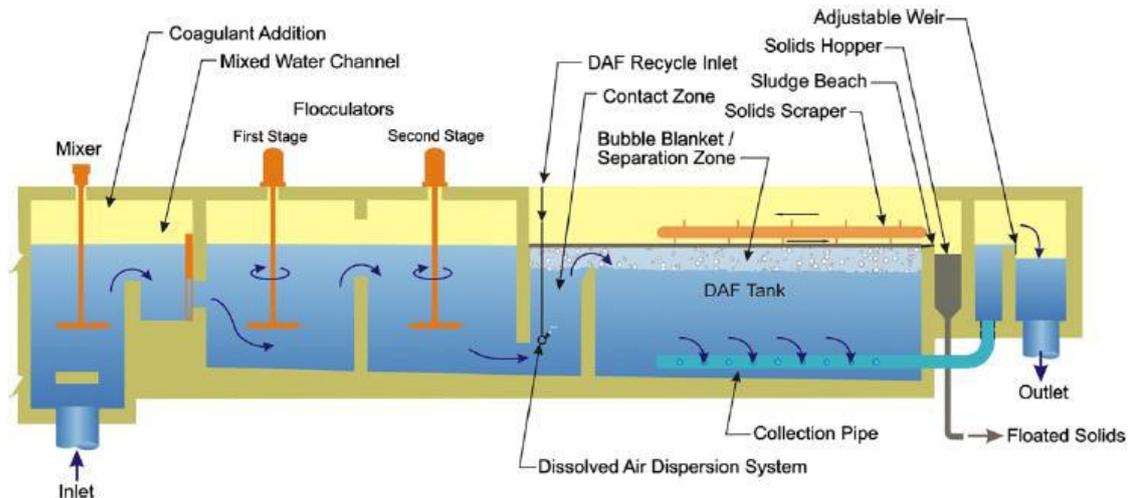


Figura 9. Esquema de un sistema de flotación de aire disuelto (DAF) [134]

Por otro lado, la flotación también se puede combinar con otros procesos físicos de separación o eliminación de aceites. Ya se ha visto, por ejemplo, la integración de procesos de flotación con membranas en el apartado de combinación de procesos basados en membranas con otros procesos. También se pueden emplear pretratamientos físicos como los separadores de placas para eliminar grandes cantidades de aceite libre y algunos sólidos en suspensión antes de entrar en la unidad de flotación [52]. En ocasiones también se han empleado sistemas híbridos para la mejora de procesos convencionales como la sedimentación en el tratamiento de aguas residuales aceitosas [278].

También se han combinado tecnologías de flotación con procesos de adsorción, por ejemplo, incorporando a un equipo de flotación por aire disuelto (DAF) carbón activado en polvo (PAC) para el tratamiento de aguas residuales procedentes de refinería [76]. En otras ocasiones el proceso de adsorción se empleó como post-tratamiento junto con la filtración por gravedad del efluente extraído del equipo de flotación DAF, para el tratamiento de aguas de producción [279]. Este tipo de procesos de adsorción con carbono del efluente generado en el DAF también se ha empleado para la separación del aceite emulsionado en las aguas residuales aceitosas de la industria del acero [52].

2.2.4.3. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

INTEGRACIÓN DE PROCESOS BIOLÓGICOS

Se han realizado estudios sobre la combinación de tratamientos biológicos para el tratamiento de aguas residuales aceitosas. Por un lado, los procesos anaeróbicos son diseñados habitualmente como pretratamiento para posteriores procesos aeróbicos [83].

Análogamente, para la adecuación de las condiciones para un posterior proceso aeróbico, se ha empleado la acidificación por hidrólisis, con el objetivo de romper las macromoléculas en sustancias de menor tamaño, incrementando la biodegradabilidad del residuo a tratar en la posterior fase de tratamiento biológico aerobio, con posibilidades incluso de combinación del tanque para la acidificación por hidrólisis (o tanque anaeróbico, debido a la baja cantidad de oxígeno disuelto en el agua) con depósitos de aireación con tubos de flujo de aire ascendente (HA/air-lift BCO) antes del biorreactor de carbón activado (ACB) para tratar aguas de producción [75], siendo este tipo de sistemas integrados apto para aguas de



producción con alta salinidad [79]; o un reactor anóxico tipo “baffled” antes de la fase de oxidación biológica para el tratamiento de aguas residuales industriales de destintado, tintorerías, etc. [280].

En algunos estudios se han diseñado soluciones que integran procesos biológicos convencionales con otros más avanzados para el tratamiento de aguas de producción, aceites pesados, etc. como la combinación de procesos convencionales de fangos activados con filtros biológicos aireados (CAS-BAF) [281]. También se han probado, con el mismo fin, los filtros anaeróbicos de flujo ascendente con filtros biológicos aireados (UASCB-BAF) [80]; o los fangos activados integrados con reactores biológicos secuenciales SBR [282].

En comparación con los reactores anaeróbicos y aeróbicos a nivel individual, la combinación de los reactores anaeróbicos y aeróbicos es más eficiente en la degradación de los contaminantes orgánicos, con aguas tratadas más estables y listas para la degradación en etapas posteriores, con un enorme potencial de aplicación por sus diversas ventajas. El proceso anaerobio puede influir en la etapa de tratamiento aeróbico en los siguientes términos: eliminación de materia orgánica y los sólidos en suspensión de las aguas residuales, reducción de la carga orgánica, producción de lodo aerobio y generación de efluentes más estables. Además, el proceso aerobio logra reducir la fluctuación de la carga y la necesidad de oxígeno de la degradación aeróbica y - modifica las propiedades bioquímicas del efluente, haciendo más eficiente el siguiente proceso aeróbico. Dentro de la combinación de procesos aeróbicos-anaeróbicos se incluyen las zanjas de oxidación y los humedales construidos (wetland) [224].

➤ **HUMEDALES ARTIFICIALES (WETLAND)**

Los humedales artificiales son sistemas biológicos complejos combinación de agua, plantas, microorganismos y otros animales, en los que tienen lugar procesos biológicos, físicos y químicos, eliminando los sedimentos y los contaminantes como los metales pesados y los contaminantes orgánicos de las aguas residuales, incluso pudiendo llegar a eliminar el N y el P de las aguas residuales y evitar la eutrofización.

Se consideran un reactor económico, de fácil manejo y ecológico, pero con algunas limitaciones, como el ámbito de aplicación condicionado por la adaptación de algunas plantas a las aguas residuales muy contaminadas, la necesidad de una gran superficie, o la baja eficiencia en comparación con otros dispositivos biológicos como el proceso de lodo activado y el biorreactor de membrana. Se han empleado dos tipos: i) los humedales flujo superficial, en los que la combinación de plantas, suelos y microorganismos trata el agua mediante la sedimentación, la filtración, la precipitación, la floculación y la transformación bioquímica; y ii) los humedales de flujo subsuperficial, más ventajosos, ya que las aguas residuales permanecen bajo la superficie de grava, disminuyendo o eliminando así la exposición a las aguas residuales, los olores y la presencia de insectos, reduciendo las tasas de evapotranspiración y manteniendo la temperatura del agua para el óptimo crecimiento de las plantas, y todo ello con una superficie menor, por ser la zona de raíces más profunda [170, 224, 283].

➤ **ZANJAS DE OXIDACIÓN**

Las zanjas de oxidación suelen tener una configuración circular a través de la cual fluyen las aguas residuales, donde se añade lodo para que los microorganismos digieran los contaminantes del agua,



generando el denominado licor de mezcla. Una vez eliminados los contaminantes orgánicos el licor sale de la zona de oxidación y los lodos se extraen hacia un tanque de sedimentación para ser tratados, con una parte que se devolverá a la zanja de oxidación. En la figura 10 se muestra un esquema representativo de las zanjas de oxidación [224].

Se trata de una tecnología con un proceso simple, de bajo coste de mantenimiento, operación continua y robusta, con un efluente de alta calidad con baja concentración de contaminantes orgánicos, N y P, que resulta económica y eficiente y, en términos de control de la eutrofización, competitiva con otros procesos de fangos activados. Sin embargo, los problemas de este reactor, que limitan su desarrollo, son alguno como la expansión de los lodos y la formación de espuma [224, 284].

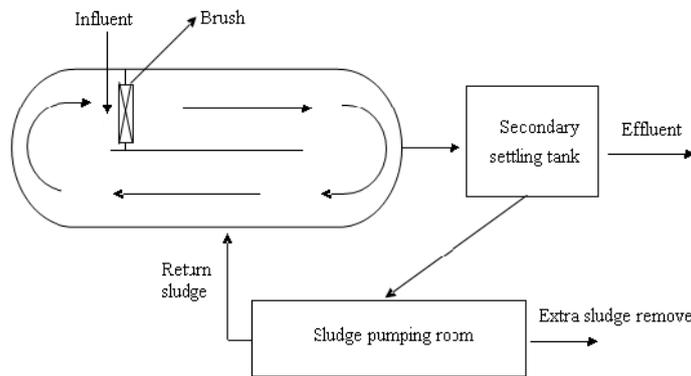


Figura 10. Esquema de una zanja de oxidación [224]

INTEGRACIÓN DE PROCESOS BIOLÓGICOS CON OTROS TRATAMIENTOS

El tratamiento biológico de las aguas aceitosas puede ser rentable y respetuoso con el medio ambiente, combinado con otros procesos de manera apropiada. Existen algunas tecnologías híbridas resultantes de la combinación de procesos biológicos con otros como la adsorción, como se ha visto para el caso de los carbones activados, o de filtración con membranas, como se ha citado en el apartado de tecnologías híbridas basadas en membranas.

Es típico, por ejemplo, que exista una fase de separación física inicial, como la eliminación de partículas sólidas o aceites flotantes, previa al empleo de los biorreactores de película fija [238].

En el caso de los procesos anaeróbicos, en ocasiones se recurre a métodos que permitan mejorar su efecto y la biodegradabilidad de los compuestos, como la adición de productos químicos, algunos procesos, como el Fenton, utilizan oxidación con ozono o micro-electrolisis. De hecho, el proceso electroquímico de electrolisis resulta muy adecuado en los casos en los que se propone como fase posterior a la anaeróbica una oxidación biológica [83]. También se ha recurrido a pretratamientos para procesos posteriores de digestión anaerobia de aguas residuales aceitosas como acidificación-coagulación-floculación, la acidificación con electrocoagulación [285] o la combinación de procesos biológicos de degradación de los aceites con procesos físico-químicos con empleo de ultrasonidos [46].

Como tratamiento para su integración con los procesos aerobios se han empleado alternativas variadas: i) la combinación de ozonización y oxidación biológica aireada con lodos activos del residuo de procesamiento de aceituna para la fabricación de aceite [286]; ii) un pretratamiento de stripping como paso previo a la



oxidación biológica para tratar aguas aceitosas con contenido en lubricantes [53].; iii) la separación previa del aceite libre de aguas producidas de refinería mediante un sistema de API como pretratamiento a la etapa de reactor con fangos activados [121]; iv) a combinación de un sistema de flotación por aire disuelto y de fangos activados para el tratamiento de aguas residuales de matadero con alto contenido en aceites y grasas [287]; o v) el post-tratamiento del residuo a la salida de una celda con bacterias inmovilizadas mediante filtración en columna [73].

2.2.4.4. TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS

INTEGRACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS, ELECTROQUÍMICOS Y FOTOQUÍMICOS

La recuperación de la fase dispersa (aceite) puede lograrse mediante dos mecanismos: la coagulación y la floculación, que en la mayoría de los casos son complementarios [52]. La coagulación-floculación combinada es adecuada normalmente para cualquier tipo de aguas residuales que contengan componentes suspendidos y disueltos, mientras que la floculación directa sólo es aplicable para tratar efluentes de base orgánica que contengan sólidos en suspensión. En la tabla 9 se realiza una comparativa entre ambas opciones [153].

Criterios de comparación	Coagulación-floculación	Floculación directa
Aplicación	Aguas residuales de base inorgánica y orgánica	Aguas residuales de base orgánica
Capacidad de tratamiento	Partículas sólidas suspendidas y disueltas	Partículas en suspensión y coloidales
Tipos de productos químicos a utilizar	Coagulante(s) (por ejemplo, sales metálicas inorgánicas) seguido de floculante(s) polimérico(s) (normalmente aniónicos)	Floculantes poliméricos catiónicos o aniónicos (normalmente catiónicos)
Proceso de tratamiento	Más complicado, requiere ajuste del pH	Más sencillo, sin ajuste de pH
Lodos generados	Se producen más lodos, pueden contener metales y residuos de monómeros	Se producen menos lodos, pueden contener residuos de monómeros
Coste global del tratamiento	Más caro debido al coste de los productos químicos (coagulante y floculante) y al gran coste del tratamiento de los lodos	Menos costoso porque sólo se utiliza un producto químico y menos coste de tratamiento de lodos
Mecanismo de floculación	Neutralización de la carga (coagulación) seguida de puenteo (floculación)	La neutralización de la carga y la formación de puentes se producen simultáneamente

Tabla 9. Comparación entre coagulación-floculación o floculación directa [153]

Además de la combinación de la coagulación y la floculación para el tratamiento de residuos oleosos como las aguas residuales con hidrocarburos pesados [154], también se han combinado otros procesos químicos y electroquímicos como la floculación y la oxidación [288], la ozonización y la oxidación electroquímica [289], o la separación y recuperación del biodiesel, por ejemplo, mediante tratamiento químico con la degradación de contaminantes de la fase acuosa resultante a través de la oxidación electroquímica [290].

En el futuro, para alcanzar una buena calidad del efluente final combinada con un posible almacenamiento de energía y recuperación de metales valiosos de las aguas de producción, una buena opción podría ser



la integración entre algunos procesos electroquímicos con procesos fotoquímicos como la electrólisis del agua, las pilas de combustible y las tecnologías de electrodeposición, con métodos como la fotocatalisis, la fotoelectrolisis o la fotoelectrocatalisis [72, 74].

INTEGRACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS, ELECTROQUÍMICOS Y FOTOQUÍMICOS CON OTROS TRATAMIENTOS

Los procesos integrados con la descomposición química del aceite emulsionado son los más comunes para el tratamiento de aguas residuales oleosas. Implican una etapa de descomposición del aceite emulsionado, como la ruptura química, la coagulación y la floculación, seguida de una clarificación y purificación secundaria de la fase acuosa [52]. De hecho, los procesos de coagulación y floculación se consideran en muchas ocasiones un pretratamiento químico [122]. El uso de la dosificación química en sistemas de tratamiento agua-aceite mediante la adición de coagulantes o floculantes no logra la separación en sí misma, pero promueve la coalescencia de las gotas de aceite y forma gotas de aceite de mayor tamaño, que pueden ser eliminadas, por ejemplo, mecánicamente, mediante varias técnicas y mejora el rendimiento en equipos de separación física al formar gotas de aceite de mayor tamaño [52].

Se han realizado diversos estudios en los que se han combinado multitud de procesos químicos o electroquímicos con procesos de otra naturaleza, tanto físicos como térmicos y biológicos para el tratamiento de residuos aceitosos. En otros apartados ya se han visto algunos casos de estudio en los que se han empleado combinados con procesos de separación por membranas [68], flotación [131], o biológicos, tanto como pretratamiento [286] como post-tratamiento [83].

La floculación, por ejemplo, se ha utilizado en el tratamiento de aguas residuales aceitosas como las emulsiones o las aguas producidas de la industria petroquímica en diversas combinaciones, como la electroflotación [291] o combinada en procesos de adsorción con carbón activado y oxidación [292].

La coagulación, por su parte, ha tenido un papel importante en procesos de separación, por ejemplo, en aguas residuales con contenido de aceites y lodos [293], o en el tratamiento de emulsiones de aceite en agua, complementando a otros procesos físicos y térmicos como la centrifugación, la ultrafiltración o la evaporación en vacío [123].

Los procesos de coagulación y floculación se han empleado de manera complementaria en algunos equipos en los que se combinan con otros procesos para la purificación de las aguas residuales aceitosas como la filtración con lodo suspendido [294]. En algunos estudios no solo se han integrado en procesos convencionales, sino que además se han empleado enfoques innovadores como, por ejemplo, mediante la combinación con una nueva técnica de tratamiento con ozono, empleando ciclos de presión, con separación en filtro de arena, para el tratamiento de aguas de producción [129].

Los tratamientos químicos y electroquímicos se pueden emplear como tratamiento previo para adecuar el efluente a otras fases posteriores. Existen casos como la combinación de un proceso de floculación y oxidación Fenton para pretratar las aguas de operaciones de fracturación hidráulica en un yacimiento antes de entrar en un reactor secuencial (SBR) [179]; o el uso de fotocatalisis en un sistema de radiación ultravioleta en vacío con aporte de TiO_2 para adecuar las condiciones de las aguas residuales procedentes de restaurantes para la posterior fase de tratamiento biológico [295]. Pero, en algunos casos, incluso se



ha recurrido a fases previas a la etapa de tratamiento químico o electroquímico, por ejemplo, con la separación física del aceite y el agua antes de la demulsificación mediante electrocoagulación [296]. Estas técnicas también se han planteado como una etapa final de “pulido” del efluente como, por ejemplo, los enfoques innovadores de la fotocatalisis de aceites de corte o en el tratamiento de aguas de producción en la industria del petróleo y del gas, para separar los hidrocarburos del agua [297].

Se siguen realizando investigaciones y patentando equipos para el tratamiento de aguas residuales aceitosas que combinan la química y electroquímica (ozonización, electrofloculación, electro-oxidación, etc.), con procesos de flotación, filtración, desinfección, etc. [298, 299], incluso con la química ultrasónica [300].

2.2.4.5. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

INTEGRACIÓN DE PROCESOS TÉRMICOS

Se han utilizado plantas térmicas híbridas, como el sistema de Evaporación multiefecto – Evaporación por vapor comprimido (MED-VC) para el tratamiento de algunas aguas residuales oleosas como las aguas de producción. Este sistema aumenta la producción y mejora la eficiencia energética y se considera que esta nueva tecnología podría sustituir a las antiguas plantas [74]. Tiene ventajas sobre otros métodos convencionales de tratamiento de aguas de producción, como la reducción de la dosificación de productos químicos, la intensidad de ensuciamiento, la manipulación y la generación de algunas corrientes de vertido o la reducción de los costes generales [72]. De hecho, se han realizado algunos estudios en los que se ha realizado la comparativa de este sistema híbrido con otros a nivel individual, como la evaporación de múltiple efecto (MED) o la evaporación flash multietapa (MSF), llegando a la conclusión de que el sistema integrado resulta más económico [246].

Por otro lado, también se han desarrollado algunas tecnologías que permiten mejorar las convencionales abordando sus limitaciones más acusadas, sobre todo en términos de intercambio de calor y eficiencia energética. Se ha diseñado por ejemplo una tecnología novedosa de recompresión mecánica del vapor (MVR), que permite reciclar las aguas producidas en agua destilada, pudiendo reciclar también el vapor con el mismo fin, recuperando el 95% de la energía requerida en el proceso y reduciendo los costes de operación un 90% con respecto a las aplicaciones comerciales [301].

INTEGRACIÓN DE PROCESOS TÉRMICOS CON OTROS TRATAMIENTOS

Además de combinar varios procesos térmicos, también existe la posibilidad de integrarlos con tratamientos de otra tipología.

➤ PRETRATAMIENTO + PROCESO TÉRMICO

Previa a la aplicación de las tecnologías de destilación de múltiple efecto (MED) o la evaporación flash multietapa (MSF) en el tratamiento de aguas de producción, es habitual utilizar pretratamientos como el cribado y la filtración gruesa para eliminar sólidos en suspensión y químicos anti-incrustantes como EDTA y algunos ácidos [86]. En algunos casos como la destilación con vapor comprimido (VCD), el agua tratada es el concentrado de un proceso previo de ósmosis inversa [74].



En el tratamiento de aguas residuales aceitosas en forma de emulsión, como las procedentes del sector de la metalurgia, se ha estudiado el efecto del pretratamiento antes de la etapa de tratamiento térmico. En el caso de emplear evaporación en vacío, se ha constatado, tanto a escala de laboratorio como empleando un evaporador industrial de película descendente, que el proceso en sí mismo tiene buenos resultados, sin resultar tan significativo el efecto de un pretratamiento de desestabilización y sedimentación empleando floculantes y coagulantes en el ratio de evaporación o la calidad final del condensado como en el caso de otros aceites minerales [241].

➤ PROCESO TÉRMICO + POST-TRATAMIENTO

Por otro lado, el producto residual de los procesos térmicos como MSF y MED son soluciones con un alto grado de salinidad y, para evitar descargas líquidas, se pueden emplear tecnologías térmicas híbridas, por ejemplo, con concentradores y cristalizadores de salmuera [86].

➤ SISTEMAS HÍBRIDOS

Se ha comprobado que los sistemas híbridos en los que se combinan tecnologías de tratamiento térmico con procesos basados en membranas, como MED-RO/NF y MSF-RO/NF aumentan el ratio de recuperación de agua y reducen la descarga de residuos hipersalinos al medio ambiente. No solo se ha estudiado la viabilidad técnico-económica de estos sistemas híbridos para el tratamiento de aguas residuales, sino que incluso se ha planteado su empleo en cogeneraciones con el objetivo de generar energía [302, 303].

➤ VARIAS TECNOLOGÍAS INTEGRADAS CON PROCESOS TÉRMICOS

Incluso las soluciones más innovadoras y eficientes plantean la posibilidad de combinar la tecnología térmica con otros tratamientos, con casos como la novedosa de recompresión mecánica del vapor (MVR), en los que se plantea su integración con pre y post-tratamientos, con el objetivo de ser adaptado a una instalación existente y mejorar su rendimiento minimizando el coste de inversión. Un ejemplo se aprecia en el esquema de la figura 11, caso en el que el agua residual a tratar tiene una cantidad de sólidos disueltos totales (SDT) relativamente bajo (menos de 2000 ppm), y se pretende reutilizar el agua recuperada, teniendo en cuenta el coste de la gestión del residuo resultante [301].

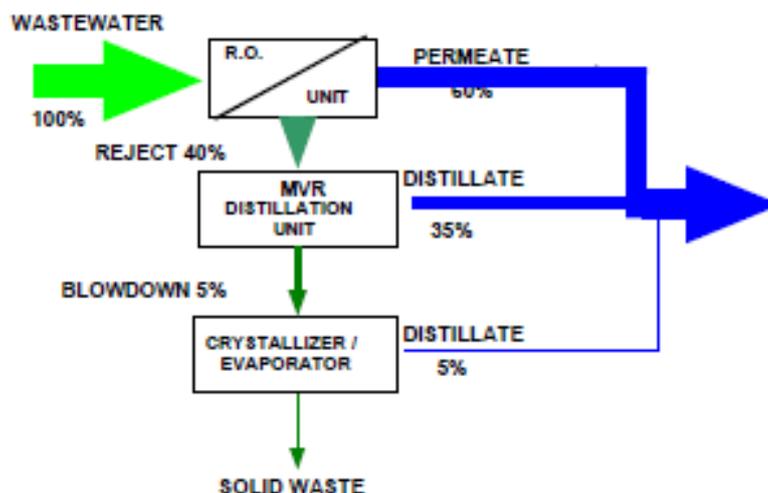


Figura 11. Diagrama de flujo de la integración del proceso de recompresión mecánica del vapor (MVR) [301]



2.2.5. RETOS Y PERSPECTIVA FUTURA

La eficiencia y fiabilidad de los tratamientos de aguas residuales aceitosas se ha convertido en un asunto importante debido a los requisitos de calidad de los efluentes, cada vez más estrictos [75]. Conseguir que los vertidos cumplan los estándares exigidos actualmente es un reto en sectores como el del petróleo, la industria metalúrgica y minera, y las industrias de procesado de alimentos y cueros [11]. En general, una sola tecnología no tiene capacidad para cumplir los requerimientos para la reutilización y vertido de los distintos residuos aceitosos y, por tanto, se deben desarrollar a este respecto tecnologías integradas e híbridas, orientadas a conseguir un ahorro económico y la preservación del medio ambiente.

Algunas tendencias futuras para las tecnologías de tratamiento de aguas residuales aceitosas deberían estar enfocadas a la optimización de las tecnologías existentes y la investigación y desarrollo de procesos integrados o híbridos que puedan conseguir mejores ratios de eficiencia y reducir la energía consumida y los costes de inversión y operación, cumpliendo los límites establecidos de reutilización y vertido [44, 52], basados en los siguientes aspectos:

- Diseñar estrategias apropiadas basadas en factores como: fuente de origen del residuo aceitoso y composición del producto a tratar; requerimientos a alcanzar para la reutilización, reciclado o vertido; rendimiento de las tecnologías de tratamiento en instalaciones existentes y capacidad para eliminar contaminantes específicos; necesidad de pre o post tratamiento; consumo de recursos y energía; espacio disponible (aspecto crítico por ejemplo en instalaciones offshore) [44, 62, 86].
- Incrementar la eficiencia de operación y reducir los costes a través del conocimiento interdisciplinar en el diseño de los equipos, el control del proceso, integración sistemática y simulación del proceso [15, 64].
- Desarrollar e implementar plantas que combinen y optimicen el proceso completo para ser usados para el tratamiento de residuos aceitosos de diferentes naturalezas. Esta sería una solución versátil y viable para la gestión de los residuos, con un notable ahorro, mejor control de la eliminación de los residuos aceitosos y la reutilización del agua, y beneficios económicos y medioambientales [52].
- Reforzar el uso de tecnologías respetuosas con el medio ambiente como la oxidación con agua supercrítica, con ratios óptimos en el tratamiento de aguas residuales, que evitan contaminación derivada, etc. [11].
- Desarrollar en profundidad nuevas tecnologías como la gasificación con agua supercrítica que permiten valorizar residuos de manera eficiente, considerándolos recursos secundarios [304]. La conversión de los residuos resulta en una fuente alternativa de energía que podría reemplazar de forma parcial a los combustibles fósiles [45], consiguiendo una mayor protección medioambiental y un uso racional de los recursos naturales [304].
- Emplear fuentes de energía renovable, como la energía solar o el biogás, para cubrir la demanda energética de las tecnologías de tratamiento de residuos ayudando, a su vez, a reducir las emisiones de CO₂ [12, 305].



(2) REVISIÓN DE ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LA TÉCNICA

(2.3) GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA



ÍNDICE

2.3.	GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA.....	68
2.3.1.	FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	68
2.3.1.1.	FLUIDOS SUPERCRÍTICOS. CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES	68
2.3.1.2.	AGUA SUPERCRÍTICA. CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES.....	76
2.3.2.	FUNDAMENTOS DE LA GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA.....	94
2.3.2.1.	TERMODINÁMICA Y MECANISMOS DE REACCIÓN.....	95
2.3.3.	ESTUDIOS REALIZADOS.....	128
2.3.3.1.	ESTUDIOS EXPERIMENTALES CON COMPUESTOS MODELO	129
2.3.3.2.	ESTUDIOS EXPERIMENTALES CON COMPUESTOS REALES	138
2.3.3.3.	GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA CON CATÁLISIS Y/U OXIDACIÓN PARCIAL 142	
2.3.3.4.	ESTUDIOS EXPERIMENTALES CON RESIDUOS ACEITOSOS	155
2.3.3.5.	TECNOLOGÍA EMPLEADA.....	162
2.3.3.6.	ESTUDIOS DE MODELIZACIÓN MATEMÁTICA Y VIABILIDAD	168
2.3.4.	SÍNTESIS Y MOTIVACIÓN DE ESTE ESTUDIO	178



2.3. GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA

2.3.1. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

2.3.1.1. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS. CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES

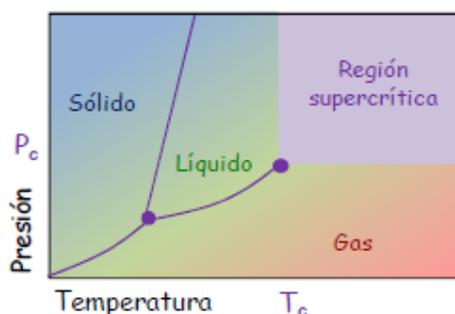
Desde el siglo pasado los fluidos supercríticos (FSC) han sido estudiados en profundidad y continúan siendo objeto de atención de cara a explotar su gran potencial dentro de la ingeniería química y la industria [8].

CARACTERÍSTICAS DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

➤ PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Los fluidos supercríticos son aquellas sustancias cuyas condiciones de temperatura y presión tienen valores superiores a los correspondientes a su punto crítico, en el que la curva de vaporización o de coexistencia de las fases líquida-vapor tiene su fin [306] y, por tanto, se encuentran dentro de la región supercrítica en su diagrama de fases, como se representa en la figura 12 [25].

Los fluidos supercríticos poseen un gran potencial debido a sus propiedades únicas. Muchas de sus propiedades físicas y de transporte son intermedias entre las de un líquido o un gas. La tabla 10 muestra valores representativos, de orden de magnitud, para algunas propiedades relevantes para las reacciones químicas [306].



Propiedad	Líquido	Supercrítico	Gas
Densidad (g/cm ³)	1	0,1-0,5	10 ⁻³
Viscosidad (Pa·s)	10 ⁻³	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
Difusividad (cm ² /s)	10 ⁻⁵	10 ⁻³	10 ⁻¹

Figura 12. Diagrama de fases presión-temperatura [25] Tabla 10. Comparación del orden de magnitud de las propiedades típicas del FSC, del líquido y del gas [306]

Algunas de las propiedades intermedias entre los líquidos y los gases son la tensión superficial, la difusividad o la viscosidad [25]; por esta razón, el empleo de un fluido en su estado supercrítico puede proporcionar un entorno de reacción mejor que un fluido en su estado líquido o gaseoso, potenciando las propiedades que se buscan en un disolvente, como una alta capacidad calorífica para una transferencia de calor eficiente, o una elevada difusividad para una rápida transferencia de masa [307].

Una gran ventaja es que las propiedades de un FSC pueden ajustarse manipulando la presión, por lo que existe la oportunidad de afinar las propiedades del fluido sin alterar la composición química del disolvente [307]. Esto permite variar su densidad en gran medida gracias a la gran compresibilidad de los FSC, y a su vez, todos los parámetros que de ella dependen (como el grado de disociación y los poderes de solvatación y dilución, o como la tensión superficial, la viscosidad o la difusividad) [25], pudiendo modificar las cinéticas de reacción [306], permitiendo un gran control de la velocidad y la selectividad [25], en las que,



además, se asegura la existencia de una sola fase superando las condiciones supercríticas, eliminando las limitaciones de transporte de masa entre fases [307]. Las variaciones en la solubilidad pueden contribuir a acelerar las velocidades de reacción, facilitar la síntesis de algunos compuestos, superar las posibles limitaciones de transporte en la interfase, simplificar la separación y purificación posterior de los productos de la reacción y de los reactivos que no han reaccionado, etc. [306]. Además, las concentraciones del reactivo gaseoso pueden ser mucho mayores en una fase supercrítica que en un medio de reacción en fase líquida [307]. Asimismo, los FSC constituyen un medio de reacción interesante porque su uso puede facilitar las separaciones posteriores mediante precipitación, yendo a condiciones por debajo del punto crítico, resultando más sencilla y menos costosa que los procesos de destilación o la extracción líquido-líquido [307].

Por tanto, el potencial de los FSC como disolventes o medios de reacción se fundamenta en dos aspectos: sus propiedades termodinámicas adaptables (baja densidad, alta capacidad de disolución...) -que determinan la capacidad y la selectividad de un fluido como disolvente para los procesos de extracción o de reacciones químicas- y unas propiedades de transporte favorable (baja viscosidad, alta difusividad), que contribuyen a grandes tasas de disolución de diversos compuestos [8].

➤ **FLUIDOS SUPERCRÍTICOS EMPLEADOS**

Se ha empleado una gran variedad de fluidos en la realización de estudios, de los cuales se recopila en la tabla 11 su temperatura y presión críticas [306]. En general, son diversas las razones por las que se decide emplear los fluidos supercríticos en distintos procesos frente a otros procesos competidores, como las que se recogen en la tabla 12 [308].

Fluido	Tc (K)	Pc (atm)
Etileno	282,4	49,7
Xenón	289,7	57,6
Trifluorometano	299,1	48,1
Dióxido de carbono	304,2	72,8
Etano	305,4	48,2
Óxido nitroso	309,6	71,5
Hexafluoruro de azufre	318,7	37,1
Propano	369,8	41,9
1,1-Difluoroetano	386,6	44,4
Amoníaco	405,6	111,3
Metil amina	430,0	73,6
1-Hexeno	504,0	31,3
t-Butanol	506,2	39,2
n-Hexano	507,4	29,3
Acetona	508,1	46,4
i-Propanol	508,3	47,0
Metanol	512,6	79,9
Etanol	516,2	63,0
Tolueno	591,7	40,6
p-Xileno	616,2	34,7
Agua	647,3	217,6
Tetralina	719,0	34,7

Tabla 11. Punto crítico de diversas sustancias [306]

Resumen de razones por las que utilizar los fluidos supercríticos
Los fluidos supercríticos dan acceso a:
Productos diferentes (mejorados) y limpios
Nuevos procesos (mejorados)
Productos mejorados
Mayor aceptación por parte del consumidor
Sin residuos de disolventes de extracción
Se eliminan los compuestos inaceptables
Estabilidad mejorada, biodisponibilidad
Sin degradación térmica
Procesos mejorados
Sin disolventes líquidos convencionales
Poder disolvente, selectividad ajustable
Menor coste
Temperaturas bajas
Posibilidad de dos fases en todos los casos

Tabla 12. Resumen de las razones para aplicar fluidos supercríticos [308]



Los fluidos más utilizados en las reacciones en condiciones supercríticas hasta el momento son el CO₂ y el agua [25, 306], considerados de particular interés [38] y preferibles frente a otros con potenciales impactos ambientales negativos [309], aunque se han empleado otros como el metanol [310] el etanol o la combinación de varios [1].

○ CO₂ supercrítico

El dióxido de carbono tiene una presión crítica moderada (7,3 MPa) y una temperatura crítica baja (31 °C); de hecho, esta temperatura cercana a las condiciones ambientales ha sido la razón por la que se ha empleado en muchas ocasiones [306]. No es inflamable, no es tóxico y por eso se utiliza a menudo para reemplazar los clorofluorocarbonos (tóxicos) y ciertos solventes orgánicos. Además, es miscible con una variedad de disolventes orgánicos y se recupera fácilmente después de ser procesado [38]. Permite separaciones selectivas, transformaciones eficientes y procesamiento de bajo consumo de energía de muchos tipos de materiales [309]. Estas ventajas se han aprovechado, por ejemplo, empleado CO₂ supercrítico como medio en reacciones heterogéneamente catalizadas, como la hidrogenación [311].

○ Agua supercrítica (ASC)

El agua, posee un punto crítico más elevado que el CO₂ en términos de presión (22,07 MPa) y temperatura (374 °C), y este hecho en ocasiones se ha considerado como un inconveniente [311], pero también supone un gran potencial, que ha hecho que se realicen estudios de las posibles aplicaciones prácticas de los procesos reactivos [306], con ventajas como la consecución de rápidas tasas de reacción, altas selectividades y conversiones de alto rendimiento de gran variedad de materias primas, permitiendo que se produzcan transformaciones químicas con dispositivos compactos [309].

APLICACIONES DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Las aplicaciones de los fluidos supercríticos son muy variadas, siendo empleados como medio de reacción, como reactivos, en procesos de extracción, en procesos para preparación y síntesis de materiales, en el procesamiento de combustibles, en el tratamiento de residuos, etc. A continuación, se recogen algunas de las aplicaciones principales.

➤ EXTRACCIÓN

En los procesos de extracción con fluidos supercríticos se aprovechan sus altas capacidades de difusividad y como agente solubilizante, encontrando entre los disolventes más empleados tanto compuestos apolares (CO₂ e hidrocarburos) como fuertemente polares (trifluorometano y agua). El CO₂ supercrítico es el más empleado debido a sus bajas constantes críticas, sus excelentes propiedades disolventes, por no ser tóxico, inflamable o corrosivo y por la facilidad para eliminarlo de los productos una vez que estos han sido extraídos [25].

➤ FLUIDOS SUPERCRÍTICOS COMO MEDIO DE REACCIÓN

Los fluidos supercríticos se emplean como medios de reacción en procesos orgánicos, resultando ventajosos para sustituir a los disolventes orgánicos tradicionales, altamente tóxicos y/o contaminantes, siendo la especie más utilizada como medio de reacción el CO₂. Entre los procesos estudiados se



encuentran las reacciones de hidrogenación (particularmente beneficiadas por la alta miscibilidad del H_2 en los fluidos supercríticos), hidroformilación, hidrosililación, metátesis y cicloadición, llevadas a cabo en condiciones catalíticas homogéneas. Otros procesos que utilizan CO_2 supercrítico como medio de reacción son las alquilaciones, la síntesis de Fischer-Tropsch y las reacciones de hidrogenación e isomerización en condiciones de catálisis heterogéneas.

En cuanto al agua supercrítica, encuentra su principal aplicación como medio de reacción en las oxidaciones supercríticas [25]. Dentro de las reacciones de oxidación con FSC, además de la oxidación con agua supercrítica para la oxidación completa de componentes orgánicos, se han llevado a cabo la oxidación parcial, la combustión supercrítica de combustibles o las reacciones de autooxidación [306].

Los fluidos supercríticos se han empleado también como disolventes para procesos electroquímicos: de hecho, se han realizado investigaciones con diversos medios (CO_2 , CF_4 , Br_2 , HCl y NH_3). Además, se han utilizado los FS como medio en reacciones químicas para el procesado de combustibles, para el tratamiento de biomasa y residuos, etc. [306].

➤ **FLUIDOS SUPERCRÍTICOS COMO REACTIVOS**

Destaca el empleo del agua que, en condiciones de presión y temperatura adecuadas, no es solo un excelente disolvente de compuestos orgánicos y gases, sino que se convierte en un poderoso agente reactivo. Uno de los procesos en los que se aprovechan estas propiedades es la gasificación con el empleo de agua supercrítica como agente gasificante, con el objetivo principal de producir H_2 [25, 312, 313].

➤ **PREPARACIÓN Y SÍNTESIS DE MATERIALES**

Los FSC se han utilizado en diferentes aplicaciones en el procesamiento de materiales. En algunas ocasiones estas aplicaciones no implican reacciones químicas en condiciones supercríticas, por ejemplo, para fraccionar polímeros polidispersos en la producción de materiales altamente porosos y de partículas con distribuciones de tamaño muy estrechas. En otras ocasiones, se han empleado los FSC en reacciones de descomposición en condiciones supercríticas: polimerización y despolimerización, modificaciones de polímeros, síntesis de materiales no poliméricos como polvos finos de óxidos metálicos, etc. [25]. En las reacciones catalíticas con compuestos organometálicos, por ejemplo, se han empleado fluidos supercríticos, principalmente CO_2 y Xe , como medio para sintetizar nuevos compuestos, mejorar los existentes, mejorar los procesos comerciales hacia una catálisis más homogénea, etc. [306]. En este sentido y de forma general, destacan la obtención de aerogeles y la síntesis de micropartículas en la preparación de materiales sólidos [25].

➤ **USO DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS CON FINES ENERGÉTICOS**

El término "energía" en este contexto se refiere a diferentes aplicaciones de procesos que se pueden llevar a cabo con fluidos supercríticos, como la transferencia de energía, la transformación de energía, el procesamiento de materiales útiles para producir energía o para la recuperación de esos materiales.

La mayoría de las aplicaciones de los FSC en relación con la energía están enfocadas a [308]:

- explotar su poder solvente y su versatilidad;
- recuperación directa de energía (llamas hidrotermales, etc.);



- ahorro de energía (reciclado de disolventes, etc.);
- llevar a cabo reacciones, en particular con compuestos de recursos renovables como la biomasa o residuos; y
- reacciones aplicadas a los combustibles fósiles para la recuperación, conversión y formulación de determinados compuestos.

Algunas de las etapas o procesos relacionados con la producción de energía en las que se han empleado los FSC son: la licuefacción y gasificación del carbón, la producción de combustibles a partir de esquistos bituminosos y arenas bituminosas, el proceso de ROSE (extracción supercrítica del petróleo residual), la recuperación mejorada del petróleo o del gas, la recuperación de hidrocarburos de las partículas minerales (remediación del suelo), la separación kerógeno-bitumen, la división de emulsiones (aceite-agua), el desasfaltado, la eliminación de partículas finas de crudos viscosos, la producción de energía a partir de llamas hidrotermales, la producción de nanomateriales a emplear en procesos energéticos y la perforación profunda ("spallation drilling"), etc. [308].

○ Procesado de combustibles fósiles e hidrocarburos

Los fluidos supercríticos se han empleado como como disolventes y/o reactivos en procesos para la conversión de los hidrocarburos pesados en combustibles líquidos o gaseosos. Algunas de las principales aplicaciones son las siguientes.

- Para superar los problemas de los procesos convencionales empleados para la recuperación de los productos orgánicos del esquisto bituminoso, principalmente la pirólisis y la hidropirólisis, con altos consumos de hidrógeno. Se han diseñado nuevos procesos basados en la extracción y reacción empleando disolventes inorgánicos como el agua y otros como el tetralín o el tolueno, con menos consumo de hidrógeno, en ocasiones en condiciones supercríticas.
- En el caso del carbón, la mayoría de las aplicaciones de los FSC implican la extracción y la licuefacción, con ventajas como una solubilidad mejorada para los productos primarios, evitando reacciones de cracking de gases y formación de cenizas o facilitando el procesamiento y la separación de los productos finales. El tolueno y el agua SC se utilizan comúnmente en el procesamiento del carbón, con temperaturas críticas dentro del rango de 300 °C a 400 °C, en las que son estables y que corresponde a las condiciones típicas de licuefacción [306]. También se ha recurrido a la gasificación con agua supercrítica del carbón para la producción de hidrógeno [25].

○ Procesado de biomasa y residuos orgánicos

Los FSC han tenido aplicaciones diversas en la conversión y tratamiento de biomasa y distintos tipos de residuos como: la deslignificación y el pretratamiento de la madera, la licuefacción y degradación de la biomasa (producción de pasta y papel, conversión de estos recursos renovables en combustibles líquidos, producción de productos químicos...), la deshidratación de los productos de la fermentación de la biomasa y la gasificación con agua supercrítica para obtención de combustibles [306].

Mediante el procesado de materias primas biomásicas se ha conseguido la producción de un amplio rango de productos, como el etanol, los combustibles líquidos y gaseosos, los azúcares, los ácidos orgánicos y



los aceites [310] y se ha podido añadir valor a los residuos mediante procesos de recuperación o generación de compuestos con un posible aprovechamiento energético e industrial [1].

En este contexto, se considera que el empleo de la tecnología de medios supercríticos tiene un gran potencial para cambiar el modelo de los procesos químicos y de producción de combustibles actual, centralizado, hacia esquemas descentralizados empleando los recursos locales. El empleo de fluidos supercríticos como el CO₂, y en especial el agua, que permiten un mejor ajuste de las velocidades y tiempos de reacción, el control de los procesos y una reducción en el número de etapas, la reducción del tamaño de los equipos necesarios, la reducción de los costes o una mejor compatibilidad ambiental [309].

A continuación, se comentan algunos de los principales procesos empleados.

- **Hidrólisis**

La tecnología supercrítica se ha empleado para hidrolizar la biomasa con objeto de producir azúcares fermentables [1]. En comparación con las tecnologías tradicionales de hidrólisis ácida y sacarificación enzimática, con desventajas como una baja velocidad de reacción y una importante actividad corrosiva del medio, la hidrólisis SC tiene ventajas como la disminución de la pérdida de materias primas, el bajo consumo de energía y la posibilidad de aumentar la base de materia prima utilizando desechos industriales, además de una alta tasa de reacción [310].

La hidrólisis en agua sub/supercrítica se ha utilizado como alternativa a los procesos ácidos, alcalinos y enzimáticos, debido a los cortos tiempos de procesamiento y a la reducción de la severidad del paso de pretratamiento [1], una alta eficiencia, fácil rendimiento y seguridad ecológica y la capacidad para tratar una amplia gama de materias primas vegetales. Su principal inconveniente es la rápida descomposición de algunos compuestos de hidrólisis, como la glucosa, por las altas temperaturas en las que se lleva a cabo el proceso [310]. Para solucionar este problema, se han empleado fluidos con puntos críticos más moderados, como el metanol supercrítico ($T_c = 239\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 8,09\text{ MPa}$), consiguiendo recuperar a partir de distintas materias productos químicos como la celobiosa y la celotriosa metiladas, el levoglucosán, el 5-hidroximetil furfural, los metil α - y β -D-glucósidos, y los combustibles líquidos utilizados como alternativas a los naturales [310].

Se han empleado otros FSC como el CO₂ supercrítico, que, en particular, mediante su aplicación para el pretratamiento de las materias primas vegetales, da lugar a un mayor rendimiento de la glucosa en la etapa posterior de hidrólisis enzimática [310].

- **Extracción**

La tecnología supercrítica se ha empleado como un procedimiento ambientalmente seguro para extraer compuestos de alto valor a partir de la biomasa y diversos residuos [1]. En general, se ha tratado de emplear como disolventes los denominados "GRAS" (Generally Recognized As Safe), principalmente agua, etanol, CO₂ y combinaciones de los mismos, en distintas condiciones de presión y temperatura para mejorar su capacidad de disolución y reactividad [1, 314].

Estos procesos se han empleado en la recuperación de productos químicos de alto valor como el aceite de las semillas, los taninos de las semillas y los polifenoles de las pieles y las semillas a partir de los residuos



del procesado de la uva. También se ha investigado la extracción con FSC para la obtención de aceite de salvado de maíz o la recuperación de proteínas y azúcares o compuestos fenólicos a partir del salvado del arroz, etc. [1].

Se han llevado a cabo procesos más avanzados, como la recuperación del CO₂ generado en la fermentación para su empleo en estado supercrítico en procesos de extracción. El CO₂ generado en la fermentación puede ser recuperado para ser usado en procesos de extracción de fluidos supercríticos o técnicas de extracción emergentes y novedosas que incluyen la extracción con fluidos supercríticos y líquidos a presión, la extracción asistida por ultrasonido, microondas y enzimas [1].

Dentro de las aplicaciones de los medios supercríticos para el procesamiento de la biomasa y los residuos, destacan aquéllas que permiten la producción de nuevos tipos de combustible como el etanol y el biodiésel, algunas de ellas utilizando como primera etapa las anteriormente citadas para la obtención de soluciones azucaradas [310].

- **Producción de etanol**

El método convencional de producción de etanol consiste en la fermentación de los azúcares, incluidos los obtenidos por hidrólisis de materias primas vegetales. La extracción en contracorriente por CO₂ supercrítico puede resolver el problema del aislamiento y la deshidratación del alcohol sin necesidad de una destilación en varias etapas, reduciendo el consumo de energía y consiguiendo un proceso de producción de etanol más barato [310].

- **Producción de biocombustibles líquidos**

Las tecnologías basadas en fluidos supercríticos tienen un futuro prometedor de cara a la producción de combustible a gran escala, especialmente a partir de residuos de las industrias forestal y agrícola. Resultan ventajosas en términos de impacto ambiental, seguridad y eficiencia, obteniendo combustibles con valores caloríficos más altos que con los métodos convencionales. Las principales limitaciones son las exigentes condiciones para el proceso y los altos costes.

El método convencional para la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales implica la interesterificación de los aceites vegetales con alcoholes en presencia de catalizadores, con desventajas como la presencia de muchas etapas y la necesidad de eliminar un catalizador y productos de saponificación para obtener un producto de la pureza requerida. La aplicación de medios supercríticos facilita la etapa de esterificación en la producción de biodiésel, con ventajas como un aislamiento más sencillo del producto objetivo, un aumento de su rendimiento, una disminución del tiempo de reacción y del consumo de energía, una elevada tasa de reacción, una alta productividad y todo ello sin necesidad de catalizadores. Se ha empleado el CO₂ supercrítico, que requiere la adición de un catalizador, pero uno de los medios más empleados es el metanol supercrítico, cuyo proceso asociado se puede realizar sin catalizador [310].

- **Producción de biocombustibles gaseosos**

Actualmente un método más prometedor para la producción de compuestos gaseosos como el metano o el hidrógeno es la gasificación con agua supercrítica [310]. Esta aplicación del agua supercrítica se analiza más adelante en detalle, por ser el objeto de estudio en la presente memoria.



➤ USO DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS PARA EL RECICLADO DE OTROS RESIDUOS

Además de los procesos ya vistos para la recuperación de productos químicos de alto valor, se han desarrollado algunas técnicas novedosas que utilizan fluidos super/subcríticos para el reciclaje de residuos como los plásticos de desecho, principalmente el reciclaje químico. Algunas de las aplicaciones más comunes consisten en el reciclaje de tres tipos de materiales compuestos o plásticos termoestables [315]:

- recuperación de la fibra de carbono del plástico con ella reforzado, usando agua subcrítica y vapor sobrecalentado a alta presión o alcohol super/subcrítico como disolvente de descomposición;
- reciclaje químico de películas laminadas compuestas de poliamida y polietileno; y
- descomposición del polietileno reticulado de silano.

RETOS Y OPORTUNIDADES FUTURAS DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Como se ha visto, existen diferentes fluidos supercríticos que se pueden emplear con éxito en diversas aplicaciones y que tienen un gran potencial frente a los procesos comerciales competidores.

○ Limitaciones y retos

No obstante, aún existen diversas limitaciones en el uso de los fluidos supercríticos que deben ser solucionadas. De cara al futuro, es necesario intensificar la realización de estudios sobre la cinética de estos procesos, con la posterior optimización de las soluciones tecnológicas [310] y de las condiciones de operación para una materia prima específica y los procesos subsiguientes [1]. Es necesario realizar investigaciones con enfoques como: i) la transferencia de calor; ii) el procesamiento en ciclos cerrados; iii) la separación de partículas finas y el comportamiento de fases en la recuperación de hidrocarburos; iv) la rotura de emulsiones aceite-agua y la limpieza de los flujos de productos; v) el reciclaje de polímeros y otros compuestos; vi) el tratamiento de compuestos naturales (caña de azúcar, aceite de palma...) o vii) la manipulación de compuestos peligrosos; etc. [308].

La tendencia tecnológica futura irá hacia modularización, cambiando la idea actual de plantas de producción a gran escala hacia instalaciones con procesos y equipos modulares y compactos, aptos para instalaciones pequeñas y fácilmente escalables, con un diseño simple, operación sencilla y alta eficiencia [308].

○ Ventajas y oportunidades

La mayor oportunidad de cara al futuro a nivel comercial de los FSC es su utilización para el tratamiento de diversos residuos y la producción de energía o de materiales para la protección del medio ambiente, desde la seguridad energética y la alta eficiencia económica [315]. En este sentido, se deben tener muy en cuenta las materias primas vegetales [310] y los residuos originados en diversas industrias para su valorización, convirtiendo lo que para una industria son desechos, en productos valiosos para otras, consiguiendo así una simbiosis industrial mediante ciclos productivos cerrados [1].

En este contexto, destaca el papel del agua, con grandes ventajas ambientales y un gran potencial tecnológico, como se revisa a continuación.



2.3.1.2. AGUA SUPERCRÍTICA. CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES

CARACTERÍSTICAS DEL AGUA SUPERCRÍTICA

El agua es una sustancia ecológicamente segura y ambientalmente benigna que está presente en la naturaleza [24], que posee diferentes propiedades que la hacen atractiva como medio de reacción, disolvente de extracción y disolvente de solvatación. Es un recurso seguro, no tóxico, abundante, barato y respetuoso con el medio ambiente [307, 316].

➤ PROPIEDADES DEL AGUA SUPERCRÍTICA

Lo cierto es que las características físico-químicas del agua varían significativamente dependiendo de la temperatura y la presión, con propiedades muy diferentes a temperatura ambiente a cuando se acerca o supera su punto crítico [307, 316], por encima del cual sufre importantes cambios en su estructura que le confieren unas propiedades muy singulares [25].

○ Diagrama de fases del agua

El punto crítico del agua, como se ha indicado anteriormente, se sitúa en unas condiciones de temperatura y presión (T_c y P_c) de 374 °C y 221 bar, respectivamente [25].

A la hora de estudiar las características del agua y analizar sus propiedades para su empleo en procesos hidrotérmicos es común hacer uso de los siguientes conceptos [316, 317], cuyas regiones de presión y temperatura se pueden apreciar en el diagrama de fases de la figura 13:

- agua supercrítica: supera las condiciones de temperatura y presión del punto crítico ($T > T_c$; $P > P_c$);
- agua subcrítica: su temperatura es inferior a la temperatura crítica ($T < T_c$) y la presión es superior a la presión de vapor ($P > P_{\text{saturación}}$), incluso puede ser superior a la presión crítica;
- vapor sobrecalentado a alta presión: su temperatura es superior a la crítica ($T > T_c$), pero la presión es inferior a la presión crítica ($P < P_c$); y
- vapor: su temperatura es superior al punto de ebullición, pero inferior a la temperatura crítica ($T > T_{\text{saturación}}$; $T < T_c$) y su presión es inferior a la de saturación ($P < P_{\text{saturación}}$).

En condiciones ambientales (25 °C, 1 atm), el agua líquida coexiste con el vapor de agua separados por una fase de vapor y líquido en equilibrio. A medida que la temperatura y la presión aumentan a lo largo de la curva de vaporización, el agua en estado líquido se expande y se convierte en vapor. En consecuencia, la densidad del agua líquida disminuye con la expansión térmica, mientras que la densidad del gas aumenta con la prevalencia del efecto de compresión frente a la expansión térmica, hasta que la presión y la temperatura alcanzan el punto crítico ($T_c = 374$ °C, $P_c = 221$ bar, $\rho_c = 322$ kg/m³) en el que las densidades del líquido y del gas son iguales y la capa límite entre el líquido y el vapor es inexistente, de tal manera que en ese punto existe una sola fase, la fase supercrítica, con propiedades intermedias entre las del agua líquida y el vapor [24, 318]. Dentro de la región supercrítica, las propiedades termodinámicas de este fluido varían continuamente, difiriendo notablemente con respecto a las que presenta en sus estados líquido y gaseoso, como se muestra en la figura 14 [25]: de hecho, no hay ningún otro solvente en el que las propiedades cerca o por encima del punto crítico varíen tan drásticamente en función de la presión y la temperatura como el caso del agua [311].

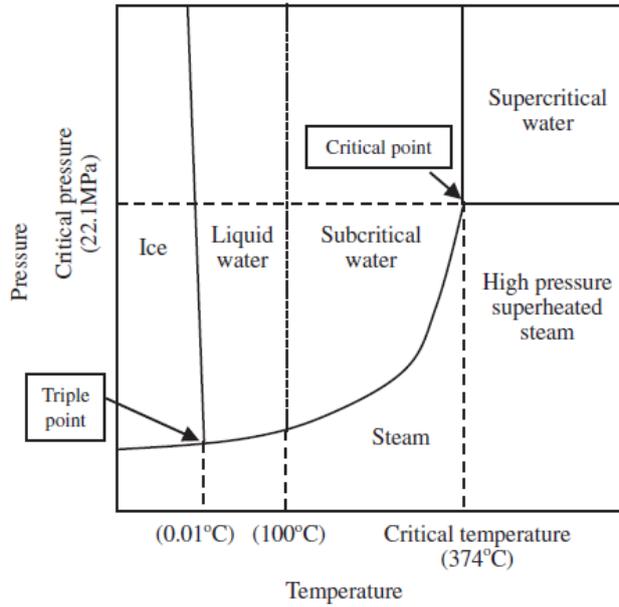


Figura 13. Diagrama de fases del agua [316]

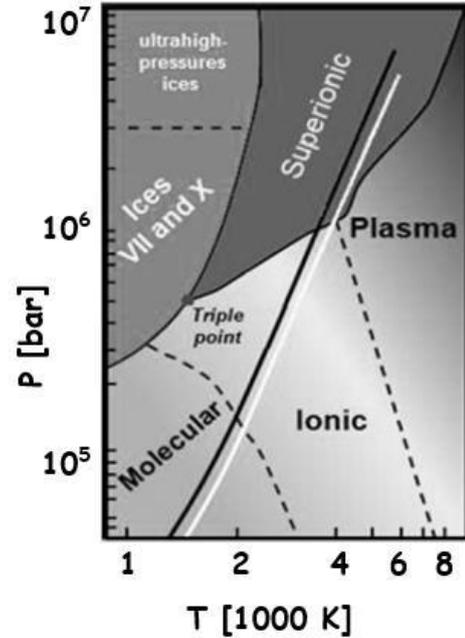


Figura 14. Diagrama de fases del agua – estados termodinámicos en la región supercrítica [25]

○ **Densidad**

En el punto crítico el valor de la densidad del agua es $\rho_c = 0,322 \text{ g/m}^3$ [316]. En las cercanías de este punto el agua posee una compresibilidad infinita, lo que hace que pequeñas modificaciones de temperatura y de presión generen grandes cambios de la densidad [25] y, por tanto, también en el resto de propiedades que dependen de la densidad como el parámetro de solubilidad, la constante dieléctrica del disolvente y el volumen molar parcial del soluto [318].

En la figura 15 [25] se recoge un diagrama que representa las variaciones de la densidad del agua en un amplio intervalo de presiones y temperaturas. Como se puede observar, dentro de la región crítica, el valor de la densidad (del orden de $0,1 \text{ g/cm}^3$ [318]) varía en función de la presión y la temperatura, pudiendo aproximarse a los valores más representativos del agua líquida o a los del estado gaseoso (de derecha a izquierda en el diagrama) [24].

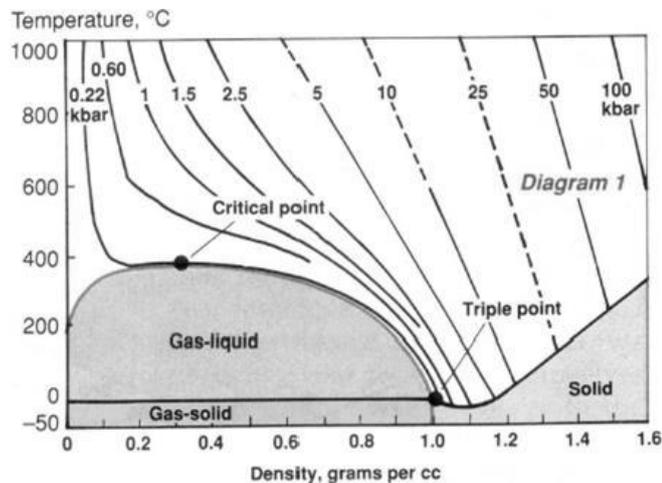


Figura 15. Variación de la densidad del agua con la presión y la temperatura en condiciones supercríticas [25]



○ Enlaces de hidrógeno

En el agua en estado líquido todas sus moléculas están idealmente interconectadas mediante enlaces de hidrógeno. Dichos enlaces se ven debilitados a medida que aumenta la temperatura y disminuye la densidad, tal y como se representa en la figura 16, haciendo que la estructura del agua supercrítica varíe por la desaparición de los enlaces de hidrógeno, de manera que las moléculas de agua se agrupan formando clusters unidos por enlaces de hidrógeno [25]. A medida que se dispone de más energía térmica, tanto la persistencia como el número de enlaces de hidrógeno disminuyen [307].

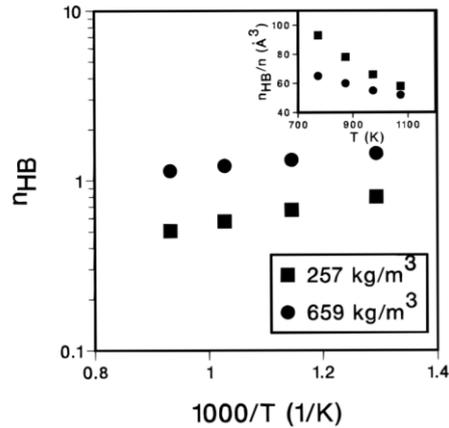


Figura 16. Número de enlaces de hidrógeno del agua en función de su temperatura y densidad [25]

○ Constante dieléctrica

La constante dieléctrica o permitividad relativa estática (ϵ) del agua también varía dentro de los distintos estados del agua [24]. Así, mientras que en estado líquido en condiciones ambientales (25 °C, 1 atm) el valor de la constante dieléctrica es aproximadamente 78,5 [25], uno de los valores más altos entre todos los disolventes, a medida que nos acercamos a la región supercrítica el valor va descendiendo. Algunos valores representativos de la constante dieléctrica son: alrededor de 30 para el agua subcrítica a 200 °C y 16 bar [316] y en el entorno de 20 con una temperatura de 300 °C [307], alcanzando un valor aproximado de 6 en el punto crítico [318]. En la región supercrítica el valor de la constante dieléctrica es aún menor, con un valor de 2,5 para el agua supercrítica a 400 °C y 250 bar [316] o 1,29 para unas condiciones de temperatura de 700 °C y densidad de 60 kg/m³ [319].

Las variaciones en el valor de la constante dieléctrica son consecuencia de los cambios en las uniones entre distintas moléculas por puentes de hidrógeno [318], de manera que el valor disminuye a temperaturas mayores debido a la perturbación que sufren los enlaces de hidrógeno [307]. El valor de la constante dieléctrica se puede ajustar realizando variaciones de la temperatura y la presión [24]. En la figura 17 [316] muestra el diagrama que representa su variación con dichos parámetros. En la región supercrítica el valor de la constante dieléctrica disminuye con la temperatura [25]. En la figura 18 [307] se puede apreciar esta variación para una presión de 280 bar.

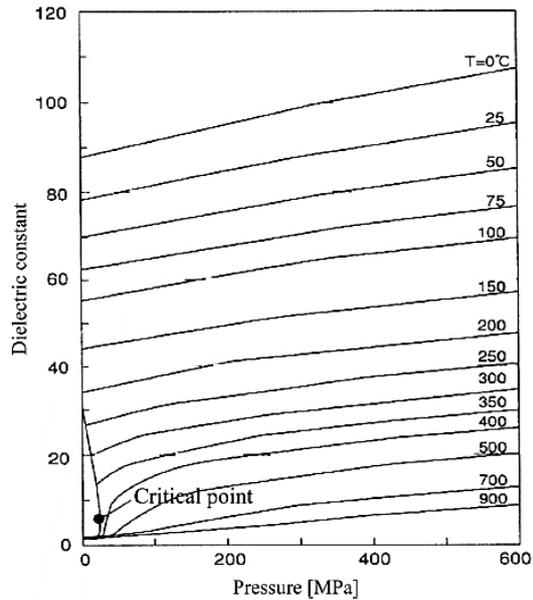


Figura 17. Dependencia de la constante dieléctrica de la temperatura y la presión [316]

A su vez, la constante dieléctrica varía con la densidad, de manera que su valor disminuye al aumentar la temperatura y disminuir la densidad [24], como se puede apreciar en el diagrama de la figura 19 [318]. En particular, en la región supercrítica la disminución drástica de densidad provoca una reducción significativa de la permitividad relativa estática [311].

Todas estas dependencias de la constante dieléctrica con la temperatura, la presión y la densidad quedan recogidas en el diagrama de la figura 20 [25].

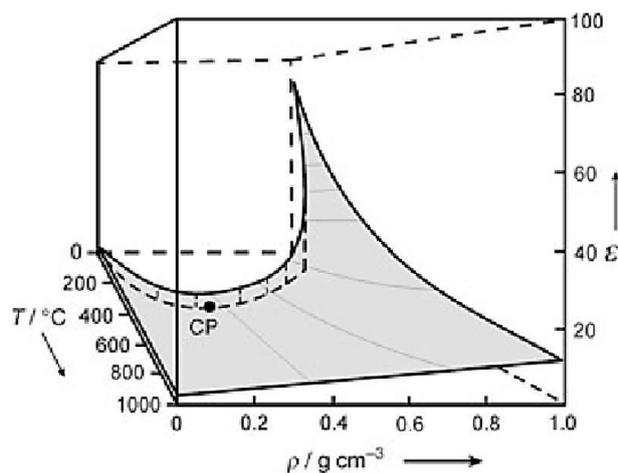


Figura 19. Variación de la constante dieléctrica del agua con la temperatura y la densidad [318]

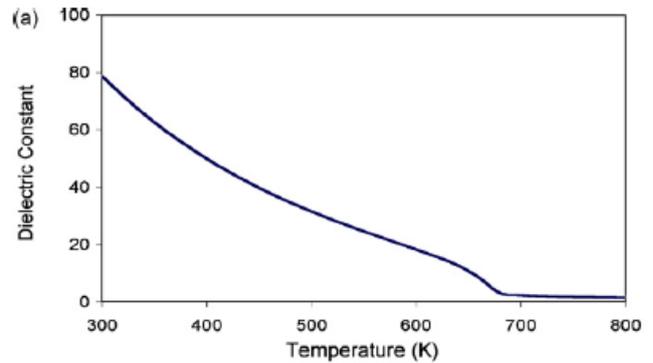


Figura 18. Constante dieléctrica del agua frente a temperatura, a una presión de 280 bar [307]

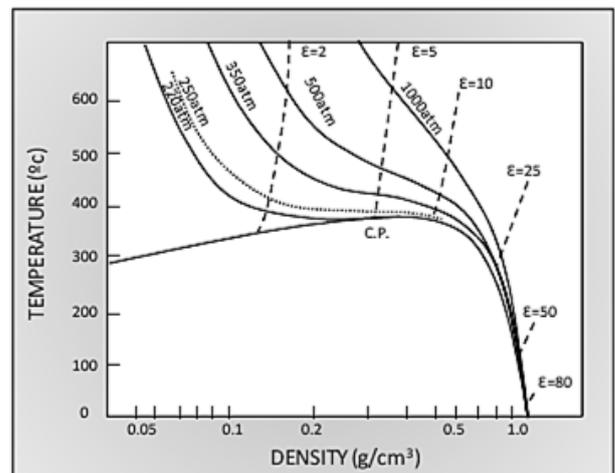


Figura 20. Valor de la constante dieléctrica con la temperatura, presión y densidad [25]

Este parámetro es una medida de la polaridad de un disolvente: un disolvente con un alto valor de constante dieléctrica puede disolver compuestos polares e iónicos como ácidos, álcalis y sales y un disolvente con un valor pequeño tiene una tendencia opuesta [316]; es decir, determina sus propiedades de solución como la solubilidad de las sustancias iónicas y orgánicas [24].



Por este motivo, el agua líquida a condiciones ambiente puede disolver compuestos iónicos [25]. Puede disolver compuestos polares, pero, en cambio, no puede disolver compuestos no polares como el petróleo o muchos tipos de compuestos orgánicos [316].

Por el contrario, a altas temperaturas, el agua subcrítica y supercrítica, con un valor reducido de la constante dieléctrica, se comporta como un disolvente apolar predominando las interacciones dipolo-dipolo [318]. En consecuencia, la solubilidad de los compuestos polares como algunas sales disminuye, mientras que la de las sustancias orgánicas y diversos gases aumenta, incluso pudiendo mezclarse el agua con estos gases en cualquier proporción por encima del punto crítico [311, 316]. Por ello, en los procesos hidrotérmicos en condiciones supercríticas se forma una única fase desapareciendo las resistencias a la transferencia de materia [318]. De hecho, la solubilidad mejorada para los compuestos orgánicos pequeños hace que el agua supercrítica pueda proporcionar un medio homogéneo de una sola fase para las reacciones de síntesis orgánica. Además, existe la posibilidad de una conveniente separación del agua y el producto después de la reacción, simplemente reduciendo la temperatura del sistema y permitiendo la formación de fases orgánicas y acuosas separadas. La fase orgánica, si es líquida, puede eliminarse por decantación, una solución con menor consumo de energía y menor coste que otras alternativas como la destilación o la extracción [307]. Algunos de los gases que puede disolver el agua supercrítica son el oxígeno, el dióxido de carbono, el monóxido de carbono, el hidrógeno, el metano, el etileno, el etano y otros como los alcanos, el benceno o el xenón [24].

Por otro lado, la mayoría de las sales inorgánicas son prácticamente insolubles en rangos de presión y temperatura que son atractivos para muchas aplicaciones prácticas. Cuando se produce una disminución de la densidad del agua las sales tienden a precipitar, provocando reacciones ineficientes y el atascamiento de los equipos, como reactores, en los que se llevan a cabo los procesos [24].

- **Producto iónico del agua**

El producto iónico o la constante de disociación (K_w) del agua también varía [318] dependiendo de las variables termodinámicas. Como se puede apreciar en la figura 21, el valor del producto iónico del agua aumenta con la temperatura desde su estado líquido en la región subcrítica hasta alcanzar un máximo [25] en una temperatura en el entorno de 300 °C [307] y desciende drásticamente con la temperatura tras superar el punto crítico y después continúa disminuyendo de manera más moderada a lo largo de la región supercrítica [25]. En el entorno del punto crítico, el valor del producto iónico es aproximadamente tres órdenes de magnitud superior que en agua a temperatura ambiente [318]. Tras sobrepasar el punto crítico, el valor desciende alcanzando valores de tres órdenes de magnitud más bajo a 400 °C y 250 bar y seis órdenes de magnitud más bajo a 700 °C y 250 bar que el valor de K_w para el agua en condiciones ambientales [24].

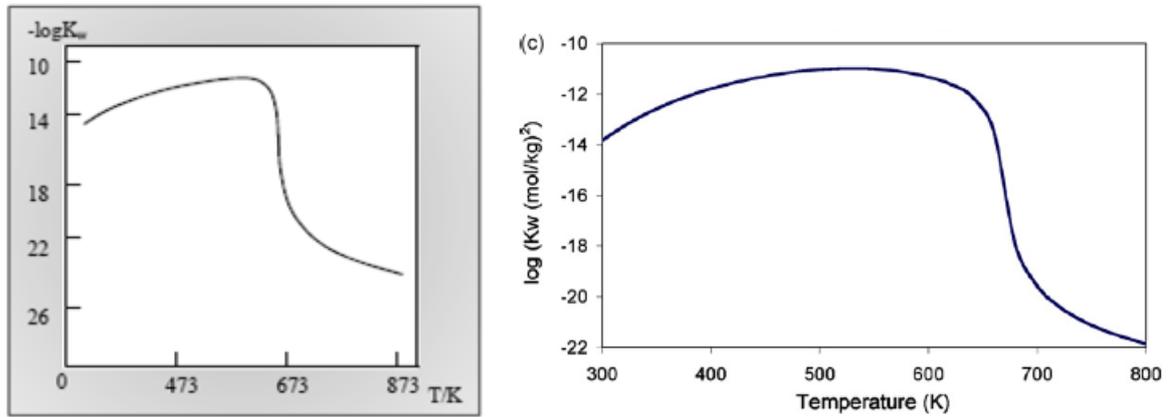


Figura 21. Variación del producto iónico con la temperatura a presión constante: (izda.) 240 bar [25]; (dcha.) 280 bar [307]

Observando la figura 22 [316, 317] se puede analizar con un poco más de detalle la variación del producto iónico, no solo con la temperatura sino también con la presión. El valor de K_w para el agua líquida a temperatura ambiente de $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$. Este valor aumenta hasta alcanzar un máximo de $10^{-11} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ a unos 250 °C y 40 bar (presión de vapor saturado). K_w disminuye al superar los 250 °C, con un valor de $10^{-15,64} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ en el punto crítico (aproximadamente un 2% menos que a condiciones ambientales) y para el agua supercrítica desciende con la temperatura y aumenta con la presión, es decir, aumenta con la densidad [316]. La razón por la que se alcanza el valor máximo es debida a dos fenómenos que compiten entre sí. Es consistente con la disociación de las moléculas de agua en iones H^+ y OH^- , que es un proceso endotérmico, de modo que la constante de equilibrio para este proceso aumenta con la temperatura. Sin embargo, la capacidad del agua para disolver los iones disminuye a medida que su densidad disminuye, lo cual sucede a medida que la temperatura aumenta. Estos efectos opuestos de la temperatura en estos dos fenómenos probablemente llevan al máximo observado en K_w [307].

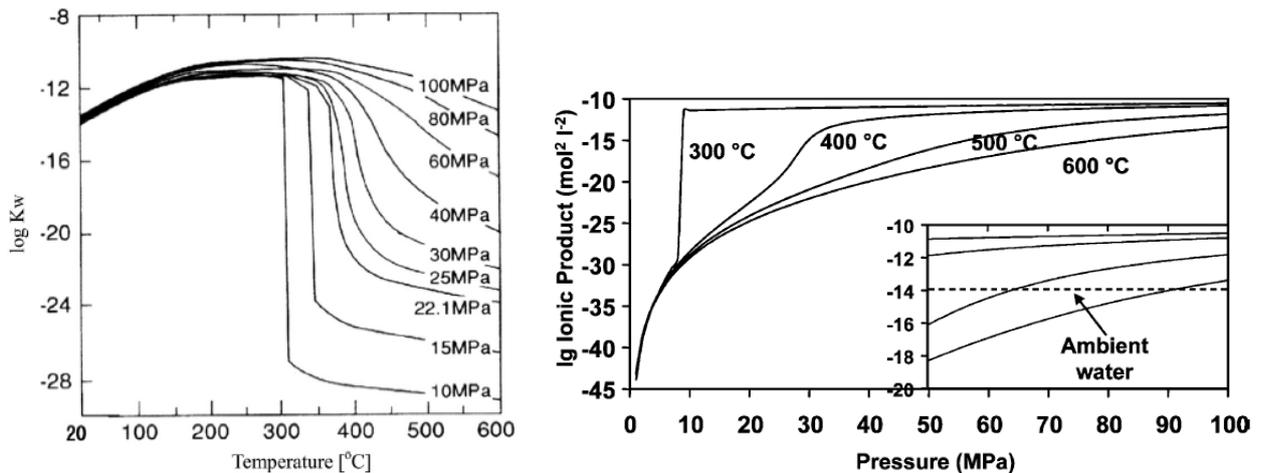
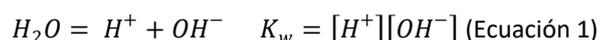


Figura 22. Dependencia del producto iónico del agua de la temperatura y la presión: (izda.) variación con la temperatura [316]; (dcha.) variación con la presión [317]

Este parámetro representa el grado de disociación del agua con el protón y el ion hidróxilo, tal y como se muestra en la ecuación 1 [316]:





Por tanto, los valores antes citados tienen el siguiente significado: por un lado, el agua subcrítica, con un mayor valor de constante de disociación, es una fuente importante de iones H^+ y OH^- frente al agua líquida y supercrítica, ambas ligeramente disociadas [25]. En el agua subcrítica a 250 °C hay alrededor de 30 veces más protones e iones de hidróxilo presentes que en el agua a temperatura ambiente. Como resultado, el agua subcrítica puede actuar como reactivo en reacciones como la hidrólisis e incluso tener un efecto catalizador en la reacción [24], acelerándola sin necesidad de catalizadores ácidos o alcalinos [316]. En las regiones subcríticas y casi críticas, el mecanismo de reacción iónica se ve favorecido debido a las mayores concentraciones de iones $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ [24, 320] y el agua puede ser un medio efectivo para reacciones orgánicas catalizadas por ácidos y bases [318] simplemente con calentar el agua líquida [307].

Superado el punto crítico, en unas condiciones de alta temperatura y baja densidad, las reacciones de radicales libres predominan frente al mecanismo de reacción iónica [321, 322]. Entre los ejemplos de reacciones de radicales libres en aguas de alta temperatura figuran la oxidación en agua supercrítica (OASC), la pirólisis de la biomasa [24] o la gasificación, en la que este tipo de reacciones resultan necesarios para formar gases como el hidrógeno o el metano [318]. Aun así, este aspecto puede ser modificado parcialmente realizando cambios de presión. Mientras que las reacciones químicas que ocurren en el agua de alta densidad están dominadas por vías iónicas, el agua de baja densidad favorece las reacciones radicales [306]. El agua supercrítica de alta densidad sigue siendo un buen disolvente para los compuestos orgánicos, pero también para los gases y las sales. Todas estas características especiales conducen a interesantes aplicaciones del agua supercrítica [317].

Cabe señalar que las altas concentraciones de iones $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ también pueden causar una severa corrosión [321, 323], que resulta más acusada en la región subcrítica que en la región supercrítica, en la que el agua pierde su capacidad para disolver las especies cargadas [24].

- **Viscosidad y difusividad**

El agua supercrítica posee baja viscosidad y alta difusividad debido a que la ruptura de la red de enlaces de hidrógeno reduce la resistencia a los movimientos traslacionales y rotacionales [25]. La viscosidad (μ) del agua supercrítica es considerablemente inferior a la del agua en condiciones ambientales y ligeramente superior a la del vapor, disminuyendo su valor de 0,89 a 0,03 mPa·s al aumentar la temperatura de 25 °C a 400 °C [24], como se puede observar en la figura 23 [318].

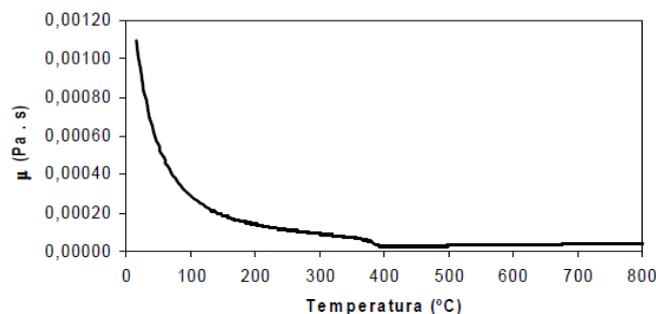


Figura 23. Variación de la viscosidad (μ) con la temperatura a una presión de 250 bar [318]

La baja viscosidad refleja altas movilidades moleculares porque el coeficiente de difusión (D) es inversamente proporcional a la viscosidad (μ), según la relación de Stokes-Einstein de la ecuación 2 [24]:



$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu r} \text{ (Ecuación 2)}$$

El agua supercrítica presenta una viscosidad un orden de magnitud menor que el agua líquida y, por lo tanto, los coeficientes de difusión y movilidad iónica son un orden de magnitud mayor. Cuando la densidad del agua supercrítica es alta, su viscosidad es baja y por ello, las moléculas de soluto difunden con facilidad a través del agua supercrítica, lo cual favorece que sea un medio en el que las reacciones pueden tener lugar a gran velocidad [318]. La baja viscosidad y la alta tasa de difusión del agua supercrítica la convierten en un medio de reacción eficiente, especialmente para las reacciones catalizadas heterogéneamente, ya que pueden evitarse las limitaciones de transferencia de masa y puede aumentarse la tasa de reacción [24].

- **Capacidad calorífica**

La capacidad calorífica (C_p) del agua experimenta grandes variaciones con la presión y la temperatura, como se puede observar en la figura 24, con valores que tienden a infinito en el punto crítico [25], debido al aporte energético asociado a la fuerte expansión térmica que sufre el agua en las cercanías del punto crítico [318].

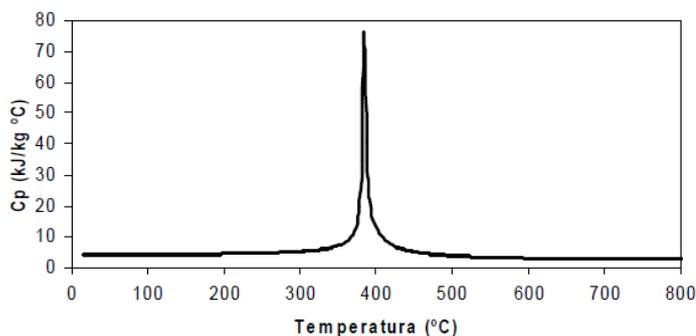


Figura 24. Variación de la capacidad calorífica (C_p) con la temperatura a 250 bar [318]

- **Conductividad térmica**

La conductividad térmica del agua varía con la temperatura para valores de presión constante, aumentando con la temperatura hasta un máximo asociado a los 250 °C, disminuyendo levemente a temperaturas supercríticas debido a la ruptura de los puentes de hidrógeno, como se puede observar en la figura 25 para una presión de 250 bar [318].

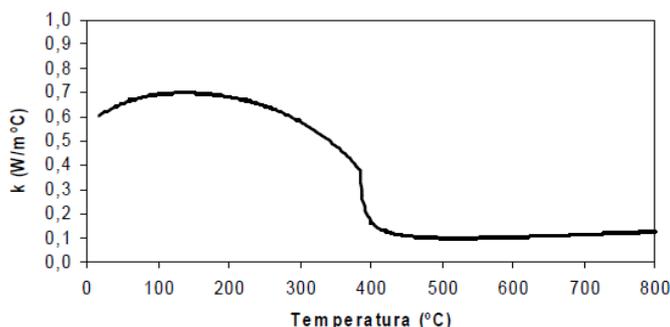


Figura 25. Variación de la conductividad térmica (k) con la temperatura a presión de 250 bar [318]



○ **Resumen de propiedades e interacción entre ellas**

Como se ha visto, el agua a lo largo de sus estados sufre modificaciones en sus propiedades físico-químicas. Algunos de los valores más representativos se recogen en la tabla 13 [8].

Propiedades físico-químicas	Agua normal	Agua subcrítica	Agua supercrítica	Agua supercrítica	Vapor sobrecalentado
T (°C)	25	250	400	400	400
P (bar)	1	50	250	500	1
Densidad (g/cm ³)	0,997	0,80	0,17	0,58	0,0003
Constante dieléctrica	78,5	27,1	5,9	10,5	1
El producto iónico, pKW	14,0	11,2	19,4	11,9	
Capacidad calorífica específica, Cp (kJ/kg K)	4,22	4,86	13	6,8	2,1
Viscosidad (mPa·s)	0,89	0,11	0,03	0,07	0,02
Conductividad térmica (1/Wm K)	608	620	160	438	55

Tabla 13. Propiedades físico-químicas del agua para distintos valores de temperatura y presión [8]

Del mismo modo, la variación de algunos de los parámetros más representativos queda representada en el diagrama de la figura 26 [317] en función de la temperatura y la presión, en el que se puede apreciar la caída de algunas propiedades (densidad y producto iónico) al movernos hacia temperaturas y presiones mayores, y en la figura 27 [24] en función de la temperatura, para una presión de 250 bar.

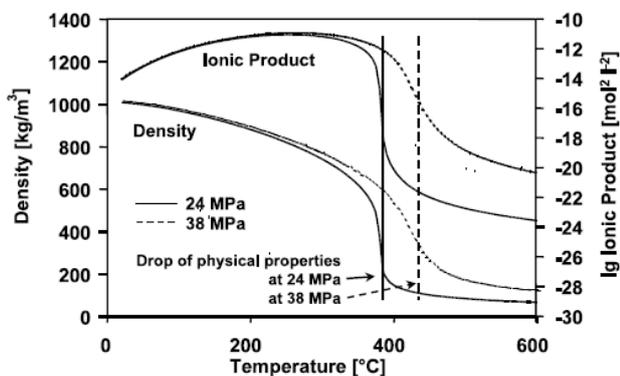


Figura 26. Densidad y producto iónico del agua frente a temperatura a diferentes presiones [317]

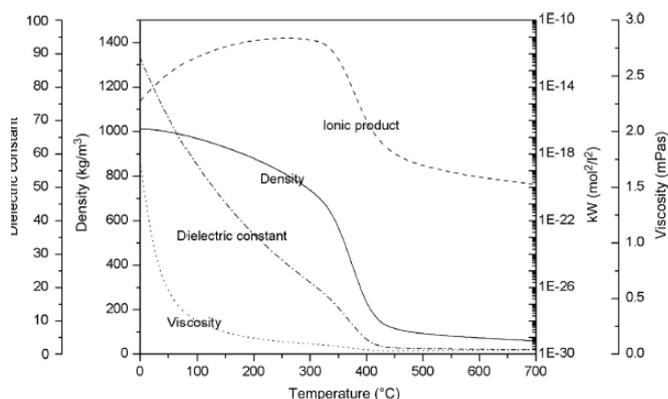


Figura 27. Variación de la densidad, el producto iónico, la constante dieléctrica y la viscosidad con la temperatura para una presión de 250 bar [24]

La interrelación entre los distintos parámetros nos ayuda a comprender mejor cuál es el papel que puede llevar el agua en función de su estado en distintos procesos. Así, por ejemplo, si analizamos la variación de la constante dieléctrica y el producto iónico del agua, representados en la figura 28 [318, 324], podemos comprender sus propiedades a lo largo de todo el diagrama de fases, empezando por el agua líquida en condiciones ambientales, pasando por el agua subcrítica, reactiva con altas concentraciones de protones y de ion de hidróxilo, hasta el agua supercrítica, por encima de 374 °C y 22,1 MPa [316].

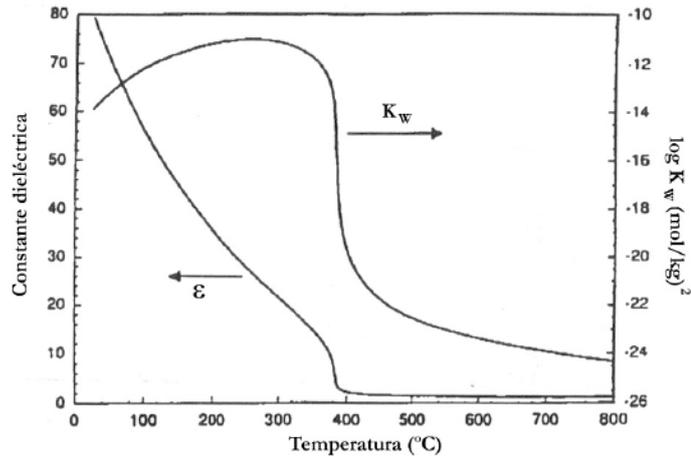


Figura 28. Variación de la constante dieléctrica (ϵ) y el producto iónico del agua (K_w) con la temperatura a 250 bar [318, 324]

El ASC puede tener características similares tanto a la fase líquida como a la gaseosa, como la densidad entre ambos estados, alta difusividad y buenas propiedades de transferencia de calor [317]. Por ejemplo, la densidad del agua cambia significativamente en la región de alta temperatura y, como resultado, su poder solvente varía entre la capacidad del vapor (más bajo) y la de la fase líquida (mayor) [316]. El ASC, en particular, con una alta solubilidad de los compuestos orgánicos no polares, la completa miscibilidad con los gases y la baja viscosidad, resulta un excelente disolvente que puede ejecutar reacciones monofásicas y elevar la velocidad de reacción [24].

Teniendo en cuenta todas las propiedades anteriores, el agua en estado supercrítico también tiene un gran poder de descomposición, rompiendo los compuestos orgánicos en productos pequeños y simples como el CO_2 y el CH_4 , con potenciales aplicaciones su uso como disolvente para la descomposición de compuestos orgánicos, incluso tóxicos como los bifenilos policlorados (PCB). Las distintas propiedades pueden ajustarse variando la temperatura y la presión para obtener una gama muy amplia de poder solvente, que puede optimizarse según el material que se trate y los productos deseados, y para aumentar la eficiencia y reducir el costo del método de tratamiento [316].

APLICACIONES DEL AGUA SUPERCRÍTICA

En las últimas décadas, el agua a alta temperatura y supercrítica se ha convertido en un medio interesante con gran variedad de aplicaciones como: reacciones químicas, síntesis hidrotermal, oxidación de residuos, reducción de desechos radioactivos, conversión de biomasa, degradación del plástico o la síntesis de nanopartículas, en las que se explotan sus propiedades únicas, como se recoge en la tabla 14. También se ha usado como medio de transporte y transmisión de calor en los ciclos de generación de energía en las centrales eléctricas [317].



Aplicación	Propiedades explotadas
Reacciones químicas	Alta solvencia para los orgánicos, conc. ajustable de H ⁺ y OH ⁻
Síntesis hidrotérmicas	Solubilidad
Oxidación de residuos	Alta solvencia para los orgánicos y el oxígeno
Reducción de residuos radiactivos	Alta solvencia para orgánicos y oxígeno; solubilidades
Conversión de la biomasa	Alta solvencia para los orgánicos
Degradación de plásticos	Alta solubilidad de los monómeros
Síntesis de nanopartículas	Baja solubilidad de las sales

Tabla 14. Aplicaciones y propiedades del agua supercrítica [317]

El agua supercrítica tiene aplicaciones variadas como: la síntesis de ácido tereftálico, la síntesis de nanopartículas metálicas, la refrigeración de los reactores nucleares, la gasificación de biomasa [325], la distribución de materiales tóxicos, la degradación de los fenoles, la eliminación de armas químicas o la neutralización de residuos como el licor negro derivado de fabricación de papel. Posee, además, un alto potencial como medio de reacción en procesos de síntesis química como hidrogenación, deshidrogenación, formación de enlaces C-C, hidrólisis, hidratación, deshidratación, eliminación, reordenamiento, oxidación parcial, reacciones de radicales libres o síntesis estereoscópica y otros procesos para el tratamiento de residuos industriales, como los derivados de la industria papelera [5].

Además del empleo del agua en su estado supercrítico, algunos procesos se complementan con el uso de catálisis, tanto en las reacciones de síntesis química (síntesis de productos químicos, producción de etileno a partir de bioetanol...), como en el tratamiento o destrucción de residuos (oxidación con agua supercrítica), o en el procesado de la biomasa y los hidrocarburos para la recuperación de compuestos químicos de alto valor y su conversión en combustibles (gasificación supercrítica de la biomasa, licuefacción del carbón...) [307]. Incluso algunos procesos como la hidrogenación o gasificación con agua supercrítica para la obtención de hidrógeno se han llevado a cabo específicamente en condiciones de catálisis heterogénea [311].

➤ **PROCESAMIENTO DE COMBUSTIBLES FÓSILES Y COMPUESTOS BASADOS EN HIDROCARBUROS**

En el ámbito del procesamiento de los combustibles fósiles, el agua supercrítica se ha empleado en distintas aplicaciones. A nivel industrial, el uso principal del agua supercrítica se encuentra en los ciclos de vapor para la generación de energía eléctrica, con aplicaciones novedosas como, por ejemplo, en las plantas térmicas de carbón con el empleo de ciclos de carbón pulverizado/ciclos con vapor supercrítico, operando con agua en condiciones de hasta 590 °C y 35 MPa [326].

Como ya se vio anteriormente, los fluidos supercríticos, y en particular los medios hidrotérmicos, se pueden emplear para mejorar algunos inconvenientes de materias primas fósiles no convencionales como los crudos pesados y las arenas asfálticas, utilizando el agua supercrítica como disolvente y/o como reactivo en los procesos de tratamiento [326].

De cara a la producción de otros productos valiosos, se está desarrollando la metodología de reformado catalítico del metano en presencia de agua supercrítica con el fin de identificar un método de un solo paso para producir alcanos más largos [326], método ya probado también para diferentes combustibles con base de hidrocarburos, incluyendo diésel y combustible para aviones [29]. También con el objetivo de



obtener un combustible gaseoso con alta concentración de hidrógeno se está empleando la gasificación con agua supercrítica de algunos materiales como el carbón [25].

Por otro lado, también se ha empleado la oxidación en agua supercrítica eficazmente para detoxificar y remediar una amplia gama de residuos [326] y aprovechar la energía térmica asociada al proceso [316].

➤ PROCESAMIENTO DE BIOMASA Y RESIDUOS ORGÁNICOS

Dentro de las aplicaciones del agua supercrítica para el procesamiento de la biomasa se encuentran: la separación, la solubilización, la hidrólisis, las reacciones de conversión o síntesis de compuestos, la oxidación con agua supercrítica (OASC) o la gasificación con agua supercrítica (GASC) [309].

Por medio de estos procesos resulta posible recuperar la energía y convertir la biomasa en químicos de alto valor, con la recuperación selectiva de compuestos como retro-aldol o aldehídos a partir de la glucosa o polímeros, o aldehídos a partir de la lignina [327].

En función de las condiciones en las que se lleve a cabo el proceso, en términos de parámetros como la temperatura o el tiempo de reacción, resultarán más favorables la recuperación de compuestos o la síntesis de químicos, o se tenderá a otros procesos para la generación de combustibles, como en la gasificación con agua supercrítica, como se puede observar en la figura 29 [328].

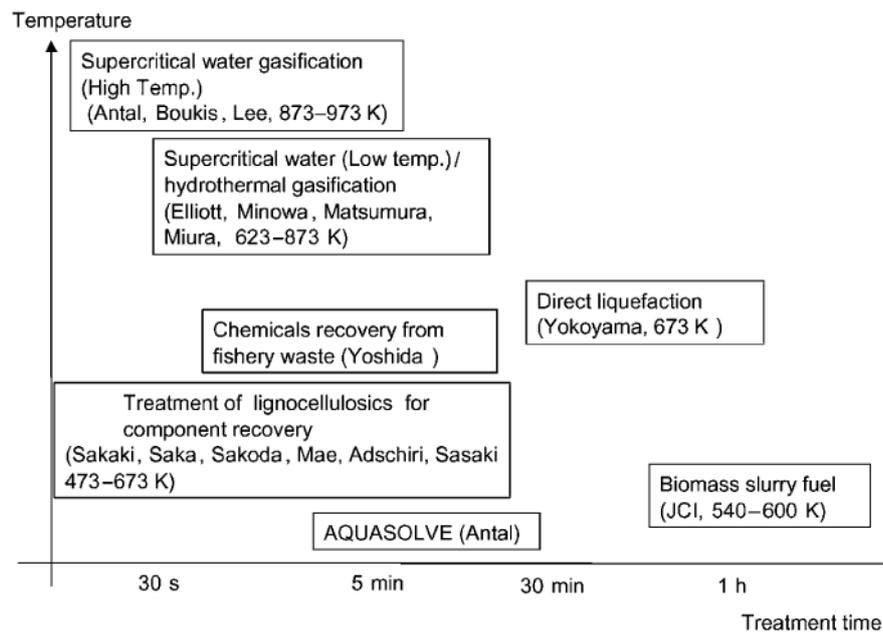


Figura 29. Condiciones de las tecnologías de procesamiento de la biomasa con agua supercrítica [328]

Las reacciones hidrotérmicas, que pueden ser llevadas a cabo en condiciones sub o supercríticas, con o sin el empleo de un agente oxidante, suponen un método prometedor en el tratamiento de los residuos orgánicos, llevándose a cabo diversas reacciones como la oxidación, la hidrólisis, la deshidratación y la descomposición térmica, que pueden ser utilizadas con éxito para oxidar los desechos orgánicos en CO_2 y otros productos finales inocuos, así como para la conversión de los desechos orgánicos en combustibles o materiales útiles, como el biocrudo, el hidrógeno, la glucosa, el ácido láctico, el ácido acético, los aminoácidos, etc..



En la figura 30 [304] se presenta un esquema general de las reacciones mediante tratamiento hidrotérmico de diversos residuos orgánicos.

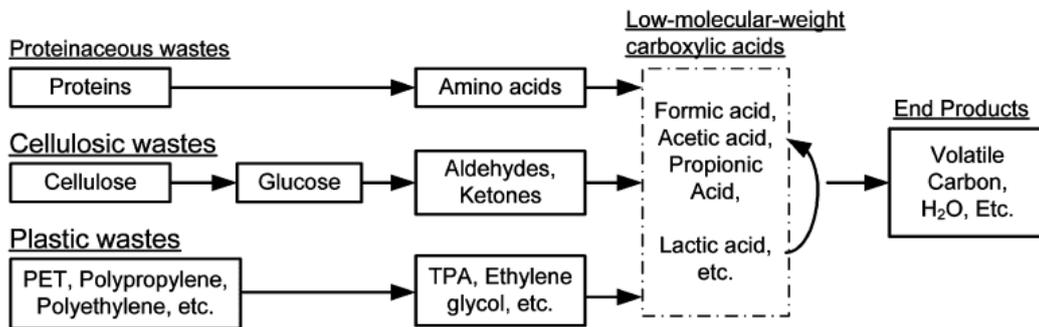


Figura 30. Vías de reacción generales en el tratamiento hidrotérmico de diversos residuos orgánicos [304]

A continuación se analizan algunos de los procesos más empleados o prometedores que implican el uso de agua supercrítica con dos enfoques: la recuperación de compuestos de la biomasa y los residuos y los métodos hidrotérmicos para la valorización energética de la materia a tratar con su conversión en otros productos valiosos o mediante el aprovechamiento de la energía asociada al proceso, aplicados a la biomasa, los residuos y los combustibles fósiles y residuos con alto porcentaje de hidrocarburos.

➤ PROCESOS DE SEPARACIÓN O RECUPERACIÓN DE COMPUESTOS

El procesamiento hidrotérmico tiene ventajas significativas sobre otros métodos de procesamiento de la biomasa y de residuos en el ámbito de las separaciones gracias a las características del agua. Las propiedades de disolución del agua se pueden ajustar en la región casi crítica altamente comprimible modificando la temperatura y/o la presión, provocando cambios en la solubilidad y dividiendo selectivamente las fases, pudiendo usarse para la separación o purificación de los productos [326].

○ Extracción

El empleo de agua supercrítica en procesos de separación de componentes de la biomasa o residuos resulta especialmente interesante para procesar aquellos componentes que resultan insolubles en el CO₂ supercrítico [309].

Para la recuperación de compuestos útiles y potencialmente valiosos el agua se utiliza como disolvente en los procesos de extracción en distintas condiciones. En general, a temperaturas moderadas, se extraerán especies iónicas y polares, y a temperaturas más altas, en particular al acercarse a la temperatura crítica, las sustancias no polares se disuelven fácilmente y se extraen [314]. Debido a su polaridad, los antioxidantes, los compuestos fenólicos y los carbohidratos se encuentran entre los compuestos que se extraen comúnmente con agua. En cambio, en los sistemas presurizados, el proceso puede realizarse por encima del punto de ebullición del disolvente, habitualmente con temperaturas de hasta 150°C. Como resultado, la solubilidad en agua de los compuestos semi-polares aumenta al subir la temperatura, lo que permite que el agua sustituya o reduzca la cantidad de disolvente orgánico, como el metanol y el etanol, utilizado para la extracción [42].



○ Hidrólisis

La hidrólisis se refiere a la división (ruptura) de las partículas orgánicas en fragmentos orgánicos más pequeños en el agua [304, 329]. La hidrólisis con agua subcrítica y supercrítica permite recuperar productos, como los azúcares fermentables de la biomasa, reduciendo el coste y el uso de los procesos químicos enzimáticos, ácidos y alcalinos convencionales [42], que son tóxicos, corrosivos y requieren la neutralización del medio tras la reacción, generando residuos sólidos. También logra acortar los tiempos de reacción y reducir la severidad de la etapa de pretratamiento [1]. Otras ventajas son la disminución de la pérdida de materias primas, el bajo consumo de energía, una alta tasa de reacción y el aumento del tipo de materias primas a tratar, incluyendo residuos industriales [310].

La hidrólisis permite recuperar productos de manera selectiva para su conversión en aldehídos. En el caso de la celulosa, la hidrólisis con agua supercrítica se produce de manera rápida y resulta en productos como glucosa, fructosa u oligómeros (celobiosa, celotriosa, celotetraosa) [309], siendo posible incluso la recuperación química de las estructuras de lignina en la biomasa [327]. La hidrólisis ha sido aplicada con éxito a gran variedad de materiales (residuos de caña de azúcar, de maíz, de uva...), especialmente con alto grado de humedad, para la producción de azúcares fermentables que posteriormente se han transformado en etanol mediante fermentación [1].

La hidrólisis con agua supercrítica tiene un defecto sustancial y es que a altas temperaturas se produce la descomposición de algunos productos de la hidrólisis como la glucosa, por lo que en ocasiones se deben buscar soluciones como la división del proceso en varias etapas [310]. Además, las tasas de hidrólisis y los rendimientos de los azúcares obtenidos dependen fuertemente de las características de los residuos a tratar, siendo necesario optimizar el proceso de manera individual para cada caso [42]. Las dificultades asociadas a las condiciones de funcionamiento han limitado hasta el momento las implementaciones a gran escala [314].

➤ PROCESOS HIDROTÉRMICOS CON RECUPERACIÓN DE ENERGÍA

Los procesos hidrotérmicos emplean como medio de reacción agua, desde su estado líquido hasta superar el punto de conversión a estado supercrítico, en diversas condiciones de temperatura y de presión, habitualmente a temperaturas entre 200 y 600 °C y presiones entre 5 y 40 MPa [326].

Las tecnologías hidrotérmicas se clasifican generalmente en tres categorías según las fases del agua y las condiciones de reacción que intervienen, como se puede observar en la figura 31 [326]:

- tratamiento hidrotérmico a baja temperatura con una temperatura del agua de 150 °C a 300 °C;
- tratamiento con agua subcrítica con un rango de temperatura del agua de 300 °C a 374 °C; y
- tratamiento con agua supercrítica con una temperatura del agua superior a 374,3 °C y una presión superior a 22,1 MPa [330].

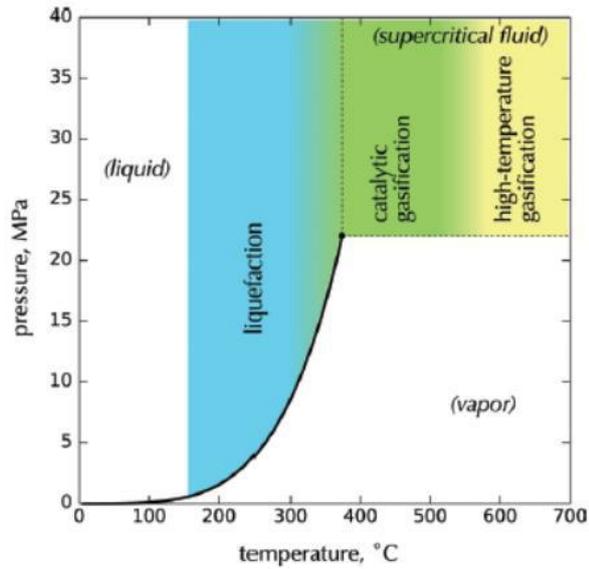


Figura 31. Regiones asociadas a los procesos hidrotérmicos sobre el diagrama de fases presión - temperatura del agua [326]

Estos nuevos procesos termoquímicos se están desarrollando con el objetivo de proporcionar una valorización energética eficaz de la biomasa y los residuos [19, 41, 316]. Si además de referirnos a las condiciones de operación pensamos en el producto final obtenido del proceso, podemos distinguir diversos métodos hidrotérmicos: carbonización, licuefacción, gasificación [19], (ver figura 32 [41]), e incluso de reformado, como se muestra en la figura 33 [331], donde: HTC = carbonización hidrotérmica, HTL = licuefacción hidrotérmica, SCWU = reformado con agua supercrítica, c-SCWG = gasificación catalítica con agua supercrítica, y nc-SCWG = gasificación no catalítica con agua supercrítica.

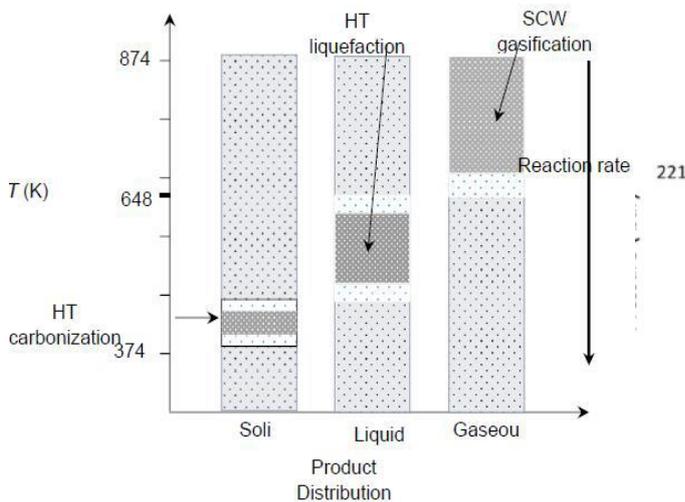


Figura 32. Reacciones hidrotérmicas para la conversión de biomasa y residuos. Parámetros de proceso [41]

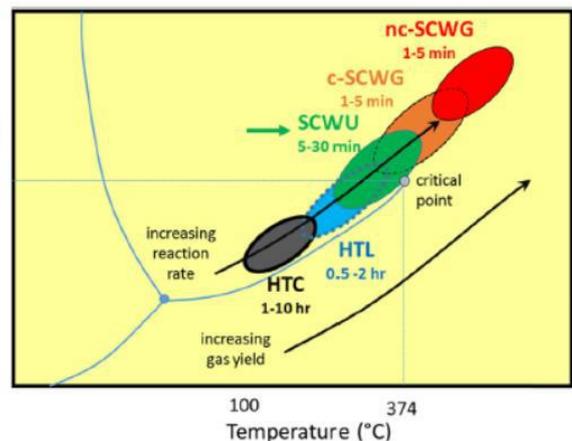


Figura 33. Diagrama de fases del agua superpuesto a las condiciones de operación de los procesos hidrotérmicos (temperatura, presión y tiempo de reacción) [331]

En la tabla 15 [41] se resumen las condiciones de operación y los principales productos resultantes de dichos procesos hidrotérmicos, en los que el agua actúa como reactivo, disolvente e incluso como catalizador.



Reacción hidrotérmica	Temper. (K)	Presión (MPa)	Tiempo de residencia	Catalizador	Producto principal
Carbonización hidrotérmica					
Baja temperatura	523	2	Varias horas	No es esencial	Hidrochar
Alta temperatura	573-1073	2	Varias horas	Opcional	Hidrochar
Licuefacción hidrotérmica					
Baja temperatura	553-643	10-25	Pocos segundos	Opcional Sales alcalinas: Na ₂ CO ₃ , KCl, KOH	Biocombustible Aumento del rendimiento del bioaceite
Alta temperatura	573-873	10-25	Pocos segundos	Catalizadores heterogéneos a alta presión H ₂	Mejora del combustible de transporte mediante el aumento de la relación C/H
Gasificación hidrotérmica					
Casi crítico	573-773	Varios	Pocos segundos	Catalizador metálico y sales alcalinas	CH ₄
Supercrítico	773-1073	Varios	Pocos segundos	Catalizador metálico y sales alcalinas	Gas de síntesis de H ₂ con gases menores, CO ₂ , C ₁ -C ₄
Reformado en fase acuosa	493-523	1.5-5	Varias horas	Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/ZrO ₂ , Rh, Ni y sobre SiO ₂ , etc.	H ₂ y CO ₂ con alcanos C ₁ -C ₆ menores

Tabla 15. Reacciones hidrotérmicas y condiciones de operación para la obtención de productos de alto valor [41]

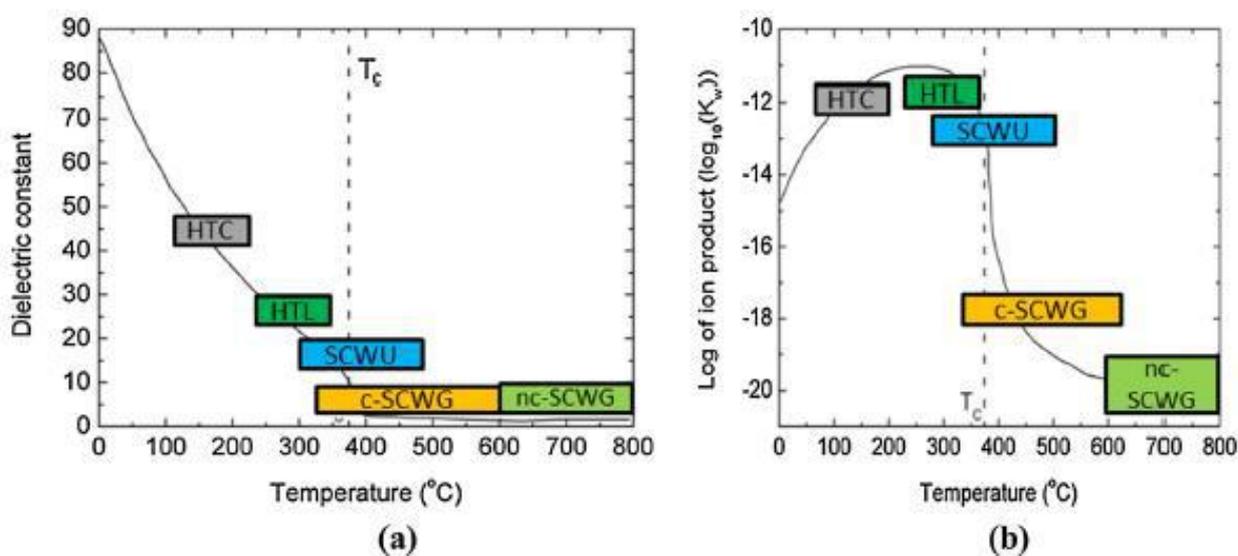


Figura 34. Rangos de operación de los procesos hidrotérmicos y constante dieléctrica (a) y producto iónico del agua (b) en función de la temperatura a 250 bar [331]

Los distintos procesos hidrotérmicos están condicionados por las características físico-químicas del agua empleada, que se han analizado con anterioridad. Resulta interesante observar el diagrama de la figura 34 [331], en el que se superponen los procesos por rango de temperatura y presión en los que es habitual llevarlos a cabo, con las diversas propiedades del agua (disolución, ionización...). Los procesos de carbonización (HTC), licuefacción (HTL) y reformado (SCWU) se realizan en condiciones en las que la constante de ionización del agua difiere sustancialmente de los valores ambientales (figura 34.a) y la constante dieléctrica es más parecida a la de un disolvente orgánico (figura 34.b). Por lo tanto, aunque la química de reacción sigue dominada por las condiciones de temperatura para la mayoría de los procesos



de HTW, las propiedades físicas del agua pueden desempeñar un papel importante en muchos casos. A medida que aumenta la temperatura hasta la gasificación con agua supercrítica (GASC, SCWG en las figuras anteriores y posteriores), la importancia relativa de la hidrólisis y otros tipos de reacción que requieren una catálisis ácido/base o que evolucionan a través de estados de transición altamente polares disminuye gradualmente, mientras que los tipos de reacción impulsados puramente por la temperatura, aumentan gradualmente su importancia. El reformado con agua supercrítica se realiza habitualmente en condiciones centradas en la transición de la predominancia de las reacciones por vías iónicas (HTC y HTL) a la predominancia de las reacciones por vías radicales (GASC) [331].

- **Carbonización hidrotérmica**

Las condiciones de reacción en los procesos de carbonización hidrotérmica son más moderadas que en los otros procesos hidrotérmicos, siendo habitual emplear temperaturas de hasta 250 °C, presiones autógenas de hasta aproximadamente 2 MPa y tiempos de reacción de entre 1 y 12 horas [332].

El objetivo principal de este proceso es la obtención de productos sólidos con un alto contenido de carbono y energía y adecuados para diferentes aplicaciones [41], incluida la generación de energía como "carbón renovable", la purificación del agua, la electroquímica y la catálisis [42]. Este proceso permite emplear materias primas con mayor contenido de humedad que otros como la pirólisis con una mayor eficiencia energética. A su vez, sirve para valorizar algunos residuos como los materiales carbonosos generados en los procesos de extracción, hidrólisis y gasificación, aumentando el rendimiento económico del proceso completo, pero que también está ganando peso como tecnología independiente de la producción de hidrochar [42] como producto principal del proceso [332].

- **Licuefacción hidrotérmica**

El objetivo de la licuefacción hidrotérmica es obtener productos líquidos, a menudo llamados "bioaceites" o "biocrudos" [326], que se pueden aplicar como un producto químico puro o pueden añadirse a otros combustibles como el diésel [41] o ser procesados mediante su gasificación en procesos de Fischer-Tropsch para la obtención de combustibles [314].

La licuefacción hidrotérmica es similar a la pirólisis flash en cuanto a que emplea unas condiciones que no son tan severas como para gasificar la biomasa, pero suficientes para causar la descomposición térmica de la biomasa para obtener un producto líquido [328]. La reacción se lleva a cabo en condiciones de temperatura media y a alta presión (hasta aproximadamente 300 °C, y de 10 a 25 MPa), suficientes para mantener el agua en estado líquido. El principal producto es el bioaceite insoluble en agua con pequeñas cantidades de compuestos solubles en agua como el carbón (residuo sólido) y los gases ligeros (H_2 , CO , CO_2 , CH_4). El bioaceite es una mezcla de varios compuestos oxigenados con un contenido en O del 10-20 wt% [41, 332].

- **Reformado hidrotérmico**

El reformado con agua supercrítica tiene un gran potencial y se puede emplear como tecnología para la conversión, ambientalmente responsable, de los recursos de crudo pesado en combustibles y productos químicos, reduciendo el contenido de S y transformándolos en compuestos más ligeros para su posterior refinado. Este método posee ventajas frente a los métodos convencionales de eliminación de S, como la



reducción de la formación de coque, maximizando el rendimiento de C, y reduciendo la cantidad de H necesaria en el proceso de refinado, y, por tanto, su coste.

El proceso se realiza a temperaturas que permiten tasas de reacción rápidas, sin entrar en un régimen de reacción que favorezca la formación rápida de gas, en una escala de tiempo de minutos, en condiciones centradas en la transición entre la predominancia de las vías iónicas -como en los procesos de carbonización y licuefacción hidrotérmica-, y las vías radicales -como en la gasificación con agua supercrítica- [331].

○ **Reformado de la fase acuosa**

El proceso de reformado de la fase acuosa (APR) es una prometedora variante de la gasificación hidrotérmica para producir gas de síntesis (H_2), alcanos y una gama completa de bio-productos idénticos a los derivados del petróleo, incluidos productos químicos para plásticos y fibras [41, 332].

La reacción se produce en condiciones de reacción relativamente suaves dentro de una temperatura de 220-250 °C [332] y presiones típicas de 1,5-5 MPa. Como resultado se puede obtener una mezcla con alto contenido en H_2 , y otros compuestos como CO_2 . Se puede conducir a una mayor formación de H_2 o hidrocarburos dependiendo de las condiciones del soporte o de la reacción (pH, aditivos ácidos) [41], así como del contenido de azúcares en el caso de tratar biomasa. En general, la selectividad del H_2 disminuye al aumentar el tamaño de la molécula de alimentación [29]. Se trata de un proceso prometedor para la producción de H_2 y alcanos a partir de materias primas orgánicas derivadas de la industria agrícola y alimentaria, en condiciones de reacción relativamente suaves y con la posibilidad de lograr un proceso energéticamente neutro o utilizar un poco de energía adicional para la reacción [332].

Los principales retos de este proceso siguen siendo la optimización del rendimiento de los reactores y el diseño de catalizadores metálicos heterogéneos para aumentar el rendimiento de producción de H_2 [41, 332].

○ **Oxidación hidrotérmica**

La oxidación con agua supercrítica (OASC) se emplea para destruir una amplia gama de residuos orgánicos y biológicos [326] procedentes de variadas industrias [317], incluso residuos peligrosos [328], tóxicos y con altos riesgos [307]. De este proceso se puede obtener un beneficio energético mediante la recuperación de energía térmica [316], que se puede emplear en sistemas de energía y complementando a otros procesos, como la gasificación de la biomasa [309, 333].

Los parámetros del proceso de OASC son temperaturas de reacción de 400-700 °C y presiones de 24-50 MPa [317], con unas condiciones habituales de operación que oscilan entre 500-650 °C y 250-300 bar, con tiempos de residencia cercanos a un minuto [25]. Durante el proceso, los compuestos orgánicos reaccionan completamente con el oxidante (en su mayoría oxígeno) [317], de manera que se consigue la destrucción de la materia orgánica y la conversión de la materia orgánica fragmentada principalmente en dióxido de carbono y agua [329], de carácter inocuo, con unas temperaturas en las que se evita la generación de dioxinas y óxidos de nitrógeno [5].



En la figura 35 se incluye un esquema simplificado del proceso, que comienza con la adición de un agente oxidante, como oxígeno puro, aire o peróxido de hidrógeno. Suponiendo un aislamiento térmico adecuado del sistema en condiciones normales de funcionamiento, el proceso es autosuficiente en términos de energía [5]. Sin embargo, el número de plantas comerciales es limitado debido a las severas condiciones de reacción (alta temperatura y presión por encima del punto crítico del agua) [315].

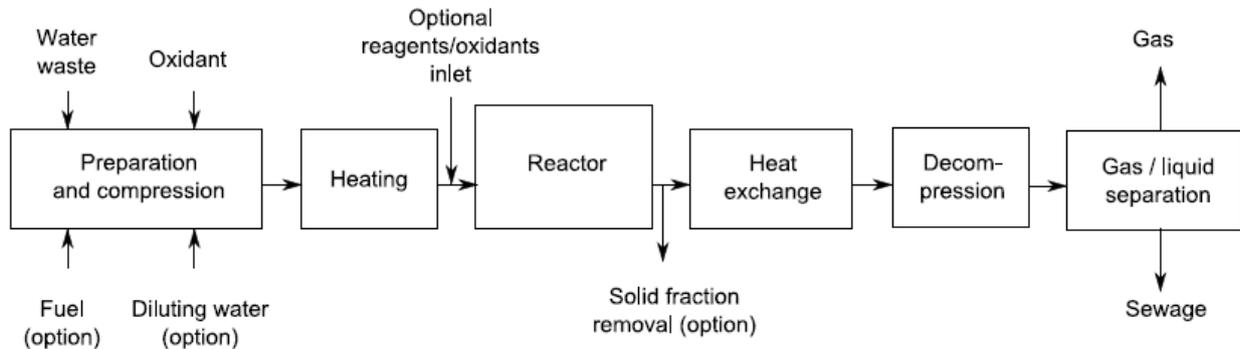


Figura 35. Esquema simplificado del proceso de oxidación con agua supercrítica [5]

El proceso de OASC posee varias ventajas sobre sus principales procesos competidores (la incineración y la oxidación con aire húmedo), reduciendo los tiempos de reacción (de segundos a unos pocos minutos) [317], el espacio necesario, o generando subproductos inocuos más compatibles con el medio ambiente. Según el tipo de residuo a tratar, puede resultar también más competitivo económicamente (aplicable a residuos acuosos con un contenido de al menos el 10 wt% de orgánicos) [307]. El proceso se lleva a cabo en una única fase y la adición de catalizadores tales como metales nobles u óxidos de metales de transición puede aumentar la velocidad de la reacción hasta en dos órdenes de magnitud [25].

- **Gasificación hidrotérmica**

Dentro de esta metodología se puede distinguir entre gasificación hidrotérmica subcrítica y la gasificación con agua supercrítica (GASC). En el caso de la primera, generalmente se emplean catalizadores para la mejora del rendimiento y la conversión de los compuestos [326], y el producto resultante está compuesto principalmente por metano [41], que se puede utilizar para posteriores aplicaciones como la producción de hidrógeno. En el caso de la segunda opción, empleando agua por encima de su punto crítico, el producto gaseoso resultante posee un alto contenido de hidrógeno y CO₂ y otros hidrocarburos están presentes en concentraciones más bajas, pudiendo ser usado este gas como fuente de energía o como "gas de síntesis" para la síntesis de productos químicos de alto valor [41]. La GASC se estudia en detalle a continuación.

2.3.2. FUNDAMENTOS DE LA GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA

El estudio de la Gasificación con Agua Supercrítica (GASC) se inició en la década de los años 70 en el MIT (Massachusetts Institute of Technology) y desde entonces se han analizado los fundamentos del proceso y los mecanismos y cinéticas de reacción mediante investigaciones teóricas y de experimentación para estudiar la conversión de distintas materias primas en un gas de alto valor energético.

La GASC es un proceso versátil, ya que permite tratar una amplia variedad de materias y, al mismo tiempo, ajustar las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso por encima del punto crítico del agua (374 °C



y 221 bar), e incluso utilizar catalizadores, para modificar la composición del gas resultante [23, 334]. Habitualmente se lleva a cabo en unas condiciones de operación de 400-650 °C de temperatura y 250-350 bar de presión [27].

2.3.2.1. TERMODINÁMICA Y MECANISMOS DE REACCIÓN

MATERIAS PRIMAS SOMETIDAS A GASC Y PRODUCTOS RESULTANTES

➤ **MATERIAS PRIMAS**

Se han llevado a cabo numerosas investigaciones en el campo de la GASC sobre diversas materias primas, como desechos agrícolas, residuos de la industria del cuero, hierba, lodos de depuradora, residuos líquidos del procesado de aceitunas, algas, estiércol, licor negro, etc. [335]. También se han investigado sólidos carbonosos (los precursores más utilizados son carbones minerales de bajo rango, como los bituminosos y los lignitos) [25] y diversos combustibles fósiles y derivados como la gasolina o el diésel [24, 29].

De acuerdo con el trabajo de Casademont et al. [27], los tipos de materiales sobre los que se han enfocado los estudios patentados se muestran, con su importancia cuantitativa relativa, en la figura 36: biomasa (32%), residuos orgánicos (22%), lodos y mezclas líquidas de fangos (21%) y carbón (14%); el grupo otros incluye algas (3,6%), crudo (2,7%), licor negro (1,8%) y residuos plásticos (1,8%).

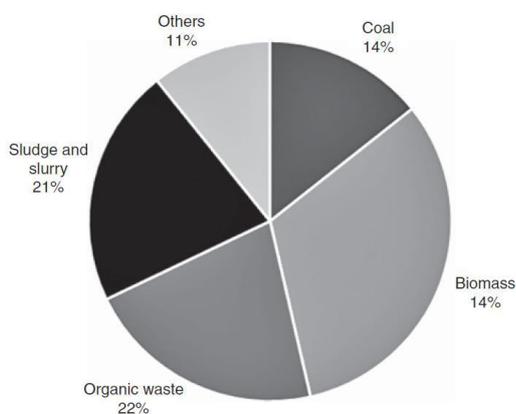


Figura 36. Distribución de las patentes concedidas con tecnología GASC (hasta diciembre de 2015) según el tipo de materia gasificada [27]

• **Residuos: tratamiento y valorización**

En la actualidad la GASC se está investigando como una técnica novedosa para el tratamiento de residuos y como medio para la recuperación de energía y materiales [8, 39]. Mediante el tratamiento y la utilización de los residuos [336] se consigue aumentar la eficiencia de los recursos y reducir las emisiones de CO₂ para mitigar parcialmente el cambio climático [335].

Las propiedades del agua supercrítica (ASC) hacen que sea adecuada para la valorización de la mayoría de las sustancias orgánicas, así como materias complejas como los aceites vegetales, las grasas y polímeros [8], incluyendo [5, 337, 338]: biomasas húmedas lignocelulósicas y residuos sólidos urbanos, residuos de la industria agroalimentaria, materiales fibrosos con un alto contenido de sustancias orgánicas, lodos industriales de la industria del procesado del papel, residuos que contienen sustancias minerales valiosas



que no pueden ser extraídas eficientemente con otros métodos de tratamiento o residuos peligrosos cuya combustión da lugar a la emisión de compuestos volátiles nocivos.

Las aguas residuales suelen estar compuestas por una solución homogénea, que facilita el bombeo de la corriente de alimentación al reactor sin necesidad de tratamiento previo [339], como procesos de secado, mejorando la eficiencia energética del proceso [340]. La GASC es un método apto para la eliminación de los disolventes orgánicos presentes en altas concentraciones en los efluentes industriales con un alto grado de conversión en un gas de alto valor [338].

En general este tipo de residuos con alto grado de humedad no resultan aptos para su tratamiento directo mediante métodos convencionales como la incineración [316] o la gasificación térmica [318]. En el caso de los derivados de los combustibles fósiles resulta difícil llevar a cabo procesos de reformado de los hidrocarburos de cadena larga, dado que se forman compuestos intermedios aromáticos que dan lugar a problemas de incrustaciones [320], siendo también común la desactivación de los catalizadores heterogéneos por la presencia de S en la materia prima [341], resultando más adecuado el proceso de GASC cuando se trata de derivados del petróleo [24].

➤ **PRODUCTO RESULTANTE**

La GASC permite recuperar el valor intrínseco de residuos como los hidrocarburos orgánicos o los desechos plásticos, es decir, los monómeros y las sustancias químicas de alto valor [342]. La GASC se contempla como un proceso prometedor para la conversión de materias con alto grado de humedad como la biomasa húmeda o los residuos con un alto contenido de humedad (incluso superior al 90% [343]) y también de contaminantes orgánicos y tóxicos, incluyendo los efluentes industriales [3], en un gas combustible limpio, presurizado y de alto valor calorífico [313] con un contenido variable de CH_4 , H_2 , CO , CO_2 e hidrocarburos ligeros ($\text{C}_1\text{-C}_4$) y otros subproductos como aceites, alquitranes y carbones [39, 310, 332].

De los procesos realizados a bajas temperaturas se obtienen CH_4 y un bio-aceite como productos principales [344]. El CH_4 producido a partir de materias vegetales y residuos se puede emplear para cubrir la creciente demanda del metano en sectores como el transporte, en el que se emplea como combustible en motores [310].

En general el H_2 es el producto objetivo de la GASC, que se forma a partir de los átomos del hidrógeno del agua y la materia gasificada, dando lugar a un producto gaseoso con una composición de más del 50% en base molar de H_2 , un 33% de CO_2 y otros, incluyendo CH_4 y CO , para temperaturas de proceso por encima de los 600 °C [304], obteniendo un gas de síntesis de alto poder calorífico con alta concentración de hidrógeno e hidrocarburos ligeros [27, 318] y bajo contenido de alquitranes [335]. Debido a las propiedades del ASC, incluso los subproductos del proceso son más limpios que en otros tratamientos convencionales [3].

El producto gaseoso obtenido se puede usar de manera directa como combustible o transformarse en combustibles líquidos a través de la fermentación del gas de síntesis o la tecnología catalítica de Fisher-Tropsch [340]. En la figura 37 [313] se muestra un esquema de las posibles vías de utilización de los productos resultantes de la GASC de biomasa húmeda.

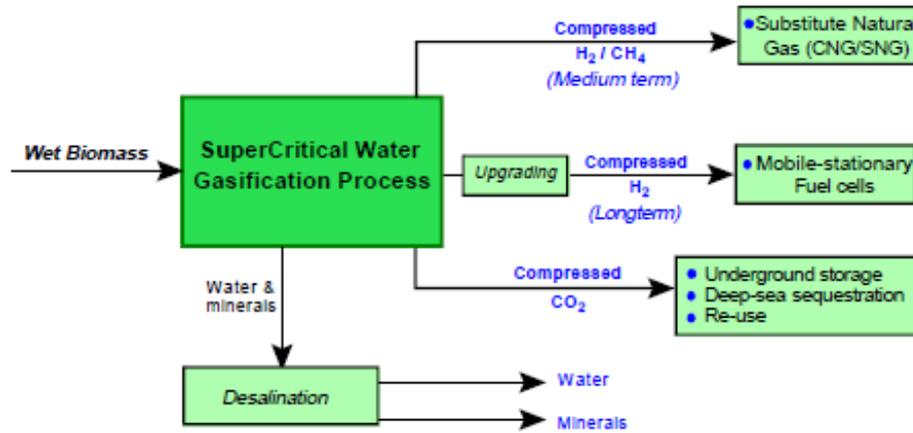


Figura 37. Vías de utilización de los productos resultantes de la GASC [313]

MECANISMOS DE REACCIÓN

Como ya se ha adelantado anteriormente, existe una gran diversidad de materiales que pueden ser sometidos a un proceso de gasificación hidrotérmica. La gasificación con agua supercrítica es un proceso complejo, al que se asocian mecanismos químicos de combinación de una serie de reacciones químicas competitivas en función de las condiciones de operación a las que se someta la materia a gasificar. Las características de los gases y otros productos resultantes del proceso dependen tanto de las condiciones de la materia tratada como de los parámetros que rigen el proceso [4, 27, 329].

La complejidad de las reacciones incluidas bajo el concepto de gasificación y la complejidad en la estructura y la química de las materias gasificables, como los residuos de la biomasa, hace que la química de la gasificación no se conozca aún con pleno detalle. Es por ello por lo que, los esfuerzos de los investigadores, en muchas ocasiones, se dirijan a mejorar el rendimiento de gas deseado, la economía del proceso en general y a resolver los principales desafíos técnicos y de ingeniería, en lugar evaluar detalladamente cada uno de los pasos de la reacción de gasificación hidrotérmica [332].

Otros autores, en cambio, consideran que una comprensión cualitativa de los mecanismos químicos de las reacciones con agua supercrítica es necesaria para poder explotar sus potenciales aplicaciones como la recuperación de energía de los residuos mediante la producción de hidrógeno [38].

A continuación, se analizan las reacciones principales que rigen el proceso de gasificación para distintos tipos de materias que se han sometido a este proceso y que pueden servir de base para realizar estudios con otros compuestos de alimentación y en otras condiciones de operación [345].

➤ BIOMASA Y RESIDUOS ORGÁNICOS

En la mayoría de los casos el estudio de los procesos hidrotérmicos se ha centrado en el procesamiento de especies orgánicas, principalmente biomasa y residuos.

○ Reacciones con agua supercrítica

En algunas ocasiones se han estudiado las distintas reacciones que ocurren en agua supercrítica considerando que son similares a las que ocurren en los procesos de gasificación, clasificándolas según el resultado del proceso y realizando así la siguiente distinción [8]:



- **Reacciones de síntesis química**

Dentro de este grupo se han incluido algunas reacciones como: la hidrólisis; la reacción de equilibrio agua-gas y su proceso reversible de hidrogenación; la oxidación parcial; la hidratación, incluyendo reacciones como el reformado con vapor del metano o el carbón; o la deshidratación [8].

- **Reacciones de conversión química**

En este grupo se incluyen reacciones que tienden a involucrar el movimiento de electrones que llevan a la formación y ruptura de los enlaces químicos, en los que los reactivos cambian químicamente para formar un producto diferente de los materiales de partida.

En el contexto del tratamiento y valorización simultánea de los residuos, se pueden distinguir dos enfoques: aquellos procesos en los que el objetivo principal es obtener productos finales, materiales, químicos, alimentos o productos inocuos respetuosos con el medioambiente y se utilizan los productos secundarios y los desechos para obtención de energía; y aquellos en los que el objetivo es la valorización energética mediante la producción directa de biocombustibles (H_2 , combustibles de síntesis) o indirectamente produciendo calor y otras formas de energía empleando los residuos del proceso.

Dentro de este grupo de reacciones se incluyen algunas como la pirólisis hidrotérmica, la oxidación con agua supercrítica (OASC) o la descomposición por gasificación (capaz de descomponer compuestos complejos como la biomasa, aceites vegetales, grasas, polímeros, etc.).

A su vez, dentro de los procesos de descomposición por gasificación se distinguen: i) la gasificación aeróbica, en la que se utiliza un oxidante como el oxígeno para la conversión de los compuestos orgánicos en un combustible gaseoso; y ii) la gasificación hidrotérmica, en la que se emplea vapor o agua supercrítica como oxidante, convirtiendo los compuestos orgánicos en una corriente gaseosa, compuesta por una mezcla de H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , y char. El producto gaseoso resultante se puede someter a distintos procesos para la obtención de productos finales como: una corriente rica en hidrógeno mediante la reacción de equilibrio agua-gas; un syngas mediante reformado con vapor; u otros productos como combustibles líquidos a través de procesos de Fischer-Tropsch, o la síntesis para producción de alcoholes. Las posibles rutas de conversión y aplicación de los productos obtenidos de la gasificación se recogen en el esquema de la figura 38 [8].

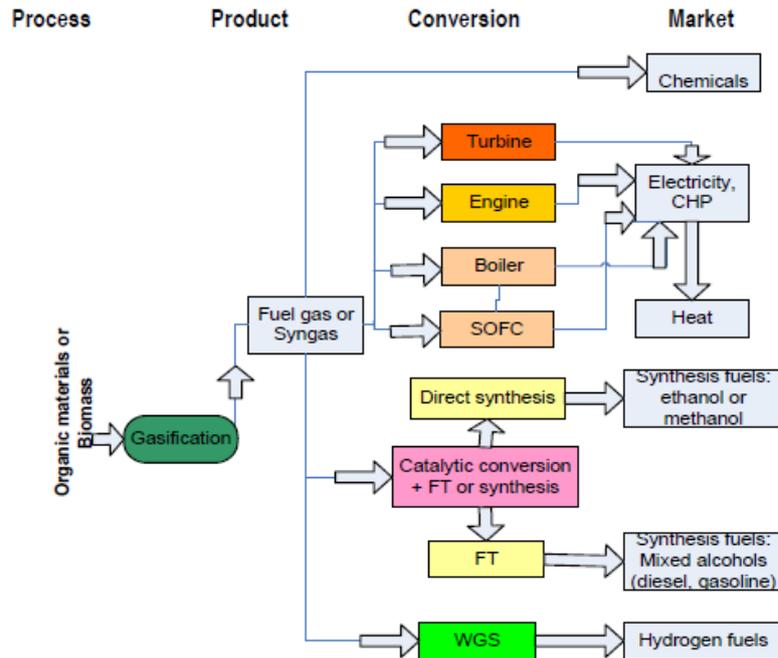


Figura 38. Gasificación de compuestos orgánicos: productos, rutas de conversión y aplicaciones [8] (SOFC: pila de combustible de óxido sólido; CHP: cogeneración de calor y energía; FT: Fischer–Tropsch; WGS: reacción de intercambio agua-gas)

○ **Reacciones con agua supercrítica implicadas en el proceso de gasificación hidrotérmica**

A los procesos de gasificación con agua supercrítica de compuestos orgánicos, como la biomasa o residuos orgánicos, se les asocian una serie de reacciones que pueden tener lugar en función de las condiciones de operación enfocadas a la producción de especies gaseosas, entre las cuales se incluyen como reacciones principales la hidrólisis, la deshidratación, el reformado con vapor, la reacción de equilibrio agua-gas, además de otras reacciones competidoras que pueden ocurrir como la pirólisis, la metanización, la oxidación, la hidrogenización, oxidación o la reacción Boudouard [4, 24, 332, 340]; y que se analizan a continuación.

● **Hidrólisis y degradación de compuestos**

El agua en el entorno del punto crítico tiene la capacidad para formar iones que ayudan a la degradación de distintos componentes [320, 340]. Como ya se ha anticipado, las reacciones de hidrólisis implican la presencia de agua que interacciona con los compuestos que forman la materia a gasificar, transformándolos en otros compuestos [8] que posteriormente son convertidos en compuestos gaseosos.

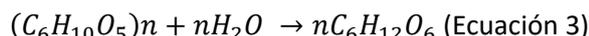
Cuando se utilizan materias primas de estructura compleja, como la biomasa y los residuos lignocelulósicos, el primer paso es la disolución de las biomacromoléculas que se producen simultáneamente con los ataques hidrolíticos a las estructuras macromoleculares [24]. Así, en las primeras etapas del proceso de gasificación hidrotérmica, la celulosa y la hemicelulosa se disuelven y mediante hidrólisis forman azúcares simples que serán gasificados a alta temperatura y presión [312], y la lignina se degrada hacia compuestos fenólicos que posteriormente son reformados para la producción de gases simples como H_2 , CO , CO_2 y CH_4 [340].



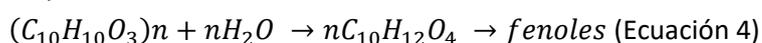
Dado que se producen diversos grupos de compuestos a partir de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, se ha estudiado el comportamiento de los compuestos intermedios y sus rutas de degradación o reformado a los gases, muchas veces mediante la GASC de compuestos modelo como la celulosa, la glucosa, el glicerol, la lignina y los fenólicos [340].

Algunas de las reacciones más representativas del proceso son las siguientes:

- La hidrólisis de la celulosa a su monómero, glucosa, representada por la ecuación 3 [24, 42, 332, 340]:



- La hidrólisis de la lignina se representa mediante la ecuación 4 [42, 340], de la que derivan principalmente compuestos fenólicos:

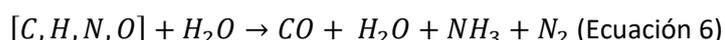


- **Reformado de vapor**

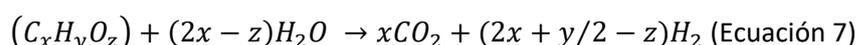
En la reacción química de la GASC las moléculas del agua supercrítica participan en distintas etapas como reactivo o catalizador para la descomposición de la materia, aprovechando la miscibilidad de los compuestos orgánicos en el estado supercrítico. Una de las reacciones principales en las que se puede categorizar la reacción de GASC es la reacción de reformado de vapor (SR), que deriva en la producción de una mezcla gaseosa de H_2 y CO , conforme a ecuación 5 [22]:



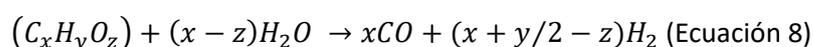
En este tipo de expresiones genéricas que representan el proceso de gasificación hidrotérmica de la biomasa, como la ecuación 6, $[C, H, N, O]$ representa la biomasa o los residuos, compuesta por átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno y el H_2O representa el agua, bien como vapor sobrecalentado a alta presión o como agua sub/supercrítica [315]:



El proceso de gasificación con agua supercrítica de la biomasa se expresa con la reacción general endotérmica de la ecuación 7 [345] que, en ocasiones, se asocia directamente a la hidrólisis o reformado de vapor de la biomasa [4, 329], donde “y” y “z” son las relaciones molares elementales de H/C y O/C de la biomasa, respectivamente. En dicha reacción el agua no solo actúa como disolvente sino también como reactivo y el hidrógeno en el agua es liberado por la reacción de gasificación [346].



Con carácter general, la reacción de reformado de vapor de la biomasa y sus compuestos intermedios que participan en el proceso para generar syngas (mezcla de CO y H_2) [332, 345] se representa con la ecuación 8 [24, 27, 318, 347, 345]:



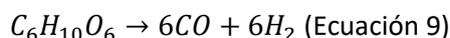
De todas las reacciones implicadas en el proceso de GASC de la biomasa el reformado de vapor tiene una gran importancia en la determinación del grado de gasificación y composición de los productos gaseosos obtenidos [4]. De cara a la producción de hidrógeno es una reacción muy deseable ya que produce



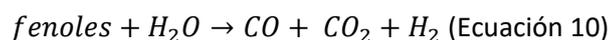
hidrógeno directa e indirectamente a través de la formación de monóxido de carbono (ver ecuación 8 [24]). El reformado de vapor es una reacción altamente endotérmica, lo que implica que las temperaturas de reacción más altas favorecen un alto rendimiento de gas hidrógeno, especialmente en tiempos cortos de reacción [345, 347], mientras que a temperaturas menores en el proceso de GASC resultará favorecida la producción de gases ricos en metano [326, 348]. No obstante, el empleo de catalizadores puede ayudar a conducir la reacción hacia el producto deseado reduciendo la temperatura de reacción [24].

Como ya se ha visto, de la hidrólisis de la biomasa se derivan compuestos intermedios del proceso como la glucosa y los compuestos fenólicos [340].

- La glucosa formada puede experimentar una variedad de reacciones, lo que lleva a la formación de productos intermedios de reacción que pueden reaccionar posteriormente para formar gases [24]. La reacción de reformado de la glucosa se expresa mediante la ecuación 9 [42, 340]:



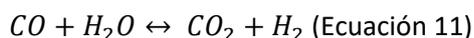
- Los compuestos fenólicos, por su parte, también pueden reaccionar con el agua supercrítica formando gases como CO, CO₂ y H₂. La reacción de reformado de los compuestos fenólicos se expresa por medio la ecuación 10 [42, 340]:



- **Reacción de intercambio agua-gas**

La reacción de intercambio agua-gas (WGS) es otra de las reacciones principales en el proceso de GASC de la biomasa [340] y otros compuestos orgánicos, y que de la misma manera que se indicó para el reformado de vapor, tiene un papel principal en la determinación del grado de gasificación y composición de los productos gaseosos obtenidos [4].

La reacción de intercambio agua-gas se representa con la expresión de la ecuación 11 [27, 332, 340]:



El CO generado en la reacción de reformado de vapor participa en esta reacción inorgánica con agua para producir H₂ y CO₂ [22]. Esta reacción es reversible y exotérmica y predomina en tiempos largos de reacción, cuando la mayoría de los gases ya han sido liberados [345, 347]. En algunas ocasiones se emplean catalizadores para promover la reacción [8].

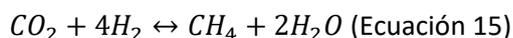
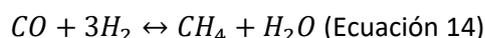
Uno de los objetivos principales de la GASC es producir hidrógeno a partir de biomasa húmeda a temperaturas relativamente bajas en comparación con los procesos de gasificación convencionales. Este proceso hidrotérmico no es solo apto para materias con un alto grado de humedad, sino que además el contenido de agua es necesario para el proceso, en el que actúa como disolvente. El agua es necesaria para la reacción de intercambio agua-gas, que conduce al alto rendimiento en H₂ [312]. La reacción de WGS se inicia a través de la interacción del CO con el OH⁻, producida por la disociación iónica del agua supercrítica, y forma el anión formiato (HCOO⁻), que, a su vez se descompone en dióxido de carbono y anión hidruro (H⁻) según el mecanismo la ecuación 12 y el anión hidruro interactúa con el agua para formar H₂ y OH⁻ por transferencia de electrones según la reacción de la ecuación 13 [24, 349]:



La reacción de intercambio agua-gas es un equilibrio, lo cual hace que el rendimiento del proceso esté limitado, y, por tanto, se deban optimizar las condiciones del proceso para aumentar la eficiencia del mismo y promover la reacción en función del producto objetivo, por ejemplo, aumentando la producción de H_2 disminuyendo el CO producido[4]. Si todas las materias primas se reforman con vapor y todo el CO producido por el proceso se consume para producir hidrógeno, se puede obtener el máximo rendimiento teórico de gas hidrógeno. La reacción combinada entre las reacciones de reformado de vapor e intercambio agua-gas (SR-WGS) se puede expresar de manera análoga a la ecuación 7 [24].

- **Metanización**

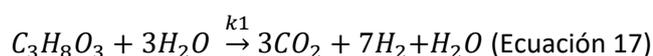
El CO generado en la reacción de reformado de vapor, además de participar en la reacción de intercambio agua-gas como ya se ha visto, participa en la reacción de metanización, que también es reversible [345]. También ocurre cuando el CO_2 producido durante la reacción de intercambio agua-gas reacciona con el hidrógeno generado en la reacción de reformado de vapor, formando agua y metano como productos finales [22]. Las distintas reacciones de metanización quedan expresadas con las ecuaciones 14, 15 y 16, representando la metanización del monóxido de carbono, del dióxido de carbono y del carbono respectivamente [24, 27]:



Cuando el producto objetivo es el hidrógeno, resulta necesario evitar que se produzca la reacción de metanización [315], ya que implica el consumo del hidrógeno generado durante el proceso de gasificación con agua supercrítica [24]. La reacción puede ser suprimida mediante la utilización de agua líquida en vez de vapor o mediante el empleo de algunos aditivos como los catalizadores de Ni [22], o haciendo que el proceso, que es exotérmico, se lleve a cabo en condiciones de altas temperatura, o también retirando continuamente el metano del reactor [24].

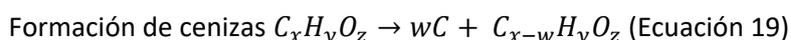
- **Pirólisis**

En general la pirólisis hidrotérmica lleva asociada la hidrólisis de los compuestos orgánicos con agua en condiciones supercríticas en ausencia tanto de catalizador como de oxidante [38], pero también contribuye al proceso de gasificación hidrotérmica [8], especialmente, a altas temperaturas [345]. En la gasificación hidrotérmica, la etapa de pirólisis está dominada por la gasificación con vapor o con agua supercrítica, pero se produce en cierta medida para permitir la degradación de los reactivos empleando el vapor o el agua supercrítica como oxidante para descomponer la estructura de las moléculas de los materiales. Sirva de ejemplo la descomposición del glicerol por gasificación hidrotérmica, representada por la reacción global de la ecuación 17 [8].





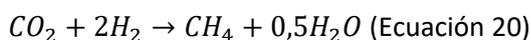
La reacción de pirólisis es endotérmica, pero es notablemente menos endotérmica que la reacción de reformado [350]. Se considera que la reacción de pirólisis es responsable de la formación de coque, alquitrán e hidrocarburos gaseosos [24]. La pirólisis rompe directamente los enlaces en los compuestos intermedios de la biomasa, llevando a la formación de gases como H_2 , CH_4 , CO y CO_2 , así como alquitrán y carbón, de acuerdo con la expresión de la ecuación 18 [332]. La producción de sólidos, que sucede siguiendo reacciones como la de la ecuación 19 [332], representa una pérdida efectiva de gas y es indeseable y precisamente una de las ventajas de la gasificación hidrotérmica es que la formación de carbonilla se suprime [351], excepto a bajas velocidades de calentamiento [345, 352].



Se ha demostrado que en la gasificación hidrotérmica, el H_2 se produce principalmente mediante el reformado de vapor en tiempos cortos y el intercambio agua-gas en tiempos mayores de reacción, mientras que el CO_2 , el CO y el CH_4 se forman predominantemente a partir de especies intermedias mediante reacciones de pirólisis hidrotérmica [345, 347].

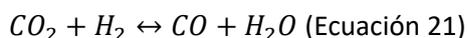
- **Hidrogenización**

La hidrogenización es otra de las reacciones competitivas que puede tener lugar durante el proceso de gasificación con agua supercrítica [24], y que se expresa bajo la ecuación 20 [42, 340]:



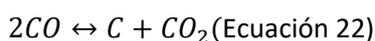
Mientras que reacciones como la de reformado de vapor dan lugar a la degradación de la biomasa y la reacción de los compuestos intermedios, como los fenólicos, con agua supercrítica y se descomponen en CO , CO_2 y H_2 , las reacciones de metanización e hidrogenación favorecen la formación de metano [340].

Como se explicó anteriormente, la reacción de intercambio agua-gas es reversible. La reacción inversa de WGS puede ocurrir por hidrogenación catalítica de CO_2 según la reacción ecuación 21 [8]:



- **Reacción Boudouard**

También la reacción de Boudouard es otra de las reacciones competitivas que puede tener lugar durante el proceso de gasificación con agua supercrítica. Se puede expresar mediante la ecuación 22 [24]:



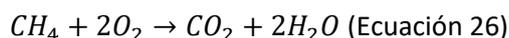
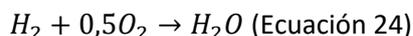
El valor negativo de la entalpía de la reacción de Boudouard implica que a temperaturas más altas ($T > 680 \text{ }^\circ\text{C}$), la formación endotérmica de monóxido de carbono es la reacción dominante [24]. Esta reacción tiene la capacidad para generar CO_2 en las reacciones en las que está implicada el agua. En otras reacciones en las que no está implicada, parte del CO_2 generado podría gasificar el sólido carbonizado de acuerdo con la ecuación 23, reacción altamente endotérmica [353]:





- **Oxidación**

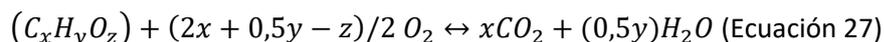
En el proceso de GASC de la biomasa otras reacciones que se pueden producir en mayor o menor medida según las condiciones del proceso son las reacciones de oxidación. En estas reacciones se consume la mayor parte del oxígeno alimentado al sistema [318]. Estas reacciones se pueden representar mediante las expresiones indicadas en las ecuaciones 24, 25 y 26 [4, 27, 329]:



Son reacciones exotérmicas, y desprenden el calor necesario para producir las reacciones de gasificación [318]. En presencia de oxidantes, se puede producir una reacción de oxidación parcial o total, dependiendo de la cantidad de oxidante [24].

Oxidación total

La reacción de oxidación total viene dada por la ecuación 27 [24]:



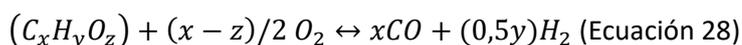
La oxidación total con agua supercrítica conlleva la gasificación de los compuestos orgánicos en ausencia de catalizador y un exceso de oxidante en las relaciones molares de oxígeno y carbono de una unidad o más como requisito estequiométrico.

En este proceso, los compuestos orgánicos se convierten en dióxido de carbono y agua en condiciones operativas típicas de unos 25 MPa y 400-800 °C, y en presencia de un exceso de oxidante (O_2), por lo que se considera un proceso destructivo [38].

Oxidación parcial

La oxidación parcial en agua supercrítica implica la oxidación de los compuestos orgánicos en presencia de un oxidante en una proporción molar de oxígeno a carbono inferior a la unidad ($MR < 1,0$) y con ausencia de catalizador [38].

La reacción de oxidación parcial viene dada por la ecuación 28 [24]:

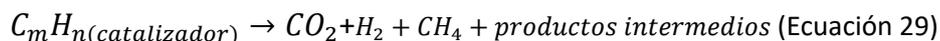


El monóxido de carbono generado en la reacción de oxidación parcial puede reaccionar con el agua utilizando la reacción de WGS para producir hidrógeno. Las reacciones de oxidación son exotérmicas y, por lo tanto, la presencia de oxidantes puede dar lugar a un calentamiento interno, reduciendo así la energía externa necesaria para las reacciones de reformado de vapor [24].

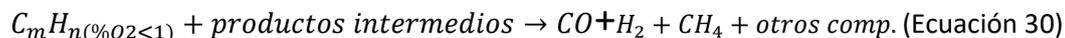
El empleo de una oxidación parcial seguida de la reacción de cambio agua-gas podría aumentar la tasa de producción de H_2 . La ecuación general de este proceso podría aproximarse mediante las siguientes reacciones generales (ecuaciones 29, 30 y 31 [38]):



Gasificación:



Oxidación parcial:



Reacción de intercambio agua-gas:



Mientras que el proceso global de GASC de la biomasa es una reacción endotérmica, en el que existe una resistencia al calor en el calentamiento externo, en el proceso de gasificación oxidativa parcial el calor generado in situ por la reacción de oxidación, exotérmica, calienta rápidamente el fluido de la reacción, reduciendo la formación de carbonilla o alquitrán (gasificándolo hasta convertirlo en un producto gaseoso [24, 313], y favoreciendo el proceso de producción de hidrógeno [313, 354]. En algunos casos incluso se emplea el peróxido de hidrógeno como fuente de radicales libres para ayudar a descomponer compuestos intermedios difíciles de gasificar, como los fenólicos [70]. En el proceso global se reduce la energía de activación de reacción y se mejora la eficiencia de la gasificación [329, 354].

La gasificación de la biomasa se puede llevar a cabo en presencia de oxígeno y/o agua de tal manera que se pueden producir las reacciones de reformado de vapor y oxidación parcial, de las que dependerá el rendimiento del gas y la producción de carbonilla, que es reducida para formar H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , pudiendo expresar el proceso completo de conversión bajo la expresión genérica ecuación 32 [29]:



Algunos investigadores han planteado incluso llevar a cabo una gasificación secuencial de oxidación parcial que consiste en gasificar los compuestos orgánicos en presencia de un catalizador activo (heterogéneo u homogéneo) seguido de una gasificación ulterior de los compuestos orgánicos en presencia de un oxidante en proporciones de oxígeno a carbono inferiores a los requisitos teóricos [38].

- **Mecanismos de reacción en la GASC – etapas de reacción**

Como se ha visto, las reacciones que pueden tener lugar durante el proceso de GASC dependen de la composición de la materia prima a tratar, las condiciones de operación y la posible presencia de catalizador u oxidante. Todo ello, conformará las etapas que se suceden durante el proceso completo.

La figura 39 esquematiza algunas de las posibles rutas en la gasificación con agua supercrítica de la biomasa, de acuerdo con las reacciones analizadas anteriormente, señalando algunos de los catalizadores que han sido empleados en función de la reacción estudiada: catalizadores tipo A (Ni, Ru, Rh, Pt, Pd, Ni/ Al_2O_3 , Ni/C, Ru/ Al_2O_3 , Ru/C y Ru/ TiO_2 , etc.); catalizadores tipo B (Ni, Ru, Pt, carbón activado, etc.); catalizadores tipo C (Ni, Rh, Ru, Pt, carbón activado, etc.); y catalizadores tipo D (Ni, Ru, NaOH, KOH, K_2CO_3 , etc.) [340].

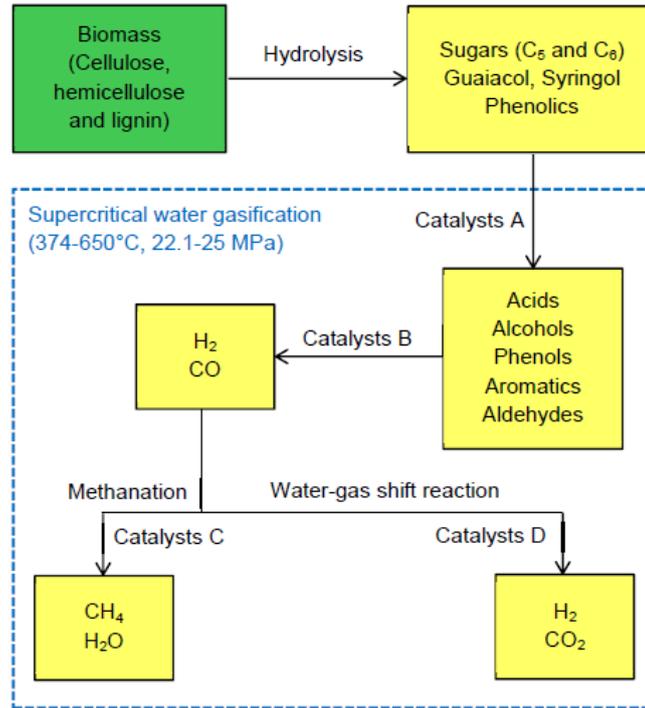


Figura 39. Rutas típicas en la GASC de la biomasa [340]

La mezcla de gases obtenidos mediante GASC puede contener hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etileno, y la fracción líquida, puede contener productos de valor añadido (por ejemplo, acetaldehído, ácido acético, acetona, metanol y etanol); también se puede obtener carbón [314]. Se considera que las etapas de la GASC pueden ser análogas a las de otras gasificaciones térmicas, siguiendo las fases y reacciones químicas asociadas que se pueden resumir en cuatro fases que incluyen: hidrólisis, pirólisis, reacciones gas-sólido que consumen carbón, y reacciones en fase gaseosa, que mejoran la composición química final del producto gas, tal y como se muestra en la figura 40 [8].

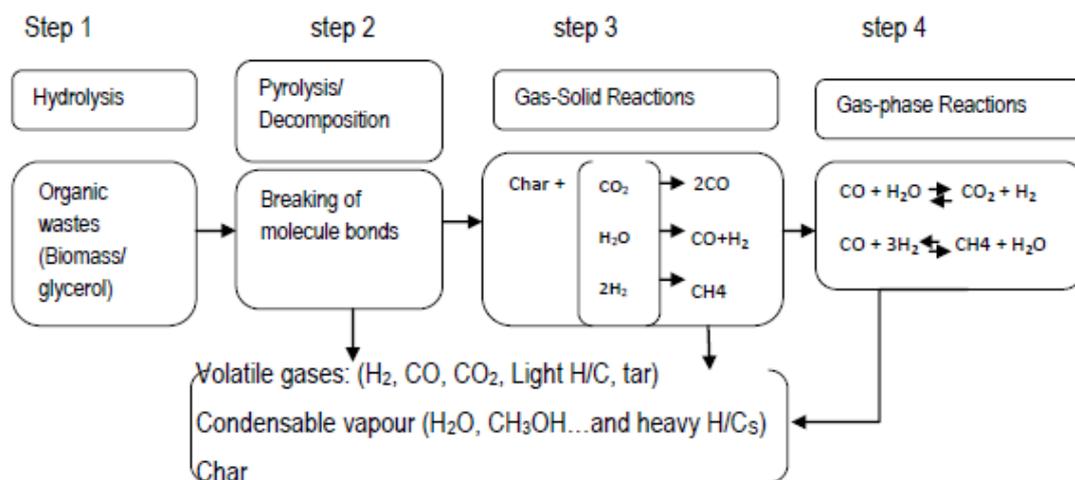
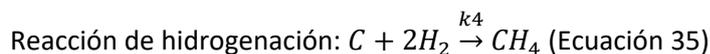
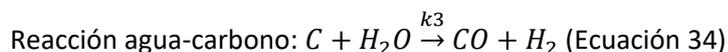
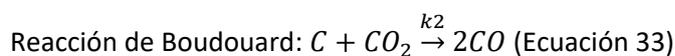


Figura 40. Fases de reacción en la GASC de compuestos orgánicos [8]

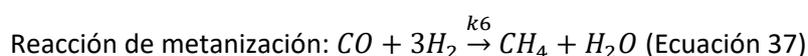
En la fase 3, compuesta por reacciones gas-sólido, la formación de los productos resulta de reacciones secundarias. La fase sólida (cenizas) se convierte en fase gaseosa (CO, H₂, CH₄) reaccionando con gases



(normalmente CO_2 , H_2). Las principales reacciones en este paso de la gasificación son las ecuaciones 33, 34 y 35:



La fase 4 determina la composición final del producto gaseoso a través de las rutas principales de las ecuaciones 36 y 37:



Cuando las condiciones de operación no son suficientes para alcanzar el equilibrio químico, es probable que el gas producto contenga varias cantidades de hidrocarburos ligeros como el C_2H_2 y el C_2H_4 , así como hidrocarburos pesados que se condensan en un líquido negro y viscoso conocido como alquitrán. El alquitrán es un subproducto indeseable de la GASC, ya que puede bloquear las válvulas y los filtros en línea e interfiere con los procesos de conversión posteriores [8].

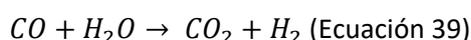
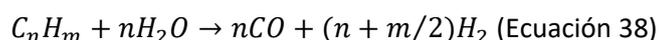
➤ HIDROCARBUROS Y COMPUESTOS DE ORIGEN FÓSIL

Como se ha visto, una de las rutas más prometedoras para la obtención de hidrógeno es la GASC de biomasa y residuos orgánicos, pero existe una gama de procesos que permiten producir hidrógeno a partir de otras materias como los combustibles fósiles: carbón, metano procedente del gas natural, etc. a través de procesos hidrotérmicos con el empleo de vapor o agua en estado supercrítico. A continuación, se revisan algunos de los métodos más empleados o prometedores, como la GASC.

• **Reformado de vapor**

El reformado de vapor de las materias primas de hidrocarburos ha sido durante décadas el método más empleado para la producción de hidrógeno. La reacción general que representa el proceso de reformado de vapor, como ya se vio con anterioridad, es la ecuación 8, en la que, para el caso de los hidrocarburos e hidrocarburos oxigenados, el coeficiente “z” pasa a ser cero [24].

Generalmente implica dos reacciones: la rotura de los hidrocarburos con el vapor (ecuación 38) y el intercambio agua-gas (WGS) (ecuación 39) [29]:



Algunos de los compuestos que se someten habitualmente al proceso de reformado de vapor para la producción de hidrógeno, en el que se hace uso de diversos catalizadores, son: el metano, los hidrocarburos líquidos como la gasolina, el diésel o los combustibles para aviones, o el metanol [29].



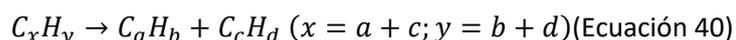
- **Reformado de vapor con agua supercrítica**

Un método innovador consiste en el proceso de reformado empleando agua supercrítica sin catálisis, en el que el agua supercrítica actúa como agente reformador o como un extraordinario disolvente. Este proceso se puede aplicar a la conversión de hidrocarburos y materias primas oxigenadas, e hidrocarburos líquidos como el diésel o los combustibles para aviones para su conversión en H_2 [29].

El agua en la región supercrítica es un excelente disolvente para el oxígeno y los hidrocarburos, excluyendo el hidrógeno. Como consecuencia de esta alta solubilidad las reacciones de reformado son homogéneas y, por lo tanto, no es necesario el uso de catalizadores. Así, las moléculas de hidrocarburos son reformadas directamente por el agua según la ecuación 38 [29].

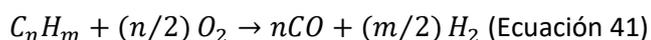
En el proceso de reformado con agua supercrítica no hay prácticamente limitación de equilibrio debido a la insolubilidad de hidrógeno, que mantiene la concentración de hidrógeno en la mezcla de reacción por debajo del equilibrio químico final de la reacción. Las grandes cantidades de CO producidas según la ecuación 38 se convierten en hidrógeno adicional a través de la reacción de cambio de gas de agua.

Una reacción secundaria que tiene lugar simultáneamente en el proceso de reformado, independientemente de si el estado es supercrítico o no, es la pirólisis de hidrocarburos (ecuación 40 [29]). Esta reacción de pirólisis es en gran parte responsable de la formación de hidrocarburos más ligeros como el metano, el etano y etileno. Es irreversible y opera en un amplio rango de temperaturas. Como resultado de la fragmentación pirolítica repetida, los fragmentos resultantes se vuelven favorables para la coquización. Todos hidrocarburos presentes en la fracción del rango de ebullición del diésel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos de baja poliaromaticidad (número de ciclos por debajo de 4) son completamente solubles en agua supercrítica, permitiendo que se lleven a cabo reacciones químicas del siguiente tipo antes de la coquización [29].



- **Oxidación parcial catalítica**

Otro de los procesos que se emplean ampliamente para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos es la oxidación parcial catalítica, que puede llegar a tener un coste energético menor que el proceso de reformado con vapor al suprimir el aporte de energía necesario para disponer de elevadas cantidades de vapor sobrecalentado. La oxidación parcial catalítica, a su vez, se puede llevar a cabo de manera directa o mediante la combinación con reacciones de combustión y de reformado. Este proceso se ha empleado para la conversión de compuestos como el metano, hidrocarburos líquidos y el metanol y se expresa según la ecuación 41 [29]:



- **Reformado autotérmico**

El proceso de reformado autotérmico (ATR) genera un gas de síntesis rico en hidrógeno y monóxido de carbono. El conjunto de las reacciones químicas que tienen lugar en el ATR incluye: reacciones de



oxidación parcial (ecuación 41), reformado de vapor (ecuación 38), y de intercambio agua-gas (ecuación 39). Sus dos ventajas principales son:

- Una alta eficiencia energética, ya que el calor para las reacciones de reformado es suministrado por la combustión interna y, por tanto, la única necesidad de suministro de calor es para el precalentamiento de los reactivos. Además, la temperatura de salida es superior, con un grado mayor de conversión de la corriente de alimentación, incluso con ratios bajos de vapor-carbono
- Diseño simple del sistema, con equipos más compactos y, por tanto, menor coste de inversión.

Este proceso también se ha aplicado para la conversión de materias como el metano, hidrocarburos líquidos y el metanol [29].

- **Gasificación**

La gasificación es otra tecnología que se ha empleado para la producción a gran escala de hidrógeno. Es un proceso versátil que puede utilizar todas las materias primas basadas en el carbono, incluyendo el carbón o los residuos del petróleo y que, mediante el aporte de una fuente de hidrógeno, normalmente vapor y/o el oxígeno, permite su conversión a un producto de gas que contiene CO, H₂, CO₂, CH₄ y N₂ en varias proporciones. La química de la gasificación es bastante compleja, e implica reacciones como: “*cracking*”, oxidación parcial, gasificación de vapor, intercambio agua-gas y la metanización [29].

En las dos últimas décadas, la elevada reactividad del agua supercrítica también se ha aprovechado para gasificar carbones con el objetivo de producir H₂. El empleo de agua supercrítica como agente gasificante presenta importantes ventajas frente al método tradicional con vapor [25]. A continuación, se revisan algunos de los mecanismos principales en la gasificación con agua supercrítica de los sólidos carbonosos.

- **Reacciones en la gasificación de sólidos carbonosos**

La gasificación de sólidos carbonosos con vapor de alta temperatura es el método más antiguo para obtener H₂, aunque actualmente la mayor parte del H₂ producido proviene de reformado de vapor de CH₄.

El procedimiento de gasificación genera un gas de síntesis formado principalmente por H₂, CO y CO₂ y consiste en un proceso complejo dentro del cual ocurren varias reacciones simultáneas. En condiciones de presión atmosférica o vapor sobrecalentado (800-1000 °C), los mecanismos de reacción, tratándose de un proceso complejo en el que suceden distintas reacciones simultáneamente, han sido estudiados en profundidad de cara a la producción de H₂ y se representa esquemáticamente en 4 fases de acuerdo con la figura 41, donde C_f representa los sitios activos del sólido carbonoso [353]. La reacción de gas de síntesis (C/H₂O) es la principal en el mecanismo, generando H₂ y CO como productos. Por otro lado, pueden ocurrir otras reacciones secundarias, debido al exceso de agua en el sistema, como la reacción de intercambio agua-gas (generando CO₂ y H₂ adicional), la reacción inversa de Boudouard o reacciones de metanización.

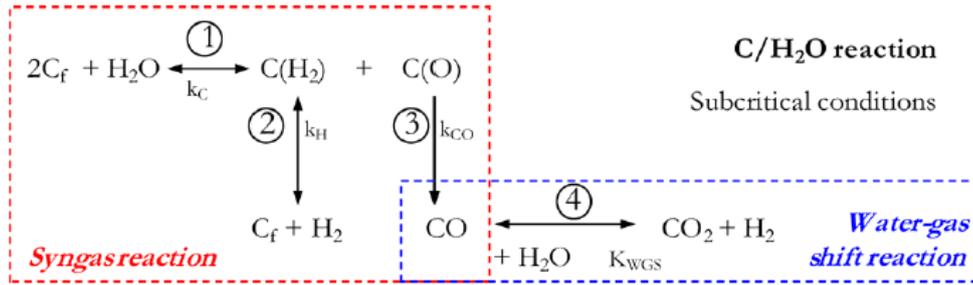


Figura 41. Mecanismo de gasificación con vapor de sólidos carbonosos [353]

En el caso de someter a los sólidos carbonosos a un proceso de gasificación con agua supercrítica, mientras que algunos autores afirman que el mecanismo de reacción no cambia al pasar de condiciones subcríticas a supercríticas, otros [355, 356] denotan diferencias en base a aspectos como los cambios en la energía de activación o el carácter extractivo del agua supercrítica frente a su poder de gasificación, y proponen que los cambios en el mecanismo de la reacción de gas de síntesis se deben a aspectos como el acceso del agua supercrítica a un mayor número de sitios activos, el aumento de la concentración de reactivo en la superficie carbonosa y la formación de clusters sobre los propios sitios activos [25]. La novedad principal es la formación de CO₂ como producto primario de la reacción de gasificación en condiciones supercríticas, representada añadiendo la etapa 5 al esquema de gasificación con vapor (figura 42 [353]). Como resultado, el número de moléculas de CO desorbidas a través de la etapa 3 es muy pequeño, y proporciones crecientes de ellas se convierten en CO₂ siguiendo la reacción de cambio agua-gas. Adicionalmente, de cara a obtener H₂ mediante la reacción de intercambio agua-gas, se considera más ventajoso reformar el CO con agua supercrítica y frente al vapor, tratándose de una reacción más rápida, que no requiere uso de catalizadores, y que, a mayor temperatura, consigue un mayor grado de conversión del CO [25, 357].

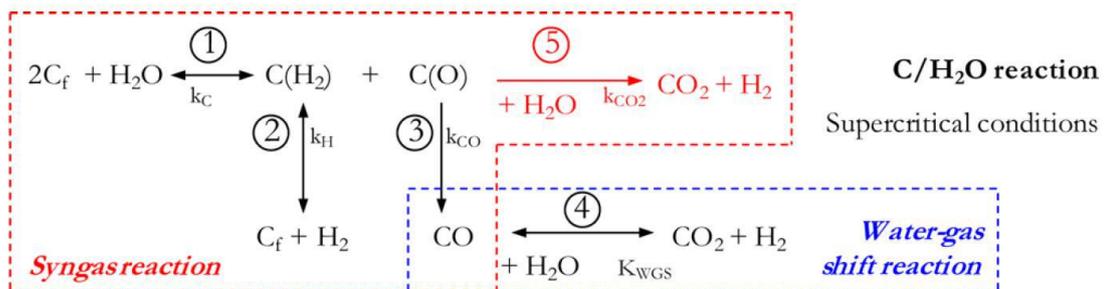


Figura 42. Mecanismo de gasificación con agua supercrítica de sólidos carbonosos [353]

○ **Etapas del proceso de gasificación**

Los procesos que se han analizado en este apartado con el objetivo de producir hidrógeno implican reacciones en las que se coproducen dióxido de carbono y monóxido de carbono [29]. Algunos de los enfoques más comunes de cara al futuro, para la protección del medio ambiente, pasarán por combinar estas tecnologías con otras de captura y secuestro de CO₂ para minimizar el impacto ambiental de estos procesos.

En el caso concreto de la gasificación, se están desarrollando alternativas que permiten integrar estos nuevos aspectos.



En los procesos convencionales de gasificación de hidrocarburos como los combustibles fósiles, es común que la primera etapa, en la que el hidrocarburo se convierte en hidrógeno y monóxido de carbono a través de la reacción agua-carbono, se lleve a cabo en un primer reactor. Los gases producidos se conducen a un segundo reactor, en el que se produce la reacción de intercambio agua-gas, en la que se genera el hidrógeno y el CO₂ que se ha de separar posteriormente para obtener hidrógeno puro [358]

Lin et al. [358] han desarrollado un nuevo método para la producción de hidrógeno a partir de materiales de hidrocarburos como carbones y residuos orgánicos, "HyPr-RING", que integra la reacción agua-carbono, la reacción de cambio agua-gas y la eliminación de dióxido de carbono y otros contaminantes, en un solo reactor en condiciones óptimas, consiguiendo reducir el tiempo y el coste del proceso. Combinando la reacción de captura de CO₂ con cal (ecuación 42) con las reacciones agua-carbono y de intercambio agua-gas, se puede resumir el proceso completo con la expresión (ecuación 43):



CINÉTICAS DE REACCIÓN

Como ya se ha recogido anteriormente, existen diversas reacciones asociadas a los procesos de gasificación con agua supercrítica, pero que se produzcan o no, y en qué condiciones, depende de diversos factores que condicionarán el transcurso del proceso y la cantidad y composición de los productos resultantes.

Con el objetivo de conocer las principales cinéticas de reacción de los procesos de GASC para establecer las condiciones de diseño para la GASC de compuestos oleosos, se recoge a continuación un análisis de los factores principales que condicionan el proceso de conversión y los productos finales obtenidos, que a su vez influyen en las necesidades energéticas y la viabilidad técnico-económica del proceso, y que se pueden resumir en:

- Temperatura
- Presión
- Tiempo de residencia
- Características de la materia prima a gasificar y su concentración en la corriente de alimentación
- Tipo de reactor empleado y condiciones de operación: operación continua o discontinua
- Condiciones energéticas: ratio de calentamiento de la corriente de alimentación, empleo de equipos auxiliares como intercambiadores de calor...
- Fenómenos de catálisis
- Fenómenos de oxidación

➤ PAPEL DEL AGUA SUPERCRÍTICA

Las cinéticas de reacción y las características de los productos de la GASC están condicionadas en gran medida por las propiedades del agua durante toda la rampa de calentamiento y presurización hasta alcanzar el punto crítico, y por encima de éste, en la región supercrítica.



El agua, además de hacer de medio de reacción o disolvente de sustancias orgánicas y gases (como H_2 , O_2 o N_2) por encima del punto crítico [312, 340], también actúa como reactivo [4], aportando hidrógeno extra [329, 332]. En ocasiones también se señala el papel del agua incluso como catalizador o precursor de catálisis [312, 332].

Por encima de su punto crítico, el agua es un poderoso agente gasificante, dando lugar a entornos de reacción más homogéneos que los establecidos en condiciones de vapor [31]. La capacidad del agua para proporcionar hidrógeno desempeña un papel importante de la distribución de los productos de reacción, que, a alta temperatura, puede suprimir la formación de carbones y alquitranes y además de donar átomos de hidrógeno, puede generar moléculas de hidrógeno a través de la reacción de intercambio agua-gas en presencia de monóxido de carbono, pudiendo aumentar el rendimiento del gas hidrógeno [24].

➤ PARÁMETROS EVALUADORES DEL PROCESO

Para la evaluación de la influencia de distintos factores en el proceso de gasificación y los productos resultantes del proceso se emplean algunos de los siguientes parámetros [24]:

- Rendimiento total de gas: número de moles del gas producido por cada mol de la materia prima que se introduce en el reactor.
- Rendimiento individual de gas: número de moles de un gas concreto, por ejemplo, el H_2 , por cada mol de materia prima que se introduce en el reactor.
- Eficiencia de la gasificación del carbono: relación entre el número total de moles de carbono en los gases producidos y el número total de moles de carbono en la materia prima. Este balance de carbono se utiliza debido a las dificultades para estimar el balance de masa de los productos sólidos que pueden permanecer en el reactor.

➤ PARÁMETROS CONDICIONANTES DEL PROCESO

Existen investigaciones en las que se ha estudiado la gasificación hidrotérmica de una gran diversidad de materias primas, desde compuestos modelo hasta compuestos reales, con diversos enfoques, como analizar la influencia de la temperatura o la adición de agentes catalizadores u oxidantes en la composición del gas final o el grado de conversión de la materia gasificada. De la mayoría de los estudios se han obtenido resultados relevantes y en base a ellos, se han podido extraer una serie de conclusiones que marcan las cinéticas de reacción más predecibles en los procesos de GASC. Algunas de las tendencias generales se sintetizan en este apartado, en base a artículos de revisión, capítulos de libro o tesis doctorales recogidos en la bibliografía, y algunos de los casos más representativos se detallan en el apartado de estudios experimentales.

Cabe citar que, mientras que algunos parámetros se pueden cambiar de manera independiente, como la concentración de la corriente de alimentación, otros están vinculados, como la velocidad de calentamiento o el tiempo de residencia, y la relación entre todos ellos hace difícil entender la influencia de los diferentes parámetros de operación en el funcionamiento y la eficiencia del proceso [359]. Además, es necesario evaluar cómo afecta al proceso de GASC la configuración del reactor donde se lleva a cabo y el material del que está compuesto, ya que sus paredes pueden ejercer un efecto catalítico [39, 360, 361].



○ Temperatura

La temperatura juega un papel crucial en la GASC [340], incluso en ocasiones se considera el parámetro más importante [23] comparado con otros como la presión, la concentración de reactivo o la adición de catalizador u oxidante [42].

La temperatura muestra un efecto significativo en la GASC, especialmente cuando no se emplean catalizadores o en los casos en los que estos son menos efectivos [42, 346, 362]. Afecta a diversos aspectos como: i) la eficiencia de la reacción de gasificación [24, 340]; ii) el grado de conversión de la materia a gasificar y la eficiencia de gasificación de carbono [23, 24, 329]; iii) la composición del gas final o distribución del producto y, por tanto, al rendimiento del producto y rendimiento de gases total e individual [24, 310, 312, 337, 340] y iv) la eficiencia energética [329], en particular, a la entrada de energía del proceso [363]. Muchos estudios experimentales han demostrado que el rango de temperaturas en el que tiene una mayor influencia es de 500 a 700 °C, en el que tiene un impacto significativo en los rendimientos y la composición de los gases producidos [42]. Si bien es cierto que a 500 °C es complicado que se generen ciertos gases sin el uso de catálisis, a 600 °C, con una baja concentración de la materia a gasificar, se puede llegar a alcanzar una gasificación completa [23].

La temperatura afecta en los citados parámetros siguiendo las siguientes tendencias.

- Con un aumento en la temperatura se acelera el proceso de gasificación y la reactividad es mayor que en otros procesos de gasificación, como la gasificación con vapor [25]. La constante de tasa cinética y la tasa de reacción [362] aumentan con la temperatura, lo que lleva a mayores conversiones de las materias primas [24].
- Una mayor temperatura maximiza la eficiencia de gasificación [340, 362]. Se consigue una mayor eficiencia de gasificación [329] y una formación de coque menos severa porque el agua supercrítica se convierte en un reactivo más potente a medida que aumenta la temperatura [24, 364].
- Al aumentar la temperatura también aumenta la cantidad de gas producido [25]. Como se ha visto anteriormente analizando las propiedades del agua supercrítica y los mecanismos de reacción, el producto iónico del ASC determina la velocidad de hidrólisis y de degradación de los compuestos de la materia a gasificar en condiciones supercríticas. Al superar el punto crítico del agua, al aumentar la temperatura disminuye la densidad del agua, lo cual da lugar a un menor producto iónico, que favorece los mecanismos radicales [321]. Con el cambio de predominancia del mecanismo iónico a un mecanismo de radical libre, se favorecen las reacciones con las que se forman los productos gaseosos [320, 340].

En cuanto a la composición del gas final o la distribución del producto, en los procesos de GASC a altas temperaturas predomina la formación de hidrógeno frente a la formación de metano [24, 312, 340]. Mayores temperaturas aumentan el rendimiento de H₂ y CO₂, mientras que en la gasificación a baja temperatura aumenta el rendimiento de CH₄ y CO [310, 329, 340, 362, 365, 366]. En los procesos en los que el producto objetivo es el hidrógeno se buscan temperaturas altas, que resultan esenciales desde el punto de vista de la termodinámica [339], yendo de la mano el aumento de la temperatura con un aumento de la eficiencia de la conversión de hidrógeno [329].



La variación de la composición de los gases en función de la temperatura se debe a la fuerte variación de las entalpías de las reacciones de formación de CH_4 y H_2 . Mientras que la primera es ligeramente exotérmica, la segunda es endotérmica [312, 367]. Si nos centramos en las reacciones de reformado de vapor y de intercambio agua-gas que, como se ha visto son las rutas principales para la formación de H_2 en condiciones supercríticas, son altamente endotérmicas, y, por lo tanto, se requiere una elevada energía externa para impulsar la reacción de equilibrio para formar hidrógeno y dióxido de carbono [24]. Siguiendo el principio de Le Chatelier, las altas temperaturas desplazan el equilibrio de la reacción endotérmica en dirección hacia la formación de productos, predominando la formación de H_2 frente a la formación de CH_4 , mientras que a temperaturas más bajas se favorecen las reacciones de formación de metano [24, 312].

Durante el proceso de GASC, a bajas temperaturas se forman metano y carbón sólido. Ambos son reformados al aumentar la temperatura, convirtiéndose en H_2 y CO . En el rendimiento de H_2 puede alcanzar un pico, en el entorno de los $750\text{ }^\circ\text{C}$, a partir del cual comienza a reducirse debido a la inercia de la reacción de intercambio agua-gas (WGS). A altas temperaturas de gasificación, en particular entre 800 y $850\text{ }^\circ\text{C}$, el producto gaseoso resultante de la GASC es una mezcla rica en H_2 y CO con pequeñas cantidades de CH_4 e hidrocarburos ligeros [20, 363].

El rendimiento de gas de equilibrio se puede calcular en base al método de minimización de energía libre de Gibbs con la ecuación de Peng-Robinson o Soave-Redlich-Kwong, pudiendo predecir la composición de los productos finales a una temperatura, presión y concentración de materia prima específicas. A partir de las estimaciones de rendimiento del gas de equilibrio, es posible determinar la temperatura óptima de reacción que conduce a altos rendimientos de un gas determinado, como el H_2 [24]. Aun así, como se verá más adelante, la temperatura mínima a alcanzar para la conversión completa de algunos compuestos depende de su naturaleza [362] y la influencia de la temperatura en la conversión de la materia a gasificar está fuertemente conectada con el efecto de la tasa de calentamiento en la reacción [313].

- **Presión**

La presión es otro parámetro importante de control en los procesos de GASC [42], pero su influencia es compleja [339, 340, 346, 362] y, en la zona supercrítica, ha sido motivo de discrepancias [25].

Se ha analizado el efecto de la presión sobre aspectos como la reactividad o la aceleración del proceso [25], la eficiencia del proceso [340], estudiando la eficiencia de gasificación y la eficiencia de conversión de carbono [329], la distribución del producto [24, 312, 329] o el rendimiento del gas y el rendimiento individual de gases como el hidrógeno [24, 310, 312, 329, 340].

Algunas investigaciones encuentran que la reactividad no depende de la presión en el intervalo 250-350 bar. En otras ocasiones, los resultados revelan que el proceso se acelera ligeramente al comprimir el agua supercrítica desde la presión crítica hasta 375 bar [25].

Se ha señalado que la presión tiene un efecto mínimo en la eficiencia del proceso [340] e incluso que, de todos los parámetros del proceso, la presión es el único que no afecta a la conversión [310, 369]. Por otra parte, también se ha propuesto que un aumento de presión hasta la presión crítica del agua mejora el proceso de GASC, pero en condiciones supercríticas no supone ningún efecto importante sobre la



conversión de carbono [329]. Así, por ejemplo, algunos experimentos han indicado que no existe una diferencia significativa en la eficiencia de gasificación y la eficiencia de carbono con un aumento de presión en el entorno de los 26 MPa con temperaturas entre 500 y 700 °C [346], mientras que en otros casos sí se ha detectado una mejora con un aumento de presión en rangos entre 25 y 45 MPa [339].

También se ha recogido que un aumento de presión hasta la presión crítica del agua mejora el proceso de GASC, pero en condiciones supercríticas no supone ningún efecto importante sobre la distribución del producto [329]. De igual forma, se ha indicado que la dependencia del rendimiento del producto gaseoso con relación a la presión es mucho menos acusada que en el caso de la temperatura [312], con un efecto mínimo por encima de algunos valores de presión [340] o incluso que no afecta [310], como ya se ha indicado. En particular, en el rendimiento del gas hidrógeno, la presión tiene un efecto mínimo [24, 340], aunque se ha comprobado que, a partir de ciertos valores, un aumento en la presión provoca una disminución en el rendimiento de H₂ y el rendimiento de CO, mientras que el rendimiento de CH₄ aumenta [312, 340, 363].

El cambio en la composición del gas con la presión se puede razonar siguiendo el principio de Le Chatelier, de modo que un aumento de la presión cambia las reacciones de equilibrio hacia el lado de menos formación de moléculas, con una mayor formación de metano a presiones altas, mientras que una disminución de la presión puede conducir a un aumento de los productos de dióxido de carbono e hidrógeno y a una disminución de los productos de metano [24, 312].

La dependencia de los rendimientos individuales de los gases con la presión está relacionada con los cambios en las propiedades del agua supercrítica [24]. Al aumentar la presión, también se incrementan la densidad, la constante dieléctrica y el producto iónico del agua [320, 339, 340, 362]. En estas condiciones predominan los mecanismos iónicos de reacción frente a los mecanismos de radicales debido a la formación de un mayor producto iónico con mayores densidades [24, 340, 346]. El incremento en el valor del producto iónico, a su vez, aumenta la tasa de hidrólisis para la descomposición de la materia prima [340, 370], con un papel fundamental en el proceso de GASC. Además, se ha señalado que las altas presiones mejoran la reacción de intercambio agua-vapor, pero reducen la velocidad de las reacciones de descomposición [42, 339, 346, 362].

Análogamente a lo señalado con la temperatura, a partir de las estimaciones de rendimiento del gas de equilibrio se puede determinar la presión óptima de reacción que conduce a altos rendimientos de un gas determinado, como el hidrógeno [24].

- **Materia prima y condiciones de alimentación**

Uno de los aspectos que más condiciona el transcurso del proceso de GASC y el producto final obtenido es la materia prima a gasificar (su composición, grado de humedad, el tamaño de las partículas...) y la concentración de dicha materia en la corriente de alimentación del sistema. A continuación, se analizan algunas de las tendencias más características.

- **Concentración de la materia prima en la alimentación**

La concentración de la materia prima en la corriente de alimentación es otro de los parámetros que rigen en proceso de GASC [339]. Afecta a aspectos como la eficiencia de la gasificación [313, 339, 340, 346,



362], determinando aspectos como la eficiencia de carbono [23, 362] y el grado de conversión y rendimiento total de gases [23, 346]. También condiciona el rendimiento individual de gases como el hidrógeno o el metano [24, 312, 339, 340, 346, 362] e influye en las necesidades y eficiencia energética del proceso [339, 340].

Las corrientes de alimentación con altas concentraciones resultan más difíciles de gasificar que las que tienen una menor concentración [339, 362], en igualdad de condiciones de operación. Además, las elevadas concentraciones ocasionan problemas de bombeo de la alimentación y conducen a problemas de atascamiento [340], que, en particular, en el reactor son debidos a los depósitos de material carbonoso y mineral, al procesar materias primas complejas como la madera y los almidones que contienen más de un 10% de materia orgánica [23].

La eficiencia del proceso de GASC varía dependiendo de la concentración de la alimentación, por ejemplo, la cantidad de biomasa seca [346]. En la GASC a alta temperatura, en el entorno de 500-800 °C, es posible conseguir una alta eficiencia de gasificación de materias como la biomasa debido a su alta reactividad a esas temperaturas, pero a medida que aumenta la concentración de la materia prima orgánica, la eficiencia de la gasificación disminuye [313]. Al aumentar la concentración, disminuyen la eficiencia de gasificación y la eficiencia de conversión de carbono [340, 362]. Mayores concentraciones en la alimentación conllevan un menor rendimiento de conversión a gas, mientras que con concentraciones menores se puede conseguir una gasificación completa de la materia prima [346], que solo se consigue con mezclas muy diluidas, por debajo del 5 wt% [23]. Con mezclas por encima de ese valor, los ratios de conversión de carbono están comúnmente entre el 75 y el 90% [23].

La concentración de materia prima tiene un impacto significativo en los rendimientos individuales de gas en los procesos de GASC [24]. La composición del gas final varía, con una mayor cantidad de H₂ y CO₂ cuando la concentración es menor y mayor cantidad de CH₄ y CO para mayores concentraciones [24, 339, 346, 362].

Esta tendencia, que se ha comprobado con experimentación, también se puede explicar desde un punto de vista teórico, mediante la realización de cálculos relacionados con el rendimiento del gas de equilibrio [24, 312]. Cuando se utilizan bajas concentraciones de materia prima, la alta cantidad de agua puede hacer que progrese la reacción de intercambio agua-gas, aumentando el rendimiento del H₂ y el CO₂, o incluso el exceso de agua puede provocar una inversión en las reacciones de metanización, disminuyendo el rendimiento de metano [24].

Para alcanzar la conversión total de una corriente de alimentación con alta concentración es necesaria una alta temperatura de reacción, lo cual es consistente con el cálculo termodinámico [362]. Este hecho influye en las necesidades térmicas y energéticas del proceso y en su coste. Con una mayor concentración de materia prima, la eficiencia de la gasificación y el rendimiento de H₂ disminuyen, mientras que el rendimiento de CO aumenta. Pero la gasificación de las materias primas de alta concentración es necesaria para lograr una eficiencia térmica lo suficientemente alta como para establecer un proceso económico [339]. Se ha afirmado que, para obtener un alto rendimiento del gas con una elevada concentración de materia prima en la alimentación, se requieren las condiciones de alta temperatura, alta tasa de calentamiento y el uso de catalizador [326, 346].



- **Características físico-químicas de la materia prima**

Tipo de materia prima y composición

Como se indicado previamente, el proceso de GASC se puede emplear para la transformación de multitud de materias primas. De su tipología y composición dependen las condiciones del proceso y el producto resultante.

Residuos industriales orgánicos:

Una de las posibilidades planteadas es la GASC de aguas residuales industriales orgánicas, como los efluentes de la industria del papel, la industria farmacéutica o la industria química, que suelen contener una alta concentración de hidrocarburos. Las aguas residuales industriales se caracterizan por una alta concentración de contaminantes, con compuestos orgánicos refractarios que derivan en ácido acético, ácido propanoico, 1,2-etanodiol, cetonas o fenoles, similares a los productos intermedios de la GASC de la biomasa [312]. La investigación de estos compuestos resistentes al calor es de gran importancia, porque su conversión suele ser un paso clave que marca la velocidad del proceso, el grado de conversión y la distribución del gas final [329].

Biomasa y residuos:

La mayoría de estudios de la GASC están enfocados al procesamiento de la biomasa y residuos derivados. A continuación, se recogen algunos de los aspectos que más influyen en el proceso de GASC y en qué medida.

- Componentes principales e interacción entre ellos

La celulosa, la hemicelulosa y la lignina son los principales componentes de la biomasa y tienen diferentes estructuras, por tanto, pueden tener un efecto distinto en la GASC [339, 346].

En algunas ocasiones se han estudiado de manera individual las cinéticas de reacción de los distintos compuestos, por ejemplo, carbohidratos como la celulosa hacia glucosa, la lignina y compuestos aromáticos hacia fenoles, el efecto de las proteínas [339] y los aminoácidos, etc. [312]. Pero algunos estudios también revelan la importancia de considerar la interacción entre los distintos compuestos [313, 339], con influencia en aspectos como el rendimiento individual de los gases producidos como el hidrógeno [42]. Así, por ejemplo, se ha comprobado que el H_2 es el principal producto de la gasificación de la celulosa o la glucosa, mientras que el CH_4 es el principal producto de la gasificación de la lignina en el agua supercrítica [340]. Además, no hay una interacción notable entre la celulosa y la hemicelulosa, pero en presencia de lignina, se suprime la formación de hidrógeno [313, 339], aunque, por otro lado, la presencia de lignina reduce la formación de cenizas [340].

- Contenido de elementos inorgánicos o minerales

La materia prima a gasificar puede contener diversos compuestos que influyen en la GASC. En algunos residuos, por ejemplo, existen sulfuros que pueden disminuir en rendimiento de los gases y que, en ocasiones, hacen que resulte necesario llevar a cabo un proceso de desulfuración previo al proceso de GASC [339].



También la presencia de minerales tiene influencia en la gasificación. Por ejemplo, los metales alcalinos pueden influenciar las rutas de degradación de la materia, incrementando el rendimiento de hidrógeno y reduciendo la formación de carbonilla, aunque también puede dar lugar al atascamiento del reactor [313]. Uno de los factores que se ha señalado como más influyente en este contexto es la presencia de sales, principalmente las sales alcalinas, en la materia a gasificar.

El aspecto más importante de las sales alcalinas es su efecto catalizador [339], que supone un mayor rendimiento de gas [312] y acelera la reacción de intercambio agua-gas, resultando en una mayor producción de H_2 y menos CO en el gas resultante [312, 313, 339]. En ocasiones, incluso se ha señalado que las sales alcalinas causan corrosión, generando superficies activas que aumentan el rendimiento de H_2 [312].

La presencia de sales tiene influencia en los distintos pasos de las reacciones en el proceso de GASC [313]. Tiene efecto en aspectos como una disminución en la temperatura a la que comienza la degradación de compuestos como la celulosa, mejora la degradación de otros compuestos como los azúcares, aumentando el rendimiento de los gases y la fase líquida [312], reduciendo la formación de la fase sólida como el coque y la carbonilla [313, 339]. Por el contrario, en condiciones de operación comparables en las que las sales aumentan el rendimiento del gas, el contenido de proteínas hace que disminuya [312].

Tamaño de la partícula

El tamaño de las partículas de la materia a gasificar influye en el proceso de gasificación, entre otras razones, porque en casos como la biomasa puede requerir una fase de pretratamiento, aumentando el coste y el consumo de energía.

De algunos estudios se ha podido concluir que el rendimiento de hidrógeno es mayor cuando se gasifican materias con menor tamaño de partícula [339, 370]. Además, conceptualmente, dado que la resistencia a la transferencia de masa en agua supercrítica es mínima, el tamaño de la partícula puede no tener un efecto significativo [346], pero en alguna ocasión se ha señalado que, con un tamaño de partícula mayor, la resistencia a la difusión puede ser mayor y por tanto disminuir la eficiencia de la gasificación [339].

Por tanto, muchas veces el tamaño viene determinado buscando la viabilidad técnico-económica del proceso, buscando un equilibrio entre la mayor eficiencia y rendimiento de gases obtenida con tamaños menores, y el consumo energético requerido para conseguir tamaños menores [339, 346].

○ Tiempo de residencia

El tiempo de residencia es el tiempo de duración en que los reactivos permanecen dentro del reactor [340]. Es uno de los parámetros que condicionan el proceso de GASC, pero su influencia a su vez depende de otros factores como el tipo de materia prima a gasificar y su concentración en la corriente de alimentación, el tiempo y la presión de operación o el tipo de reactor empleado [24].

Las características de la materia a gasificar (estructura química, contenido de oxígeno...), por ejemplo, marcan el tiempo de residencia óptimo para conseguir una conversión total, menor para el caso de las especies de hidrocarburos de cadena corta o los hidrocarburos oxigenados frente a los hidrocarburos de



cadena larga, o el tiempo óptimo para alcanzar el rendimiento máximo individual de un gas como el hidrógeno [24, 371].

Un aumento del tiempo de residencia, generalmente en el orden de los segundos, aumenta la eficiencia de gasificación, así como la conversión [340, 360]. En algunos casos, en unos pocos segundos se puede conseguir la gasificación completa [339, 346].

Se ha señalado que el tiempo de reacción pueden tener un efecto insignificante sobre el rendimiento de los productos gaseosos, de manera que un aumento del tiempo solo da lugar a una ligera disminución del rendimiento de los aceites y a un aumento del rendimiento del carbono [310, 372]. En el caso del rendimiento de H_2 , al igual que el grado de conversión, aumenta con el tiempo de residencia hasta cierto punto; a partir de entonces no muestran ningún cambio significativo [339, 340, 346], aunque en algún caso se ha señalado que, si se supera el tiempo de residencia óptimo de GASC, la composición puede permanecer inalterada o puede disminuir el rendimiento de hidrógeno al favorecerse la metanización [24, 371, 373, 374].

En el caso de los procesos a menor temperatura, la conversión máxima para la producción de gases puede necesitar un tiempo mayor [346], aunque a temperaturas mayores el proceso total es razonablemente rápido, alcanzando conversiones máximas con temperaturas del entorno de los 600 °C en menos de un minuto [23]. Este tiempo será menor cuando las temperaturas de reacción sean superiores o cuando se empleen catalizadores [24].

- **Tipo de reactor y configuración de operación**

En los procesos de GASC, debido a la alta temperatura y presión de operación para alcanzar la región supercrítica del agua, la configuración del reactor ha de estudiarse de manera específica [313], ya que de ello dependen directamente las condiciones de operación: continuas o discontinuas. Los reactores para la GASC están todavía en fase de desarrollo y se están haciendo importantes esfuerzos para que sean adecuados para conseguir una alta eficiencia energética y los altos rendimientos de H_2 [340].

En los procesos de GASC llevados a cabo hasta el momento, la mayoría con biomasa, se han empleado reactores continuos y reactores batch o discontinuos [312, 313, 340]. Los reactores discontinuos operan en dos modos, como la celda de yunque de diamante y los autoclaves de alta presión. Los reactores continuos más comunes operan con flujo continuo, como los reactores tubulares y reactores de tanque agitado continuo. También se empiezan a usar novedosas configuraciones como el reactor de lecho fluidizado o los reactores de microcanal de flujo continuo [340].

- **Reactores a escala de laboratorio**

En la mayoría de las ocasiones se han realizado los estudios a pequeña escala, en laboratorio, donde se han empleado reactores pequeños [313].

Discontinuos

Los reactores discontinuos son adecuados para estudiar el comportamiento de las fases y los mecanismos de reacción [340] y se han usado, por ejemplo, para aportar resultados comparativos en la gasificación a baja temperatura [313].



Los autoclaves de acero discontinuos son los más empleados para examinar el rendimiento y la distribución del producto a partir de diferentes materias primas, condiciones de proceso y formulaciones de catalizadores. Una desventaja estos equipos es que es necesario calentarlos bastante tiempo hasta alcanzar las condiciones de reacción. Si la tasa de gasificación es mayor que la tasa de calentamiento, la conversión comenzará a temperaturas no definidas. Además, se ha señalado que la pared metálica del reactor puede ejercer un efecto catalítico [313].

La novedosa aplicación de capilares de cuarzo como microrreactores discontinuos permite una alta velocidad y pruebas baratas, con la ventaja adicional de posibles observaciones visuales. Se pueden aplicar técnicas fotográficas y de video para registrar la secuencia de reacciones dentro de los capilares transparentes durante el calentamiento y la presurización. Sin embargo, una desventaja es que no se puede medir la presión dentro de un capilar, sino que se deduce a partir de la temperatura y el volumen de la muestra en el reactor [313].

Continuos

En ocasiones se ha señalado que el empleo de condiciones de operación continuas en los procesos de GASC supone un menor consumo de energía y un menor tiempo necesario para gasificar toda la materia [340].

El proceso de GASC se ha llevado a cabo en reactor de flujo continuo en laboratorio para diversas combinaciones de materia prima y catalizador. Cuando se pretende operar en modo continuo, a menudo se utilizan reactores tubulares de acero [313], óptimos para los estudios paramétricos [340]. El caso del reactor de tanque agitado se puede utilizar en laboratorio, pero no se ha extendido su aplicación práctica por posibles problemas relacionados con el aislamiento eficiente del reactor y la necesidad de potencia de agitación. Para mantener la misma capacidad, un reactor con tanque agitado debe tener normalmente un volumen mayor que un reactor tubular. La concentración de la alimentación es notablemente inferior en un reactor de tanque agitado, debido a la rápida dilución a las condiciones de salida del reactor. Un argumento a favor del reactor de tanque agitado es que la conversión de carbono durante la GASC aumenta con concentraciones más bajas, como se observa en las mediciones de capilares de cuarzo citadas anteriormente [313].

Aparte de los reactores tubulares y (series de) reactores de tanque agitado, otros pueden ser adecuados. En caso de catálisis heterogénea, se pueden considerar también los reactores de lechos fijos y fluidificado [313]. Mientras que en los reactores tubulares una de las principales preocupaciones es la posible obstrucción debida a la formación de carbón/coque durante la GASC, que puede llegar a paralizar el proceso, los reactores de lecho fluidizado pueden evitar este problema y, por tanto, adquirir una posición más ventajosa [340].

Los novedosos reactores de microcanal de flujo continuo se consideran una de las configuraciones avanzadas aptas para la GASC, ofreciendo altas tasas de transferencia de calor necesarias para las reacciones de gasificación, de carácter endotérmico [340].

Algunas configuraciones novedosas intentan integrar además el uso de reactores con el aporte de energía a partir de fuentes de energía renovable, como los reactores solares térmicos [42].



Diferencias

Como se ha indicado, se han empleado diversos reactores en los procesos de GASC, con condicionantes particulares en función de su tipología. Las diferencias entre los experimentos continuos y discontinuos y los distintos reactores dan pistas sobre la química de la degradación de materias como la biomasa y la optimización del proceso [313], y a menudo son causadas por los comportamientos variables de calentamiento y enfriamiento [312].

En la mayoría de los casos, se realizaron experimentos continuos en reactores tubulares y se observó una disminución del rendimiento relativo de gas con el aumento de la concentración inicial o del contenido de materia seca. En caso de usar un tanque de agitación de flujo continuo (CSTR) se ha podido observar lo contrario [352]. Esto puede tener una explicación por un simple enfoque cinético: si la degradación de los productos intermedios en gases tiene un orden de reacción bajo y compite con reacciones de orden alto como la polimerización a alquitrán y coque, el rendimiento relativo de gas en un reactor tubular disminuiría con la concentración inicial. A su vez, la generación de "hidrógeno activo" formado mediante la reacción de intercambio agua-gas puede influir en otras reacciones, inhibir la polimerización (formación de coque...) y favorecer las reacciones de división, aumentando el rendimiento relativo del gas con la concentración inicial [321]. En el caso del reactor CSTR, debido a la existencia de retromezcla, el "hidrógeno activo" podría afectar en cada paso del proceso de GASC y no sólo al final de la cadena de reacción, como ocurre tanto en las reacciones sin retromezcla como en los reactores tubulares y discontinuos [312], de modo que una alta tasa de calentamiento y una atmósfera reductora debida a la presencia de hidrógeno desde las primeras etapas de la degradación de la materia pueden resultar ventajosas. Una de las nuevas alternativas en desarrollo consiste en la combinación de un CSTR y un reactor tubular, combinando las ventajas del CSTR con un segundo reactor para gasificar compuestos relativamente estables como los fenoles y alcanzar conversiones muy altas [313].

Materiales

Para el estudio de la GASC a alta temperatura (500 - 750 °C) a escala de laboratorio se han empleado reactores metálicos. Algunos de los materiales empleados para la construcción del reactor son: el acero inoxidable, el Inconel, el Hastelloy y el Hastelloy corroído.

Los datos publicados acerca de los distintos estudios indican que el material del reactor tiene un efecto significativo en el proceso de gasificación y se han encontrado grandes diferencias entre los experimentos llevados a cabo, por ejemplo, con un rendimiento de carbono muy superior con un reactor de Hastelloy corroído frente al uso de un reactor de Inconel. La propia pared metálica del reactor y los depósitos que se forman sobre ella son catalíticamente activos e influyen tanto en la eficiencia del carbono como en la distribución del producto. Debido a este efecto catalítico de la pared, que también puede ser influenciado por la corrosión, los datos publicados son difíciles de comparar e interpretar [23].

- **Plantas piloto y reactores de gran escala**

La GASC está en una etapa temprana de desarrollo. Debido a su potencial, principalmente para la valorización de residuos convirtiéndolos en un gas de alto valor, la investigación a escala de laboratorio



se está desarrollando rápidamente. Sin embargo, todavía no existen instalaciones comerciales a gran escala [23, 313].

La mayoría de los experimentos con el SCWG se han llevado a cabo en pequeños reactores de pocos milímetros de diámetro. El escalado de los resultados de tales reactores miniatura a reactores de varios centímetros o incluso metros de diámetro puede estar sujeta a muchas incertidumbres, ya que tales reactores pequeños no muestran el efecto de la hidrodinámica, la transferencia de masa y la transferencia de calor dentro del reactor. Por lo tanto, el efecto de la configuración de la geometría del reactor en la producción de gas es un parámetro empírico, en el que el reactor de mayor diámetro interno parece favorecer la eficiencia tanto de la gasificación de la materia (por ejemplo, biomasa) como del carbono, así como reducir significativamente las concentraciones de Carbono Orgánico Total (COT), posiblemente promoviendo la transferencia de calor y la formación de gases en el proceso. En algún caso se ha obtenido un mayor rendimiento de gasificación en el reactor de mayor diámetro (9 mm), pero el rendimiento del gas de hidrógeno fue mayor en el reactor de menor diámetro (6 mm) [346].

En cuanto a la actividad catalítica de los reactores, es complicado extrapolar los resultados obtenidos en los equipos pequeños, empleados a escala de laboratorio, a los reactores de gran escala, que tienen un área de pared mucho más pequeña en relación con el volumen [23].

Para poder realizar un análisis adecuado del diseño del reactor, es necesario disponer de datos sobre la cinética de reacción obtenida para condiciones bien definidas, y elaborar un modelo de los pasos de reacción dominantes. Para que el proceso de GASC resulte viable, se considera necesaria la recuperación de calor mediante el intercambio de calor entre las corrientes de salida y entrada del reactor. Para lograr una eficiencia térmica aceptable, es fundamental que el calor de la entrada se utilice en la medida de lo posible para precalentar la corriente de alimentación (principalmente agua) para alcanzar las condiciones de reacción. Al mismo tiempo, es probable que el calentamiento de la alimentación en el tubo de entrada del reactor cause problemas de obstrucción/encapsulamiento porque la descomposición térmica comienza ya muy por debajo de la temperatura de reacción deseada. Por tanto, es necesario estudiar las consecuencias del paso de la corriente de alimentación a través del punto crítico en el intercambiador de calor [313].

Para la demostración práctica en el paso de escalado desde el laboratorio hacia la escala industrial se están desarrollando plantas piloto [23]. Más adelante se hace referencia a los principales casos de estudio.

- **Condiciones energéticas**

En este apartado se consideran algunos aspectos adicionales que complementan a los anteriores y que tienen que ver en gran medida con la eficiencia energética del proceso y su coste, y a su vez condicionan la eficiencia de la gasificación y las características del producto obtenido.

- **Ratio o velocidad de calentamiento**

El ratio o rampa de calentamiento está directamente relacionado con la temperatura [313] y su valor dependerá también de la concentración de la corriente de alimentación, ya que las necesidades de aporte de calor varían según el contenido de humedad [312].



La tasa de calentamiento de la materia prima tiene una influencia significativa en la gasificación del agua supercrítica [339], y es una variable clave en el proceso, en particular, si se lleva a cabo en un reactor batch [329].

La rampa de calentamiento afecta a la eficiencia de gasificación [312, 329]. En general, mayores velocidades de calentamiento favorecen el proceso de GASC [346]. Tasas mayores de calentamiento favorecen una gasificación homogénea que resulta en mayores eficiencias de gasificación [329], incluso hacen que se consiga una completa gasificación en los casos en los que una alta temperatura no es suficiente para gasificar algunos productos intermedios de reacción que pueden causar el taponamiento del reactor [362], mientras que con menores velocidades de calentamiento las condiciones de reacción pueden ser heterogéneas, con interferencia de char y otros compuestos disueltos [312]. Además de la eficiencia de gasificación, el ratio de calentamiento también condiciona la composición del gas final. Velocidades mayores de calentamiento aumentan el contenido de hidrógeno y CO y reducen el contenido de CO₂ en la fase gaseosa [329], mientras que ritmos más pequeños de calentamiento dan lugar a una disminución en el rendimiento de hidrógeno [313, 352].

Un calentamiento lento lleva a la formación de coque/carbón en el reactor [313, 339, 346]. Diversos autores han dado una posible explicación a esto. Cuando las tasas de calentamiento son menores, la mezcla de materia prima y el agua que conforman la corriente de alimentación se calientan suavemente hasta alcanzar la temperatura supercrítica, de manera que pasan un mayor tiempo en la zona subcrítica. Esto da lugar a condiciones heterogéneas para la hidrólisis y la formación de alquitrán, fenoles y furfural difíciles de gasificar [329], ya que, a bajas temperaturas, predominan las reacciones iónicas en las que se forman los diversos productos intermedios, furfurales u otros compuestos insaturados [313, 339, 346], aumentando el rendimiento de estos productos y disminuyendo el rendimiento del gas por debajo del punto crítico del agua [313]. Cuando los reactivos alcanzan la temperatura supercrítica se produce un cambio del principal mecanismo de reacción, de iónico a radical libre y los furfurales y otros compuestos insaturados se polimerizan formando coque/carbón [312, 313, 339, 346]. A su vez, la formación de carbón reduce la conversión de carbono [346]. Por encima del punto crítico, el rendimiento de los furfurales es mucho más bajo y el rendimiento del gas aumenta [313], pero los productos de mayor peso molecular formados mediante polimerización son menos reactivos que la materia prima original a temperaturas supercríticas y reducen en esas condiciones la formación de gas [312].

Una mayor tasa de calentamiento, en cambio, hace que el tiempo que pasa la corriente de alimentación en la región subcrítica sea más corto, con una menor formación de coque/carbón y una mayor conversión [346] y mayor rendimiento de gas [312]. Algunos experimentos, de hecho, han constatado que mayores velocidades de calentamiento (del orden de varios cientos de grados Kelvin por minuto) inhiben la formación de coque [339], y, además, inhiben la formación de alquitranes y reduce la desactivación de los catalizadores que se puedan emplear [312, 329]. Una buena solución puede ser pretratar la materia prima empleando agua subcrítica antes de la GASC [42], por ejemplo, mezclando la materia de alimentación con agua precalentada por el intercambiador de calor y el precalentador, en caso de que se disponga de estos equipos, consiguiendo un calentamiento rápido de la mezcla a gasificar [339].



- **Calentamiento de la materia y uso de sistemas de recuperación de calor**

Dadas las altas condiciones de temperatura a alcanzar y el carácter endotérmico de la reacción global de GASC, cada vez se encuentra más extendida la idea de que para que el proceso resulte viable es necesario instalar equipos complementarios de recuperación de calor, como los intercambiadores de calor, que tienen una repercusión directa en la mejora de eficiencia energética del proceso y en la reducción de los costes.

Se han realizado evaluaciones energéticas de los procesos de GASC basados en la termodinámica, variando las tecnologías y el enfoque. En general, las eficiencias energéticas calculadas varían entre el 44% y el 65%. Las eficiencias exergéticas publicadas se sitúan en el rango de 41-52% [348, 367, 375, 376]. En ocasiones, se considera que estos valores son lo suficientemente alentadores como para iniciar el desarrollo de un proceso, por ejemplo, para la conversión de la biomasa. Lo que sí está claro es que cada cálculo termodinámico refleja el efecto del intercambiador de calor de manera que pequeñas mejoras ya tienen un fuerte efecto en la eficiencia energética [312].

Como se ha visto anteriormente, el grado de concentración de la materia de alimentación puede estar limitado por aspectos como la capacidad de los equipos para su bombeo o la eficiencia esperada del proceso. Es necesario tener en cuenta, además, el grado de humedad, de cara a evaluar la energía necesaria para su calentamiento. Los procesos de gasificación convencional tienen lugar a altas temperaturas y requieren el secado previo de la materia prima mediante evaporación. En cambio, el proceso de GASC puede gasificar materias primas con un alto grado de humedad a menor temperatura.

Por un lado, un alto contenido de humedad supone una gran necesidad energética para calentar la corriente de alimentación hasta alcanzar la temperatura de operación, ya que la capacidad calorífica del agua es alta. Como se muestra en la figura 43, la energía necesaria para calentar el agua hasta 600°C a 30 MPa es casi la misma que para la evaporación y el aumento de la temperatura a 0,1 MPa. Pero, por otro lado, la alta presión de operación del sistema evita que se produzca la evaporación, lo que significa que no es necesario transferir energía, mientras la temperatura permanezca inalterada [312].

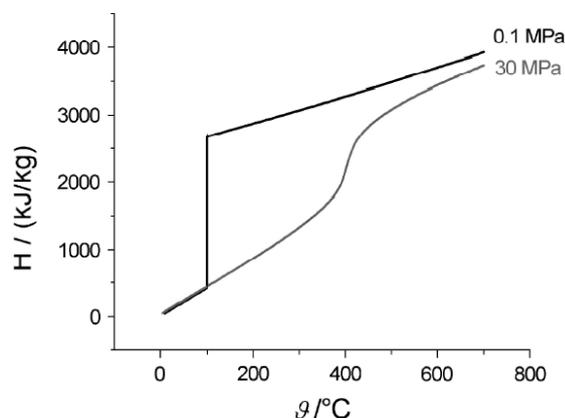


Figura 43. Entalpía del agua en función de la temperatura a 0,1 y 30 MPa [312]

Si el proceso se combina con un equipo de recuperación o utilización de calor, como un intercambiador de calor, cuyo funcionamiento viene marcado por la diferencia de temperatura entre el flujo caliente y el frío, resulta mucho más efectivo si se trabaja con altas presiones frente al caso en el que se produce



evaporación. Esto se traduce en que la energía empleada para aumentar la temperatura de materias primas con alto contenido de agua se recupera a lo largo del proceso, aumentando notablemente la eficiencia energética, a su vez condicionada directamente por la eficiencia del equipo de recuperación de calor, mientras que en la gasificación termoquímica convencional la energía empleada para el secado de la materia prima no se recupera [312].

- **Fenómenos de catálisis**

- **Adición de un agente catalizador**

La catálisis se ha empleado en procesos en condiciones subcríticas y supercríticas, por ejemplo, para la producción de biocombustibles. Aunque los mecanismos involucrados siguen sin estar del todo claros, muchos estudios han demostrado que el desarrollo y el rendimiento general del proceso se mejoraron [42]. El empleo de agentes catalizadores en los procesos de GASC se realizó con el objetivo de mejorar la eficiencia de la gasificación, disminuir la temperatura de operación y mejorar la eficiencia económica [339, 346, 362].

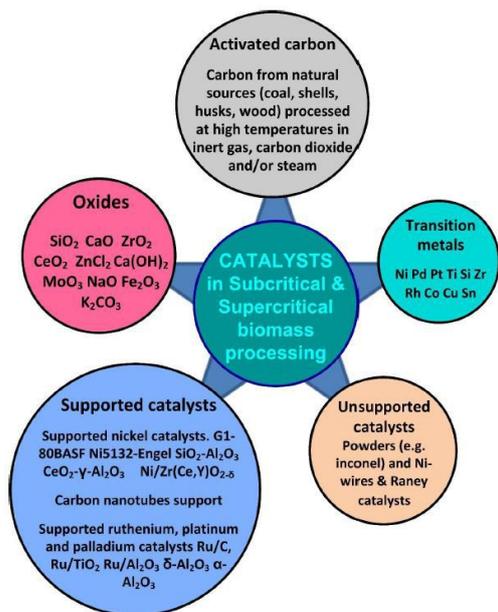
Por un lado, la adición de un catalizador permite aumentar el grado de conversión, incluso con la gasificación completa de corrientes de alimentación con una mayor concentración que en condiciones no catalíticas [310].

Por otro lado, la presencia de un catalizador aumenta el rendimiento de H_2 en condiciones supercríticas, favoreciendo las reacciones de intercambio agua-gas [42], consiguiendo un mayor grado de conversión de la materia y mejorando las condiciones de selectividad del hidrógeno, reduciendo los requerimientos tan exigentes en términos de temperatura y presión, y reduciendo las necesidades energéticas y los costes de operación [329, 340]. La presencia de un catalizador, además de influir en la distribución del producto gaseoso, también influye en las reacciones de degradación de ciertos compuestos y puede aumentar el rendimiento de la fase líquida a la vez que inhibe la formación de fase sólida [313], reduciendo la formación de cenizas, de alquitranes [340], de carbones y de resinas [310]. Para cada caso es necesario estudiar cómo se modifica la reacción global del proceso de GASC. Se presenta como ejemplo la reacción de GASC en caso de añadir $Ca(OH)_2$ mediante la ecuación 44 [362]:



A pesar de mejorar las reacciones de intercambio de agua-gas, algunos catalizadores, como los compuestos por metales alcalinos pueden provocar corrosión e incrustaciones en los equipos. Además, algunos catalizadores resultan inestables y generan daños en su soporte [42].

El catalizador a emplear en la GASC debe ser diferente del que se utiliza en la gasificación convencional debido a sus condiciones particulares de funcionamiento, como los valores de alta presión, el posible objetivo de producto final (producción de hidrógeno, en lugar de gas de síntesis) y las características específicas del medio supercrítico [339, 346, 362]. La elección del catalizador depende de su capacidad para romper los enlaces C-C, progresar en la reacción de intercambio agua-gas y reducir la actividad hacia la ruptura de los enlaces C-O [340] y resulta importante desde el punto de vista no solo de su actividad sino también de su estabilidad [42].



En la figura 44 se muestra una clasificación amplia de los principales tipos de catalizadores homogéneos y heterogéneos utilizados en condiciones subcríticas y supercríticas para la producción de biocombustibles [42]. En los procesos de GASC se han usado generalmente distintos tipos de catalizadores como: los alcalinos, los carbones activados, y los metálicos [329, 340], incluyendo los óxidos de metales [313, 339, 346, 362]. En ocasiones se ha señalado que es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores sobre todo para que se adapten a las condiciones exigentes del medio en agua supercrítica [313], como puede ser la mezcla de metales estables y soportes estables [23].

Figura 44. Clasificación de los principales tipos de catalizadores homogéneos y heterogéneos utilizados en condiciones subcríticas y supercríticas para la producción de biocombustibles [42]

- **Efecto catalizador de compuestos de la materia prima**

Como se ha visto anteriormente, en ocasiones la materia prima a gasificar puede contener algunos compuestos como sales alcalinas que ejercen un efecto catalítico en el proceso de GASC [312, 313, 339].

- **Efecto catalizador del material del reactor**

La superficie del reactor también puede generar un efecto catalítico en la reacción [23], más acusado en el caso de algunos materiales metálicos, con efectos como un aumento en el rendimiento total de gases o el rendimiento individual de H₂ [310].

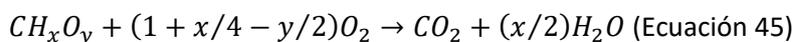
- **Fenómenos de oxidación parcial**

La gasificación con agua supercrítica puede ocurrir con la ausencia parcial o total de un oxidante, cuyo papel es desempeñado por el oxígeno disuelto [310]. Como ya se vio en la descripción de los posibles mecanismos de reacción que tienen lugar durante los procesos de GASC, se puede llevar a cabo el proceso de gasificación con agua supercrítica con oxidación parcial mediante la adición de un agente oxidante con objetivos como la producción de hidrógeno a partir de biomasa, aunque hasta ahora existen pocos casos [329].

La GASC es una reacción endotérmica, por lo que el proceso requiere la adición de calor. Generalmente, el calor es suministrado al reactor por aporte calor externo, pero se obtienen eficiencias energéticas y exergéticas pobres debidas a la baja eficiencia de transferencia de calor. Además, conseguir un calentamiento rápido y la gasificación completa de la materia es difícil. Materias como la biomasa pueden ser oxidadas por el oxígeno con agua supercrítica formando CO₂ y H₂O, de acuerdo con la ecuación 45. Si se añade una cantidad de oxígeno inferior a la estequiométrica se puede gasificar la materia y el calor se produce in situ en la reacción, procedente de la reacción de oxidación, de carácter exotérmico. Mediante



la transferencia de calor interior en el reactor se consigue una alta eficiencia de transferencia de calor y una alta eficiencia de gasificación [362]. Una cantidad muy pequeña de agente oxidante puede hacer que el proceso sea exotérmico, con sólo una pequeña pérdida en el valor calorífico del gas producido [329].



La oxidación parcial es una tecnología de gasificación convencional común y se espera que mejore la eficiencia de la gasificación incluso para la gasificación en agua supercrítica [313].

El oxidante puede descomponer los compuestos complejos del reactivo o los productos intermedios en agua supercrítica, como los fenoles, que se suponen un obstáculo para conseguir una gasificación completa [352]. De esta manera se puede disminuir la formación de alquitrán y carbón. Además, el calor in situ generado por la reacción de oxidación puede calentar rápidamente la materia prima, lo que favorece el proceso de gasificación [313, 339, 354]. Así, el aumento de la concentración del oxidante puede disminuir la cantidad de carbón y de fase líquida y aumentar el rendimiento de la fase gaseosa, incluyendo gases como el hidrógeno [310, 377].

En general, la adición de oxidantes en la GASC puede proporcionar el calor para las reacciones y aumentar la eficiencia de la gasificación y cuando la cantidad de oxidante es pequeña el orden de la cantidad de gases producidos es $H_2 > CO_2 > CH_4 > CO$. A medida que el coeficiente de oxidante aumenta los rendimientos del gas de equilibrio varían hacia una disminución de los rendimientos de H_2 , CO y CH_4 y un aumento del rendimiento de CO_2 [329, 339, 362]. Por tanto, hay una cantidad óptima de oxidante en la GASC [339].

En algún caso se ha empleado peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Se ha comprobado una mejora en la eficiencia de la gasificación hasta un cierto valor, a partir del cual disminuyó la eficiencia del gas frío, que se consume en la reacción de oxidación [313, 339, 362].

Al margen de la influencia ya vista de la cantidad de agente oxidante añadido, la gasificación con agua supercrítica con oxidación parcial también está influida por otras condiciones de operación, que de manera general se podría resumir del siguiente modo: temperaturas altas favorecen la producción de hidrógeno; la presión no tiene un efecto significativo en el resultado de la gasificación; un flujo alto de materia prima conduce a una gasificación incompleta y una baja concentración favorece la producción de hidrógeno y la eficiencia de la gasificación [329].

➤ **CLASIFICACIÓN DE PROCESOS DE GASC**

Existen una gran variedad de factores que afectan al desarrollo del proceso de gasificación y al producto gaseoso final obtenido, tal y como se ha analizado, siendo la temperatura uno de los parámetros con mayor influencia. Observadas las cinéticas de reacción más comunes en el desarrollo de los procesos de gasificación hidrotérmica, se establece la siguiente clasificación para la gasificación con agua supercrítica.

- **Gasificación con agua supercrítica a baja temperatura o gasificación catalítica en la región casi crítica**

Habitualmente se clasifican dentro de este tipo las gasificaciones hidrotérmicas que se llevan a cabo en un rango de temperaturas entre 350 y 500 °C [24, 332, 337] aunque a veces este límite se extiende hasta



los 600 °C [29, 313], ya que en algunas ocasiones es la temperatura mínima con la que se puede lograr una gasificación completa con los rendimientos de gases en su equilibrio sin el empleo de catalizadores [345, 347].

Las condiciones de funcionamiento de la GASC determinan la composición del gas producido. A temperaturas más bajas, por debajo de 450 °C, el metano es el producto dominante [320], mientras que a temperaturas más cercanas a los 500 °C se puede obtener hidrógeno con el empleo de catálisis [24]. Generalmente este proceso está enfocado a la producción un gas rico en metano [24, 312], que también contiene dióxido de carbono [337] e hidrógeno en menor medida [332].

Generalmente se emplean catalizadores para mejorar la tasa de conversión de la materia prima en gases y aumentar la selectividad del CH₄, como gas dominante a temperaturas más bajas [332] o el hidrógeno a temperaturas superiores [24], aunque rara vez se logra la gasificación completa de la materia de alimentación [29, 313]. Se han empleado diversos tipos de catalizadores heterogéneos (carbón activado, catalizadores de metal soportados...) y catalizadores heterogéneos (sales alcalinas como KOH, NaOH...) [24, 332].

- **Gasificación con agua supercrítica a alta temperatura**

Este proceso se lleva a cabo a una temperatura superior a 500 °C [6, 24], generalmente hasta los 750 °C [23, 313] u 800 °C [29, 332, 345].

El hidrógeno es el gas dominante en el producto gaseoso y las tasas de conversión son altas, incluso sin la aplicación de catalizadores [312, 332, 337]. Para la obtención de hidrógeno es preferible una temperatura superior a los 600 °C [24], a partir de la cual se obtienen rendimientos altos de hidrógeno [320]. Debido a la alta reactividad de materias como la biomasa a estas temperaturas, se logra una alta eficiencia de gasificación cuando la concentración del precursor es baja, pero se reduce cuando las concentraciones son altas [29].

En ocasiones se emplean catalizadores con objetivos como reducir la temperatura de reacción [24] e incrementar el rendimiento de los gases [332].

Se han empleado catalizadores sólidos [337, 378], heterogéneos (incluso con concentraciones altas) [23, 312], sales alcalinas y catalizadores metálicos [332] y no metálicos [313].

2.3.3. ESTUDIOS REALIZADOS

La primera experiencia de gasificación en agua supercrítica data al 1985 con el trabajo de Modell [379] que fue el primero que experimentó con la posibilidad de gasificar biomasa por medio de agua en estado supercrítico. En su trabajo, acometió la reacción de serrín de madera de arce en agua supercrítica notando su rápida descomposición sin formación de subproductos sólidos.

Desde entonces, más investigaciones se han dedicado al estudio de esta nueva tecnología. Debido a las condiciones extremas de proceso para aprovechar las propiedades del agua en estado supercrítico, lo cual supone un además ambiente corrosivo, la investigación experimental de GASC es costosa y los estudios experimentales se han desarrollado principalmente a escala de laboratorio. A pesar de esos desafíos, se han realizado estudios por diferentes grupos de investigación en el mundo revelando la influencia de las



condiciones de proceso (temperatura, presión, tiempo de residencia, concentración de materia orgánica, catálisis. etc.) en aspectos como la cantidad y tipología de productos gaseosos deseados, la selectividad del medio de reacción o las necesidades energéticas del proceso.

Como se ha indicado repetidamente, el producto resultante del proceso de gasificación con agua supercrítica es un gas con alto contenido en H_2 o CH_4 y bajo en CO y CO_2 , susceptible de ser empleado como combustible alternativo. Algunos autores como Martín Sánchez [25] han señalado que el hidrógeno es la alternativa más atractiva de entre todas las que existen actualmente en fase de investigación y por tanto, gran parte de los estudios están enfocados hacia la obtención de dicho gas.

A continuación, se revisan algunos de los estudios más relevantes en el campo de la gasificación con agua supercrítica con los siguientes enfoques:

- estudios experimentales con compuestos modelo;
- estudios experimentales con compuestos reales;
- estudios experimentales empleo de catálisis y/u oxidación parcial;
- estudios experimentales aplicados a residuos aceitosos;
- tecnología empleada en los procesos de GASC; y
- estudios mediante modelización matemática y de viabilidad técnico-económica-ambiental.

2.3.3.1. ESTUDIOS EXPERIMENTALES CON COMPUESTOS MODELO

Muchas actividades de investigación en el campo de GASC han sido desarrolladas estudiando el comportamiento de unos simples compuestos modelo. Esa elección pretende superar la dificultad de tener en cuenta una materia compleja cuya composición no es homogénea. Esa simplificación permite analizar el proceso de una manera precisa y reproducible.

COMPUESTOS MODELO DE LA BIOMASA Y RESIDUOS ORGÁNICOS

➤ BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

La biomasa está compuesta principalmente por celulosa, lignina y hemicelulosa. Normalmente, es la glucosa el compuesto usado para modelar el comportamiento de la celulosa, uno de los constituyentes más importantes de la biomasa vegetal, debido a que es el monómero de la celulosa. La lignina, es frecuentemente simulada empleando fenol, cuya estructura aromática es uno de los bloques que construyen esta macromolécula. Como compuesto modelo de hemicelulosa, el tercer compuesto de biomasa después de celulosa y lignina, se han empleado algunos como la xilosa.

En el caso de los fenoles, no solo son compuestos representativos de la lignina de la biomasa sino que también se forman como producto intermedio en la gasificación de la celulosa, de las microalgas... y es un contaminante orgánico presente en multitud de aguas residuales industriales [345].

- **Glucosa**

La manera con que glucosa y fructosa reaccionan en agua supercrítica para crear reacciones constituye el tema principal del trabajo realizado por Kabyemela et al. [380]. Los autores realizaron la experimentación



en el rango 300-400 °C, con una presión comprendida entre 25 y 40 MPa. En base a los resultados, establecieron los mecanismos y cinéticas de reacción que describen el proceso.

Un estudio experimental sistemático sobre gasificación de glucosa en agua supercrítica es el que Hao et al. [381] llevaron a cabo en Universidad de Xi'an. En ese trabajo, se realizaron 30 pruebas usando una solución acuosa de glucosa en diferentes concentraciones y variando el tiempo de residencia, temperatura (hasta 650 °C), presión (hasta 35 MPa) y el diámetro interior del reactor tubular (6 a 9 mm), incluso con la adición de algún compuesto alcalino como KOH y Na₂CO₃ en la corriente de alimentación. Los resultados muestran que, con el tiempo de residencia de 3,6 minutos, una presión de 25 MPa y una temperatura de 650°C aproximadamente, se consigue casi entera conversión de glucosa, sin formación de ningún hollín ni alquitrán.

Otro estudio acerca de GASC de glucosa fue realizado por Lee et al. [357]. Aquí han sido aplicadas temperaturas más altas (480-750 °C) a 28 MPa, con un tiempo de residencia de 10-50 s y una concentración de glucosa del 10,6%wt, en un reactor tubular de Hastelloy C-276. El marco de reacción fue estudiado, destacando el efecto de temperatura y tiempo de residencia en la composición de los productos de gasificación. El cambio de predominancia de presencia de H₂ frente a CH₄ en la composición del gas producido se realizó por encima de los 660 °C. Además, se consiguió una gasificación completa (100% de eficiencia de carbono) a 700 °C, estable en todo el rango de tiempo de residencia (10-50 s) y una disminución de producción de CO con temperaturas más altas, debido a la reacción de equilibrio agua-gas. Con los resultados, se propuso un modelo simplificado para las rutas de reacción relacionadas con la producción de hidrógeno.

Williams y Onwudili también realizaron estudios de GASC de glucosa como compuesto modelo para biomasa. En su trabajo [372], investigaron la gasificación en un rango de temperaturas más bajo, en el entorno del punto crítico, 330-380 °C, con tiempos de reacción hasta 120 minutos, e incluso la adición de un agente oxidante, en un reactor discontinuo de acero inoxidable. Una conclusión interesante a la que llegaron es la escasa influencia del tiempo de reacción sobre la cantidad de productos de gasificación, aunque sí hizo que disminuyera el rendimiento de la fase líquida y aumentara el rendimiento del carbono y de los productos solubles en agua.

En el trabajo de Matsumura et al. [382] se hizo un mayor hincapié en el orden de las reacciones. Aquí la glucosa fue gasificada entre 170-400 °C a 25 MPa en un reactor continuo de tubo inoxidable de 1mm de diámetro interior y longitud variable. Aunque siempre se asume que las reacciones son de primer orden, los autores demostraron que, en temperaturas sobre 250 °C, el orden de reacción de la descomposición de glucosa se reduce de 1,0 a aproximadamente 0,7. Eso podría ser la consecuencia del cambio de mecanismo iónico a radical.

Con el objetivo de determinar el efecto de la temperatura, el tiempo de residencia y la concentración de la alimentación en la gasificación de la glucosa, Hendry et al. [383] emplearon parámetros más extremos que sus antecedentes, con temperaturas más altas, en el rango 750-800 °C, con tiempos de reacción muy reducidos (4-6,5 s), en un nuevo reactor en continuo de tubo de acero inoxidable, consiguiendo mayores ratios y eficiencias de gasificación. Las eficiencias de carbono variaron desde 52,7% en las peores



condiciones (concentración de glucosa más alta, temperatura y tiempo de residencia más bajas) hasta el 100%.

La gasificación de glucosa en agua supercrítica en altas temperaturas fue también investigada por Susanti et al. [368], en un reactor continuo tubular de flujo ascendente recientemente desarrollado de Haynes® 230® alloy, operando entre 600-767 °C, con tiempos de residencia de 15-60 s y concentraciones de glucosa de 1,8-15 wt%, a 25 MPa y sin añadir catalizadores. En las condiciones más favorables, la glucosa fue convertida prácticamente en su totalidad a producto gaseoso y se consiguió una producción de hidrogeno de 11,5 mol/mol de glucosa, resultado muy similar al valor previsto mediante el cálculo teórico de equilibrio estimado a través de la minimización de energía libre de Gibbs, como se muestra en las figuras 45 y 46.

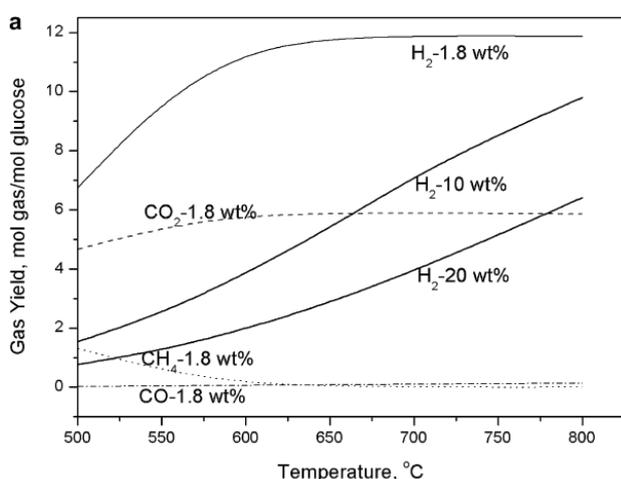


Figura 45. La composición de equilibrio de los productos gaseosos en función de la temperatura a 25 MPa según la concentración de glucosa [368]

• Fenoles

En el caso del fenol se han realizado varios estudios experimentales para la evaluación de su GASC.

Algunos autores, como Huelsman y Savage, realizaron trabajos [345, 384, 385] para caracterizar los mecanismos y cinéticas de reacción en la GASC de fenoles mediante la experimentación con fenol y con benceno y dibenzofurano, formados directamente a partir de fenol, en minireactores discontinuos de tubos de cuarzo capilar (2 mm de diámetro interno), variando la temperatura (hasta 700 °C), la densidad del agua, la concentración del reactivo y el tiempo de residencia. Observaron que mayores temperaturas favorecen la gasificación y mayores proporciones de H₂ y CH₄, pero también incrementan el rendimiento de productos intermedios no gaseosos como el hollín. También fue superior el rendimiento de los citados gases al aumentar la concentración inicial de fenol.

Análogamente, son importantes los avances realizados en España por el Grupo de Investigación Fluidos Supercríticos y Carbones Activados (FSCA) del Departamento de Química-Física de Universidad de Salamanca. Como antecedente, cabe citar, que, a partir de algunos de sus estudios sobre la activación de diferentes sólidos carbonosos empleando vapor y agua supercrítica para preparar carbones activados y fibras de carbono activadas [355, 356], comenzaron a analizar las diferencias en los mecanismos y

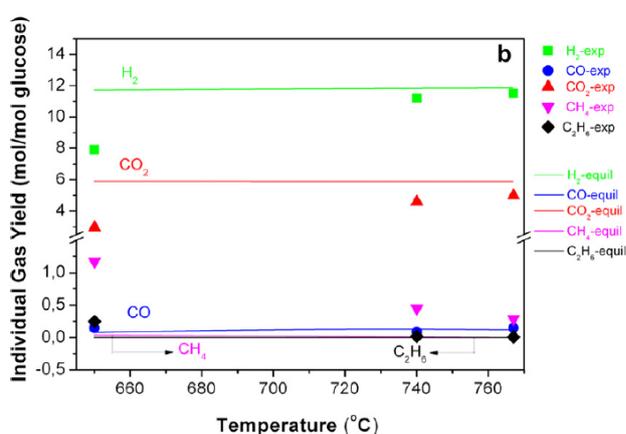


Figura 46. Efecto de la temperatura sobre los rendimientos individuales de gas determinados a partir del cálculo de equilibrio y experimentación para una presión 25 MPa, 60 s de tiempo de residencia y 1,8 wt% de concentración de glucosa [368]



cinéticas de la reacción C/H_2O con vapor y en condiciones supercríticas para la producción de H_2 y gasificaron sólidos carbonosos como madera de encina, fibra fenólica textil y carbonizados [25, 353]. Se concluyó que como resultado del proceso surge la aparición de una serie de subproductos difícilmente degradables y altamente contaminantes, entre los que destaca el fenol. Teniendo en cuenta ese antecedente, una de sus líneas de investigación actual se centra en la degradación y gasificación de disoluciones acuosas de fenol con vapor y agua supercrítica para obtener productos valiosos, fundamentalmente H_2 , aunque también han seguido investigando la GASC de sólidos carbonosos ampliando el rango de presión hasta los 1000 bar [31]. En uno de los estudios Martín Sánchez et al. [386], llevaron a cabo, en un reactor tubular de Hastelloy, la gasificación de fenol con agua supercrítica con una temperatura de 700 °C y presiones en un rango desde la presión atmosférica hasta 1000 bar, el valor máximo empleado en la investigación en este campo. En comparación con el empleo de vapor para la gasificación, el agua supercrítica consigue degradar y gasificar los compuestos intermedios, jugando un papel importante la presión, logrando una mayor conversión de fenol en gas, compuesto por una mayor proporción de H_2 y CH_4 . En las condiciones óptimas de 700 °C, 750 bar y 16,5 min, se logró la conversión del 68% del fenol en gas, sin la liberación de ningún subproducto que contamine los efluentes líquidos o gaseosos, excepto el CO_2 . Este estudio concluye que la GASC del fenol consigue no solo destruir un contaminante habitual en las aguas industriales (petroquímica, papelera, textil, farmacéutica...), sino convertirlo en un gas de alto valor, con el beneficio ambiental y energético que esto conlleva.

- **Varios**

Algunos investigadores, han desarrollado su trabajo con el objetivo de poder caracterizar biomásas residuales húmedas. En el caso de Youssef [38] caracterizó lodos de depuradora empleando una serie de compuestos modelo como: la glucosa para los polisacáridos, el ácido oleico para los lípidos, la cisteína para las proteínas, el almidón para los carbohidratos y el catecol o pirocatecol para la lignina y los compuestos fenólicos, que sometió a diversos procesos de gasificación con agua supercrítica, con el empleo de distintos catalizadores, y en algunos casos con oxidación parcial.

- **HIDROCARBUROS OXIGENADOS: ALCOHOLES Y SUBPRODUCTOS DE LA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL**

- **Metanol**

Muchos trabajos tratan con metanol (CH_3OH), que puede ser considerado molécula modelo para todos los alcoholes en general. Además, es una de las especies más simples de los compuestos orgánicos oxigenados, y eso hace su uso bastante práctico para unos estudios más genéricos. El metanol representa el compuesto modelo más simple de la biomasa, ya que está construido a partir de átomos de C, H y O que son los principales constituyentes de la biomasa. Se puede producir a partir de una variedad de fuentes que incluyen el gas natural, el carbón y la biomasa (desechos de madera, residuos agrícolas y basura) [24, 319].

Gadhe y Gupta [371] llevaron a cabo la gasificación de metanol en un reactor tubular de Inconel 600, a 700 °C y 276 bar. Confirmaron que la formación de metano resulta favorecida con largos tiempos de residencia y altas concentraciones de biomasa. Con el objetivo de aumentar la selectividad hacia el hidrogeno, propusieron tres estrategias para suprimir la formación de CH_4 : operar con tiempos de



residencia cortos, añadir un catalizador alcalino (KOH o K_2CO_3) y utilizar el efecto catalítico de las paredes del reactor, fabricados de aleación Ni-Cu.

Boukis et al. [387] realizaron el reformado de metanol con agua supercrítica en reactor tubular de Inconel alloy 625 – en este caso desde 400 °C hasta más de 600 °C. La materia prima se empleó en altas concentraciones, hasta 64 wt%. Los resultados demostraron que, a 600 °C, metanol es completamente convertido en tan solo unos segundos de reacción. La composición de gas sufre unos importantes cambios debido al equilibrio agua-gas y las reacciones de metanización de CO. Los autores infieren que el material del reactor catalizó la reacción.

- **Etanol**

El etanol (C_2H_5OH) puede considerarse un compuesto modelo simple de la biomasa, ya que contiene enlaces tanto C-C como C-O. Resulta una materia prima atractiva como fuente de hidrógeno por varias razones como: tiene un contenido relativamente alto de hidrógeno (H:C = 3:1), no es tóxico y es biodegradable, es fácil de almacenar y transportar y tiene alta disponibilidad ya que se puede producir a partir de fuentes de biomasa renovables como el maíz, la biomasa lignocelulósica y los cultivos energéticos por fermentación [24, 319].

Con el objetivo de obtener hidrógeno, Byrd et al. [374] llevaron a cabo el reformado con agua supercrítica de etanol en un reactor continuo tubular de lecho fijo de Inconel 600. Comprobaron que la formación de metano puede ser suprimida al operar en un tiempo de residencia óptimo, a alta temperatura y una baja concentración de alimentación de etanol, aunque por encima de la presión crítica la presión tiene un efecto insignificante en el rendimiento de hidrógeno. El mejor rendimiento de hidrógeno se obtuvo para unas condiciones de operación de 221 bar, 800 °C, 10 wt% y 4 s, pero resultaba inferior al valor estimado de equilibrio: 3 frente a 3,98 mol/mol etanol. Por tanto, estudiaron el efecto de añadir un catalizador.

- **Glicerol**

La glicerina cruda es un subproducto de la producción de biodiesel. El glicerol crudo producido en plantas de biodiésel se considera una fuente potencial de hidrógeno debido a su disponibilidad y contenido catalítico (álcali), que puede utilizarse como catalizador homogéneo en la GASC [24, 319].

En su estudio, Van Bennekom et al. [388] sometieron al proceso de reformado con agua supercrítica glicerina cruda, glicerol puro y metanol (puro y en presencia de Na_2CO_3), que se puede considerar un compuesto modelo para la glicerina, pero menos complejo. Los experimentos se llevaron a cabo de manera continua a temperaturas entre 450 y 650 °C, tiempos de residencia entre 6 y 173 s, y concentraciones de alimentación de 3-20 wt%. A partir del metanol se obtuvo un gas compuesto principalmente por H_2 , CO_2 , y CO y, en el caso del glicerol, se produjeron H_2 , CO, CO_2 , CH_4 e hidrocarburos de cadena más larga.

- **Comparativa: glucosa, metanol, etanol y glicerol**

Con el objetivo de comparar el comportamiento de diferentes materias primas bajo las mismas condiciones de operación para la obtención de hidrógeno mediante gasificación con agua supercrítica, Susanti et al. [319] emplearon una variedad de hidrocarburos, desde el alcohol más simple con número



de carbono uno hasta los alcanos de cadena larga con dieciséis números de carbono. Como compuestos modelo de la biomasa se emplearon la glucosa, otros hidrocarburos oxigenados simples como el metanol y el etanol, y el glicerol como subproducto en proceso de generación de biodiesel.

La experimentación se llevó a cabo en un reactor tubular de flujo continuo con una configuración de corriente ascendente, hecho de Haynes®230® con un diámetro interior de 20 mm, a temperaturas de 650-740 °C, presión de 25 MPa, concentraciones de 10-20 wt% y 60 s de tiempo de residencia. El mejor rendimiento de gasificación se obtuvo con la temperatura más alta, 740 °C y la concentración más baja, 10 wt%, con una conversión prácticamente completa, sin apenas fase líquida y con un rendimiento de hidrógeno cercano al valor de equilibrio. En la tabla 16 se recoge una comparativa del rendimiento individual de los gases obtenidos en las mejores condiciones y valor de equilibrio para las distintas materias primas, además de la eficiencia de carbono y el contenido de carbono orgánico total. En el caso del metanol, por ejemplo, incluso con la temperatura más baja, 650 °C, se mantuvo un grado de conversión total con la concentración de 10 wt%.

Materia prima	Rendimiento del gas (mol gas/mol alimentación)					Rendimiento de H ₂ en equilibrio (mol gas/mol alimentación)	Rendimiento de H ₂ máximo teórico (mol gas/mol alimentación)	Eficiencia de carbono (%)	COT (ppm)
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₊				
Metanol	2,50	0,07	0,91	0,12	0,00	1,95	3,00	110,00	71,00
Etanol	3,84	0,07	1,49	0,39	0,00	3,06	6,00	98,00	21,00
Glicerol	4,36	0,13	1,97	0,73	0,08	4,56	7,00	107,00	21,00
Glucosa	6,49	0,13	4,19	0,84	0,16	8,06	12,00	91,30	40,00

Tabla 16. Rendimientos de gas individuales, rendimientos de equilibrio teórico estimados por la minimización de energía libre de Gibbs, eficiencia de carbono y carbono orgánico total, a 740 °C, 25 MPa, 10 wt% y 60 s [319]

➤ **COMPUESTOS INTERMEDIOS DE LA GASC E INTERACCIÓN ENTRE COMPUESTOS DE LA MATERIA PRIMA**

Algunos autores han llevado a cabo la experimentación con compuestos modelo para estudiar con detalle la formación de compuestos intermedios en el proceso de gasificación o incluso de cara a analizar las condiciones en las que se forman subproductos como alquitranes o char.

Para entender cómo cierta reacción condiciona los productos de gasificación, se ha prestado gran atención al 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF), producto intermedio de gasificación de glucosa, considerado el precursor más importante de formación de hollín. Con ese propósito se han publicado una serie de trabajos por Chuntanapum et al. [389-391] de la Universidad de Hiroshima (Japón). A través de una gasificación directa de 5-HMF en agua, los autores llegaron a la conclusión de que, por lo menos en sus condiciones de experimentación, no se formaba hollín. Por otro lado, destacaron que 5-HMF es efectivamente el precursor de hollín, pero no es activo cuando este reacciona solo; la interacción entre el 5-HMF y los compuestos orgánicos procedentes de gasificación de glucosa es crucial. Un punto interesante es que solo detectaron la formación de hollín en condiciones subcríticas. En temperaturas supercríticas, consiguieron gasificación de glucosa sin formación del hollín.



La investigación acerca de formación de subproductos, principalmente coque y alquitrán, es también el objeto del trabajo de Müller y Vogel [392]. Ellos ejecutaron sus experimentos en reactores batch en los dos rangos, sub- y supercríticos, usando glucosa y glicerol como materia prima, y en otras pruebas con fenol, hidroquinona y etilenglicol. Mientras que la glucosa tiene una mayor selectividad hacia la formación de coque, el fenol y la hidroquinona tienen una mayor selectividad hacia la formación de alquitranes. Manifestaron que la producción máxima de coque tiene lugar en el rango de temperatura 350-370°C e identificaron a fenol e hidroquinona como precursores de la formación de coque.

Asimismo, se ha estudiado la interacción entre compuestos modelo característicos de la biomasa y diversos residuos orgánicos.

Algunos autores han señalado que además de existir diferencias en el proceso en función de la tipología de materia a tratar, por ejemplo, entre los distintos tipos de lignina, existe una interacción entre compuestos que condicionan la eficiencia y formación de productos de la gasificación con agua supercrítica, como es el caso de la interacción entre la celulosa y la lignina, como señalaron Yoshida et al. [333].

El estudio de interacciones entre glucosa y fenol tienen una importancia extraordinaria, ya que estos compuestos esquematizan los dos principales constituyentes de biomasa lignocelulósica. Este es el objetivo del trabajo experimental de Weiss-Hortala et al. [393], quienes realizaron GASC de glucosa, fenol y la mezcla glucosa-fenol en un reactor tubular continuo de Inconel 625, a una presión de 25 MPa y un rango de temperaturas de 400-550 °C, con tiempos de residencia entre 0,06 y 0,25 min. Su trabajo demostró que el fenol juega un papel inhibitor en gasificación. De hecho, incluso una pequeña cantidad de fenol es capaz de disminuir significativamente la eficiencia de la conversión de solución, reduciendo el volumen de gas total y el rendimiento de hidrógeno.

Con un objetivo análogo al caso anterior, Goodwin y Rorrer [394] realizaron la GASC de xilosa, fenol y de la mezcla xilosa-fenol en un reactor de flujo de microtubo en condiciones de flujo isotérmico (diámetro interior <1,0 mm) a 25 MPa en tiempos cortos de residencia. La conversión de xilosa a un gas rico en hidrógeno se produjo en 1 s de tiempo de residencia a una temperatura de 650 °C usando el microreactor de Hastelloy C276 y a 750 °C usando el de acero inoxidable 316. También en este estudio se señala que el fenol es más difícil de gasificar y reduce la producción de gas.

Chakinala et al. [395] estudiaron la influencia de la composición y la estructura de una serie compuestos en la GASC, pudiendo establecer los productos intermedios generados en el proceso y desarrollar un modelo simplificado. Para ello estudiaron el comportamiento en GASC de ácidos orgánicos de cadena larga, desde C1 (ácido fórmico) a C8, y alcoholes homólogos como metanol, etanol y propanol en un reactor de tipo autoclave de Inconel a 600 °C y 25 MPa, en concentraciones de 10 y 20 wt%. Los alcoholes resultaron más fáciles de gasificar que los ácidos, en cuyo caso, además, influía mucho más la concentración inicial. Al incrementar la longitud de la cadena comprobaron que se estabiliza la eficiencia de la gasificación en el entorno del 50%.

Caputo et al. [338] realizaron su estudio de GASC con el objetivo de valorizar residuos industriales, principalmente aguas residuales orgánicas generadas en procesos industriales y laboratorios, obteniendo un beneficio frente a otros tratamientos convencionales como la purificación o la incineración. Para ello,



emplearon un sistema continuo con un reactor de flujo descendente, y alcanzaron unas condiciones máximas de 660 °C, 24 MPa, 128 s y una concentración de la corriente de alimentación hasta 10 wt%. Para caracterizar las especies orgánicas pertenecientes a los grupos de ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas, alcoholes y fenoles emplearon como compuestos modelo cinco disolventes orgánicos: ácido acético, acetona, acetato de etilo, etanol, fenol, y mezclas de ellos. Como resultado señalaron que a partir de todas las especies se obtuvo un alto grado de conversión excepto para el caso del fenol, que fue el más resistente a la gasificación, y, además, en la mezcla con otros compuestos, inhibió los mecanismos de reacción de radicales, reduciendo drásticamente la eficiencia de gasificación.

COMPUESTOS MODELO DE COMBUSTIBLES FÓSILES

Para el estudio del comportamiento de los combustibles fósiles o combustibles del petróleo es habitual emplear como compuestos modelos algunos como: el iso-octano o n-octano para la gasolina; el n-decano o n-dodecano para combustibles para reactores como los combustibles de aviación; y el n-hexadecano para el diésel [24, 319].

- **n-decano**

En la investigación para la GASC de hidrocarburos para la obtención de hidrógeno Pinkwart et al. [396] emplearon el n-decano como compuesto modelo para el diésel. La experimentación se llevó a cabo en un sistema continuo con dos reactores, a una temperatura de 550 °C y una presión de 25 MPa, con una fracción de volumen de n-decano constante de 10 vol%, con variaciones en el tiempo de residencia (10-40 s) y con la adición de diversos catalizadores comerciales. Incluso sin el empleo de catalizadores, se comprobó que el agua supercrítica es capaz de romper los hidrocarburos.

- **iso-octano**

Algunos autores han investigado la GASC del isooctano como compuesto modelo de la gasolina, como el grupo de investigación liderado por Veriansyah y Susanti en Korea. En sus trabajos [360, 373, 397] utilizaron diversos reactores tubulares continuos, compuestos por materiales como el Hastelloy C276 y la aleación Haynes 230, más adecuado en las condiciones de mayor temperatura, y distintos tipos de configuración de reactor, con corriente descendente y ascendente, con el objetivo de solucionar los problemas observados durante la experimentación y maximizar el rendimiento de hidrógeno. Emplearon unas condiciones de operación de 25 MPa, una temperatura en el rango de 593-765 °C y tiempos de residencia entre 6 y 120 s. En ausencia de catalizador y agente oxidante, el rendimiento de hidrógeno aumentó al aumentar el tiempo de residencia y reducir la concentración de iso-octano, siendo el mejor rendimiento de hidrógeno obtenido de 12,4 mol/mol iso-octano, en el entorno del 92% del valor de equilibrio y se alcanzó en un tiempo de 106 s y una concentración de iso-octano del 6,3 wt%.

- **n-dodecano**

En los estudios para la conversión con agua supercrítica de combustibles de aviación como el Jet-A y el JP-8, Lee y Picou [350, 398, 399] realizaron cálculos y simulaciones con compuestos modelo. Con el objetivo de simplificar la modelización, se supuso que el JP-8 se comporta como una única especie molecular representativa en el proceso de reformado con agua supercrítica cuyo comportamiento se



puede asociar al n-dodecano [398]. Dado que tanto el Jet-A como el JP-8 son similares en cuanto a la distribución del punto de ebullición y el contenido de S, para los fines de los experimentos y se consideraron idénticos y se modelaron como una sola especie representativa y molecular, el 1-dodecano, que tiene la fórmula química $C_{12}H_{24}$ [350].

- **Comparativa: n-octano, iso-octano, n-decano, n-dodecano y n-hexadecano y alcoholes oxigenados**

En la citada investigación de Susanti et al. [319], además de realizar la GASC de hidrocarburos oxigenados ($C_xH_yO_z$), compuesto modelo de la biomasa, también realizaron la experimentación con otros hidrocarburos que sirven como compuesto modelo de los combustibles del petróleo. Para ello, emplearon diversos alcanos de cadena larga (C_xH_y). En las mejores condiciones de experimentación, 740 °C, 25 MPa, 10 wt% y 60 s, también se obtuvo una conversión prácticamente total para todas las materias gasificadas: n-octano, iso-octano, n-decano, n-dodecano y n-hexadecano. En la tabla 17 se recogen los valores más característicos de la experimentación y los valores estimados de equilibrio.

Materia prima	Rendimiento del gas (mol gas/mol alimentación)					Rendimiento de H ₂ en equilibrio (mol gas/mol alimentación)	Rendimiento de H ₂ máximo teórico (mol gas/mol alimentación)	Eficiencia de carbono (%)	COT (ppm)
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₊				
Iso-octano	8,77	0,32	3,90	3,53	1,68	8,63	25,00	103,00	56,20
N-Octano	9,99	0,20	4,15	2,00	0,64	8,63	25,00	96,90	NA ^a
n-Decano	12,03	0,42	4,91	4,14	0,40	10,69	31,00	104,00	51,50
n-Dodecane	12,23	0,34	5,20	3,71	1,35	12,75	37,00	101,00	409,00
n-Hexadecano	18,60	0,46	8,19	4,05	1,11	16,87	49,00	94,00	380,50

^a No disponible

Tabla 17. Rendimientos de gas individuales, rendimientos de equilibrio teórico estimados por la minimización de energía libre de Gibbs, eficiencia de carbono y carbono orgánico total, a 740 °C, 25 MPa, 10 wt% y 60 s [319]

En la figura 47 se puede apreciar la composición del gas resultante en las mismas condiciones de operación no solo para dichos compuestos, sino también para otros hidrocarburos oxigenados simples, que resultaron más fáciles de gasificar que los hidrocarburos de cadena larga (iso-octano y n-decano).

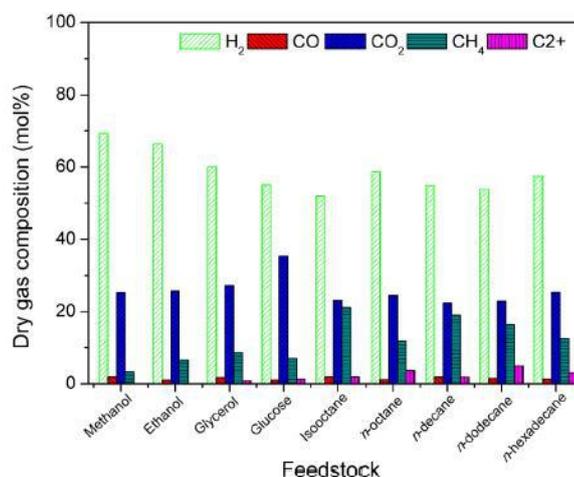


Figura 47. Composición del gas seco obtenido de la GASC de diferentes compuestos a 740 °C, 25 MPa, 10 wt% y 60 s [319]



En el caso del n-decano y el iso-octano, una disminución de la temperatura de 740 °C a 650 °C supuso una disminución en la conversión del producto gaseoso al 80%. Cuando además se aumentó la concentración del 10 al 20 wt%, se pudo apreciar que el n-decano, con el mayor número de carbono, pero cadena lineal, parecía haberse gasificado más fácilmente que el iso-octano con el menor número de carbono, pero una estructura ramificada. Este efecto se aprecia en la figura 48, en términos de ratio de hidrógeno según varía la temperatura o la concentración.

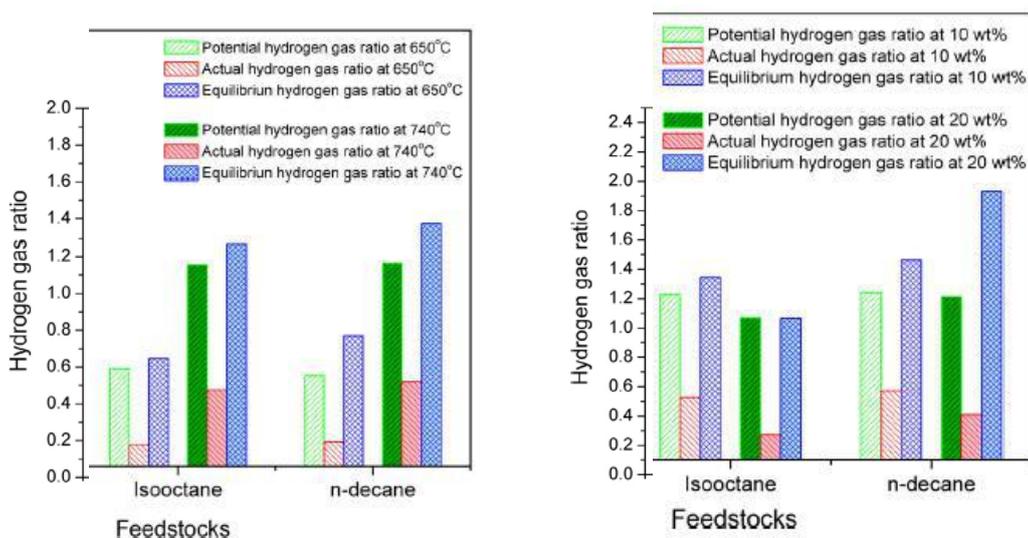


Figura 48. Variación del ratio de hidrógeno con: la temperatura (izda.) o la concentración (dcha.) [319]

2.3.3.2. ESTUDIOS EXPERIMENTALES CON COMPUESTOS REALES

Aparte de compuestos modelo, también algunos compuestos reales han sido gasificados en agua supercrítica. En algunos casos se ha realizado la gasificación de algún compuesto modelo para la calibración del sistema y poder efectuar la comparativa y, en otros casos, se ha realizado directamente la gasificación de los compuestos reales. En este contexto, el proceso resulta más complejo por ser la composición de materia prima es mucho más heterogénea, además de existir problemas prácticos como la capacidad de bombear, la deposición de sales tiene una importancia relevante.

BIOMASA Y RESIDUOS ORGÁNICOS

Ya se ha mencionado anteriormente el trabajo pionero de Modell [379] como primero en gasificar con agua supercrítica biomasa forestal. En una primera aproximación realizó en el reactor de tipo autoclave de acero inoxidable la gasificación de glucosa en condiciones subcríticas y supercríticas, con y sin catalizador. En el caso de la madera blanda de pino se producían atascamientos en la alimentación. La gasificación con agua supercrítica de serrín de madera de arce concluyó con éxito y se comprobó que se podía inhibir la formación de char.

Hao et al. [381] llevaron a cabo la GASC de biomasa real en un sistema continuo con reactor tubular y la compararon con la GASC del compuesto modelo glucosa. Observaron que en la gasificación de serrín con algo de CMC (carboximetilcelulosa de Na) el potencial de producción de hidrógeno y de CO se redujo drásticamente e indicaron que los oligoelementos alcalinos en el serrín pueden tener un efecto en el proceso de gasificación, como la influencia en la reacción de intercambio agua-gas.



Williams y Onwudili [400] gasificaron como compuestos modelo de la biomasa celulosa, almidón, glucosa y como biomasa real residuos de yuca en condiciones sub y supercríticas en un reactor tipo autoclave de acero inoxidable. La celulosa produjo una mayor cantidad de fase sólida de hollín, monóxido de carbono e hidrocarburos C1-C4 en comparación con el almidón y la glucosa, mientras que la glucosa produjo el mayor rendimiento de hidrógeno. Los residuos de biomasa produjeron un rendimiento de carbono similar al del almidón, pero un menor rendimiento de hidrógeno.

Chakinala et al. [364] gasificaron microalgas como biomasa real y glicerol, como compuesto modelo, añadiendo aminoácidos y sales alcalinas en distintas cantidades, empleando reactores discontinuos de capilares de cuarzo y reactor de flujo en continuo en 400-700 °C y con tiempos de reacción de 1-15 minutos. Sin emplear catalizadores en la gasificación de las microalgas (biomasa proteínica) se probó que la eficiencia de gasificación de las algas aumenta con una temperatura más alta y concentraciones más bajas, con un valor máximo del 74% a 600 °C y 4 min, aunque comprobaron que se puede alcanzar la gasificación completa con una cantidad en exceso del catalizador Ru/TiO₂. Mediante la comparativa con el compuesto modelo, demostraron que la presencia de aminoácidos (proteínas) provoca una mayor producción de intermedios de coque y líquido, mientras que las sales alcalinas mejoran la gasificación y la formación de H₂.

Un trabajo importante que incluye varios tipos de biomasa es el de Antal et al. [378]. Antal y colaboradores, partiendo de los resultados de Modell, realizaron varios experimentos usando materias de alimentación como almidón de maíz, serrín de madera de chopo, almidón de patata y residuo de patata. Para este trabajo, los autores usaron tres reactores tubulares continuos diferentes calentados en un horno y alimentaron las distintas biomásas utilizando una bomba cementera, después de haber preparado una suspensión acuosa a 4%wt. Los resultados, que fueron en buena sintonía con los cálculos de equilibrio, demuestran que en temperaturas altas se obtienen unas extraordinarias tasas de producción de gas (más de 2 l/g), con un alto contenido molar de hidrogeno (hasta 57%). No se produjeron alquitranes ni hollín en una cantidad significativa, aunque el reactor se atascó después de unas horas de operación. Además, detectaron que se produjo corrosión en el interior de los reactores formados por tubos de aleación de níquel (Hastelloy), que además ejercieron un efecto catalizador en las reacciones con algunas de las materias primas, aunque otras, como los residuos de patata desactivaron la catálisis.

Uno de los grupos de investigación que ha llevado a cabo estudios más amplios sobre la GASC de la biomasa se encuentra en el SKLMF (State Key Laboratory of Multiphase Flow) en Xi'an, China. Han desarrollado diversos trabajos [362, 370] usando compuestos modelo o simples como la glucosa, celulosa, xilano o lignina, y biomasa real como serrín de madera, paja de arroz, cáscara de arroz, tallo de trigo, cáscara de cacahuete, tallo de maíz, mazorca de maíz y tallo de sorgo. Mediante el uso de distintos equipos y condiciones de proceso han evaluado en detalle la influencia de factores como: la presión, la temperatura, el tiempo de residencia, el tipo de reactor y su configuración geométrica, la tasa de calentamiento, las propiedades de las paredes del reactor, el tipo de biomasa, el tamaño de las partículas de biomasa, los catalizadores y la concentración de la solución en la corriente de alimentación. También han propuesto algunas estrategias para evitar los problemas de taponamiento de reactor como: procesamiento a altas temperaturas, alta transmisión de calor en la entrada del reactor, uso de catalizador y diseño innovador de reactor.



Existen estudios que, en vez de evaluar de manera integral la influencia de todos los factores en la GASC, tienen un enfoque más concreto hacia el análisis de uno de ellos.

La influencia del índice de calentamiento en el comportamiento de gasificación en agua supercrítica fue investigada por Matsumura et al. [401] estudiando dicho efecto en la GASC de glucosa y lodo de repollo en un reactor continuo a escala de laboratorio. Descubrió que en el rango de 10-30 K/s, la eficiencia de gasificación mejora a medida que aumenta la tasa de calentamiento.

En las pruebas experimentales de Yanik et al. [402] se ensayó el efecto del tipo de biomasa en la GASC utilizando distintos residuos agrarios, representativos de la biomasa lignocelulósica, y otros residuos de la industria del cuero. Concluyeron que no sólo la celulosa y lignina influyen en la tasa de producción de gas de gasificación, sino que también lo hacen otros compuestos como el agente curtidor y residuos de Cr en los residuos procedentes de la industria del cuero. En este grupo de investigación existen más trabajos estudiando la influencia de factores concretos.

En el trabajo de Kruse et al. [352] se investigó la influencia del contenido de materia seca en la gasificación de la mezcla de zanahorias y patatas picadas en un reactor de tanque agitado (CSTR) y en un reactor tipo batch. Cabe destacar que, en este estudio, un mayor contenido de materia seca causó un aumento en la tasa de gas producido sólo en el caso del reactor de tanque agitado; ese efecto no tuvo lugar en el reactor tipo batch, donde la mayor concentración de biomasa implicó mayores tasas de producción de coque y alquitrán. Los autores intentaron explicar este hecho refiriéndose al calentamiento más rápido del reactor CSTR y al retromezclado, que lleva a la presencia de hidrogeno activo durante cada etapa de la degradación de biomasa. El reactor de tipo retromezclado fue investigado más a fondo en el siguiente trabajo [321], en el que también se evaluó el efecto del contenido de sales en la materia prima. Aquí, la celulosa se gasificó en el reactor tipo batch, reactor de tanque agitado y reactor tubular continuo (PFR). Se comprobó que el reactor tipo CSTR produce mejores resultados gracias a su capacidad de mejorar el retromezclado. De hecho, el hidrógeno activo es un producto de reacción tardía y en reactor tubular no tiene posibilidad de reacción con la biomasa fresca a la entrada. De este modo los autores han propuesto el esquema de proceso compuesto por el reactor CSTR, para una rápida mezcla y calentamiento de biomasa, seguido por el PFR, para conseguir un tiempo de residencia requerido para una conversión completa.

Una perspectiva interesante en GASC es representada por la producción del llamado “gas verde”, también denominado “gas natural sintético” o “gas de síntesis”. Ese fue el objetivo del trabajo que fue llevado a cabo por Mozaffarian et al. [403]. Mientras que la mayoría de los estudios apuntaba a producir un syngas rico en hidrogeno mediante GASC, si el gas de síntesis es el producto deseado el proceso debería concentrarse principalmente en la producción de metano. Esa elección permite emplear temperaturas de operación bastante más bajas, dando como resultado costes de operación inferiores. Además, los autores manifestaron el hecho que se puede afrontar económicamente el proceso solo si se considera materia prima de valor negativo (p.ej. residuos), debido principalmente a los altos costes de mantenimiento y operación en comparación con otras tecnologías competidoras.

Gran cantidad de estudios han destacado el potencial de la gasificación supercrítica para la conversión de materias con alto contenido de humedad en un gas de alto valor, incluyendo una amplia gama de residuos,



aunque a veces el proceso se centra más en conseguir las más altas reducciones de materia orgánica que en la calidad del gas producido.

El un ejemplo de este enfoque está plasmado en el estudio de Di Blasi et al. [404] tratando la gasificación supercrítica de los efluentes líquidos residuales procedentes de la gasificación de madera en una planta de corriente ascendente. En ese trabajo la experimentación fue llevada a cabo con una temperatura de 500-600 °C y con tiempo de residencia entre 46-114 s. En este proceso se alcanzó una reducción de carbono orgánico total entre el 30 y el 70%.

Penninger y Rep [349] efectuaron el reformado con agua supercrítica de condensados acuosos derivados de pirólisis de serrín de haya. Operando a 650 °C y 28 MPa en un reactor tubular, consiguieron una conversión exitosa de la materia prima en un gas rico en hidrógeno. También observaron que el H₂ es principalmente un producto formado en etapas posteriores del proceso, originado por la reacción de equilibrio agua-gas. Además, los autores manifestaron que la presión juega un papel importante, ya que la baja presión promueve formación de coque, que puede ser evitada a presiones más altas.

La investigación sobre GASC se ha llevado a cabo con diversos residuos agro-industriales, incluyendo tanto biomasa como residuos orgánicos. Schmieder et al. [351], investigaron en varios reactores tubulares y tipo batch la gasificación de compuestos modelo como glucosa (para la celulosa), catecol y vainilla (para la lignina) y glicina (para proteínas) así como biomasa real como paja y madera y residuos orgánicos como lodos de depuradora. Comprobaron que en un rango de 550-600 °C a 25 MPa se puede conseguir una conversión total de los compuestos y que, para los residuos húmedos, en comparación con los procesos convencionales, se obtuvo una eficiencia térmica mayor y se puede producir en un único paso un gas rico en hidrógeno con un rendimiento bajo de CO, además de suprimirse la formación de hollín y alquitrán. Además, evaluaron la diferencia entre llevar a cabo el proceso sin catálisis y añadiendo KOH o K₂CO₃.

Xu et al. [405] estudiaron precisamente la influencia del contenido de humedad en la GASC, constatando la viabilidad de la gasificación directa en agua supercrítica de lodos desecados procedentes de una planta de tratamiento de agua, operando a 400 °C durante 60 minutos en un autoclave, con un contenido de agua en el rango de 75% a 95 wt%. Observaron que con la reducción del contenido de agua disminuyó el rendimiento de gas, y el rendimiento de CO₂, H₂ y CH₄. Detectaron que en la gasificación de los lodos desecados se produce carbonización, que reduce el rendimiento de gas, y este hecho se puede mejorar aumentando el contenido de agua.

Se ha analizado la posibilidad de someter a los lodos de depuradora a gasificar a un pretratamiento. Sawai et al. [406] demostraron mediante su experimentación en un sistema continuo que un pretratamiento de los lodos mediante licuefacción con agua en estado subcrítico a 250 °C durante 30 minutos para fluidificar los lodos mejoró la producción de H₂ y CH₄, suprimiendo la formación de CO₂, además de desplazar los metales iónicos a la fase líquida, facilitando su separación.

Algunos investigadores como Yusman, han evaluado la posibilidad de aplicar el proceso de GASC no solo para el tratamiento de residuos de biomasa sino para otros residuos orgánicos como los plásticos [342]. Mediante el empleo de un sistema continuo llevaron a cabo la gasificación hidrotérmica de disoluciones de nilon-6 y nilon-12, tanto en condiciones subcríticas como supercríticas, alcanzando 420 °C, 30 MPa y 7 minutos. Observaron que hasta 300 °C se produjo parte de la conversión (hasta un 30% en el caso del



nilón-12, con mayor resistencia térmica), mientras que por encima de los 380 °C se produjo un incremento rápido en la conversión hasta alcanzar el 84% a 420 °C. Comprobaron que era posible descomponer los plásticos, incluso obteniendo rendimientos superiores para el caso de operación en continuo que en experimentaciones previas en discontinuo a la misma temperatura.

COMBUSTIBLES FÓSILES

Uno de los combustibles fósiles que se gasificado con agua supercrítica es el carbón. Incluso se han desarrollado algunos sistemas especiales, como el de Yoon y Lee [407], con un equipo y método para la GASC de carbones de baja calidad que se introducen mezclados con agua en una concentración determinada (8-10 wt% de agua) por bombeo en un reactor tubular.

La GASC también se ha empleado para convertir algunos combustibles derivados del petróleo. Así, en las investigaciones del reformado con agua supercrítica de combustibles de aviación para la producción de hidrógeno del grupo de investigación de Lee, desarrollaron un modelo cinético asociado a los resultados de experimentación para el combustible militar JP-8 [398]. Para la experimentación [399] emplearon un reactor tubular de Inconel 625 grado I de 2,54 cm de diámetro interno, con unas condiciones de temperatura entre 625 y 705 °C y una presión en el rango 22-34 MPa. Demostraron que la producción de H₂ aumentaba con la temperatura, y por debajo de los 600 °C solo se producía una pequeña cantidad de H₂. A 705 °C y 23,9 MPa el contenido de hidrógeno en el producto gaseoso fue de 373 mol%. No se pudo aumentar más la temperatura debido a las características del material del reactor.

En otro estudio [350] se experimentó también con el combustible Jet-A, con un reactor tubular continuo de Haynes Alloy 230 y por tanto, se pudo aumentar la temperatura hasta los 800 °C y la presión a 36 MPa. En este caso se demostró que el tiempo de residencia juega un papel importante en el comportamiento de gasificación de los hidrocarburos de cadena larga, ya que con él aumentaba el rendimiento del gas hidrógeno y la eficiencia de carbono. El máximo rendimiento del gas de hidrógeno fue de 5,3 mol/mol de combustible, el 14% del máximo teórico, a 765 °C, 24,1 MPa y 159 s.

En su investigación Pinkwart et al. [396], tras optimizar las condiciones del proceso con el n-decano, llevaron a cabo la experimentación con diésel. Se comprobó que el tiempo de residencia tenía que ser mayor en el caso del diésel, con 40 s frente a 10 s para obtener los mayores rendimientos en las condiciones de 550 °C y 25 MPa, pero el diésel también puede ser convertido en una corriente rica en hidrógeno con posibles aplicaciones como su uso en pilas de combustible.

2.3.3.3. GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA CON CATÁLISIS Y/U OXIDACIÓN PARCIAL

GASC CATALÍTICA

Otro campo de interés está en la catálisis del proceso de gasificación hidrotérmica, cuyo objetivo puede ser variado, desde incrementar la selectividad hacia la producción de ciertos compuestos deseados como el metano o el hidrógeno, maximizar la eficiencia de la gasificación y facilitar la limpieza del gas de síntesis (al reducir la formación de alquitranes y char), o mejorar la cantidad y calidad del producto gaseoso obtenido a temperaturas menos elevadas, y por tanto, con un menor coste de equipos y menores costes energéticos de operación.



Los fenómenos de catálisis en los procesos de GASC no solo vienen dados por el empleo de un agente catalizador añadido a la corriente de alimentación o integrado en el reactor, sino que también se puede dar por otros motivos.

Por un lado, en diversas ocasiones se ha comprobado que ciertos componentes que forman parte de la materia prima, como las sales alcalinas de la biomasa o los subproductos asociados, como las cenizas, pueden tener un efecto catalítico en el proceso. Esta influencia ha sido analizada por varios autores como Yakaboylu et al. [6] o Kruse y Dinjus [321]. En algunas ocasiones estos fenómenos, que pueden mejorar o empeorar el proceso de gasificación en función de sus características, se han detectado mediante la comparativa de los procesos de GASC entre compuestos modelo y compuestos reales. Hao et al. [381], por ejemplo, señalaron la influencia de algunos compuestos de la materia prima a gasificar, como los oligoelementos alcalinos en el serrín con el que se experimentó, haciendo en este caso que se redujera drásticamente el potencial de producción de hidrógeno y de CO con respecto al compuesto modelo (glucosa).

Por otro lado, el reactor en sí mismo puede ejercer un efecto catalítico en el proceso, en función del material del que está compuesto y su geometría, que condiciona la superficie de contacto con los reactivos.

Son diversos los casos en los que los autores han señalado el efecto catalizador del reactor empleado en sus pruebas. Antal et al. [378] indicaron que los metales presentes en los reactores tubulares de Hastelloy, por ejemplo, el Ni, ejercieron un efecto catalizador pero solo con ciertas materias primas, ya que otras como los residuos de patata desactivaron esta actividad catalítica. También Taylor et al. [361] detectaron que las paredes del reactor tubular fabricado en Inconel 625 tuvieron una influencia catalítica en el proceso, como también lo indicaron Boukis et al. en su experimentación de reformado con agua supercrítica [387].

Existen algunos estudios en los que se analiza específicamente el efecto catalizador de las paredes del reactor, como el elaborado por Castello et al. [408], en el que, mediante el empleo compuestos modelo como la glucosa y biomasa reales como serrín de haya, y microautoclaves de distintos materiales, pudieron evaluar las diferencias en la gasificación con agua subcrítica y supercrítica. Además de indicar que el efecto catalítico persiste incluso después de cientos de horas de operación, señalaron que con el empleo de los reactores de acero inoxidable se obtuvo un rendimiento mayor de H₂ que en el caso de los reactores de Inconel 625, aunque con las aleaciones de Ni fue un ligeramente superior la cantidad de gas producido. En el caso de la GASC del serrín las diferencias entre tipos de materiales fueron menores que en el caso de la glucosa, ya que también entró en juego el papel catalizador de las sales de su composición.

Hao et al. [381] evaluaron la influencia de la geometría de los reactores tubulares que usaron para la experimentación. Así, por ejemplo, en el caso de la glucosa, resultó más beneficioso para la gasificación el reactor de tubo de diámetro interno menor (6 mm frente a 9 mm). Goodwin y Rorrer [409] tuvieron en cuenta ambos aspectos a la hora de diseñar su novedoso reactor de microcanales, aprovechando el efecto catalítico “involuntario” tanto por los materiales empleados, aleaciones de Ni como Hastelloy, como maximizando la relación entre la superficie de pared y el volumen de los microcanales.



No obstante, la búsqueda de condiciones catalíticas en los procesos de GASC se ha llevado a cabo generalmente mediante la adición de agentes catalizadores. El empleo de los catalizadores se puede dividir según su enfoque: la catálisis homogénea, habitualmente por medio de hidróxidos y carbonatos alcalinos; y la catálisis heterogénea, con el empleo de metales como Ni, Ru y Pd en los soportes adecuados. También se emplean en ocasiones carbones, bien como soporte para otros catalizadores o como catalizadores por sí mismos, como los carbones activados. Los estudios realizados han tratado de resolver algunos de los problemas asociados a los catalizadores como su desactivación o desestabilización con el tiempo de operación y la necesidad de regeneración, que dificulta mantener unas condiciones de operación continua, su deposición (causando corrosión en los equipos) o su alto coste.

- **Catalizadores homogéneos: hidróxidos y carbonatos alcalinos y otros compuestos naturales o residuales**
 - **Compuestos modelo o simples**

Uno de los primeros trabajos que trataron sobre descomposición catalítica en condiciones hidrotérmicas es el de Minowa et al. [410, 411]. A pesar de que ese estudio fue llevado a cabo con biomasa solo en condiciones subcríticas, aporta una información útil sobre mecanismos catalíticos que determinan la hidrólisis de celulosa mediante el empleo de carbonato de sodio (Na_2CO_3). Los autores concluyeron que los catalizadores alcalinos evitan la formación de hollín estabilizando los productos aceitosos.

En algunos de los experimentos de gasificación de glucosa llevados a cabo por Hao et al. [381] se estudió la influencia de la adición de agentes catalizadores alcalinos: KOH y Na_2CO_3 , que tuvieron poca influencia en el rendimiento de gasificación, aunque sí pueden lograr que la reacción se acelere y por tanto se requiera menos tiempo de residencia, pero sí influyen sobre la composición del gas resultante, reduciendo el rendimiento de CO y aumentando el de CO_2 .

El efecto positivo de los compuestos alcalinos ha sido investigado por el equipo de Kruse [412]. En un experimento de GASC catalizado de pirocatecol, empleado como compuesto modelo para la lignina en la biomasa y para los compuestos aromáticos en las aguas residuales, se observó que en presencia de hidróxido de potasio (KOH), hubo un incremento de producción de hidrógeno y una disminución de formación de metano. En otro trabajo, Sinag et al. [413], usaron carbonato de potasio (K_2CO_3) para la GASC de glucosa. Una vez más, se observó el incremento en producción de hidrogeno, así como el incremento en formación de fenol.

A través de su experimentación con celulosa en autoclave a presión (24-26 MPa) con temperaturas entre 450-500 °C, Guan et al. [414] comprobaron que con la adición de catalizadores se consiguió producir una cantidad de H_2 superior que sin el empleo de catalizador en un factor de 1,7 para el caso de adición de 1,6 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2 con la adición de 0,2 g de K_2CO_3 y 2,5 con el empleo conjunto de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y K_2CO_3 , demostrando, por tanto, un efecto sinérgico entre ambos catalizadores, que permitieron obtener una mayor tasa de H_2 que con el empleo de uno de ellos solamente.

En el estudio de la interacción entre la glucosa y el fenol Weiss-Hortala et al. [393] emplearon un catalizador alcalino, KHCO_3 en una concentración de 0,2 wt%, para representar el comportamiento de las sales alcalinas que contiene la biomasa, con una mayor eficiencia del proceso de gasificación, reduciendo la formación de furfurales y mejorando la generación de gas.



De la investigación de Xu et al. [415] sobre la conversión con agua supercrítica del fenol, producto intermedio de la GASC de la biomasa difícil de gasificar, se puede obtener una comparativa entre no usar catalizador y usar Na_2CO_3 hasta una concentración de 0,1 wt% en un reactor tubular a 430-550 °C y 25 MPa. El rendimiento de hidrógeno, la tasa de eliminación de la DQO y la eficiencia de conversión de fenol es comparativamente baja en las temperaturas más bajas, pero a partir de los 500°C aumentan al usar el catalizador, alcanzando valores de 0,18 mol/mol, 75,5% y 80,4% respectivamente para la temperatura de 550 °C y la concentración de 0,1 wt% de Na_2CO_3 .

Con el objetivo de estudiar la posibilidad de aplicar el proceso de GASC catalizado para la conversión de residuos orgánicos líquidos para obtener un gas rico en metano, Purkarová et al. [39] llevaron a cabo la experimentación en un sistema continuo con un reactor vertical con el compuesto modelo alcohol isopropílico (IPA) con una concentración de hasta 50 g/l y con un caudal de alimentación variable, hasta 2 ml/min. En ese rango de valores, señalaron que tenía mayor influencia en la eficiencia de gasificación la variación del caudal que las modificaciones en la concentración. Además, evaluaron el proceso con la adición del catalizador K_2CO_3 . Como resultado se obtuvo un gas con mayor contenido en hidrógeno, frente al metano, que en este caso era el producto deseado, y con menor contenido de hidrocarburos de cadena larga, lo que sugiere que previene la formación de subproductos como alquitrán y char.

- **Compuestos modelo y reales**

En el ya citado trabajo [351] Schmieder et al. comprobaron que tanto los compuestos modelo (glucosa, catecol, vainilla y glicina) como los compuestos reales (paja, madera y lodos de depuradora) eran gasificados totalmente a 600 °C y 25 MPa, formando un gas con un alto contenido de H_2 mediante la adición de un catalizador como KOH o K_2CO_3 .

En condiciones en el entorno supercrítico algunos catalizadores como el NaOH pueden suprimir las reacciones pirolíticas evitando la formación de hollín. Así lo comprobaron Onwudili y Williams [416] experimentando con compuestos simples como glucosa, celulosa y paja y biomazas con alto grado de humedad como residuos procedentes de una planta de tratamiento de residuos en un reactor batch de acero inoxidable a temperaturas entre 300 y 375 °C.

La influencia de diversos catalizadores alcalinos fue investigada por Muangrat et al. [417] con el objetivo de convertir en un gas rico en hidrógeno los residuos procedentes del procesado de alimentos. Comprobaron el potencial para obtener hidrógeno, incluso a bajas temperaturas, en presencia de diversos catalizadores, empleando un reactor cerrado discontinuo de Hastelloy C. En el caso de la glucosa, en condiciones subcríticas (330 °C y 13,5 MPa) el orden de catalizadores que obtuvo un mayor rendimiento de hidrógeno es: $\text{NaOH} > \text{KOH} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$, superior en el caso de los hidróxidos metálicos frente a los carbonatos o bicarbonatos. Empleando $\text{NaOH} > \text{KOH} > \text{Ca}(\text{OH})_2$ para la experimentación con melazas (subproducto de la caña de azúcar) y salvado de arroz, comprobaron que también aumentaba la cantidad de H_2 producido y se inhibía la formación de alquitranes y char.

En algunos estudios se evaluó la posibilidad de emplear como catalizadores compuestos naturales o incluso residuos, mediante su comparativa con catalizadores comerciales.



Además de otros aspectos como la naturaleza de la biomasa en la GASC [402], Yanik et al. [418] también estudiaron el efecto de la catálisis. A través de la GASC en un reactor discontinuo tipo autoclave gasificaron distintas biomásas lignocelulósicas, tallo de algodón y mazorca de maíz, y residuos de curtiduría a 500 °C. En este estudio, se comparó el efecto de la adición de productos o residuos naturales, como trona ($\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y licor rojo (el subproducto de producción de Al rico en óxidos de Fe), con catalizadores comerciales como K_2CO_3 y níquel Raney. Los catalizadores aumentaron significativamente el rendimiento de hidrógeno. La actividad de gasificación de la trona fue similar a la del K_2CO_3 . Los resultados indican que los catalizadores basados en hierro también pueden ser eficaces en la gasificación de la biomasa y, además, los catalizadores naturales suponen una alternativa más barata y prometedora para producir H_2 a partir de biomasa de manera similar a los catalizadores alcalinos comerciales. En la figura 49 se muestra una comparativa de la composición del gas resultante de la conversión de los residuos de curtiduría y mazorca de maíz en función del catalizador empleado.

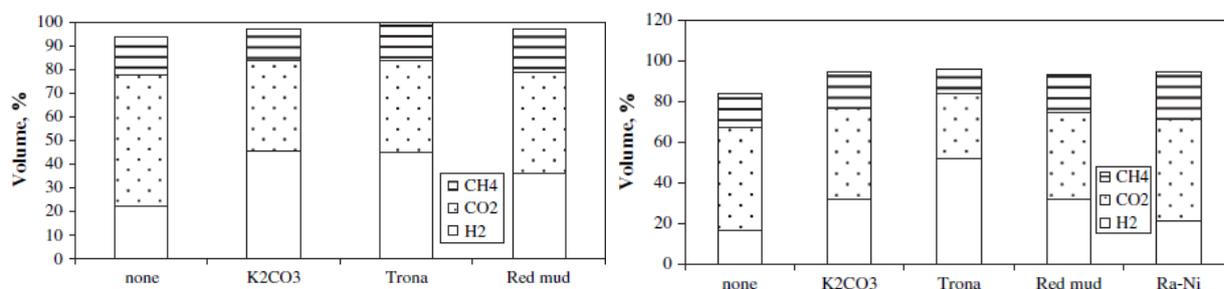


Figura 49. Composición del gas resultante con y sin catalizador, de la conversión de los residuos de curtiduría (izda.) y mazorca de maíz (dcha.) [418]

En el trabajo de Rönnlund et al. [419] también se demostró que es posible mejorar la tasa de producción de gas de gasificación usando catalizadores de bajo coste. Mediante la adición de distintos catalizadores en la GASC de lodos procedentes de industria papelera en unas condiciones semicontinuas en un reactor de Inconel 625 a presión constante, comprobó que la adición del licor negro, otro de los subproductos de fábricas de papel, tuvo un efecto similar al caso de las sales alcalinas KOH , K_2CO_3 y NaOH . Cao et al. [420] en su estudio para la GASC de residuos sólidos de diosgenina procedentes de la industria farmacéutica también comprobaron que la adición de licor negro mejoró el resultado de la gasificación.

En la investigación para la GASC de hidrocarburos para la obtención de hidrógeno Pinkwart et al. [396] emplearon cuatro corrientes diferentes de catalizadores comerciales (basados en metales alcalinos o alcalinotérreos) en unas concentraciones determinadas en la conversión de diésel y su compuesto modelo, n-decano, y evaluaron las diferencias en el empleo de cada tipo y entre no usar catalizador y el caso de usar catalizador con mejores resultados, como se muestra en la figura 50. Comprobaron que el uso de catalizadores permite aumentar el rendimiento de hidrógeno, con una temperatura de proceso más baja, y sin usar agentes oxidantes como el aire, previniendo la formación de NO_x que puede inhibir la actividad del catalizador. Además, el uso de catalizadores inhibió la formación de coque y de char a temperaturas relativamente bajas.

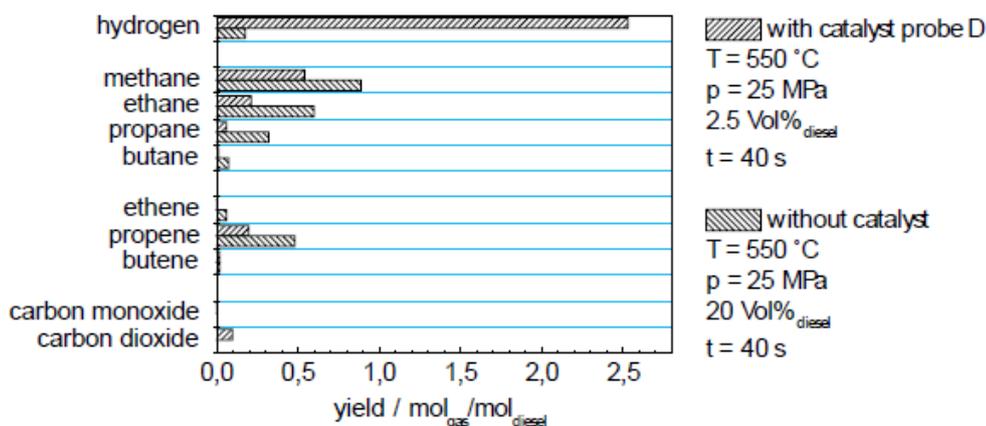


Figura 50. Comparativa del rendimiento de productos según el catalizador y ratio de mezcla empleado [396]

○ Catalizadores heterogéneos

Minowa et al. [421] también estudiaron el comportamiento de la celulosa con un catalizador de Ni reducido mediante experimentación en autoclave de acero inoxidable y apreciaron que, en el entorno del punto crítico, el Ni promueve el reformado de vapor de los intermedios de reacción, así como la reacción de metanización. Además, demostraron que el rendimiento de CH₄ y CO₂ aumentaban si se añadía el catalizador de Ni junto con el de carbonato de sodio con respecto a la adición de este último solo, ejerciendo, por tanto, un efecto sinérgico.

En reactores metálicos

• **Compuestos modelo o simples**

En la experimentación de reformado con agua supercrítica de etanol para la obtención de hidrógeno, en su experimentación en un reactor continuo tubular de lecho fijo de Inconel 600, Byrd et al. [374] emplearon el catalizador Ru/Al₂O₃ y comprobaron que se incrementó el rendimiento de hidrógeno por encima del 100% del valor de equilibrio debido a la mejora de la reacción de intercambio agua-gas. En las condiciones de experimentación más favorables, 221 bar, 800 °C, 4 s, 5 wt% de etanol 5 wt% del catalizador Ru/Al₂O₃, la composición del gas seco obtenido contaba con una concentración del 73% de hidrógeno. Además de lograr una muy buena conversión en tiempos tan cortos como 4 s, con concentraciones menores de 10 wt% de etanol la formación de coque resultó insignificante. Byrd et al. [422] también estudiaron la catálisis heterogénea con Ru/Al₂O₃ en la gasificación de glicerol. Los resultados mostraron altas tasas de producción de gas, cerca de las previsiones de equilibrio, incluso cuando se utilizaron altas concentraciones de la corriente de alimentación.

En el caso de May et al. [423], investigaron la gasificación catalizada en agua supercrítica de glicerol a 5 wt% a 35 MPa entre 510-550 °C en un reactor tubular continuo isotérmico de lecho fijo, tanto vacío como con un lecho de Zr inerte y en un lecho con 1% de catalizador Ru/ZrO₂. Consiguieron la conversión completa del glicerol después de 8,5 s a 510 °C y después de 5 s a 550 °C, en experimentos catalizados. Observaron que el catalizador fue capaz de favorecer la degradación de glicerol en un proceso intermedio de la reacción, pero no fue lo suficientemente activo como para conseguir una gasificación completa, por la formación de compuestos intermedios no recuperados y por la deposición del carbono formado por la polimerización algunos precursores.



El papel de respaldo del catalizador aparece en el trabajo de Lu et al. [424]. Aquí, las pruebas con glucosa fueron llevadas a cabo en autoclave a 400 °C y 24,5 MPa y una concentración de glucosa hasta 9,09 wt%, usando dos catalizadores distintos basados en Ni: el primero soportado en γ -alúmina y el segundo en γ -alúmina y óxido de Ce. En ambos casos aumentó muy notablemente el rendimiento de hidrógeno y la selectividad del hidrógeno, pero los resultados fueron mejores para el caso de usar Ni/CeO₂- γ Al₂O₃, debido al papel del Ce en la inhibición de la deposición de carbono y la coquización.

En los experimentos llevados a cabo por Fang et al. [425] con glucosa y celulosa emplearon varios reactores: un micro reactor óptico tipo celda de yunque de diamante (DAC), un reactor discontinuo tipo autoclave y un reactor continuo tubular. Además, emplearon varios catalizadores de Ni, Ru y Pt, y en la experimentación en el micro reactor comprobaron que el Pt fue el más activo en la conversión de la glucosa. En la gasificación catalítica de glucosa con Pt en el reactor continuo se alcanzó un ratio de gasificación de la glucosa del 67%, con un alto contenido de H₂ en el gas resultante, a 360 °C y 30 MPa.

Siguiendo con sus investigaciones para la conversión del metanol, Gadhe y Gupta [341], estudiaron, empleando un reactor tubular de acero inoxidable 316 a 700 °C y 276 bar, una forma peculiar de tratamiento, aprovechando las propiedades del agua supercrítica para generar in situ a partir del acetato de Cu añadido a la corriente de alimentación las nanopartículas de Cu, que mostraron una actividad catalítica extremadamente alta debida a sus bajas dimensiones y la frescura de la superficie. Además, dado que las partículas están generadas continuamente, la contaminación por S de la materia prima no es un problema, ya que el material contaminado es constantemente expulsado del reactor.

- **Compuestos modelo y reales**

Algunos autores analizaron el comportamiento de los catalizadores en compuestos modelo y compuestos reales.

En el caso de Yoshida et al. [333] no estudiaron solo la gasificación de celulosa y cinco tipos de lignina y su mezcla, sino que gasificaron también serrín y paja de arroz en las mismas condiciones, a 400 °C y 25 MPa, en un microrreactor de tubo de acero inoxidable 316. Además de analizar la interacción entre los compuestos, que también sucedió en el caso de la biomasa real, observaron que a esa temperatura mediante la adición de un catalizador de Ni se pueden inhibir la formación de alquitrán, a la vez que aumenta la eficiencia de la gasificación, incluso cuando se produce desactivación.

En el grupo de Byrd et al. se realizó un amplio trabajo [426] estudiando la GASC catalizada del bio-oil subproducto de la licuefacción de biomasa, en este caso hierba, en un reactor de Inconel 600 a 600 °C y 25 MPa. Probaron varios catalizadores de Ni, Co y Ru en soportes de Ti, Zr, Mg y Al. Los soportes de Al y Mg fueron considerados inapropiados, ya que los reactores se taponaban rápidamente. Comprobaron que el catalizador Ni/ZrO₂ fue capaz dar la tasa más alta de hidrógeno: sin embargo, con el tiempo, el aumento de la caída de presión llevó a la obstrucción del reactor con todos los catalizadores apoyados en Zr. Los catalizadores soportados por Ti dieron conversiones más bajas pero, sin embargo, no se taponaron durante el curso del estudio. Informaron de que, además, todos los materiales sufrieron pérdidas significativas de superficie debido a la sinterización y carbonización que ocurre a temperaturas más bajas en la entrada del reactor.



Existen casos donde se han usado otros catalizadores en la GASC de subproductos de procesos termoquímicos o hidrotérmicos de producción de biocombustibles o generación de energía a partir de biomasa. Onwudili y Williams [427] comprobaron el beneficio de emplear un catalizador de óxido de Ru en soporte de alúmina ($\text{RuO}_2 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) para la producción de metano a partir de la fracción pesada del bio-oil obtenido a partir de pirólisis de biomasa en rangos de temperatura de 400 a 500 °C con tiempos de residencia de hasta 60 minutos. En el caso de Behnia et al. [343], que emplearon la fracción líquida de la pirólisis de serrín de madera dura, combinaron el Ru con Ni ($\text{Ni}_{20\%}\text{Ru}_{2\%} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y llegaron a temperaturas de 700 °C en el reactor batch de flujo descendente y comprobaron que el H_2 empezó a ser predominante frente al CH_4 a partir de los 600 °C y el catalizador fue estable hasta 6 horas.

En este campo los investigadores también tratan de buscar nuevos catalizadores más eficientes en el proceso de GASC y más baratos que los catalizadores convencionales. Algunos de ellos se han probado para biomásas y residuos orgánicos como: catalizadores sólidos de Ni para el tratamiento de madera y pulpa [428]; catalizadores esponjosos de Raney y Ni para la GASC de fangos activados [429]; o catalizadores de bajo coste alternativos a los catalizadores de óxido de Fe y magnetita para el tratamiento del residuo procedente de la digestión anaerobia para producir biogás [8].

En reactores de cuarzo

Gran cantidad de trabajos han estudiado los fenómenos de catálisis heterogénea empleando reactores metálicos. Algunos estudios se han centrado de manera específica en determinar las tasas de reacción intrínsecas, operando en ambientes no catalíticos, siendo capaces de excluir cualquier efecto catalítico de las paredes del reactor.

Este enfoque se consiguió en la Universidad de Twente con el desarrollo de un nuevo sistema basado en capilares de cuarzo, que tal y como demostraron, no tienen actividad catalítica. En una primera aproximación Potic et al. [430] emplearon compuestos modelo como soluciones de ácido fórmico y glucosa en condiciones de experimentación batch. En fases posteriores, Potic [23] y Kersten et al. [369] estudiaron la conversión de glucosa y glicerol como compuestos modelo y madera de pino como compuesto de biomasa real. Por un lado, evaluaron la influencia de parámetros como la temperatura o el tiempo de residencia en condiciones puramente no catalíticas. Destacaron que la presión no influye en la conversión y el rendimiento de los productos y que solo es posible la conversión total si las concentraciones de la materia de alimentación son bajas (menos de 2 wt%). Por otro lado, además de señalar el aumento en la cantidad de H_2 y la disminución de CO que conlleva la adición de cationes como K^+ o Na^+ en las mezclas de reactivos, aunque no incrementen la conversión de carbono, demostraron el potencial de la GASC con empleo de catálisis heterogénea añadiendo Ru en un soporte de TiO_2 (Ru/TiO_2) a los capilares. En estas condiciones, la glucosa fue gasificada completamente en un rango de concentraciones desde 1 hasta 17 wt%.

Un enfoque similar fue adoptado por DiLeo y Savage [431], quienes realizaron la GASC de metanol. Llevaron a cabo sus experimentos en un cilindro de cuarzo sellado para evitar cualquier influencia catalítica. En una segunda fase, añadieron a los cilindros un alambre de Ni y de ese modo fueron capaces de identificar claramente el efecto del catalizador añadido y su resultado en cuanto a la mejora de la conversión, e incluso apreciaron la desactivación de catalizador después de unos cuantos usos. En un rango



de 500 and 550 °C, en condiciones no catalíticas, después de dos horas la conversión llegó al 20%, mientras que en condiciones heterogéneas en presencia del catalizador de Ni en menos de 5 minutos alcanzó el 90%, siendo el H₂ el producto predominante.

Chakinala et al. [364] gasificaron microalgas empleando reactores discontinuos de capilares de cuarzo en unas condiciones de temperatura de 400-700 °C y tiempos de 1-15 minutos. Comprobaron que con una cantidad en exceso del catalizador Ru/TiO₂ se lograba una conversión completa.

Usando una metodología similar, el mismo grupo, Resende y Savage [432], investigaron la influencia de diversos catalizadores metálicos en la GASC de celulosa y lignina. Mediante la adición a los reactores de cuarzo en diversas formas, destacando la introducción en forma de alambre alargado de los catalizadores metálicos de Ni, Fe, Cu, Zn, Zr, Ru y Ni-Raney, evaluaron su efecto en la GASC y las diferencias entre ellos. La presencia de los metales aumentó la eficiencia de gas en la conversión de la biomasa y a 500 °C el Ni fue el metal que más incrementó la producción de H₂, mientras que a esa temperatura el rendimiento de CH₄ no resultó influenciado por la presencia de los metales. En la figura 51 se muestra el efecto de los metales en el rendimiento de la gasificación en la conversión de la celulosa a 500 °C.

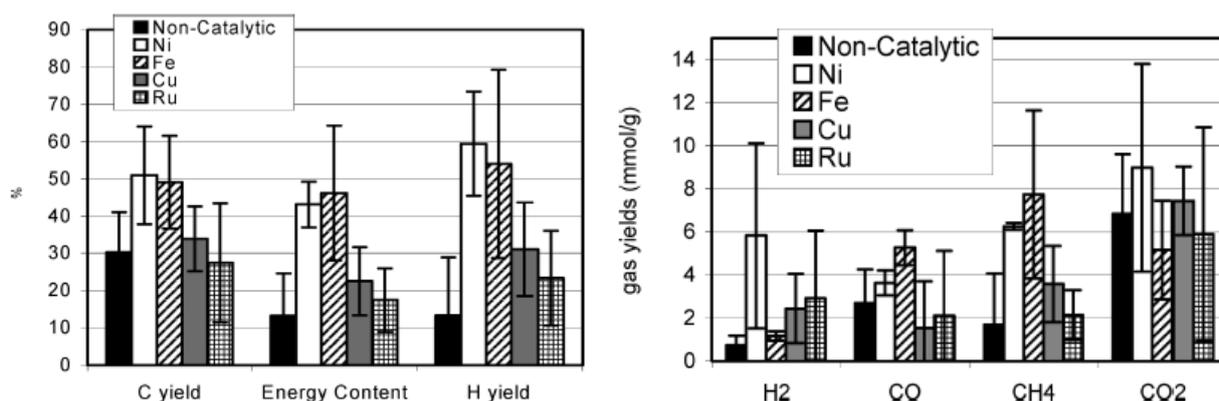


Figura 51. Efecto de los metales en los rendimientos en la GASC de la celulosa (500 °C, 1,0 wt%, 10 min, 0,08 g/cm³) [432]

○ Varios catalizadores, incluyendo carbones

En algunos estudios se han empleado catalizadores soportados en carbón. Es el caso del trabajo de Sato et al. [433] para quienes ensayaron la gasificación de desechos de preparación de tofu en condiciones suaves de temperatura (200-400 °C) en un reactor de tubo de acero inoxidable. En sus experimentos emplearon varios catalizadores, con el siguiente orden de actividad: Ru/C >> Rh/C > Pt/C > Pd/C. En estas condiciones de temperatura el producto gaseoso estuvo compuesto principalmente por CH₄ y CO₂, aumentando la eficiencia de la gasificación con la temperatura. También destacaron la importancia del calentamiento rápido para prevenir la formación de unos compuestos más pesados en la región de temperatura más baja.

Mediante su experimentación con compuestos modelo como la glucosa, el ácido acético y el guayacol, y el residuo procedente de la licuefacción hidrotérmica de lodo generado en la industria papelera, Zhang et al. [434, 435] comprobaron que, utilizando el mismo catalizador de Ni y Ru, soportado en γ -Al₂O₃ no fue



resistente al ataque de los compuestos alcalinos y nitrogenados mientras que soportado en carbón activado exhibió una mayor estabilidad.

Los carbones no solo se han usado como soporte para los catalizadores, sino como catalizadores en sí mismos. Xu y Antal [436] gasificaron una variedad de mezclas de biomasa y residuos orgánicos (lodos de depuradora, serrín de madera, pasta de maíz...) en unas condiciones de 650 °C y 22 MPa. Emplearon un reactor continuo de Hastelloy C276 con un lecho compacto de carbón activado preparado con cáscara de coco, que favoreció la reacción de los vapores alquitranados aumentando la producción de compuestos como el H₂.

En la investigación de Antal et al. [378] para la GASC de biomasa real como almidón de maíz, serrín de madera de chopo, almidón de patata y residuo de patata, emplearon diferentes reactores con lechos de materiales que catalizaron el proceso, principalmente carbones, incluyendo carbones activados, que en algunos casos se sustituyeron parcialmente por otros materiales como Al. Comprobaron que uno de los aspectos que tiene un efecto positivo en el rendimiento de la gasificación es el calentamiento del lecho catalizador.

Durante diversos trabajos, el grupo de investigación de Youssef estudió el comportamiento de biomasa residual y corrientes residuales con alto contenido de materia orgánica en el proceso de GASC. En el estudio de la GASC de diversos compuestos modelo que caracterizan residuos orgánicos como los lodos de depuradora evaluaron la influencia del empleo de diferentes catalizadores. El ámbito de estudio se puede resumir de la siguiente manera: GASC de glucosa con catalizadores de Ni en soportes θ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃; GASC de ácido oleico con Ru/Al₂O₃ peletizado y catalizadores en polvo de Ni/Sílice-alúmina; GASC de cisteína con Ru/Al₂O₃, Ru/AC y catalizadores de carbón activado (AC). También se trabajó con GASC de la mezcla de almidón y catecol catalizada con TiO₂, individualmente o combinado con CaO. En cuanto al estudio de compuestos residuales reales, Youssef et al. [38, 437] examinaron el efecto de diferentes compuestos empleados para la catálisis homogénea o heterogénea del proceso de GASC. En su experimentación para la conversión de excrementos de cerdo emplearon un reactor discontinuo fabricado en Hastelloy C-276 con una temperatura de 500 °C y una presión de 28 MPa. En términos de producción de hidrógeno se comprobó el siguiente orden: Pd/AC > Ru/Al₂O₃ > Ru/AC > AC > NaOH, siendo "AC" carbón activado; del mismo modo, en términos de reducción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), el orden fue: NaOH > Ru/AC > AC > Ru/Al₂O₃ > Pd/AC; quedando en posición totalmente opuesta en Pd y el NaOH.

GASC CON OXIDACIÓN PARCIAL

En algunos casos en la investigación de gasificación con agua supercrítica se ha empleado un agente oxidante como aire, oxígeno o peróxido de hidrógeno, alcanzando valores variables del coeficiente de oxidante y evaluando su influencia en el proceso.

A través del análisis de los condicionantes termodinámicos del proceso de GASC de la biomasa con algunas materias como microalgas, Castello y Fiori [438], indicaron que se trata de un proceso eminentemente endotérmico pero que una pequeña cantidad de agente oxidante puede hacer que el proceso sea exotérmico, con sólo una pequeña pérdida en el poder calorífico del gas de síntesis producido. Por otro



lado, la adición de un oxidante puede provocar problemas adicionales como la corrosión de los equipos [439].

En algunas de las pruebas realizadas para la gasificación de glucosa Williams y Onwudili [372] añadieron peróxido de hidrógeno a la mezcla de reactivo, para mejorar la conversión de materia orgánica en temperaturas más bajas, consiguiendo que aumentara el rendimiento del gas.

Lu et al. [440] en sus experimentos en reactor de lecho fluidizado añadieron H_2O_2 en algunas de las pruebas y comprobaron que la influencia de la concentración de oxidante tenía un efecto más acusado en el caso de la GASC de mazorca de maíz que en el de la glucosa, reduciendo de una manera más acusada el rendimiento de H_2 , incluso sin aparecer un valor máximo del rendimiento de H_2 para concentraciones de H_2 hasta el 8,74 wt%.

En los estudios de la GASC del isooctano como como compuesto modelo de la gasolina Veriansyah y Susanti [360, 373, 397] evaluaron el proceso con la adición de un agente oxidante: peróxido de hidrógeno en distintas proporciones. Con el aumento de la concentración de oxidante y como resultando de las reacciones de oxidación, descendió la cantidad de metano/etano y aumentó la de dióxido y monóxido de carbono. Mientras que a temperaturas más bajas y con tiempos de residencia más cortos mejoró el rendimiento de hidrógeno, aumentando la temperatura y el tiempo de residencia el rendimiento de hidrógeno disminuyó al añadir dicho oxidante. La máxima eficiencia de gasificación de carbono, del 91%, se alcanzó con la concentración mayor de oxidante, ER (ratio equivalente de oxidante)=0,3.

Lee y Picou [350, 398, 399] estudiaron el reformado con agua supercrítica de los combustibles de aviación JP-8 y Jet-A, y además, estudiaron su reformado autotérmico mediante la adición de un agente oxidante como aire u oxígeno. En el caso del Jet-A, por ejemplo, añadieron aire al sistema, aumentando el porcentaje de gasificación y la eficiencia de carbono, que alcanzó el 94%. En el caso del rendimiento individual del hidrógeno, aumentó para los tiempos de residencia más cortos, pero disminuyó a partir de los 151 s.

La combinación del proceso de GASC con procesos de oxidación parcial se está implementando a mayor escala, como el caso de la planta piloto desarrollada por General Atomics, apta para biomasa, residuos municipales y carbón con alto contenido de sulfuros [441].

GASC CON OXIDACIÓN PARCIAL Y CATÁLISIS

En algunos trabajos se ha evaluado el efecto de la oxidación parcial en el proceso de GASC de manera individual y también de manera combinada con la adición de un catalizador.

Watanabe et al. [442] estudiaron la oxidación parcial en agua supercrítica mediante la adición de oxígeno o monóxido de carbono de algunos hidrocarburos como el n-hexadecano ($n-C_{16}$) y el polietileno (PE), componente mayoritario de los residuos plásticos, con unos resultados que sugieren que es posible la obtención de hidrógeno a partir del proceso mediante la reacción de hidrogenación. En una fase posterior [354], evaluaron la influencia de la catálisis en el proceso de gasificación con oxidación parcial en agua supercrítica empleando un reactor discontinuo. En el caso del n-hexadecano emplearon unas condiciones de 400 °C y 40 MPa y un coeficiente oxígeno/carbono de hasta 0,3 y en el caso de la lignina, 400 °C y



30 MPa y un coeficiente oxígeno/carbono de hasta 1. Cuando además emplearon el catalizador ZrO_2 en la oxidación parcial de la lignina, el rendimiento de hidrógeno fue el doble que el obtenido en las mismas condiciones sin el catalizador; y, en el caso de emplear NaOH como catalizador, cuatro veces superior al obtenido sin catalizador. En el caso del n- C_{16} , el catalizador mejora la descomposición de productos intermedios como el aldehído y cetona, y en el caso de la lignina, inhibe la formación de char, favoreciendo la formación de H_2 . En la figura 52 se puede observar la composición del producto gaseoso obtenido de la conversión del n-hexadecano y la lignina mediante gasificación con agua supercrítica, incluso con empleo de agente oxidante y catálisis.

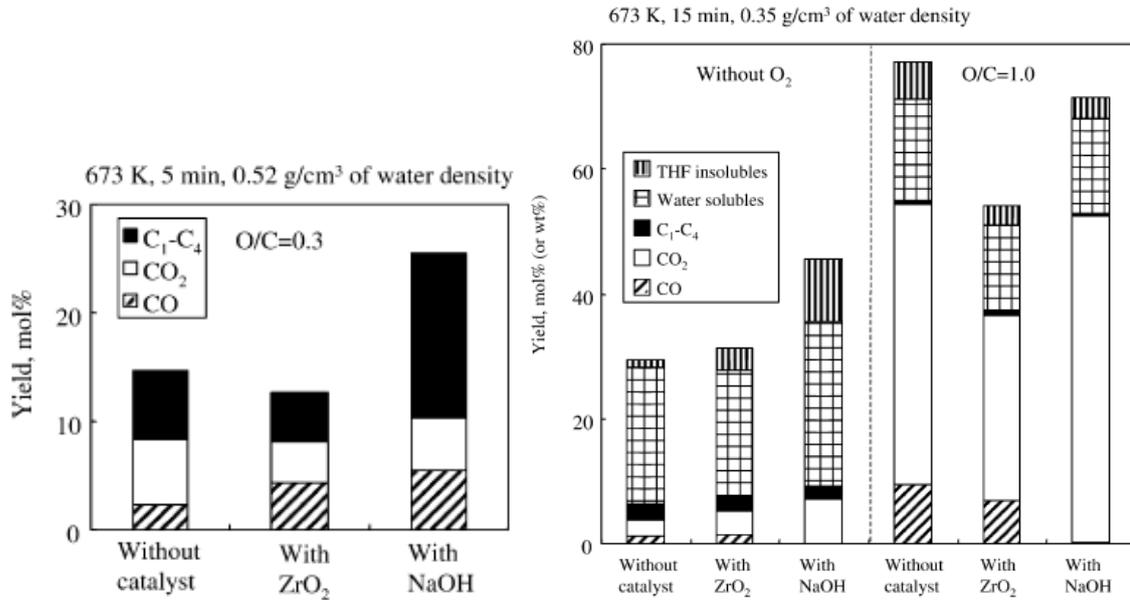


Figura 52. Composición del gas resultante de la GASC del n-hexadecano (izda.) y la lignina (dcha.) en condiciones variables de oxidación parcial y catálisis [354] (THF: tetrahidrofurano)

Por su parte, Xu et al. [415] estudiaron la gasificación parcial oxidativa catalizada en agua supercrítica para la conversión de fenoles, en un sistema continuo con un reactor tubular de Hastelloy C276 a 430-550 °C y 25 MPa, y una concentración de fenol hasta el 1 wt%. Como ya se citó anteriormente, en el caso de emplear tan solo el catalizador Na_2CO_3 (hasta una concentración de 0,1 wt%) se mejoraba la eficiencia de conversión y la eliminación de la DQO principalmente a partir de 500 °C. El análisis de la influencia de la adición del agente oxidante lo realizaron por medio de la adición de O_2 y N_2 a modo de "aire", con coeficientes de oxidación hasta 0,8. Comprobaron que la tasa de eliminación del COT y la DQO aumentaba con el coeficiente de oxidante y la temperatura. En cambio, en términos del rendimiento de hidrógeno, existe una cantidad óptima de oxidante a partir de la cual el valor decrece. En este caso, para unas condiciones de 500 °C y 2,96 min, con el coeficiente de oxidante de 0,6 se alcanzó el máximo rendimiento de H_2 y la máxima fracción molar de H_2 , con valores de 0,245 mol/mol y 46,2% respectivamente. En la figura 53 se muestra la influencia del coeficiente de oxidante en el rendimiento y la fracción molar de los gases resultantes.

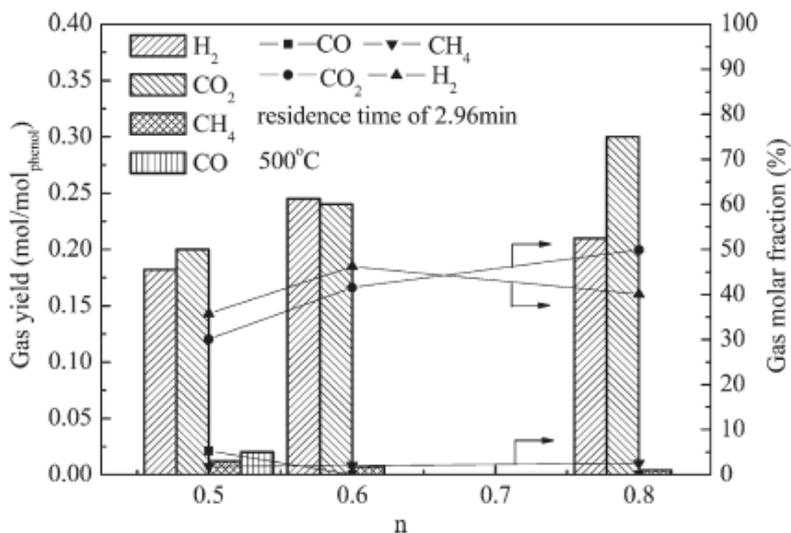


Figura 53. Influencia del coeficiente de oxidante en el rendimiento y la fracción molar de los gases resultantes (500 °C, 25 MPa, 2,96 min, 1 wt% fenol) [415]

Adicionalmente, evaluaron el proceso en condiciones de oxidación parcial y catálisis de manera conjunta. Comprobaron que el rendimiento de hidrógeno ascendió a 0,477 mol/mol, del orden de doble, al añadir Na₂CO₃ en 1 wt%, con n = 0,6, 500 °C y 2,96 min. Por tanto, establecieron que existe un gran potencial en la conversión de fenol mediante la gasificación parcial oxidativa con agua supercrítica con adición de Na₂CO₃. En la figura 54 se puede observar la variación de la eficiencia de gasificación y el rendimiento de los gases en función de la concentración del catalizador y el coeficiente de oxidante, incluso con su uso conjunto, a distintas temperaturas.

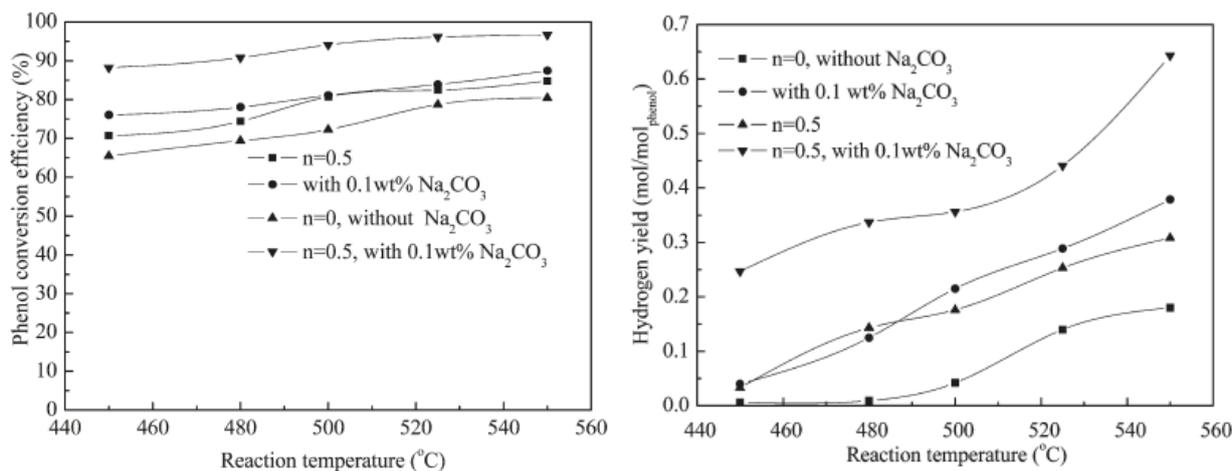


Figura 54. Eficiencia de gasificación y el rendimiento de los gases según la concentración del catalizador y el coeficiente de oxidante y la temperatura (25 MPa, 2,96 min, 1 wt% fenol) [415]

Youssef et al. [38, 437] estudiaron la GASC de excrementos de cerdo en un reactor discontinuo fabricado en Hastelloy C-276. No solo estudiaron, como ya se ha comentado, la influencia del uso de catalizadores (Pd/AC, Ru/Al₂O₃, Ru/AC, AC, NaOH), sino también la influencia de una fase de oxidación parcial en el proceso. Para el estudio de la oxidación parcial de manera independiente emplearon una dosis de oxígeno o proporción molar igual al 80% de la DQO teórica requerida para oxidar toda la DQO inicial, a 500 °C y 31 MPa, con tiempos de residencia de 30, 60 y 90 minutos. Indicaron que la presencia de oxígeno como



oxidante probablemente contribuyó a la formación de H_2 mediante la oxidación de compuestos orgánicos intermedios, pero para obtener resultados significativos deberían emplear tiempos menores a 30 minutos. Para el análisis de la oxidación parcial y la catálisis emplearon ratios molares de oxígeno de 60 y 80% de la DQO teórica y la presencia del catalizador Pd/AC. Concluyeron que la gasificación y oxidación parcial secuencial es mejor, desde el punto de vista ambiental, que la lograda con cada uno individualmente, ya que resultó en la menor concentración de amoníaco (1534 mg/l), la menor concentración de DQO de efluentes en fase líquida, y la concentración más baja de H_2S de (130 ppm) en la fase gaseosa. De todos los catalizadores empleados, el Pd/AC fue el mejor ya que consiguió el mayor rendimiento de H_2 , así como la menor concentración de H_2S en la fase gaseosa.

2.3.3.4. ESTUDIOS EXPERIMENTALES CON RESIDUOS ACEITOSOS

Existen antecedentes relativos al tratamiento de aceites residuales mediante tecnologías termoquímicas convencionales o métodos hidrotérmicos.

Para el tratamiento de aceites residuales existen casos en los que se ha empleado el proceso de gasificación. Por ejemplo, en la investigación llevada a cabo por Mendoza et al. [443] en México realizaron la experimentación en una planta a escala semiindustrial con un reactor vertical de 3,8 m³ de capacidad. Gasificaron aceites usados, mezcla de residuos procedentes de equipos industriales (bombas, compresores, molinos, etc.), en algunos casos añadiendo PCB (policlorobifenilos), compuestos tóxicos procedentes de transformadores eléctricos. Como resultado, además de conseguir una eficiencia de destrucción de los PCB del 99,99%, que se transformaron en HCl, se obtuvo un syngas de alta calidad con potencial aplicación en procesos de generación de energía.

En otros casos se estudió la gasificación con catálisis. En la investigación de Mandal y Chowdhury [444] trataron lodos oleosos en un gasificador a escala de laboratorio a 500 °C aproximadamente, en presencia del catalizador NiO/Al₂O₃ en una proporción de hasta 10 wt%. Como resultado obtuvieron un syngas que purificaron mediante adsorción por oscilación de la presión (PSA) hasta conseguir hidrógeno con un 99,9% de pureza.

Por otro lado, el agua supercrítica también ha sido empleada para el tratamiento de residuos aceitosos. En muchos casos se ha empleado para la destrucción de los residuos mediante oxidación con agua supercrítica, como ya se vio en la revisión del estado de la técnica de tratamientos de residuos aceitosos, o incluso mediante la combinación de agua y oxígeno en estado supercrítico, como en el estudio para el reformado y oxidación de aceites pesados desarrollado por Fedyaeva et al. [35] en un reactor tubular con carbón activado. Con otros métodos, se pretende además valorizar los residuos recuperando compuestos u obteniendo un producto final de alto valor.

El sistema patentado por Sato [445], por ejemplo, permite eliminar los PCBs contenidos en aceites residuales mediante el uso de agua supercrítica con una sustancia alcalina, sin necesidad de utilizar un agente oxidante y sin causar corrosión en el reactor.

Una alternativa prometedora, tal y como analizaron en el MIT, en el equipo de Timko et al. [331], es el reformado con agua supercrítica incluso con el uso de catalizadores. Indican que se trata de un método eficaz y respetuoso con el medioambiente para la conversión de fuentes de aceites pesados en



combustibles y productos químicos. En este proceso, apropiado para grandes volúmenes de materia, en condiciones de temperatura de 300-500 °C y en una escala de tiempo de 5-30 minutos, los aceites pesados ricos en S se convierten en aceites más ligeros, minimizando la generación de subproductos.

En la investigación de Radfarnia et al. [446] utilizaron las ventajas propias de los tratamientos con agua supercrítica con el objetivo de valorizar lodos residuales, en este caso derivados de procesos en una planta piloto para el tratamiento de arenas petrolíferas en Canadá. El estudio fue llevado a cabo por CanmetENERGY-Devon, líder canadiense en el desarrollo de tecnologías para el reformado de estas arenas bituminosas y otras fuentes de hidrocarburos. La experimentación se llevó a cabo en una planta piloto con un reactor discontinuo de alta presión con unas condiciones de operación de hasta 450 °C de temperatura y 227 bar de presión. Tras estudiar la variación de distintas variables de operación como la temperatura y el tiempo de residencia, los resultados mostraron que se puede obtener una cantidad considerable de un aceite valioso y que los compuestos gaseosos pueden ser recuperados del residuo tratado (hasta un 18,6 wt%). La corriente gaseosa generada era rica en H₂ y CH₄, con gran potencial para ser utilizada como combustible. Además, la cantidad de aceites generada fue significativamente considerable teniendo en cuenta el origen del residuo tratado, y rico en hidrocarburos saturados y aromáticos valorizables. La simulación del proceso de destilación mostró que este combustible contenía principalmente nafta y gasoil ligero (hasta un 69 wt%). De la investigación se concluyó que un mayor tiempo de residencia mejoraba el rendimiento del gas y que una mayor temperatura provocaba un aumento en los rendimientos de recuperación de productos, pero también se generaba una mayor cantidad de coque. Del estudio del comportamiento del agua en la reacción y de los balances de oxígeno, se probó que el hidrógeno es proporcionado principalmente por los hidrocarburos y no por el agua, que, por su parte, juega un excelente papel como agente dispersante y disolvente en la recuperación de compuestos ligeros y moléculas pesadas a través de reacciones de radicales.

GASC DE AGUAS RESIDUALES ACEITOSAS

Algunos investigadores han señalado que, siendo conscientes de la cantidad de aguas residuales oleosas que se generan en las industrias relacionadas con el refinado del petróleo y de producción de combustibles, lubricantes y otros productos petroquímicos derivados, con una composición compleja conteniendo residuos aceitosos, agua, metales pesados, etc., la gasificación con agua supercrítica es un posible tratamiento para tratar este tipo de residuos [447], que además ofrece la posibilidad de obtener un gas con un alto contenido de hidrógeno [377] o metano [448].

➤ **GASC CON EMPLEO DE AGENTE OXIDANTE**

Los resultados publicados de algunas investigaciones relativas a la aplicación de la GASC para el tratamiento de aguas residuales aceitosas se centran en la eliminación de la materia orgánica de la corriente de alimentación.

Es el caso de la investigación de Feng y Wang [449], en la que se aplicó la tecnología de gasificación con agua supercrítica para tratar aguas residuales oleosas. Tras estudiar la influencia de los parámetros de operación como la presión, la temperatura, el tiempo de residencia, la cantidad de agente oxidante aportado o el carbono orgánico total (COT) en el residuo a tratar, se concluyó que este tratamiento puede



eliminar contaminantes orgánicos del residuo tratado, obteniendo para las condiciones óptimas de experimentación una eliminación del 98,9% del COT.

El mismo enfoque tiene la publicación de Zhang et al. [450]. Los autores trataron mediante gasificación con agua supercrítica aguas residuales generadas en la industria química del petróleo, principalmente agua de producción procedente de yacimientos petrolíferos, que además contienen un alto contenido de sales. En este caso variaron los parámetros de operación como la temperatura, la presión, el tiempo de residencia o la dosificación de agente oxidante. Los resultados de experimentación fueron exitosos y concluyeron que mayores temperaturas favorecen la destrucción del agua residual y que al aumentar la temperatura y la presión de reacción se incrementa la eliminación del COT, siendo el mejor valor alcanzado de 98,9%.

En otros casos, los resultados principales publicados están enfocados a destacar el potencial del proceso de GASC para obtener una corriente gaseosa rica en gases como el hidrógeno. Así, en la investigación de Jin et al. [451] se trataron mediante GASC aguas residuales oleosas, generadas en la industria del procesado del petróleo, que poseen una alta DQO y compuestos tóxicos. Para poder comprender mejor la influencia de todos los parámetros de operación en el proceso y optimizar las condiciones bajo las que tiene lugar, se utilizó la metodología de superficie de respuesta bajo el diseño Box-Behnken para llevar a cabo 15 experimentaciones. Tras finalizar la fase de experimentación, se concluyó que las condiciones óptimas fueron de 530 °C de temperatura, un tiempo de residencia de 13 minutos y un coeficiente de oxidante de 0,2, bajo las cuales se obtuvo hidrógeno a razón de 9,5567 mol/kg.

Con el objetivo de producir hidrógeno además de tratar aguas residuales oleaginosas procedentes de la industria de refino del petróleo y la industria petroquímica Runcheng et al. [452] emplearon el proceso de GASC. La experimentación se llevó a cabo a escala de laboratorio en un reactor en continuo de 650 ml, capaz de soportar unas condiciones máximas de temperatura y presión de 600 °C y 42 MPa. El residuo petroquímico se diluyó en agua desionizada hasta una concentración de 2000–5000 mg/l en términos de DQO. Para la experimentación se precalentó el reactor hasta alcanzar temperaturas de 380 °C a 580 °C. Los tiempos de residencia utilizados variaron entre 60 y 300 s y al sistema se adicionó O₂ como agente oxidante. De esta investigación se obtuvieron varias conclusiones en relación a la composición del gas resultante. La temperatura es un aspecto clave en la eficiencia de gasificación de las aguas residuales petroquímicas, con mejores resultados a mayores temperaturas, en las que disminuye la producción de cenizas. La adición de un agente oxidante también favorece una mayor obtención de H₂, pero solo hasta valores de ratio equivalente de oxidante (ER) por debajo de 0,2, aumentando a mayor velocidad hasta el entorno de los 180 s de tiempo de residencia y estable entre 240 y 300 s.

➤ **GASC CON EMPLEO DE AGENTE CATALIZADOR**

En el estudio de Runcheng et al. [452] se indicó el posible potencial de añadir un agente catalizador que permita acelerar la reacción y obtener un mayor rendimiento de obtención de H₂ a temperaturas inferiores, evitando así algunos de los problemas que conlleva la GASC de cara a la fabricación de reactores con fines comerciales.



Con el objeto de tratar aguas residuales con alto contenido de aceites de origen variado (industria del petróleo, lubricantes...) Zhang et al. [447] estudiaron la gasificación con agua supercrítica con catálisis para tratar este tipo de residuos acuosos. Se centraron en estudiar cómo afecta la precipitación de un compuesto alcalino en el proceso de gasificación. Para ello emplearon NaOH como catalizador en unas condiciones de temperatura y presión de 550 °C y 26 MPa. La adición de NaOH aumentó la proporción de H₂ y el rendimiento del gas. Además, señalaron que, puesto que el compuesto alcalino se acumuló en el reactor, el efecto catalizador mejoró al aumentar el tiempo de residencia.

Una de las principales investigaciones en la producción de H₂ mediante la GASC de residuos aceitosos es la desarrollada en el “College of Environment and Resources” (Hunan Agricultural University, China). La investigación de Zhiyong y Xiuyi [56] se centró en aguas residuales oleaginosas generadas en la industria de refino del petróleo. La experimentación se realizó a escala de laboratorio en un reactor discontinuo de tipo autoclave de alta presión a 500–650 °C de temperatura y 25-41 MPa de presión, con tiempos de residencia de 180-220 s y una concentración de alimentación de 3000 mg/l. Para la investigación se utilizó la catálisis homogénea mediante la adición de KOH hasta 400 mg/l. Como resultado se concluyó que una mayor temperatura y un tiempo de residencia mayor mejoran la eficiencia del proceso de gasificación, mientras que la generación de H₂ resultaba favorecida a menor temperatura con mayor tiempo de residencia, al evitar que se acelere la reacción de metanización, que implica el consumo de H₂. Las variaciones de presión, por su parte, no afectan significativamente en la eficiencia del proceso de gasificación. En las condiciones de temperatura de 650 °C, 30 MPa de presión y tiempo de residencia de 220 s, se alcanzaron valores de eliminación del COT del 98%, ratio de gasificación de carbono del 97,88% y un rendimiento de hidrógeno de 128% (lo que indica que parte del H₂ procede del agua del proceso), demostrando así que estos residuos oleaginosos pueden ser gasificados por completo en agua supercrítica, convirtiéndose en H₂, CO, CH₄ y CO₂. Con la adición del catalizador homogéneo KOH se mejoró el rendimiento de la gasificación y la obtención de H₂. En la figura 55 se muestra la evolución del rendimiento de gasificación y del gas hidrógeno en función de la temperatura y el tiempo de residencia, con y sin catálisis. El éxito de esta investigación confirma que la GASC es un proceso prometedor para el tratamiento de las aguas residuales oleaginosas y su conversión en un gas de alto valor.

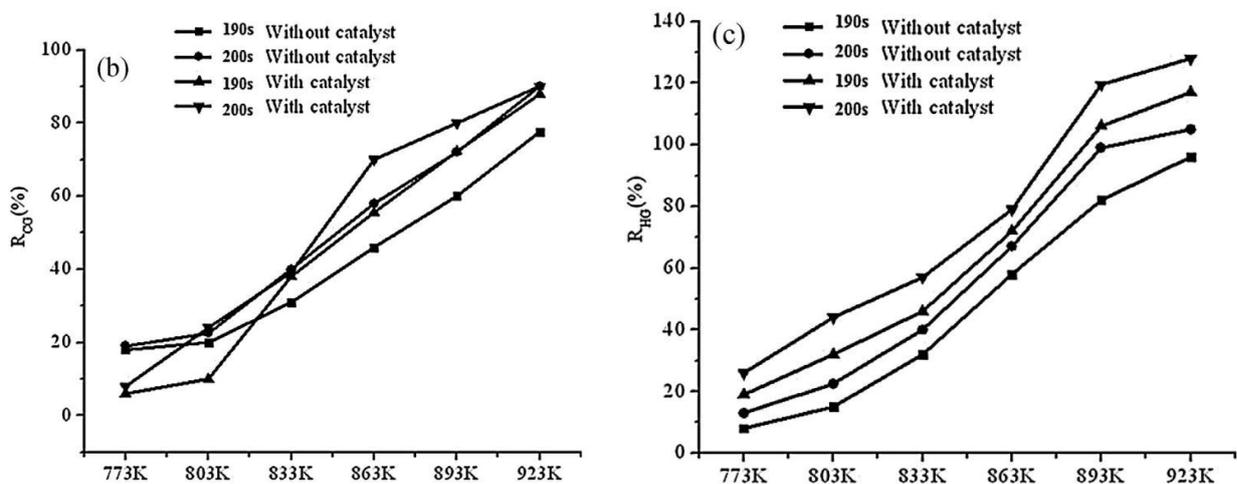


Figura 55. Rendimiento de gasificación (R_{GG}) y rendimiento del gas hidrógeno (R_{HG}) en función de la temperatura (500–650 °C) y el tiempo de residencia (190 y 200 s), con y sin catálisis (400 mg/l de KOH) a 30 MPa [56]



También se han empleado catalizadores metálicos soportados para tratar aguas residuales oleosas, como el Ti/CeO₂ en la investigación de Xu y Li [448]. Mediante su empleo mejoraron el proceso de gasificación, obteniendo una eficiencia de carbono de alrededor del 90 % en las condiciones óptimas: 500 °C de temperatura, carga de catalizador de 1 g Ti/CeO₂ y una densidad del agua de 0,1 g/cm³. Esto supone una mejora de la eficiencia en un factor de 10 sobre los resultados obtenidos sin catálisis, siendo el metano el compuesto gaseoso resultante mayoritario. El catalizador Ti/CeO₂ resulta estable en condiciones de agua supercrítica hasta 560 °C de temperatura, lo que hace este proceso se presente como un método prometedor para el tratamiento de aguas residuales oleosas.

➤ GASC CON EMPLEO DE AGENTE CATALIZADOR Y OXIDANTE

En el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz, se han llevado a cabo diversos estudios para la conversión de residuos orgánicos, principalmente residuos industriales con una alta concentración de materia orgánica, con el empleo de agua supercrítica. Por un lado, han estudiado el proceso de oxidación con agua supercrítica para la destrucción de los residuos, desde escala de laboratorio hasta planta piloto y con la simulación del proceso como base para el escalado de la tecnología a nivel industrial [318]. Por otro lado, han estudiado la gasificación con agua supercrítica con el objetivo de no solo tratar los residuos, sino también obtener a partir de ellos un producto rico en hidrógeno.

En una primera fase, García Jarana et al. [453] comenzaron estudiando la gasificación hidrotérmica de glucosa, como compuesto modelo de la biomasa, lixiviados procedentes de residuos sólidos urbanos y vinazas, vertidos procedentes de las destilerías vnicas, pero concluyeron que en condiciones subcríticas el rendimiento de rendimiento del gas era muy bajo y no se formaba H₂.

En trabajos posteriores [377], estudiaron la GASC tanto de vinazas como de taladrinas residuales empleadas habitualmente como fluidos de corte y mecanizado en las industrias del metal, ambas corrientes residuales con un potencial aprovechamiento energético. La experimentación fue llevada a cabo en una planta en continuo a escala de laboratorio fabricada en acero inoxidable 316, con unas condiciones variables de 450-550 °C de temperatura, 250 bar de presión, tiempos de residencia 7-21 s y una concentración del residuo en términos de DQO de 12 g O₂/l. Además, realizaron pruebas con o sin la adición de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, con un coeficiente de oxidante de hasta 0,2; así como con y sin la adición de KOH como catalizador, hasta una concentración de 0,02 wt% KOH. La influencia de la adición del oxidante y el catalizador fue notablemente menor en el caso de las taladrinas que en el caso de las vinazas, debido a la diferencia en su composición. Después de estudiar la influencia de los distintos parámetros de operación en las características del producto resultante, se concluyó que los mejores resultados en relación a la producción y composición de la fase gaseosa, formada principalmente por H₂, se obtuvieron en las condiciones de presencia del catalizador alcalino KOH, ya que aumenta la velocidad de la reacción agua-gas, lo que se traduce en una menor producción de CO y el aumento de H₂ y CO, y adicionando al medio una pequeña cantidad de oxidante (n = 0,1, es decir, un 10% del oxígeno estequiométrico necesario para llevar a cabo la oxidación completa), que favorece la reacción de reformado hacia la producción de hidrógeno, siendo la reacción de gasificación predominante frente a la de oxidación (n < 0,25). Además, el mejor rendimiento de producción de hidrógeno, metano y CO₂ se alcanzó a la temperatura de 550 °C, con la menor producción de CO. En la figura 56 se muestra la influencia



del coeficiente de oxidante en el rendimiento de los productos gaseosos en la GASC de las taladrinas y en la figura 57 el rendimiento de H₂ en función del coeficiente de oxidante y la concentración de catalizador.

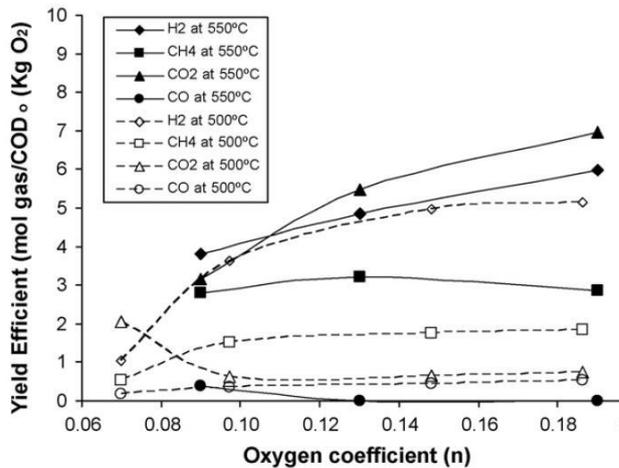


Figura 56. Influencia del coeficiente de oxidante en el rendimiento de los productos gaseosos en la GASC de las taladrinas (250 bar, 500 °C y 550 °C) [377]

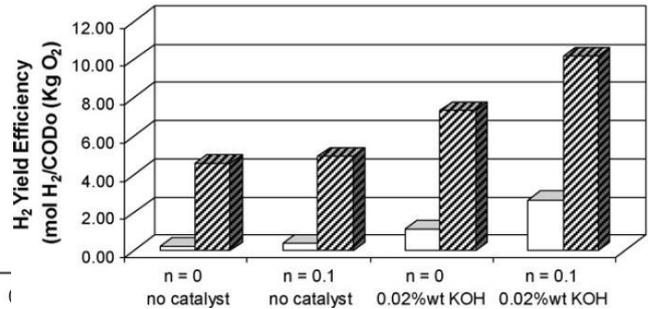


Figura 57. Rendimiento de H₂ en función del coeficiente de oxidante de la concentración de catalizador en la GASC de taladrinas (450 °C, 250 bar, y concentración de alimentación 12 g O₂/l) [377]

En una fase posterior, realizaron la experimentación de GASC de las taladrinas en la planta piloto concebida para la oxidación con agua supercrítica. Comprobaron que los resultados fueron similares a los obtenidos a escala de laboratorio y que un precalentamiento del residuo favoreció la formación de productos no deseados, disminuyendo la producción de gases [318].

GASC DE LODOS ACEITOSOS

La mayor parte de los estudios enfocados al tratamiento de lodos aceitosos se centran en aquéllos procedentes de la industria petroquímica. Los autores señalan que estos subproductos representan uno de los principales contaminantes asociados a la industria del petróleo y deben ser tratados de manera apropiada [99, 454] y buscan un tratamiento alternativo que sea adecuado y eficaz para estos residuos complejos y consigan cumplir con las restricciones ambientales para evitar la contaminación provocada por los más de mil millones de toneladas de lodos de desecho generados cada año en todo el mundo por las industrias petroleras [455].

➤ GASC CON EMPLEO DE AGENTE OXIDANTE

Para tratar lodos generados en la industria del refino del petróleo, Xin [455], en su investigación aplicó la tecnología de GASC con aporte de agente oxidante. Los resultados mostraron que la temperatura, el tiempo de residencia y el exceso de oxidante (EO) mejoran la eliminación de la DQO. El EO y el tiempo de residencia mejoran notablemente la eliminación de la DQO a temperaturas mayores, por encima de 530 °C, como también lo hace un incremento en el ratio de precalentamiento. De la experimentación resultó una eliminación de la DQO del 99,6% y una eliminación del nitrógeno total del 87,88%. En esas condiciones, más de un 93,2 wt% de COT y 87,88 wt% del nitrógeno total en el lodo de refinería se convierten en CO₂ y N₂.



➤ GASC CON EMPLEO DE AGENTE CATALIZADOR

Como resultado de su investigación, Zhang et al. [99] concluyeron que la GASC para la generación de hidrógeno es un proceso prometedor para el tratamiento de lodos petroquímicos. La experimentación con este tipo de residuos fue llevada a cabo en un reactor discontinuo tipo autoclave en condiciones de operación de 530-650 °C de temperatura, 26-46 MPa de presión y tiempos de residencia de 200-360 s. Además, la fase experimental se completó con la adición de un agente catalizador. Se utilizó un catalizador homogéneo de tipo sal alcalina metálica (carbonato de potasio, K_2CO_3) en una concentración de 150 mg/l y 300 mg/l. Del proceso de gasificación se obtuvo un efluente gaseoso compuesto principalmente por H_2 , CH_4 , CO y CO_2 . Se pudo observar que los cambios de presión apenas influyen en la eficiencia del proceso. En cambio, unas temperaturas más altas y mayores tiempos de residencia aumentaban dicha eficiencia, y temperaturas más bajas favorecían la producción de H_2 . La adición del agente catalizador incrementaba tanto el rendimiento de la gasificación como la proporción de hidrógeno en el gas resultante y alcanzó un valor estable más rápidamente para mayor proporción de agente añadido. Además, señalaron que el álcali precipitó en el reactor y tuvo efecto catalizador en la siguiente fase de experimentación en la que ya no se añadió más K_2CO_3 , hasta que finalmente la actividad catalizadora se vio reducida al convertirse el carbonato de potasio en hidrogenocarbonato de potasio ($KHCO_3$). En la figura 58 se muestra el efecto de la temperatura en la fase gaseosa para el tiempo de residencia en el que se alcanza el máximo valor en la fracción molar de hidrógeno (220-230 s) y en la figura 59 la evolución de la composición del gas y el rendimiento total con el tiempo de residencia, con y sin catalizador (en las condiciones de concentración más elevada). De la GASC de lodos petroquímicos llevada a cabo por Zhao et al. [456] (a 550 °C, 26 MPa, 120-360 s y adición de catalizador K_2CO_3 en concentraciones de 200 y 300 mg/l) se obtuvieron conclusiones coherentes.

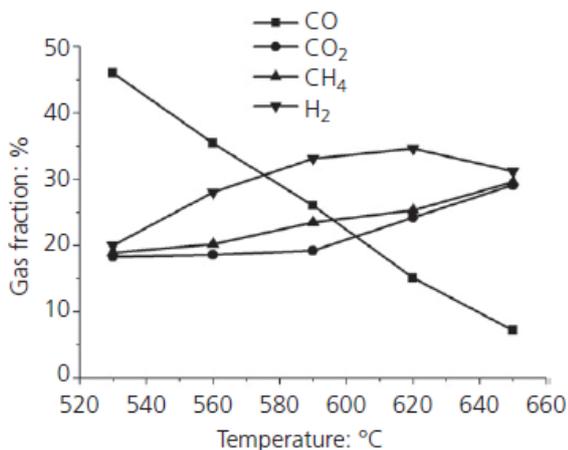


Figura 58. Efecto de la temperatura en la fracción de los gases (31 MPa, 220 s) [99]

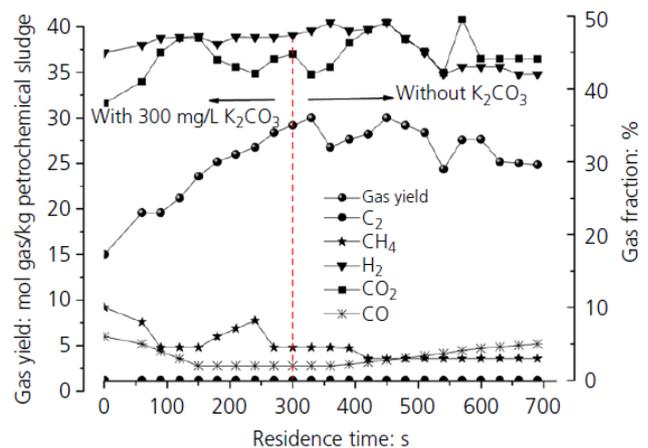


Figura 59. Composición del gas y rendimiento total con el tiempo de residencia, sin catalizador y con K_2CO_3 (300 mg/l), (550 °C, 26 MPa) [99]

La experimentación de Chen et al. [457] con lodos generados en la industria petroquímica, con la producción de hidrógeno mediante GASC y GASC con aporte del catalizador KOH también concluyó con éxito. La experimentación se llevó a cabo en un reactor tipo batch a temperaturas de 520–580 °C, y permitió estudiar la influencia en el proceso de gasificación de los parámetros principales: temperatura, presión, DQO inicial y adición de catalizador. Los resultados mostraron que la temperatura es un factor



clave, consiguiendo una mejor gasificación con temperaturas superiores. También señalaron que la presión favorece la gasificación. La mayor cantidad de H_2 se obtuvo bajo las siguientes condiciones de operación: 580 °C de temperatura, 27 MPa de presión y una demanda química de oxígeno inicial de 7000 mg/l. El rendimiento de H_2 máximo fue de 6 mol/kg sin catalizador y de 7,5 mol/kg con catalizador (KOH).

En el caso de la investigación de Wang et al. [454], se utilizó otro catalizador alcalino $Ca(OH)_2$ en la gasificación con agua supercrítica de lodos petroquímicos para la producción de hidrógeno en condiciones de experimentación de 580 °C de temperatura y 27 MPa de presión. Comprobaron que la adición de un catalizador alcalino aumenta la proporción de H_2 y el rendimiento del gas, que a su vez aumenta con el tiempo de residencia hasta un cierto punto debido a que el compuesto alcalino se acumula en el reactor e incluso se produce efecto catalizador durante un tiempo, aunque no se añada más cantidad del compuesto. En este caso, el efecto catalizador se redujo ligeramente debido a la transformación del $Ca(OH)_2$ en $CaCO_3$ y $Ca(HCO_3)_2$.

Existen estudios como el de Han et al. [458] que, después de evaluar el papel de diferentes factores, señalan que la temperatura y la concentración del catalizador tienen una influencia muy significativa en la producción de hidrógeno, que aumenta con el tiempo de residencia. En este estudio alcanzaron un rendimiento máximo de hidrógeno de 16 mol/kg.

➤ **GASC CON EMPLEO DE AGENTE CATALIZADOR Y OXIDANTE**

Para llevar a cabo su investigación Yu et al. [459] diseñaron y construyeron un reactor en el que procesar los lodos petroquímicos para obtener hidrógeno mediante GASC. La experimentación fue llevada a cabo a escala de laboratorio y además de estudiar los efectos de la temperatura y el tiempo de residencia, también analizaron la influencia de la dosificación de H_2O_2 como agente oxidante y $FeCl_3$ como agente catalizador. Se obtuvieron resultados óptimos. Comprobaron que la adición de $FeCl_3$ acelera la destrucción de la materia orgánica contenida en el lodo. La producción máxima de hidrógeno alcanzada fue 27,3 mol/kg.

2.3.3.5. TECNOLOGÍA EMPLEADA

Además de los casos de estudio citados, en los que se han realizado ensayos con el objetivo de maximizar la eficiencia de la gasificación en términos de grado de conversión de la materia a gas o maximizar la cantidad de uno de los gases en la composición del producto resultante, como el H_2 , o el CH_4 , algunos trabajos han tenido un enfoque específico en la búsqueda de soluciones a los problemas más acusados en la GASC, como la corrosión, el atascamiento de los equipos, la precipitación de sales, los problemas para la alimentación de la materia prima o la alta demanda energética para la puesta en marcha del sistema, desarrollando algunas mejoras tecnológicas que incluso se han patentado.

La mayoría de trabajos que se pueden encontrar en la literatura existente se basan en experimentos a pequeña escala, a nivel de laboratorio, y normalmente están enfocados al estudio de los fundamentos físicos y químicos del proceso de gasificación en agua supercrítica. No obstante, algunos trabajos abordan también con una posible aplicación a escala real de la tecnología de gasificación en agua supercrítica, empleando plantas piloto, presentando los conceptos de diseño del reactor y tratando de buscar soluciones a los problemas más recurrentes, como la corrosión.



Destaca, de entre estos últimos, el caso de la planta piloto del Forschungszentrum Karlsruhe (Fzk) en Alemania, conocida como VERENA, en funcionamiento desde el 2.003, construida para investigar la GASC de residuos húmedos de la producción de vino, con una capacidad de diseño de 100 l/h, hasta 700 °C y 350 bar, de acuerdo con el esquema de la figura 60 [325].

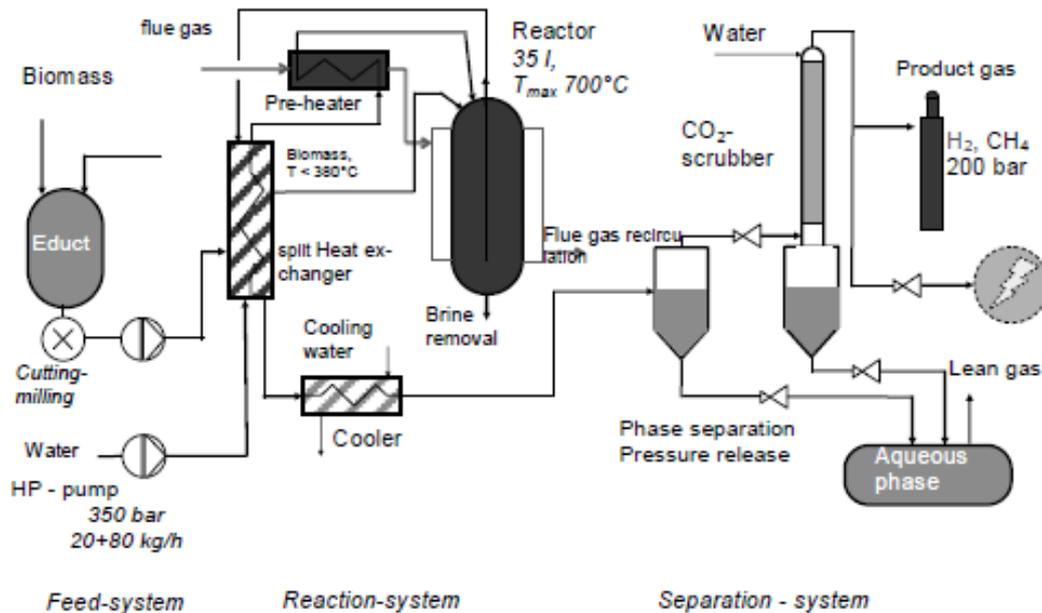


Figura 60. Esquema de la planta piloto VERENA para GASC [325]

En los Países Bajos, se construyó una unidad de desarrollo de procesos (PDU), diseño realizado en la Universidad de Twente, con una capacidad de producción máxima de 30 l/h y unas condiciones de operación de hasta 650 °C y 300 bar [460]. También en los Países Bajos, la empresa privada BTG Biomass Technology Group BV, desarrolló la planta piloto Wolter Prins con capacidad de hasta 30 l/h con contenido orgánico de 5-30 wt%, con condiciones de operación de hasta 650 °C y 350 bar.

Se están construyendo plantas piloto que integran la GASC con otros procesos para que resulte más eficiente desde el punto de vista de la energía. General Atomics construyó un sistema de GASC y de oxidación parcial, financiado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos, con una capacidad de diseño para lodo de biomasa de 200 kg/h [441], que contempla el empleo de diversas materias a gasificar: biomasa, residuos municipales y carbón con alta concentración de sulfuros. También se están desarrollando sistemas que permiten el aprovechamiento de energía procedente de fuentes renovables. En el laboratorio SKLM de Japón han construido una planta piloto de GASC que utiliza energía solar, dando un paso adelante para su industrialización, aunque a día de hoy aún es objeto de optimización a través de estudios basados en el análisis del ciclo de vida [461].

En determinados estudios se han analizado algunos de los problemas asociados al escalado de la tecnología de cara a su implantación industrial, analizando las diferencias entre la experimentación a escala de laboratorio y en un prototipo a escala semi-industrial. Głębowski y Szewczyk [5] experimentaron con residuos procedentes de la industria papelera e indicaron que la diferencia entre los resultados obtenidos en las pruebas a escala de laboratorio y en su planta piloto, con una capacidad de 200 kg/h, podrían deberse a varias razones: variación en las condiciones discontinuas – continuas, variando la



capacidad calorífica; necesidad de suministro de los equipos auxiliares (pretratamiento de la materia, presurización...); recuperación adicional de calor en el sistema con doble tubo; o la formación de gases inflamables. García Jarana y su equipo [318] señalaron que los resultados obtenidos en la experimentación con la planta piloto (aunque estaba diseñada para el proceso de OASC) no distaron demasiado con respecto a los resultados que habían obtenido a escala de laboratorio.

En cualquier caso, la mayoría de los estudios se han realizado a mucho menor escala, empleando principalmente dos tipos de configuración de reactores: continuos y tipo batch o discontinuos.

El reactor tubular es una de las tipologías más empleadas en las investigaciones de GASC. Un trabajo interesante en relación a la operación continua con el empleo de los reactores tubulares es el de Susanti et al. [360]. Como ya se ha citado anteriormente, en este trabajo se experimentó con isoootano como como compuesto modelo de la gasolina. Desarrollaron un nuevo sistema, con un reactor dividido en zonas: una zona de reacción, otra de aislamiento y otra de enfriamiento que estaban directamente conectadas a la zona de reacción. Además, el reactor estaba inclinado 75 °C con respecto a la vertical. Mediante el análisis de los resultados obtenidos y la comparación de pruebas previas con reactores de flujo ascendente y descendente, comprobaron que con este nuevo sistema se mejoraba la eficiencia de gasificación y el rendimiento del gas H₂, y establecieron que era adecuado para un aumento de escala para gasificar un volumen mayor, y a mayores temperaturas.

En los procesos convencionales de la gasificación, en lo referente a los combustibles fósiles e hidrocarburos derivados, habitualmente el proceso se lleva a cabo en dos reactores y existe una etapa posterior para separar el CO₂ generado. Lin et al. [358] desarrollaron un método que no solo integra todas las reacciones en un único reactor tipo autoclave, sino que además es capaz de separar el CO₂ generado y otros contaminantes por medio de un adsorbente (CaO). Este sistema ha probado resultar eficaz para la producción de hidrógeno a partir de carbones (lignito, bituminosos...) y diversos residuos orgánicos como fangos, madera y cloruro de polivinilo.

En algunos estudios como el de Kruse et al. [352] se han empleado reactores de tanque de agitación continua (CSTR) para la GASC de compuestos reales de biomasa. En estudios posteriores, Kruse y Dinjus [321] estudiaron con más detalle la influencia en la GASC de las condiciones de mezcla y del tipo de reactor (reactor batch de caída libre, reactor tubular en espiral, reactor CSTR...) y en base a sus estudios cinéticos propusieron un sistema que combina el reactor de tanque agitado (CSTR) seguido por reactor tubular continuo (PFR). Esa elección fue hecha para mejorar el retromezclado, que tiene efecto muy positivo en rendimientos de gasificación, maximizando la degradación de los compuestos orgánicos a productos gaseosos durante la fase de calentamiento por presencia del hidrogeno activo, y completando la reacción en el reactor tubular posterior.

Una de las alternativas más interesantes a los reactores tubulares está representada por los reactores de lecho fluidizado, que pueden tratar compuestos sólidos de una forma eficiente, evitando problemas relacionados con obstrucción y atascamiento de los reactores tubulares. El trabajo de Matsumura y Minowa [462] proporciona unos parámetros fundamentales (como el régimen de fluidización, la velocidad mínima de fluidización y la velocidad final) útiles para diseño del reactor de lecho fluidizado para llevar a cabo la gasificación con agua supercrítica. Estos autores señalaron que, para conseguir una mayor



eficiencia térmica, la propia pasta de biomasa puede servir como medio fluidizante. Lu et al. [440] implementaron el lecho fluidizado para GASC, diseñado para temperaturas hasta 700 °C y presión hasta 30 MPa y posibilidad de añadir H₂O₂ como agente oxidante. Reportaron una gasificación continua y estable del compuesto modelo glucosa (30 wt%) y mazorca de maíz (17,8 wt%) como biomasa real sin taponamiento.

Algunos estudios tienen un alcance de escala menor, con potenciales aplicaciones como alimentar de H₂ a pequeñas celdas de batería que proporcionan energía a los aparatos electrónicos. En ese contexto, Taylor et al. [361] desarrollaron un equipo compacto para el reformado con agua supercrítica basado en un reactor tubular Inconel 625 seguido por el intercambiador de calor. Indicaron que su aplicación más adecuada es con el empleo de metanol, con el que consiguieron una composición del gas producido cercana a la composición de equilibrio. En las pruebas realizadas a 500-700 °C y 27,6 MPa con etanol y etilenglicol dieron lugar a un gas efluente menos deseable, con altas concentraciones de metano y monóxido de carbono. Tanto la acetona como el combustible diésel provocaron que el reactor se obstruyera.

Un nuevo enfoque está representado por la utilización de técnicas a micro escala para llevar a cabo las reacciones de GASC de la manera segura y eficiente. El primer interés en microrreactores para las aplicaciones de GASC fue mostrado con los trabajos de Potic y Kersten, quienes realizaron un gran número de pruebas en discontinuo usando finos capilares de cuarzo que, como ya se ha comentado, suprimen el efecto catalítico ejercido por otros materiales. Realizaron pruebas con ácido fórmico y glucosa [430] y con glicerol y madera de pino [23, 369]. La elección fue estratégica e indican que esta tecnología posee diversas ventajas: los experimentos se pueden llevar a cabo de una manera rápida, barata y segura; el material resiste condiciones extremas, hasta 900 °C y 60 MPa y es resistente a la corrosión; existe la posibilidad de añadir un catalizador; se pueden monitorizar visualmente las reacciones que ocurren en los capilares, pudiendo detectar la formación de alquitranes o cenizas en el proceso si se emplea biomasa; y los capilares se pueden calentar y enfrían rápidamente, conduciendo a resultados más precisos. Los capilares de vidrio también fueron utilizados en otro trabajo [463] para simular el comportamiento de biomasa y residuos en el lecho fluidizado en agua supercrítica a 500 °C y 24,4 MPa.

También Goodwin y Rorrer han explorado las posibilidades de la gasificación con agua supercrítica en microrreactores. Para la realización de pruebas con glucosa [464] emplearon un reactor de acero inoxidable muy pequeño (4,5x4,0x0,4cm) formado por una red de microcanales organizados en 25 capas con 21 canales paralelos; cada canal con una sección de 75x500 μm. Aunque el aparato no está optimizado para el proceso de GASC y no se usa ningún catalizador, los resultados fueron considerablemente prometedores: a 750 °C en 2 s se consiguió la composición del gas prevista por el equilibrio termodinámico. En posteriores trabajos se investigó la GASC de xilosa [465], del fenol, y de la mezcla de ambos [394] de manera continua empleando reactores microtubos de Hastelloy C276 y acero inoxidable 316 insertados en un canal de acero inoxidable para su calentamiento, que permitieron conseguir los tiempos de residencia más cortos (1 segundo) para la gasificación completa de la xilosa al permitir una alta transferencia de calor y unas condiciones de flujo isotérmico.

Un problema crucial a la hora de diseñar los reactores de GASC es la corrosión. De hecho, el agua supercrítica conlleva un ambiente de reacción muy extremo. Los materiales usados para fabricación de



reactor están por consiguiente sometidos a un fenómeno de corrosión acusado. Esta es una de las mayores desventajas para GASC y de los tratamientos hidrotérmicos en general, especialmente cuando se procesan materias primas de carácter ácido.

Se han realizado muchas investigaciones para analizar las causas y buscar soluciones a este problema: los trabajos de Kritzer [317] y de Marrone y Hong [323] reportaron que los principales fenómenos de corrosión en gasificación en agua supercrítica son: corrosión generalizada, corrosión selectiva, corrosión por picaduras (pitting), corrosión bajo tensión (SCC) y corrosión “under-deposit”. Todos esos fenómenos han impulsado la adopción de soluciones como el empleo de materiales resistentes a la corrosión, como las aleaciones de Ni (Inconel®, Hastelloy, etc.). También se proponen otras estrategias como: el uso de reactores de flujo vortex/circulating para prevenir que el líquido se quede en contacto con las superficies metálicas; el pretratamiento para neutralizar materia prima ácida y básica con la que se alimenta el reactor; y la optimización general de las condiciones de proceso.

Algunos estudios tienen un enfoque específico para el desarrollo de materiales a emplear en los procesos de GASC. La investigación de Yang et al. [466] evalúa el comportamiento frente a la corrosión de materiales como el acero inoxidable 316 y tres aleaciones basadas en Ni: 625, 600 y 800. Para la experimentación emplearon unas condiciones de 400 °C y 24 MPa con una concentración de 6.000 mg/l de NH_4Cl durante 70 h. Detectaron que el acero inoxidable 316 sufrió un severo ataque de corrosión tanto en términos de corrosión general como de ataque intergranular. El Inconel 625 mostró la mejor resistencia a la corrosión en el entorno de prueba, probablemente debido a que la aleación base era rica en Cr y se formaron películas protectoras, aunque sí sufrió corrosión por picadura.

Wang et al. [439] realizaron un estudio comparativo entre las características de dos materiales a emplear como cobertura del acero inoxidable 316: Al_2O_3 y TiO_2 , para mejorar la resistencia a la corrosión. Para la experimentación emplearon un reactor batch a 500 °C y 25 MPa y una concentración de oxígeno de 1.000 mg/l durante 80 h. Se emplearon como disolventes de limpieza acetona y etanol y peróxido de hidrógeno como oxidante. Comprobaron que el Al_2O_3 /316L sufrió una pérdida de peso considerable y se pelaron los recubrimientos; en cambio, el TiO_2 /316L resultó 1,5 veces más resistente, con una morfología más densa y sin pérdida de espesor.

Dado que las superficies metálicas se encuentran con tan extensos problemas de corrosión, han sido considerados los compuestos cerámicos para la fabricación y/o recubrimiento de reactores, también por las razones económicas. Aun así, incluso la cerámica puede sufrir corrosión en las condiciones de reacción en GASC. En el trabajo de Richard et al. [467] experimentaron con vinazas en unas condiciones de 350-550 °C y 25 MPa en un reactor tipo batch probando distintos tipos de materiales cerámicos. Las cerámicas técnicas como alúmina, zirconita estabilizada, aluminosilicato, cordierita/mullita, SiC o Si_3N_4 mostraron una resistencia a la corrosión bastante pobre, mientras que el grafito y el carbono vidrioso resultaron tener un mejor comportamiento en las reacciones de experimentación.

Otro problema con la gasificación en agua supercrítica está representado por la deposición de sales, ya que no son solubles en agua en estado supercrítico, de modo que pueden precipitar y provocar el atascamiento de los equipos, además de su corrosión. A parte de las soluciones existentes que se han



empleado tradicionalmente en otros métodos como la gasificación termoquímica, se están desarrollando técnicas específicas novedosas que ayuden a solucionar este problema en los procesos de GASC.

En algunos casos se ha estudiado el efecto del contenido de sal en la materia prima [321]. Kruse et al. [468] han propuesto un método para evitar el taponamiento de reactor debido a la precipitación de sales. Este método está basado en la segunda fase rica en sal, la llamada “salmuera hidrotermal”, usada para captar las sales precipitando en el interior del reactor. Operando de esta manera, resulta posible ir extrayendo continuamente las sales del reactor, consiguiendo una mayor estabilidad y continuidad en los procesos de GASC.

Experimentado con biomasa o con diversos tipos de lodos, se han encontrado problemas para introducir la materia prima en el sistema de gasificación en condiciones óptimas de cantidad de agua y temperatura y presión y poder mantener el proceso en continuo. Esta fase, a su vez, supone una gran demanda energética.

En algunos casos se opta por someter a la materia a gasificar a un pretratamiento. Wei et al. [469] desarrollaron un sistema en el que el lodo deshidratado se pretrata mediante licuefacción para aumentar su fluidez, sin necesidad de añadir grandes cantidades de agua, y sedimenten parte de las sustancias inorgánicas del lodo. De este modo se facilita el bombeo de la corriente de alimentación y se reduce el riesgo de atascamiento de los equipos, además de mejorar sustancialmente la eficiencia del proceso de GASC.

La solución patentada por Zhifeng y Runtian [470] para mejorar el proceso de GASC con lodos se basa en la preparación de un fango, sin secado, mezclado con un catalizador, como hidróxidos de metales alcalinos KOH o NaOH y/o óxidos o hidróxidos alcalinotérreos (CaO , MgO , Ca(OH)_2 o Mg(OH)_2) y agua, en una relación óptima, precalentados para ser bombeados a un reactor tubular calentado de manera continua en condiciones supercríticas durante 1-10 minutos, y tras el proceso de GASC el agua la fase líquida resultante se recircula.

Matsumura et al. han patentado algunos sistemas [471, 472] que mejoran la tecnología de cara a una posible aplicación de la gasificación de biomasa a mayor escala. Por un lado, emplean un nuevo equipo de alimentación de lodo, que se introduce en dos cilindros entre los que también se puede inyectar agua para evitar que la lechada bloquee temporalmente el reactor y, mediante una válvula de tres vías, el lodo fluye desde los cilindros al reactor. El sistema se completa además con un dispositivo de generación de energía a partir del gas producido en el reactor, que se puede emplear para precalentar la materia a gasificar y para para generar energía eléctrica, pudiendo reducir los costes de la energía empleada en la GASC para que resulte viable económicamente.

Otras soluciones propuestas en este contexto es el empleo de equipos como intercambiadores de calor.

También se está planteando la posibilidad de utilizar energía procedente de fuentes renovables. Liejin et al. [473-475] han diseñado un sistema basado en un reactor tubular o de serpentina con unas placas múltiples que se alimentan con energía solar para aportar la energía necesaria en el proceso de GASC. El sistema consta de un precalentador que compensa la falta de energía solar para elevar la temperatura de la mezcla. En las pruebas que realizaron con compuestos modelo como glucosa y glicerol y biomásas como



cultivos de paja o residuos orgánicos, comprobaron que un calentamiento rápido en ciertas circunstancias de irradiación solar derivó una reducción de la formación de alquitrán y coque y un mayor contenido de hidrógeno en el gas obtenido.

2.3.3.6. ESTUDIOS DE MODELIZACIÓN MATEMÁTICA Y VIABILIDAD

Se han dedicado esfuerzos a la modelización matemática para el diseño de los procesos de GASC. Ese campo tiene una importancia destacada, ya que proporciona la base teórica para entender la manera en la que funciona el proceso y como los parámetros de operación determinan sus resultados, además de servir para diseñar y dimensionar los equipos que componen el proceso y optimizar las condiciones de operación. En este contexto, la atención se ha concentrado en cuatro enfoques principales de modelización: equilibrio termodinámico, cinéticas de reacción, mecánica de fluidos computacional (CFD) y simulación de procesos.

MODELIZACIÓN DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

La modelización del equilibrio termodinámico tiene como objetivo determinar la composición de sistema en equilibrio y evaluar las tasas teóricas de gasificación y de los productos resultantes e incluso los requerimientos energéticos del proceso. En este campo, se pueden identificar dos principales enfoques: estequiométrico y no-estequiométrico.

➤ MODELIZACIÓN DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO CON ENFOQUE ESTEQUIOMÉTRICO

El enfoque estequiométrico está basado en el equilibrio de reacción. En otras palabras, se considera un cierto número de reacciones independientes que implican diferentes especies. De esta manera los cálculos se realizan para encontrar el equilibrio entre las reacciones evaluadas. Ese enfoque tiene la ventaja de hacer cada reacción fácilmente identificable. Por otro lado, las reacciones involucradas en la conversión de materias primas como la biomasa tienen que ser conocidas con anterioridad.

Ese enfoque fue implementado en el trabajo de Letellier et al. [476], que modelaron tanto el reactor donde se produce la GASC como el separador posterior a presión atmosférica, considerando siete reacciones químicas independientes teniendo en cuenta las fases gaseosa, líquida y sólida. Indicaron que, mediante la comparación con experimentaciones previas llevadas a cabo con glucosa y metanol, los resultados fueron muy similares, sobre todo a temperaturas por encima de 700 °C para el metanol y 740 °C para la glucosa, ya que por encima de esas temperaturas se produce la conversión total y por tanto se cumplen las cinéticas de equilibrio, aunque sí encontraron discrepancias a menores temperaturas en resultados como el poder calorífico del gas obtenido. Además, usaron este modelo para estudiar el potencial de la GASC de lodos de depuradora, con una posible conversión del residuo acuoso del 25% a gas con un poder calorífico inferior de 9,6 MJ/kg. En un estudio posterior, siendo conscientes de la necesidad de optimización de la eficiencia energética del proceso de GASC, Marias et al. [477] diseñaron el modelo para estudiar las características energéticas del proceso y lo aplicaron al caso de la GASC de las vinazas. Los autores señalaron que cuando el agente oxidante se encuentra en el interior del reactor, se puede obtener el régimen operacional autotérmico sin ningún aporte externo de energía al sistema.



➤ **MODELIZACIÓN DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO CON ENFOQUE NO ESTEQUIOMÉTRICO**

La otra familia de métodos de equilibrio se denomina de equilibrio no-estequiométrico. Aquí no hace falta definir ninguna reacción, pero sí las especies cuya presencia se espera en los productos. La composición se calcula en condiciones de equilibrio con una distribución de los productos que permiten alcanzar el valor mínimo de la energía libre de Gibbs. Aunque no se hace ninguna referencia a las reacciones reales, esta aproximación tiene la enorme ventaja de que es extremadamente flexible y previene que se puedan omitir reacciones importantes en el proceso.

Este tipo de modelos fue aplicado con éxito en el estudio de Tang y Kitagawa [365], que desarrollaron un modelo termodinámico para estimar la composición de equilibrio de la GASC de la biomasa con un algoritmo basado en la EoS (EoS) de Peng-Robinson y la minimización de la energía libre de Gibbs para predecir el comportamiento de la mezcla supercrítica en equilibrio. Su análisis mostró que la temperatura alta, presión baja y baja concentración de biomasa en la alimentación crean unas condiciones ideales para la producción de hidrogeno en GASC, lo que concordaba bien con los datos experimentales. El modelo contempló el reformado con agua supercrítica del metanol, la GASC de glucosa, la GASC catalítica de celulosa y la GASC de biomasa real. Comparando con resultados de experimentación previa observaron la similitud con los resultados de su modelo, como se muestra en la figura 61 para el caso de la glucosa y de la celulosa.

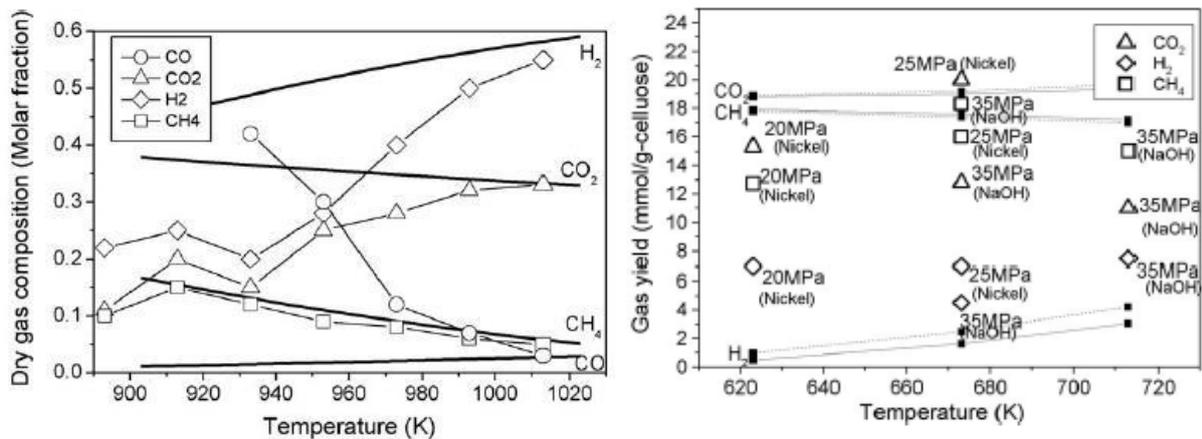


Figura 61. Comparación de los resultados de cálculo del modelo con experimentación real (línea-teórico, símbolo-experimentación) para: (izda.) GASC de glucosa (C: 0,6 M glucosa, P: 28 MPa); (dcha.) GASC catalítica de celulosa (14 wt% celulosa, 35 MPa) [365]

Una aproximación parecida fue adoptada por Yan et al. [478], que emplearon la EoS de Duan, considerada en ocasiones más efectiva cuando se trata con las mezclas supercríticas. En este trabajo, los autores introducen también el coeficiente de eficiencia de conversión del carbono para tener en cuenta que en la práctica el equilibrio no se consigue completamente. Además de analizar aspectos termodinámicos de conversión de la materia en gas, también analizaron aspectos energéticos como el poder calorífico de las corrientes del proceso. Como resultado, la conversión de la materia prima no es completa incluso después de un largo tiempo de residencia. Para ello, caracterizaron la GASC de la biomasa en un rango de condiciones de 377-777 °C, 20-35 MPa y concentración de 0,1-1,0 M, mediante el compuesto modelo glucosa, validando el modelo mediante la comparación con experimentación previa y los cálculos termodinámicos realizados en Aspen Plus por Kruse et al. [352].



El modelo desarrollado por Voll et al. [479] tenía un carácter más simplificado, considerando una sola fase, la supercrítica, para superar ciertas dificultades computacionales y mejorar la fiabilidad, en buena consonancia con los resultados experimentales y modelos previos con los que realizó la comparación para los casos de: metanol, etanol, glicerol, glucosa y celulosa. En este estudio no se analizaron los requerimientos energéticos del proceso.

El modelo de equilibrio termodinámico es muy importante para la evaluación de la influencia de los parámetros y las necesidades de energía del proceso. Es necesario recalcar que ese enfoque no proporciona ninguna información sobre el estado transitorio, donde se forman compuestos intermedios. Además, la termodinámica no es suficiente para el diseño y dimensionamiento del reactor, ya que no tiene en cuenta coeficientes cinéticos y por tanto no da información del tiempo requerido para el desarrollo de cada etapa del proceso. Todos esos objetivos podrían ser conseguidos por medio del modelo cinético.

MODELIZACIÓN DE CINÉTICAS DE REACCIÓN

En el campo de la modelización matemática de cinéticas de GASC aún queda por avanzar hasta conseguir desarrollar un programa de simulación completo para diversos tipos de materias primas. En la literatura se pueden encontrar algunos modelos que han sido desarrollados para aplicaciones del agua supercrítica.

En el campo de la oxidación con agua supercrítica, OASC, un trabajo extenso ha sido llevado a cabo por el grupo de Tester (Instituto Tecnológico de Massachusetts), que dan como resultado modelos para oxidación en agua supercrítica de metano o metanol [324, 480]. Otro grupo activo en este campo es el de Savage. Ellos también han desarrollado un modelo de cinéticas químicas [481] basado en reacciones elementales (148 reacciones elementales que implican 22 especies) con el objetivo de describir la oxidación en agua supercrítica de compuestos simples como metano, metano, monóxido de carbono e hidrógeno, teniendo también en cuenta el efecto de las cinéticas dependientes de la presión.

Otro modelo cinético para las reacciones en agua supercrítica es el de Ederer et al. [482]. Estos autores intentaron describir la pirolisis en agua supercrítica (esto es, producción de los intermedios líquidos) del tert-butilbenceno en agua supercrítica; el modelo implica 67 especies y 171 reacciones elementales, y fue comparado con resultados de experimentación previa. El trabajo de Bühler et al. [322], contempla las reacciones tanto del agua en condiciones supercríticas como también en las cercanías del punto crítico y, por tanto, el modelo de cinéticas incluye los caminos de reacción de especies radicales e iónicas en la descomposición intermedia del glicerol en la GASC, que además fueron comparadas con los resultados experimentales. Este enfoque permite estudiar conjuntamente los esquemas de reacciones entre especies radicales e iónicas que entran en competición en los procesos de GASC: el primero es mayoritario a temperaturas más altas, mientras que para el segundo son más favorables las condiciones casi críticas.

En el campo de específico de la GASC, la mayoría de los trabajos han intentado expresar las cinéticas únicamente por medio de unas simples correlaciones, en lugar de estructurados modelos cinéticos basados en reacciones, como el modelo simplificado que desarrollaron Lee et al. [357] en relación en su experimentación de GASC de glucosa.



Algunos modelos cinéticos han sido propuestos para predecir generalmente la producción de ciertos intermedios o subproductos y para modelar la producción total del gas. Estos modelos son efectivos en la interpretación de los mecanismos de reacción, para entender la importancia relativa de las reacciones intermedias y la selectividad hacia la formación de ciertos compuestos. Por otro lado, ninguno de ellos es capaz de describir el proceso de GASC para dar información sobre la composición del gas producido. Empleando los resultados de sus experimentaciones con glucosa y fructosa Kabyemela et al. [380] desarrollaron un modelo con un completo mecanismo de reacciones a través del cual la glucosa se convierte en compuestos como gliceraldehído, dihidroxiacetona, glicolaldehído, anhidroglucosa y ácidos orgánicos. En el caso de Chuntanapum y Matsumura [391] la experimentación con glucosa y uno de los productos intermedios de su GASC, el 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF), sirvió para realizar un modelo enfocado a estudiar la formación de hollín en el proceso.

Goodwin y Rorrer [465], además de llevar a cabo una fase experimental de GASC de xilosa, desarrollaron dos modelos cinéticos asociados al proceso en unas condiciones entre 450 y 650 °C y hasta 250 bar. El modelo cinético de descomposición de la xilosa utiliza un mecanismo de reacción detallado para predecir la producción intermedia de líquidos y las tasas de gasificación, mientras que el modelo cinético de gasificación utiliza un mecanismo de reacción simplificado para predecir mejor el rendimiento y la composición del gas en condiciones en las que la gasificación es dominante.

En base a los resultados de su experimentación con fenol y algunos de los productos intermedios asociados a su GASC como el benceno y el dibenzofurano, Huelsman y Savage [345, 384, 385] desarrollaron un modelo cinético, no solo caracterizando las rutas de reacción hasta los productos gaseosos, sino también la fase líquida y sólida, determinando que el fenol participa en una combinación de reacciones de primer y segundo orden. Para completar el modelo realizaron los cálculos de equilibrio empleando el software Aspen Plus V7.3 y el ajuste de los datos del modelo y la fase experimental con Matlab.

Un importante paso adelante en el modelado matemático de cinéticas de GASC fue representado por el trabajo de Resende y Savage [347]. En esa publicación se describe la GASC de celulosa y lignina, los principales constituyentes de la biomasa lignino-celulósica. Ese modelo abandona la idea de reacciones elementales, que apenas pueden ser aplicadas a complejas moléculas orgánicas, a favor de un enfoque más “ingenieril” basado en unas pocas reacciones agrupadas. En el modelo propuesto se incluyen 11 reacciones y 7 componentes. De esa manera, quedan modeladas las principales etapas de proceso, desde la hidrólisis pasando por la formación de compuestos intermedios, hasta la gasificación final.

También se han empleado modelos cinéticos para estudiar la GASC de otros compuestos distintos a la biomasa o los residuos orgánicos. En base a sus experimentaciones Lee et al. [399] desarrollaron un modelo cinético para el reformado con agua supercrítica de combustibles de aviación como el Jet-A y el JP-8 a través de su simplificación con el compuesto modelo n-dodecano, a partir del cual pudieron optimizar las condiciones de operación y diseñar un nuevo reactor, incluyendo el material para su fabricación.



MODELIZACIÓN DE MECÁNICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL (CFD)

Otra tipología de la actividad de modelización es la representada por la mecánica de fluidos computacional (CFD). Este tipo de modelado combina la información sobre la química del proceso con el comportamiento físico de los fluidos dentro de una geometría de reactor dada. La información obtenida tiene una importancia destacable, especialmente para propósitos de ingeniería. Por consiguiente, permite diseñar los reactores cuidadosamente y optimizarlos para conseguir la máxima eficiencia.

Yoshida y Matsumura [483] emplearon esta metodología para optimizar un sistema de reactores desarrollados por ellos en estudios previos, combinando una serie de reactores fabricados con tubos de acero inoxidable para pirólisis, oxidación y catálisis. Detectaron que en la GASC de glucosa se formaban compuestos intermedios que llevaban a la formación de hollín, que podían producir el atascamiento de los reactores y la desactivación del catalizador. Con la optimización del diseño de los reactores y las condiciones de operación, comprobaron que se pudo realizar la gasificación casi completa de la glucosa en una concentración de 4,9 wt% en el entorno de los 400 °C y a 24,5 MPa, evitando los problemas previos.

A través un modelo de dinámica de fluidos computacional (CFD) en dos dimensiones Goodwin y Rorrer [409] simularon el proceso de GASC de la xilosa en su innovador reactor de microcanales de Hastelloy C-276. Mediante la simulación estudiaron los gradientes de temperatura producidos por el calor de la reacción y el efecto de los tiempos de residencia cortos (menos de 1,0 s) en la temperatura del fluido de reacción mientras estaba en el reactor. Los resultados de este estudio y su comparación con los resultados de experimentación sugieren que los microrreactores de Hastelloy de canal paralelo, con unas características especiales en términos de transferencia de calor, ofrecen una forma única de mejorar la gasificación de la biomasa con agua supercrítica.

En un estudio más reciente, Alshammari y Hellgardt [484] realizaron un análisis enfocado a la GASC de hidrocarburos pesados y para ello emplearon el n-hexadecano como compuesto modelo. Desarrollaron un nuevo modelo CFD en dos dimensiones, utilizando Comsol, para predecir la conversión de n-hexadecano, en condiciones hidrotérmicas, en un reactor tubular continuo operando en régimen laminar con efectos de transporte de masa radial, que completaron con las cinéticas obtenidas de sus estudios previos utilizando agua sub y supercrítica. El modelo sirve para obtener información sobre la velocidad de reacción o la transferencia de calor en el reactor y determinar la influencia de parámetros como la temperatura de entrada de la alimentación, la concentración y la temperatura de la pared del reactor, además de optimizar el diseño del equipo. Determinaron que reduciendo el diámetro del reactor podían maximizar el grado de conversión de la materia y el ratio de reacción a temperaturas más bajas. La bondad del modelo fue comprobada en una fase posterior de experimentación a temperaturas entre 400 y 700 °C y presiones de 150 y 250 bar, de acuerdo con lo reflejado por Alshammari en su tesis doctoral [485].

En algunos estudios no solo se ha tenido en cuenta el proceso en el reactor, sino que se ha pretendido integrar el proceso de GASC con otros equipos para resultar más eficiente energéticamente. Viereck et al. [486] emplearon la metodología de CFD para simular la transmisión de calor y los perfiles de temperatura en el equipo de separación de sales con el objetivo de seleccionar intercambiadores de calor que permitan emplear la energía solar para suplir las necesidades energéticas del proceso de GASC con catálisis de la biomasa.



MODELIZACIÓN DE PROCESOS

Otra tipología de modelos que se está ganando una creciente importancia es la familia de los llamados “modelos de procesos”. Los estudios citados hasta ahora, ciertamente, tienen un enfoque solamente en la reacción de GASC en sí misma o en la tecnología del reactor donde se produce la reacción de gasificación. Es decir, pretenden describir cómo funcionan las reacciones involucradas en GASC pero no tienen en cuenta la inclusión de GASC dentro de un proceso real. En otras palabras, consideran a GASC como una unidad de operaciones independiente, sin tener en cuenta, por ejemplo, los equipos para calentar el agua, para comprimirla hasta condiciones de reacción, para separar los productos de la reacción, etc.

La modelización y análisis de los procesos es crucial para la ingeniería, porque permite calcular aspectos como las necesidades energéticas reales del sistema, información que es de destacada importancia para analizar su viabilidad práctica.

Existen diversos estudios en los que se ha podido verificar la bondad o detectar las deficiencias de los modelos en desarrollo mediante la realización de cálculos y simulaciones y su contraste con resultados de experimentación de la gasificación con agua supercrítica de compuestos de diversa naturaleza.

Algunos estudios preliminares en este campo fueron realizados por Feng et al. En dos de los trabajos de Feng et al. [376, 487], los autores desarrollaron un modelo termodinámico de la GASC de biomasa utilizando la Teoría Estadística de Fluidos Asociantes (SAFT) para el reactor y emplearon diversas ecuaciones de estado como Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong para modelizar la separación de fases para la purificación del H_2 . Además, utilizaron los datos obtenidos siguiendo el esquema de una planta piloto para proponer un simple plano del proceso, incluyendo la recuperación térmica y la separación del producto gaseoso para obtener hidrógeno de alta pureza; también fue propuesta la separación de CO_2 utilizando como disolvente 1-hexanol, pudiendo incrementar la eficiencia de separación para obtener hidrógeno puro. Finalmente, realizaron un análisis exergético, incluyendo un intercambiador de calor, resultando una eficiencia en el entorno del 40%.

La mayoría de los estudios evalúan la GASC de la biomasa. En el estudio de Lu et al. [367] aplicaron su modelo termodinámico a una planta piloto construida en State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering (SKLMF), estudiando el sistema completo, incluyendo reactores, intercambiadores de calor o recuperación de agua, como se recoge en el esquema de la figura 62. Con ello, elaboraron una herramienta termodinámica que permite mejorar el diseño y optimizar el funcionamiento del sistema de GASC de la biomasa enfocado a la producción de H_2 . Los resultados de los análisis de energía y exergía del sistema de gasificación mostraron que la eficiencia de energía y exergía de todo el sistema puede ser de más del 40%.

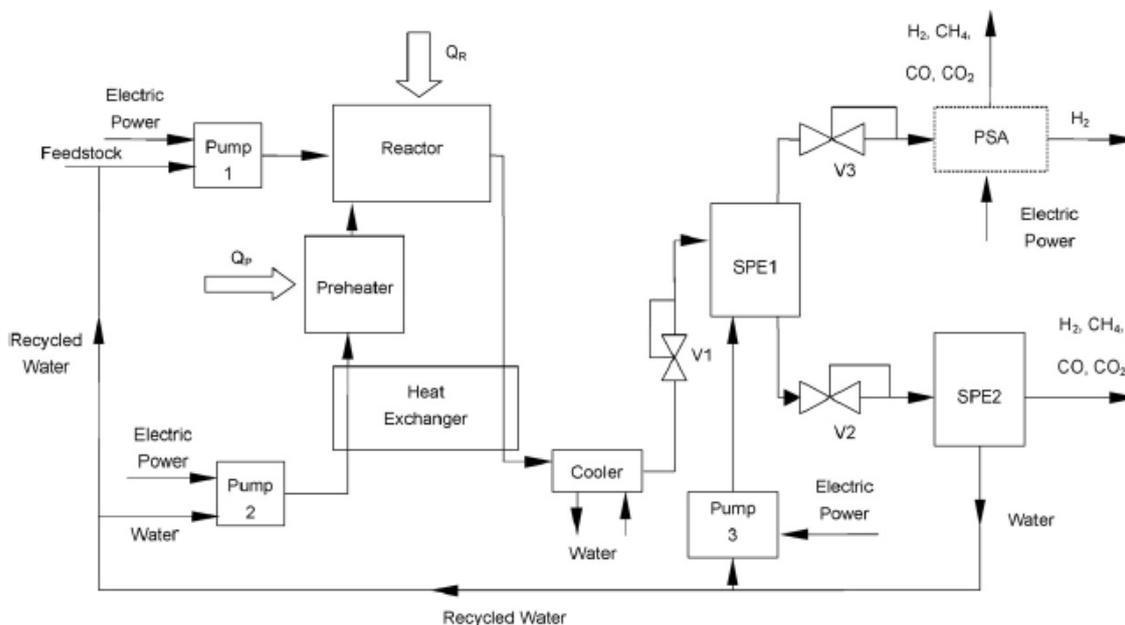


Figura 62. Esquema del proceso de GASC de la biomasa para la producción de H₂ [367]

En el caso del estudio de Tushar et al. [488] el desarrollo del modelo cinético para la gasificación de la biomasa en presencia de catálisis para la producción de hidrógeno fue complementada con la simulación con el software Aspen Plus® analizando distintas corrientes de alimentación: glucosa, fenol y HMF (hidroximetilo furfural), además de su mezcla, incluyendo en el análisis el sistema completo, desde la alimentación del sistema hasta la separación de los productos resultantes. En la fase de experimentación pudieron constatar la concordancia entre los resultados teóricos con compuestos modelo y la biomasa real basada en biocrudo [489].

En la GASC de la biomasa se está considerando cada vez más la posibilidad de emplear microalgas. Castello y Fiori [438], además de desarrollar un modelo termodinámico no estequiométrico lo implementaron en Matlab y realizaron diversas simulaciones con el compuesto modelo glicerol y con el compuesto de un tipo de microalga, además de compararlo con resultados de experimentaciones previas, para analizar las limitaciones de cara a una aplicación real, como la formación de hollín o las necesidades energéticas, que se pueden suplir parcialmente mediante la adición de una cantidad limitada de agente oxidante o el empleo de intercambiadores de calor. En su tesis doctoral Castello [19] recopila una serie de trabajos enfocados a la GASC de compuestos modelo, biomazas y residuos orgánicos en base a los cuales desarrolla modelos termodinámicos y cinéticos que simula con Aspen Plus y que ajusta en base a la experimentación con glicerol, fenol, microalgas, lodos de depuración y orujo de uva, así como serrín de haya, hidrochar, residuos municipales y granos de malta.

La optimización de modelos previos o el empleo de software que poseen módulos con algunos de éstos ya implementados es cada vez más común para realizar el diseño y la optimización de las condiciones del proceso y para el análisis del potencial y la viabilidad de ciertas aplicaciones de la GASC. Se han citado ya algunos, como el caso de la GASC de la glucosa estudiada mediante cálculos del equilibrio termodinámico y experimentación por Susanti et al. [368] o la realización de los cálculos termodinámicos con el compuesto modelo glucosa realizados con el software Aspen Plus 11.1 por Kruse et al. [352] para diseñar la GASC de la biomasa real, mezcla de zanahorias y patatas, con la que experimentó.



En el estudio de Alshammari y Hellgardt [490] el objetivo fue analizar el potencial de producir hidrógeno y gas de síntesis a partir de hidrocarburos líquidos. Para ello, realizaron un análisis termodinámico empleando modelos y resultados de experimentación previos y el software Aspen Hysys, con el que realizaron los cálculos usando como compuesto modelo el hexadecano, mediante gasificación hidrotérmica y oxidación parcial.

Cao et al. [420] emplearon el software Aspen Plus para realizar el análisis termodinámico y gasificaron residuos sólidos de diosgenina, comúnmente generados en la industria farmacéutica, para la producción de hidrógeno. Utilizaron un reactor de lecho fluidizado de acero inoxidable 316 y unas condiciones de temperatura de 500-600 °C. Además, en algunas de las pruebas emplearon los catalizadores K_2CO_3 y licor negro. En otro de sus estudios [491] emplearon también esta metodología de combinar el análisis termodinámico y la experimentación para evaluar el potencial de la GASC del licor negro para la producción de hidrógeno, destacando que este proceso tiene más oportunidades que la GASC a baja temperatura para la producción de CH_4 . Para la experimentación, emplearon un reactor discontinuo de Inconel 625 con temperaturas y tiempos de reacción superiores a los utilizados en experimentaciones previas: 600-750 °C y 10-50 minutos.

En algunos casos este tipo de estudios tiene un objetivo ligado directamente a solucionar cuestiones como la viabilidad del proceso en términos energéticos, creando modelos complejos que en ocasiones incluyen hasta los equipos de uso final del producto gaseoso obtenido o que tratan de mejorar las condiciones de operación para poder operar en continuo, para lo cual a veces es necesario realizar un pretratamiento de la materia a gasificar.

El proceso de GASC para la producción de H_2 o CH_4 tiene una gran exigencia energética y, por tanto, tal y como señalaron Calzavara et al. [375] es necesario realizar estudios de las necesidades energéticas para su implementación a mayor escala y estimar el coste del proceso. Indicaron que un aspecto clave para aumentar la eficiencia energética es implementar un sistema de recuperación de calor, además de otras soluciones como la adición de catalizadores para reducir la temperatura del proceso.

Withag et al. [492] hicieron especial hincapié en la eficiencia térmica del proceso, en particular, estudiando el efecto de la efectividad de los intercambiadores de calor y su repercusión en la eficiencia global del proceso. Plantearon distintas posibilidades a integrar en el proceso de GASC en su modelo del sistema en Aspen Plus, como la recirculación de parte de la fase líquida de salida o la separación y captura de CO_2 para obtener un producto gaseoso de mayor pureza de H_2 .

En España, el trabajo de Gutiérrez Ortiz et al. [493] incluye el diseño y optimización de un complejo esquema de proceso de reformado con agua supercrítica. En un estudio previo, Gutiérrez Ortiz et al. [494] se centraron en la realización de un estudio termodinámico y análisis de sensibilidad a variables como la temperatura y presión de reacción y pureza y concentración del glicerol procedente de la producción de biodiésel en la alimentación, con el objetivo de conocer en qué condiciones se maximizaba la producción de hidrógeno. En este estudio posterior [493], la idea es producir energía expandiendo el syngas de alta presión, que sale del reactor, en una turbina. El syngas entra en combustión con aire en una caldera para aportar el calor necesario para que se produzcan las reacciones en estado supercrítico y poder tener un sistema autosuficiente energéticamente, consumiendo la energía eléctrica generada mediante el empleo



de intercambiadores de calor. Para llevar a cabo el análisis energético y exergético del sistema realizaron los cálculos considerando una corriente de alimentación compuesta por la mezcla de agua y glicerol: emplearon el software AspenPlus™, usando la EoS predictivo Soave- Redlich-Kwong como modelo termodinámico para la simulación en la región supercrítica. Aun así, indican que es necesario desarrollar este modelo para obtener un hidrógeno de mayor pureza que pueda ser empleado en aplicaciones como las pilas de combustible.

En el estudio de Fiori et al. [359] también perseguían el objetivo de diseñar un sistema integrado con la GASC de biomasa para la producción de H₂ que resultara autosuficiente desde el punto de vista energético. Para ello, simulaban diversas posibilidades mediante el software Aspen Plus™ usando diversas corrientes de alimentación: glicerol, fenol, microalgas, lodos de depuradora y orujo de uva. En este caso, además de contemplar la posibilidad de emplear el gas de síntesis resultante en una turbina, dieron un paso adelante y también estudiaron la posibilidad de purificar el H₂ y su empleo en celdas de combustible, aunque señalaron que quedaba pendiente analizar la posibilidad de conectar el reactor de GASC directamente con pilas de combustible a alta temperatura.

En esta línea de integración del sistema de GASC para la producción de una corriente gaseosa rica en H₂ en un esquema completo para el aprovechamiento del gas obtenido para la producción de energía se han realizado más estudios, con un objetivo cada vez más claro: valorizar energéticamente residuos generados en procesos industriales.

Alshammari y Hellgardt [495] ampliaron su estudio previo [490] basado en un análisis termodinámico de equilibrio para maximizar la producción de H₂ a partir de hexadecano como compuesto modelo de los hidrocarburos líquidos, con el objetivo de integrarlo en un sistema de aprovechamiento del gas de síntesis con un proceso subterráneo de inyección de vapor y aire en condiciones hidrotérmicas. Para ello, crearon un nuevo modelo mediante simulación en Aspen Hysys del sistema completo, pudiendo establecer las condiciones en las que se optimizaba tanto la eficiencia de gasificación como energética.

Cao et al. [496] estudiaron la posibilidad de integrar el proceso de GASC para la producción de H₂ a partir del subproducto licor negro generado comúnmente en las industrias papeleras, y emplearlo para la producción del calor y electricidad necesarios para llevar a cabo el proceso industrial de fabricación de papel. Las simulaciones para optimización de las condiciones del proceso fueron llevadas a cabo con el software Aspen Plus, indicando, además, que el escalado en un cierto rango aumenta la eficiencia energética del proceso.

Existen estudios donde la viabilidad de la aplicación del proceso de GASC se ha estudiado desde una perspectiva técnico-económica. Como se puede apreciar en el esquema de la figura 63, en el estudio de Gassner et al. [497] contemplaron el esquema completo de aprovechamiento de la biomasa y los residuos integrando la fase de gasificación hidrotérmica entre una posible etapa de pretratamiento y la aplicación final del gas resultante de la gasificación para la producción de calor y electricidad. Para estudiar la viabilidad de las distintas posibilidades de integración, en función de las características del gas obtenido (contenido de H₂, CH₄...), además de realizar un estudio energético adaptando su modelo termodinámico a las características del gas obtenido de la experimentación en el software Belsim SA, realizaron una



estimación económica del coste de inversión y operación para seleccionar la alternativa de cogeneración más prometedora.

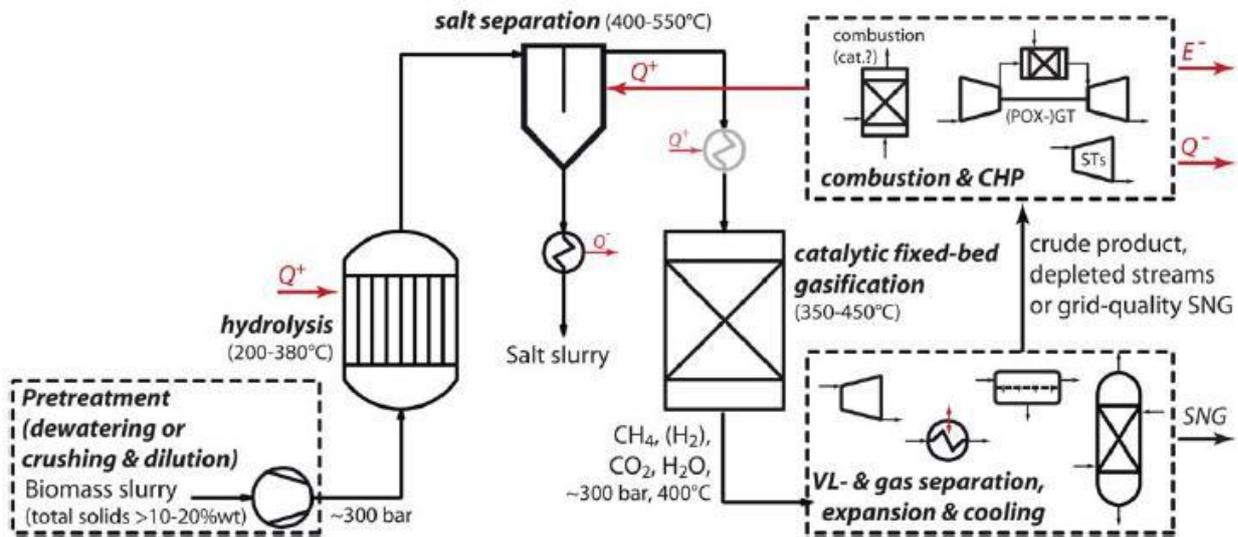


Figura 63. Diagrama de flujo de proceso conceptual para la GASC de biomasa y residuos [497]

Sawai et al. [406] llevaron a cabo una experimentación previa en la que demostraron la mejora que supone en el proceso de GASC de lodos de depuradora someter la materia de alimentación a un pretratamiento mediante licuefacción con agua en estado subcrítico. Para estudiar la viabilidad de implantación de este proceso, plantearon varias alternativas de integración en otros procesos, estudiando tanto las condiciones energéticas como económicas. Concluyeron que la integración del proceso de GASC en la propia planta depuradora para el aprovechamiento de la energía generada y el calor residual resulta competitiva con los tratamientos convencionales de lodos como la incineración o la fermentación de metano.

De la modelización y estudio económico para evaluar el potencial de emplear lodos de depuradora para la generación de H_2 , Gasafi et al. [344] también indicaron que se trata de una alternativa prometedora teniendo en cuenta los costes de gestión de los residuos y los beneficios de producir combustibles, y se puede aumentar la eficiencia económica mediante la optimización de cada uno de los equipos implicados en el proceso.

En algunos casos el estudio de viabilidad de la GASC además de contemplar aspectos energéticos y económicos también tiene en cuenta factores ambientales, como la emisión de CO_2 asociada al proceso.

Un caso de estudio teniendo en cuenta estos tres enfoques es el realizado por Matsumura [348]. Para analizar el potencial de la GASC de biomasa húmeda frente a uno de los principales competidores para el tratamiento de este tipo de materias, la biometanización, empleó como índices energético, ambiental y económico la eficiencia energética, el tiempo de recuperación del dióxido de carbono y el precio del gas generado. Concluyó que la GASC es más ventajosa que la biometanización, aunque el precio del gas obtenido aún sigue siendo superior al del gas natural convencional usado en lugares como la ciudad de Tokio, y que el cuello de botella del proceso está representado por la recuperación de calor, un aspecto



que puede ser resuelto mejorando el rendimiento del intercambiador de calor, reduciendo de este modo el coste del producto final.

La evaluación de la viabilidad de la GASC de la biomasa en el estudio de Yoshida [366] contempló un mayor rango de tecnologías competidoras con la GASC para la producción de energía a partir de la biomasa y el uso de combustibles de origen fósil, además de su integración en aplicaciones como la combustión directa del combustible obtenido, la utilización del calor de combustión o la producción de energía, así como usar los combustibles en el sector del transporte. Para realizar la comparativa en términos de eficiencia energética y emisiones de CO₂ empleó la metodología del análisis del ciclo de vida. Además de destacar la importancia medioambiental de la GASC, destacó la reducción que supone en el coste del sistema el hecho de no tener que implementar equipos para la reducción de emisiones de CO₂, haciendo que resulte más competitiva, aunque aún hay margen para mejorar la eficiencia energética.

La metodología del análisis del ciclo de vida para evaluar el impacto ambiental de la GASC ha sido empleada en diversas ocasiones. En el estudio de Gasafi et al. [498] por ejemplo, lo emplearon para evaluar la GASC de lodos de depuradora, de cara a diseñar el proceso minimizando impactos asociados al gran consumo energético y las emisiones de CO₂, el impacto del transporte de los residuos, así como el consumo de productos para el ablandamiento del agua o la eutrofización asociados a la planta depuradora. Chen et al. [461] realizaron la evaluación del ciclo de vida de una planta piloto de GASC en construcción para optimizar el empleo de energía solar y otros posibles pretratamientos (calentamiento de la materia a gasificar) y post-tratamientos (generación de energía con el gas producido) para minimizar el impacto ambiental del sistema.

El proceso de GASC se lleva a cabo en condiciones exigentes de presión y temperatura, en muchos casos para la producción de hidrógeno. De este tipo de procesos se pueden derivar impactos no solo ambientales, sino derivados del riesgo de la puesta en marcha y operación del sistema y del almacenamiento de los productos. Algunos autores como Adar et al. [3] han señalado que resulta de gran importancia realizar un análisis de riesgos, teniendo en cuenta algunos de los problemas principales en la GASC, como el atascamiento o posibles explosiones en el reactor, en su caso, particularizado para la GASC de lodos de depuradora que investigaron en un sistema a escala de laboratorio con un reactor tubular de acero inoxidable 316. Existen más autores que han prestado atención al análisis de los riesgos ambientales y sociales asociados a los procesos de gasificación convencional y avanzada y su integración en otros procesos, como la generación de alquitranes y cenizas y la posible explosión de los equipos, tal y como señalan Sikarwar et al. [335].

2.3.4. SÍNTESIS Y MOTIVACIÓN DE ESTE ESTUDIO

Como se ha visto, en la mayoría de los casos la investigación está enfocada hacia la GASC de la biomasa y residuos orgánicos de origen diverso. Recientemente ha crecido el interés en valorizar la gran cantidad de residuos aceitosos que se generan en la industria y se están planteando propuestas que parecen prometedoras. Martínez González et al. [499], por ejemplo, han evaluado mediante el análisis cinético y termodinámico con simulación en el software Aspen-Hysys 8.6 la posibilidad de procesar lodos aceitosos generados en la industria petroquímica y biomasa en procesos de cogasificación y otros tratamientos



hidrotérmicos con vapor sobrecalentado para producir el H_2 necesario para los procesos de desulfuración del diésel. Aún queda un gran margen de mejora para la conversión de residuos aceitosos en productos de alto valor con el empleo del agua en estado supercrítico.

Por otro lado, gran parte de los autores que han estudiado la GASC como Martín Sánchez [25] han señalado que el H_2 es la alternativa más atractiva de entre todas las que existen actualmente en fase de investigación y posicionan la GASC de alta temperatura para producir hidrógeno con mejores oportunidades que la GASC de baja temperatura para producir metano, como Cao et al. [491].

En vista de los requisitos energéticos, para que resulte sostenible el proceso de GASC se establece como objetivo del presente estudio (ver capítulo 1) desarrollar un sistema de GASC que permita convertir residuos aceitosos en un gas compuesto mayoritariamente por H_2 , evaluando posibles alternativas de integración que permitan mejorar la viabilidad de la tecnología, y elaborando un modelo para su simulación en el software Aspen Hysys para realizar el análisis termodinámico que permita optimizar el diseño del sistema y sus condiciones de operación, con el objetivo de maximizar la eficiencia energética.



(2) REVISIÓN DE ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LA TÉCNICA

(2.4) ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO COMO SOLUCIÓN PARCIAL A LOS PROBLEMAS AMBIENTALES Y ENERGÉTICOS



ÍNDICE

2.4. ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO COMO SOLUCIÓN PARCIAL A LOS PROBLEMAS AMBIENTALES Y ENERGÉTICOS	180
2.4.1. HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA	180
2.4.2. ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO	180
2.4.2.1. CONCEPTO Y MOTIVACIÓN DE LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO	180
2.4.2.2. TRANSICIÓN A LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO	182
2.4.3. RECAPITULACIÓN. MOTIVACIÓN Y ENFOQUE DE ESTE ESTUDIO.....	194



2.4. ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO COMO SOLUCIÓN PARCIAL A LOS PROBLEMAS AMBIENTALES Y ENERGÉTICOS

2.4.1. HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

Muchos ingenieros y científicos están de acuerdo en que la solución a los problemas globales asociados al actual sistema basado en combustibles fósiles sería reemplazarlo por el Sistema de Energía del Hidrógeno [16]. Entre las potenciales fuentes de energía alternativas, el hidrógeno se considera una solución atractiva [7], con una gran importancia estratégica en la búsqueda de un sistema energético de bajas emisiones, respetuoso con el medio ambiente, más limpio y sostenible [28]. De hecho, se espera que el hidrógeno desempeñe un papel clave en el futuro energético sustituyendo a los combustibles fósiles y, como tal, está ganando cada vez más atención [18, 22, 377, 420]. El hidrógeno está considerado como el vector energético más prometedor [34], con beneficios sociales, económicos y ambientales a su favor [36, 500]. Es un candidato perfecto para suplir la creciente demanda energética mundial [22] a diferencia de los combustibles fósiles, en claro declive [32]. Su empleo permitiría minimizar nuestra dependencia de los combustibles convencionales, reduciendo el riesgo de desigualdad en la distribución del suministro de energía y la volatilidad de los precios de los mercados de energía fósil [501]; igualmente, favorecería la reducción de la contaminación [24] y los impactos ambientales que derivan en el calentamiento global [7, 32]. Su obtención y posterior uso como combustible en el sector del transporte y para la obtención de energía son, en la actualidad, tecnológicamente viables [25].

La política energética y la investigación se están enfocando, a nivel mundial, hacia el desarrollo de la economía del hidrógeno [32], con la percepción de una futura infraestructura energética basada en el H₂ como una solución ideal a largo plazo para los problemas medioambientales y político-económicos existentes [29]. En este contexto, y teniendo en cuenta los beneficios y la amplia gama de aplicaciones del H₂, investigadores de todo el mundo están desarrollando una variedad de tecnologías [17], no solo para su uso final como las pilas de combustible y motores de combustión interna adaptados, sino también para su producción, con novedosos métodos como la gasificación con agua supercrítica [31], que permitan emplear fuentes de producción renovables para conseguir un sistema de energía permanente [16] a partir de residuos, para lograr una economía circular con soluciones integradas.

2.4.2. ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

2.4.2.1. CONCEPTO Y MOTIVACIÓN DE LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

A raíz de los problemas existentes en el actual sistema energético basado en los combustibles fósiles, se está poniendo un gran énfasis en el desarrollo de medios para abordar tanto el control del cambio climático como el del mercado de la energía [43]. En la última década, la idea de una economía post-combustible fósil basada en el hidrógeno comenzó a ganar interés como tendencia principal [500], incluso, la innovación tecnológica de la energía del hidrógeno y los cambios en el entorno económico y regulador han dado lugar a una mayor atención a variedad de sistemas energéticos alternativos [43, 502]. No obstante, en la actualidad aún existe una necesidad de investigación y desarrollo para probar la aplicabilidad y la sostenibilidad de los sistemas energéticos innovadores. Por la razón anterior, los gestores



de energía y todos los agentes implicados deberían ser capaces de tomar las decisiones correctas en términos de viabilidad económica y técnica [43].

La **Economía del Hidrógeno** representa una versión de sistema energético sostenible que ha sido capaz de unir el crecimiento económico y las preocupaciones medioambientales [28, 503]. No existe una definición universalmente aceptada de la "economía del hidrógeno", pero generalmente se plantea como la sustitución de la gran mayoría de los combustibles derivados del petróleo utilizados por los vehículos de transporte (automóviles, camiones, trenes y aviones) por hidrógeno, a emplear como combustible en motores de combustión interna, motores de combustión externa (jet), o preferentemente, utilizado en pilas de combustible para generar más eficientemente la energía para el transporte [28]. En este contexto, se suele hablar de un sistema en el cual se utiliza el hidrógeno, producido a partir de fuentes libres de dióxido de carbono, como combustible alternativo para el transporte [501, 504]. Durante la década de 1970 surgió este concepto con el objetivo de paliar la contaminación de los gases de escape de los automóviles, considerando que una de las mejores maneras de reducir la propagación de los contaminantes procedentes de la quema de combustibles fósiles sería sustituirlos por hidrógeno. Este concepto también se extendió hacia la industria para introducir el hidrógeno para sustituir al gas natural, a medida que éste se agotara. En el caso del sector energético, la relación con la economía surge al observar las posibilidades de emplear el hidrógeno como medio de energía, mediante su transporte a largas distancias y desde diversas fuentes de producción, conduciendo a una disminución de los costes energéticos y como paso básico para superar el alto precio de los combustibles fósiles procedentes de reservas ubicadas en Oriente Medio. De esta manera, fue posible hacer una estimación de las posibilidades de la construcción de un sistema energético en el que el medio es el hidrógeno, un sistema de industria, transporte y energía doméstica que depende del hidrógeno como combustible y denominado "economía del hidrógeno" [505].

Cabe señalar que, en el sistema de energía de hidrógeno, este gas no es una fuente de energía primaria, sino una forma intermedia o secundaria de energía o un vector energético, que resulta conveniente fabricar haciendo uso de diversas fuentes de energía primaria, con el fin de complementarlas y compensar sus deficiencias frente a los consumidores finales en el lugar y la forma deseada [16].

El desarrollo de la economía del hidrógeno se ha discutido desde la década de 1970 [505] con cierta evolución en el enfoque:

- En las primeras etapas, se pensó en el hidrógeno como portador de energía intensivo, capaz de transmitir energía por medio de tuberías, de forma más rentable que la electricidad por medio de cables de cobre y como combustible limpio, cuyo producto resultante de la combustión es agua, para paliar los graves problemas existentes de contaminación del aire y las emisiones de CO₂ derivados de procesos de combustión [2].
- Actualmente, el hidrógeno es destacado como elemento estratégicamente indispensable en la planificación energética de los principales países del mundo a fin de lograr el desarrollo sostenible en el sector de la energía, ya que podría ser también una forma ideal de almacenamiento de energía integrada con tecnologías renovables, que se espera que sustituya la combustión de combustibles fósiles [2].



- La visión global del hidrógeno prevé el hidrógeno como un recurso energético flexible, limpio, sostenible, seguro y asequible que se utilizará en todos los sectores de la economía y en todas las regiones del mundo, uniéndose la electricidad como portador de energía primaria y proporcionando la base para un sistema de energía globalmente sostenible [500].

El hidrógeno es ampliamente considerado como un portador de energía prometedor para descarbonizar el transporte por carretera, mitigar la emisión de gases nocivos y mejorar la seguridad del suministro de energía y por tanto, la economía del hidrógeno atrae cada día más atención en todo el mundo [501, 506] como objetivo a largo plazo en muchos países por su potencial para conferir seguridad energética, junto con beneficios económicos y ambientales [28, 507]. Se considera que el desarrollo y el despliegue de las tecnologías del hidrógeno es de gran importancia para conseguir un desarrollo sostenible de la economía mundial, ya que además de los aspectos citados con anterioridad, también se espera que estimule un nuevo término de crecimiento económico y empleo debido a la innovación de la tecnología y la implementación social [2, 500].

2.4.2.2. TRANSICIÓN A LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

La economía del hidrógeno puede alcanzar una mayor presencia en el mercado mundial con la progresión de la "descarbonización profunda" en los principales países desarrollados. Esto se debe al mejor rendimiento de las tecnologías del hidrógeno en términos de producción, transmisión, conversión y respeto al medio ambiente. Así, se espera que la economía del hidrógeno pueda desempeñar un papel importante en la mejora de la eficiencia y el uso de los recursos de bajo carbono en la generación de energía, a fin de adaptarse al problema del cambio climático y mitigarlo [2]. Para lograr la transición hacia la economía del hidrógeno y su implementación, se considera clave el desarrollo de una infraestructura de hidrógeno desde su producción hasta su entrega al consumidor final [30] y para ello se han empleado diversas herramientas para la modelización y gestión de posibles sistemas alternativos.

MODELIZACIÓN Y GESTIÓN DE CADENAS DE SUMINISTRO DEL HIDRÓGENO

Cuando hablamos de la **Cadena de Suministro del Hidrógeno (HSC, del inglés *Hydrogen Chain Supply*)**, podemos considerar que consta de varios subsistemas de: producción, almacenamiento, transporte y distribución (como el conjunto de estaciones de servicio para el abastecimiento de hidrógeno) [34].

Alcanzar la sostenibilidad de la cadena de suministro de hidrógeno es complejo debido los múltiples factores a tener en cuenta y las múltiples etapas de la cadena de suministro a considerar [34].

➤ FACTORES EN LA TRANSICIÓN HACIA LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

El camino hacia una economía del hidrógeno y, en concreto, hacia el uso del hidrógeno como vector energético debe abarcar un amplio rango de factores concernientes a los que se consideran, en general, los tres pilares de la sostenibilidad basados en los impactos económicos, ambientales y sociales [508]. Así, en este contexto, comúnmente se adoptan como criterios de evaluación de la sostenibilidad el aspecto económico, el desempeño ambiental y la cuestión social, considerando que el concepto central de sostenibilidad o desarrollo sostenible se refiere generalmente al logro simultáneo de la prosperidad económica, el respeto ambiental y la responsabilidad social, denominado triple balance [34].



En un sentido más amplio, cada vez se realizan más estudios sobre la evaluación de la sostenibilidad, en particular para los sistemas energéticos, en los que también se tiene en cuenta el aspecto tecnológico [34, 509], debido a su repercusión sobre los resultados económicos y ambientales. Además, en muchas ocasiones, la economía del hidrógeno se ha proyectado como la solución definitiva para el medio ambiente y la energía, y por ello el aspecto energético también debe ser considerado [510]. Todos los procesos asociados a la cadena de suministro del hidrógeno requieren energía, no solo para su producción y uso final, sino también para ser almacenado transportado, almacenado y transferido, como se muestra esquemáticamente en la figura 64.



Figura 64. Presentación esquemática de una "Economía del Hidrógeno" pura [510]

A día de hoy, se emplean grandes cantidades de hidrógeno en la industria. En este tipo de aplicaciones materiales, los costes de producción y transporte del hidrógeno se absorben en el precio de los productos químicos sintetizados, siendo irrelevantes mientras los productos finales encuentren mercados adecuados. En el caso de emplear el hidrógeno como un portador de energía y no como un mero compuesto químico, deben considerarse también aspectos energéticos. En la actualidad, la energía que se pierde en la economía energética asciende a aproximadamente el 10% de la energía que se entrega al cliente, pero es necesario realizar estimaciones aproximadas de la energía necesaria para operar una "Economía del Hidrógeno". En algunos casos se ha determinado que es improbable que la futura economía energética se base sólo en el hidrógeno puro. El hidrógeno será sin duda el principal vínculo entre la energía física y química renovable, pero lo más probable es que llegue al consumidor empaquetado químicamente en forma de uno o más hidrocarburos sintéticos, fáciles de consumir. Por tanto, en la búsqueda de soluciones para el problema energético globales es necesario hablar de un entorno de energía renovable en la que el contenido energético del combustible entregado sea superior a la energía consumida para fabricar y entregar el hidrógeno [510] y esto pasa por mejorar y optimizar las tecnologías del hidrógeno.

➤ INTEGRACIÓN DE SUBSISTEMAS EN LA TRANSICIÓN HACIA LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

Teniendo en cuenta todos los aspectos anteriores, se pueden lograr los beneficios de un sistema de hidrógeno mediante la integración cuidadosa de la producción, almacenamiento, transporte y componentes de uso final, minimizando el coste y maximizando la eficiencia, además una profunda evaluación del impacto ambiental, la fiabilidad, la percepción social, el mercado y las posibles oportunidades [508].



El diseño de las cadenas de suministro de hidrógeno (HSC, Hydrogen Supply Chains) no es una tarea trivial ya que existen diferentes alternativas para producir, almacenar y distribuir. Para evaluar las posibles configuraciones se han de tener en consideración, además de los anteriores, aspectos particulares como el territorio en estudio y la distribución geográfica, la disponibilidad de recursos y fuentes de energía, las instalaciones existentes, los usos finales objetivo y las regulaciones, políticas y estrategias energéticas locales [508], con una importancia estratégica adicional cuando va unido a la valorización de residuos.

Tras varias décadas de desarrollo tecnológico e integración sistémica para la economía del hidrógeno, actualmente se considera que es factible introducir la economía del hidrógeno, completando además una cadena de suministro libre de CO₂ a partir de diversas fuentes [2]. No obstante, la modelización de la infraestructura del hidrógeno sigue siendo una tarea compleja, no solo por la diversidad de tecnologías disponibles para la producción, el almacenamiento o el transporte, sino también aspectos como las significativas incertidumbres en la oferta y la demanda o los impactos económicos y ambientales [30]. Las tecnologías para materializar una economía del hidrógeno se han desarrollado de forma rápida desde los años 90, pero su popularización todavía requiere varios decenios para hacer frente a todos los desafíos existentes, especialmente la gran inversión inicial necesaria en infraestructuras. Además, actualmente el coste de la producción, entrega y utilización del hidrógeno sigue siendo más alto que el de las tecnologías convencionales, y, por tanto, se requiere un esfuerzo continuo de investigación y desarrollo, despliegue y elaboración de políticas [2].

➤ **PLANIFICACIÓN, DISEÑO Y MODELIZACIÓN DE SISTEMAS BASADOS EN H₂ Y ELABORACIÓN DE ESTRATEGIAS**

Siendo conscientes del potencial del hidrógeno, pero también de las deficiencias existentes, resulta de gran importancia realizar estudios detallados para encontrar la mejor manera de producir, transportar y almacenar el hidrógeno como portador de energía y se están elaborando hojas de ruta y proyectos de viabilidad y financiación sobre la evolución potencial [508].

Hoy en día, muchos países importantes ya han publicado la hoja de ruta para desarrollar, desplegar la tecnología y verificar la viabilidad de la economía del hidrógeno, como la elaborada por McDowall [511], asignando racionalmente los recursos sociales y financieros requeridos en función de sus propias condiciones y haciendo énfasis en las necesidades de investigación, de acuerdo con las cuales, los científicos e ingenieros pueden monitorizar de cerca el progreso programado de las tecnologías del hidrógeno. Además, también se están desarrollando ciertos modelos de economía del hidrógeno en varios países a través de proyectos piloto para aplicaciones de movilidad, mediante el uso de vehículos de celdas de combustible, que están en fase de precomercialización desde 2.014, o aplicaciones estacionarias, por ejemplo, con pilas de combustible estacionarias para acoplarse a las energías renovables [508].

Existe una gran diversidad de agentes implicados, desde los tecnólogos, los gerentes de las empresas y los funcionarios del gobierno, que tienen la responsabilidad de comprender y abordar mejor los problemas existentes. De hecho, debido a la escala de la futura economía del hidrógeno se requerirá un trabajo conjunto durante las etapas preliminares de diseño de la tecnología, la planificación del sistema y el desarrollo de las políticas. El combustible de hidrógeno no ofrecerá retornos inmediatos a los consumidores para compensar los altos costos de compra y operación, sino que los beneficios serán de



carácter global y a largo plazo. Por ello, se necesita que los desarrolladores de la tecnología del hidrógeno, de acuerdo con los analistas sociales y los responsables de las políticas, identifiquen los problemas existentes y busquen alternativas cuantificando sus costes e ideando mejoras [17].

○ **Metodologías y enfoque**

El estudio de la transición a una economía del hidrógeno se ha realizado en varios lugares y se ha reportado en numerosos estudios de investigación. Cada uno de estos planes trata aspectos particulares relacionados con la transición a la economía del hidrógeno. Esto puede variar de acuerdo con planes de trabajo u hojas de ruta nacionales o regionales, políticas específicas, o metas ambientales específicas.

En general, los estudios de investigación publicados que analizan la infraestructura del hidrógeno pueden ser categorizados según siguientes tres enfoques metodológicos [30]:

- Enfoque hacia el diseño del suministro de hidrógeno utilizando métodos de optimización matemática, usualmente la arquitectura de estos estudios consiste en presentar la formalización matemática general, luego se realiza una aplicación del modelo para un caso de estudio nacional o regional. Un ejemplo es el estudio realizado por Brey et al. [512] enfocado al desarrollo de la economía del hidrógeno en España mediante el uso de fuentes de energía renovable, evaluando la capacidad de cobertura de la demanda de hidrógeno y la reducción de gases de efecto invernadero. Por su parte, Hugo et al. [513] desarrollaron un modelo genérico para la planificación óptima para la cadena de suministro del hidrógeno a los vehículos de pilas de combustible;
- Estudios que explican los modelos y marcos espaciales para el diseño de la infraestructura de hidrógeno. Estos enfoques usualmente están relacionados con países o regiones específicas y aplican sistemas de información geográfica (SIG). Johnson et al. [514] propusieron un modelo para optimizar la infraestructura de hidrógeno del Estado de Ohio (EE.UU.) mediante el manejo de datos en GIS que, además, completaron con un modelo técnico- económico;
- Estudios con un enfoque basado en el uso de escenarios y planes de transición y que pueden ser implementados en la fase de diseño de los modelos. Estos estudios pueden unir la evaluación de escenarios de hidrógeno futuros y la estimación de costes. Smith et al. [515] desarrollaron un modelo en Excel con el objetivo de evaluar la transición a un sistema energético del hidrógeno en los Países Bajos y concluyeron que el uso de hidrógeno producido localmente en aplicaciones fijas y móviles puede suponer una ventaja económica en comparación con el sistema convencional y, por lo tanto, puede generar una demanda de hidrógeno.

Para alcanzar la transición a una economía del hidrógeno es primordial el desarrollo de infraestructuras de hidrógeno para producirlo y suministrarlo. Sin embargo, a pesar de las ventajas y beneficios del hidrógeno, el diseño de una próxima economía del hidrógeno sostenible es una tarea difícil y se enfrenta a barreras económicas y tecnológicas que deben ser superadas. Es esencial estudiar y analizar con antelación las interacciones entre los diferentes componentes de la infraestructura de hidrógeno, con el fin de detectar los factores que juegan más importante en el diseño de la configuración óptima y poder establecer y construir una variedad de opciones para la implementación de esta nueva economía. Esto facilitará la gestión de la cadena de suministro de hidrógeno y ayudará a los responsables de la toma de decisiones a definir las hojas de ruta adecuadas para el desarrollo del hidrógeno. Los enfoques y modelos



para el desarrollo de las futuras infraestructuras de hidrógeno se pueden clasificar según el tipo de estudio de la cadena de suministro, distinguiendo [30]:

- Aquéllos enfocados a un componente de la cadena de suministro, como la producción, el almacenamiento, la distribución, y/o un análisis de mercado. Así, por ejemplo, mientras que Hugo et al. [513] se centraron en las posibilidades del hidrógeno en las aplicaciones de las pilas de combustible en el sector del transporte, Parker et al. [516] evaluaron las necesidades técnicas y económicas para desarrollar un sistema en el que el hidrógeno es producido a partir de residuos agrícolas;
- Los casos en los que se realiza un análisis completo de la cadena de suministro de hidrógeno como “un todo”, incluyendo simultáneamente todas las partes de la cadena, como el estudio de Almansoori y Shah [517] para el caso de Gran Bretaña, en el que concluyeron que la solución óptima comienza con la construcción de pequeñas plantas y el empleo del hidrógeno ya producido en las plantas de procesamiento químico.

Existen algunos trabajos importantes sobre la evaluación de la sostenibilidad de las tecnologías del hidrógeno que se centra en un eslabón de la cadena, como el proceso de producción de hidrógeno el almacenamiento. No obstante, hoy en día, hay autores que consideran que, para entender la sostenibilidad de la cadena de suministro de hidrógeno de forma integral, es un requisito previo estudiar la sostenibilidad de las tecnologías del hidrógeno desde una perspectiva amplia [34], en términos de la energía total del sistema, el ciclo de vida de los productos específicos producidos a partir de las tecnologías consideradas, etc. [366].

- **Modelización y gestión de la cadena de suministro del hidrógeno**

La modelización de una cadena de suministro del hidrógeno se basa en la integración de los eslabones elementales de la cadena [508]. Dentro de todos los pasos a considerar, además de la producción del hidrógeno a cualquier escala y el uso de hidrógeno, por ejemplo, en un dispositivo energético, se ha de considerar también: i) su adecuación para el transporte (en forma de gas comprimido, un líquido, alguna forma de hidruro o algún compuesto químico); ii) su almacenamiento en el intervalo entre la producción y el uso final (en contenedores presurizados, criogénicos...); iii) su distribución hasta el lugar de uso (a través de tuberías, conductos, carreteras y ferrocarriles); y iv) su reparto para ser transferido al consumidor final.

Con las tecnologías disponibles en la actualidad, muchos de estos pasos logísticos se convierten en importantes consumidores de energía; incluso algunos análisis sugieren que los costes logísticos condicionarán la economía de cualquier sistema de energía de hidrógeno [518, 519]. Para reducir estos costes y optimizar la cadena de distribución del hidrógeno seleccionada se considera de gran importancia realizar estudios de modelización desde una perspectiva general, a través de la integración en siguientes fases: desarrollo y/o mejora tecnológica, evaluación de la implementación, fase de implementación, operación, mantenimiento y desmantelamiento. Para ello se pueden seguir las siguientes tres fases [508]:

- en definición de las opciones de ruta del HSC desde la producción hasta el usuario final;
- descripción de las vías en términos de productos de entrada y salida para permitir los vínculos dentro del modelo;



- definición de parámetros tecno-económicos y ambientales de las tecnologías de producción y entrega de hidrógeno para las vías específicas de la cadena de suministro que se han introducido en el modelo, y entre otros: eficiencia técnica, costes fijos de operación y mantenimiento, coste de inversión, costos variables, emisiones de carbono, etc.

Este tipo de trabajo se puede considerar como un "problema multipropósito" con variedad de fuentes de energía, diversidad de niveles en la cadena, de usos, de periodos, de agentes implicados, de funciones objetivo, de escalas de estudio, desde un alcance regional hasta nacional. Así, la selección de la "mejor" ruta del hidrógeno implica la comparación de varias opciones tecnológicas en términos de múltiples criterios, con la meta final de definir una estrategia a través de la cual la inversión en las infraestructuras pueda ser planeada con confianza, como hicieron Hugo et al. [513] en base a criterios ambientales y de inversiones para las infraestructuras previstas.

La gestión de la cadena de suministro tiene por objetivo integrar eficientemente a todos los agentes implicados, como proveedores, fabricantes y distribuidores, de manera que el hidrógeno pueda ser producido y distribuido en las cantidades correctas, en los lugares correctos y, en el momento correcto, a fin de minimizar el coste total del sistema bajo la satisfacción de los requerimientos de la demanda, al mismo tiempo que se tienen en cuenta otras restricciones, tales como las ambientales. Esta tarea es compleja, principalmente por el gran tamaño de la red de suministro físico y la variedad de variables de decisión implicadas. Es necesario plantear y tomar decisiones respecto a aspectos como [508]:

- el modelo de producción más rentable (producción centralizada frente a producción descentralizada, a pequeña escala, con abastecimiento local de combustible); fuente de energía utilizada para producir H_2 e impacto asociado; opción de producción más rentable; planificación y la programación de la producción de la planta;
- número, tamaño y ubicación de los lugares de fabricación, almacenes y centros de distribución, y sus recursos;
- modo de transporte más rentable (por ejemplo, carretera, ferrocarril, etc.) y tamaño de los envíos;
- vías para conectar la demanda de hidrógeno con su oferta y conectividad de la red mediante la asignación de proveedores a las plantas, almacenes a los mercados, etc.;
- gestión de los niveles de inventario y las políticas de reposición;
- impacto global en términos de emisiones de CO_2 de la cadena de suministro del hidrógeno completa y comparativa con otras como la de la gasolina o el diésel;
- configuración más segura de la HSC y criterio cuantitativo para evaluar la seguridad.

Para desempeñar este tipo de estudios se pueden emplear algunas metodologías con un enfoque específico. Así, por ejemplo, para analizar con más detalle el impacto ambiental es cada vez más común realizar estudios de evaluación del ciclo de vida.

Con un carácter más global, de cara a identificar las características clave para la transición a una futura economía del hidrógeno y proporcionar estrategias para promover su desarrollo, se pueden emplear otros métodos, que incluso pueden ser complementarios. El método de análisis DAFO sirve para evaluar e identificar las debilidades y fortalezas determinadas por factores internos y las amenazas y oportunidades



condicionadas por factores externos, ayudando a comprender mejor el estado actual del sistema propuesto y sirviendo de base a los agentes implicados y a los responsables de la toma de decisiones para elaborar planes para promover su desarrollo, mediante el establecimiento de una serie de estrategias. Se han realizado múltiples estudios de viabilidad basados en este método analítico en distintas disciplinas y en particular, en el desarrollo de sistemas de energía sostenibles, cadenas de suministro, planes regionales, etc. Terrados et al. [520] utilizaron la metodología DAFO para elaborar un plan estratégico para la penetración de las energías renovables a nivel regional, en Jaén (España). Ren et al. [501] emplearon el análisis DAFO para establecer estrategias en el modelo de economía del H₂ en China, tal y como se resume en la tabla 18. De manera complementaria, de cara a priorizar dichas estrategias, potenciando las fortalezas, aprovechando las oportunidades, mitigando las debilidades y paliando las amenazas detectadas, complementaron dicho estudio con la metodología de toma de decisiones multicriterio (MCDM).

Fortalezas (F)	Oportunidades (O)
F1: Abundantes reservas de recursos	O1: Apoyo gubernamental
F2: Gran potencial de desarrollo	O2: Alta aceptabilidad social
F3: Beneficios para la protección del medio ambiente	O3: Refuerzo de la cooperación
Debilidades (D)	Amenazas (A)
D1: Alto coste	A1: Deficiencia de canales de inversión
D2: Falta de tecnologías clave	A2: Competencia con otros recursos renovables
D3: Infraestructura de hidrógeno incompleta	A3: Potencial de mercado no confirmado
Estrategias FO	Estrategias DO
FO1: Desarrollo a gran escala de tecnologías de carbón-hidrógeno con CAC	DO1: Subvenciones públicas y desgravación fiscal
FO2: Popularización de los vehículos de pila de combustible	DO2: Importación de capital extranjero
FO3: Establecimiento del mercado del hidrógeno y normativas industriales	
Estrategias FA	Estrategias DA
FA1: Fomento de la participación privada en la industrialización y comercialización de la energía del H ₂	DA1: Desarrollo de tecnologías del hidrógeno nuevas y sostenibles
FA2: Establecimiento de una estrategia prioritaria de desarrollo del hidrógeno en China	DA2: Mejora de la infraestructura del hidrógeno

Tabla 18. Matriz DAFO para un modelo de Economía del Hidrógeno propuesto en China [501]

- **Opciones existentes para constituir un modelo**

Como ya se ha anticipado, las cadenas de valor del hidrógeno pueden seguir muchos caminos diferentes, ya que puede producirse a partir de una amplia variedad de fuentes y procesos y utilizarse en una gran variedad de aplicaciones, con modelos que contienen diferentes combinaciones de tecnologías de oferta, manejo y demanda. Es importante conocer todas las opciones disponibles, tal y como se esquematiza en la figura 65, adaptada de la elaborada por la Agencia Internacional de la Energía (AIE) para el G20 en 2019 [521].

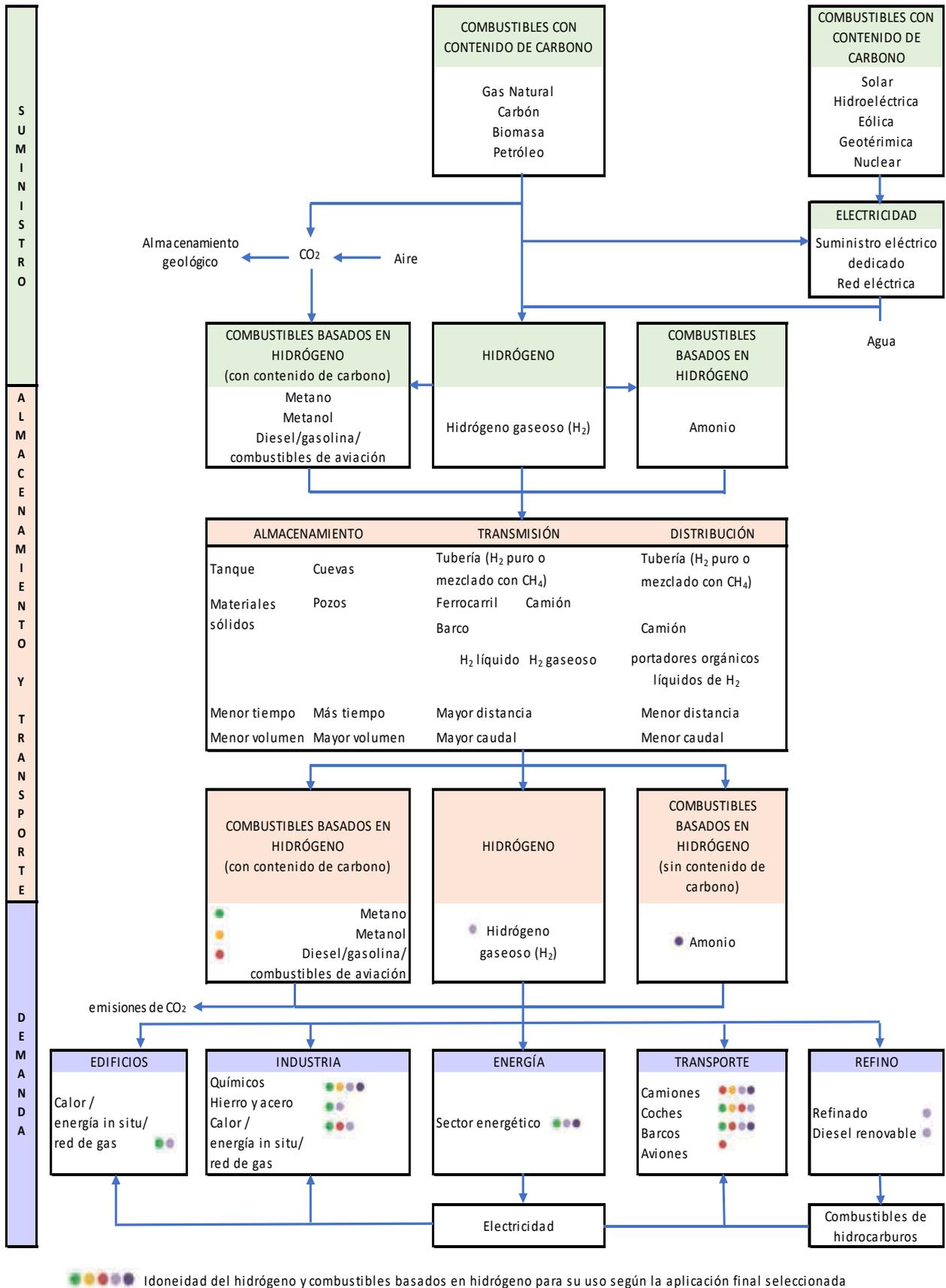


Figura 65. Cadena de valor de la energía del hidrógeno, desde el suministro hasta el uso final. Adaptada de [521]



Aún con un enfoque general, estos modelos pueden particularizar uno de los eslabones de la cadena completa.

Se pueden limitar, por ejemplo, los requisitos para la fase de producción de tal manera que solo se consideren fuentes que consigan una cadena del hidrógeno totalmente renovable, como el caso de la contemplado en el esquema de la figura 66 asociado al proyecto "Green H₂ fuel" para la región Midi-Pyrenées, en Francia, propuesto por De-León Almaraz et al. [522].

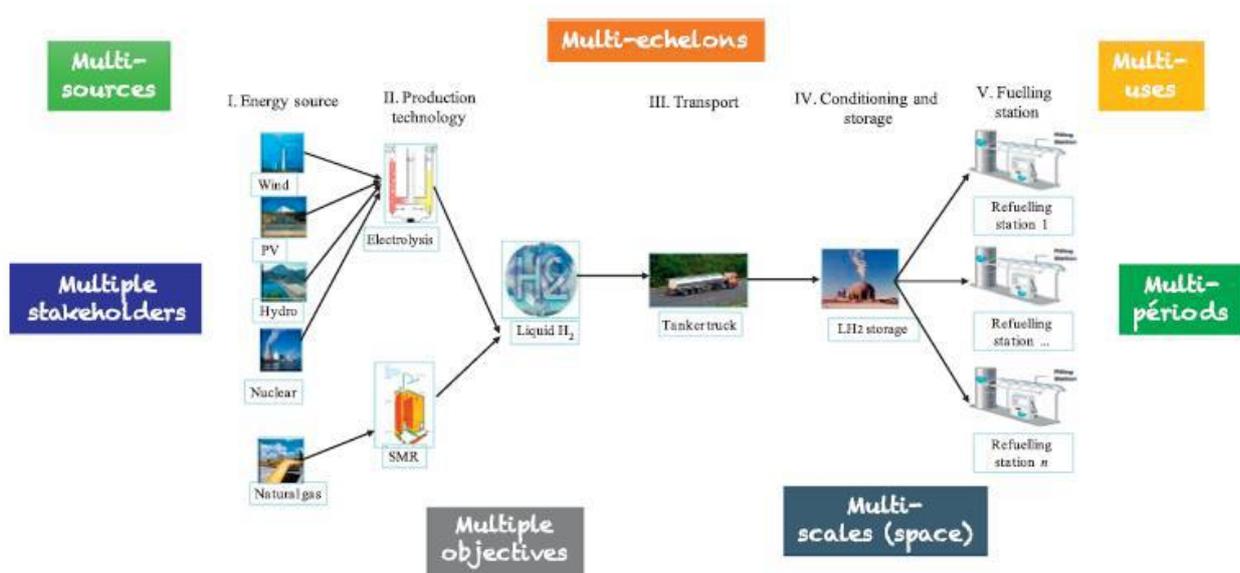


Figura 66. Ejemplo de cadena de suministro del hidrógeno para el proyecto "Green H₂ fuel" (Midi-Pyrénées) [522]

En otros casos, por ejemplo, se hace un estudio sobre el sistema de energía completo, pero con un enfoque hacia las tecnologías de empleo de biomasa para reducir las emisiones de CO₂, incluyendo la producción de hidrógeno a partir de esta fuente, para poder comparar todas las alternativas disponibles, simplificando el sector de demanda final en electricidad, calor y transporte, tal y como se recoge en el esquema de la figura 67, elaborado por Yoshida et al. [366], en el que contempla la alternativa de gasificación con agua supercrítica para la conversión de la biomasa.

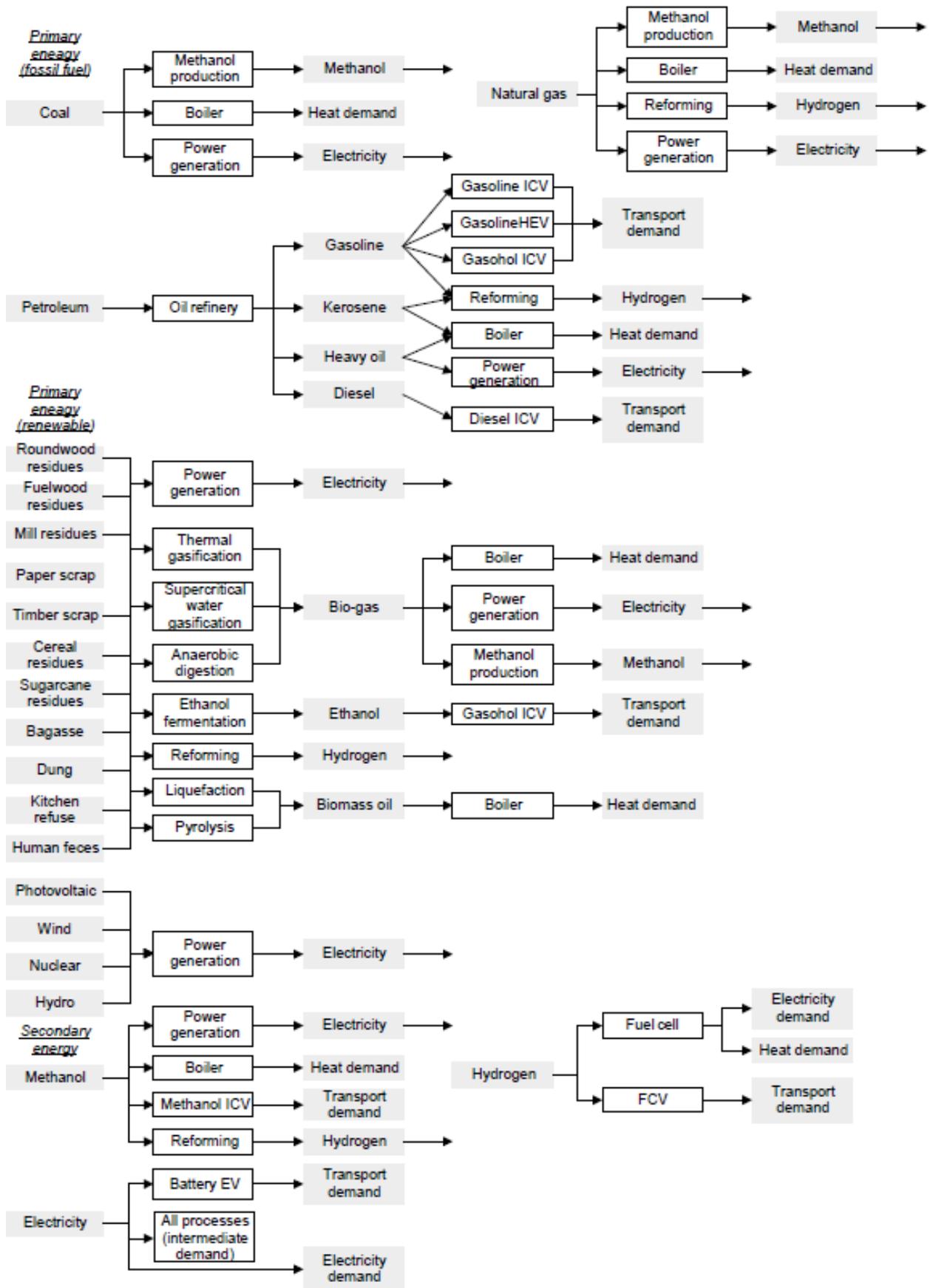


Figura 67. Estructura del modelo de un sistema energético global [366]



En otros casos el enfoque no viene impuesto por la producción del hidrógeno sino por el sector al que se quiere destinar su uso final. En el estudio elaborado por Hosseini y Wahid [22] contemplan un sistema enfocado a la alimentación de vehículos de pilas de combustible (HFC vehicles), como se muestra en el esquema de la figura 68.

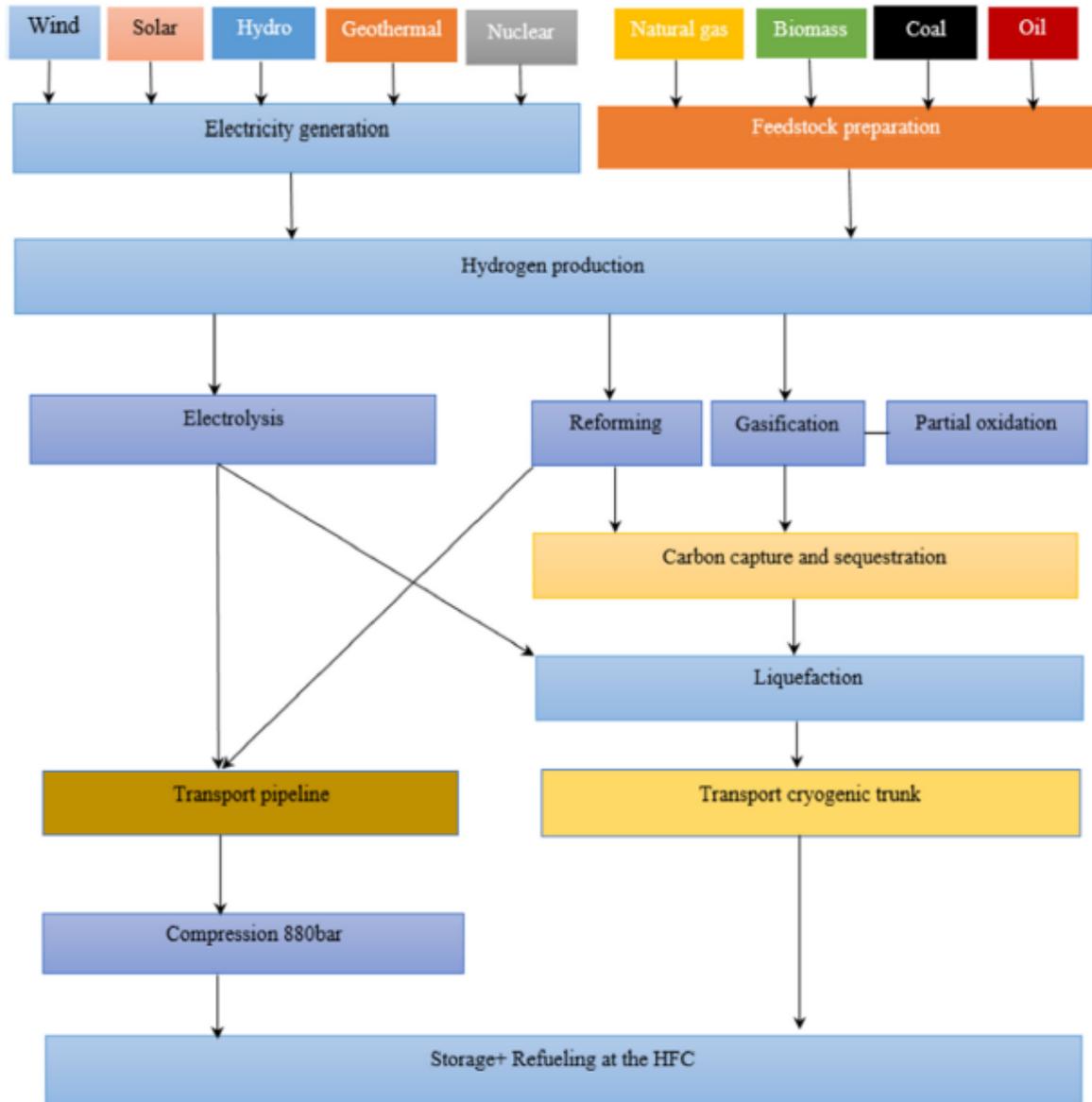


Figura 68. Rutas de producción, almacenamiento y utilización del hidrógeno [22]

Gran parte de las aplicaciones más comunes del hidrógeno a día de hoy se encuentran en la industria. En este contexto, se puede plantear el diseño de una cadena de suministro del hidrógeno para su uso en este sector, como se muestra en la figura 69. En los esquemas actuales, la lógica de la distribución industrial es generalmente la siguiente: el hidrógeno se produce en plantas centralizadas o se produce in situ para usos cautivos. Se obtiene principalmente a partir del reformado de metano a vapor (SMR) y la gasificación de carbón y también como subproducto de las plantas de electrólisis de cloro-álcalis. Se usa ya sea in situ o se transporta a través de oleoductos a distancias cortas. También existe la opción de licuar y comprimir el hidrógeno y transportarlo en remolques tubulares o camiones cisterna, pero es menos frecuente [508].

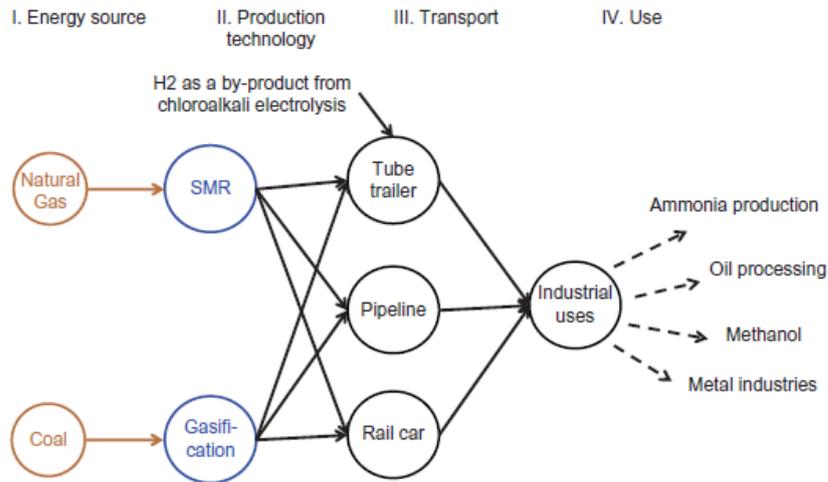


Figura 69. Cadena de suministro del hidrógeno para usos industriales in situ [508]

Si planteamos el uso del hidrógeno como un combustible, es necesario diseñar una cadena de distribución con una o varias fuentes de energía y varias etapas como la producción, el almacenamiento, el transporte y el abastecimiento de hidrógeno, por ejemplo, mediante el uso de estaciones de servicio, desde los proveedores hasta los clientes. A diferencia de la mayoría de las otras infraestructuras de combustible, el hidrógeno puede producirse de forma centralizada (similar a las cadenas de suministro de gasolina existentes) o distribuida (como unidades de pequeña escala que pueden producir H_2 cerca del punto de uso en pequeñas cantidades) en las estaciones de servicio, con la reducción del coste de distribución que esto conlleva. En la figura 70 se muestra un ejemplo enfocado a las aplicaciones de movilidad del hidrógeno [508].

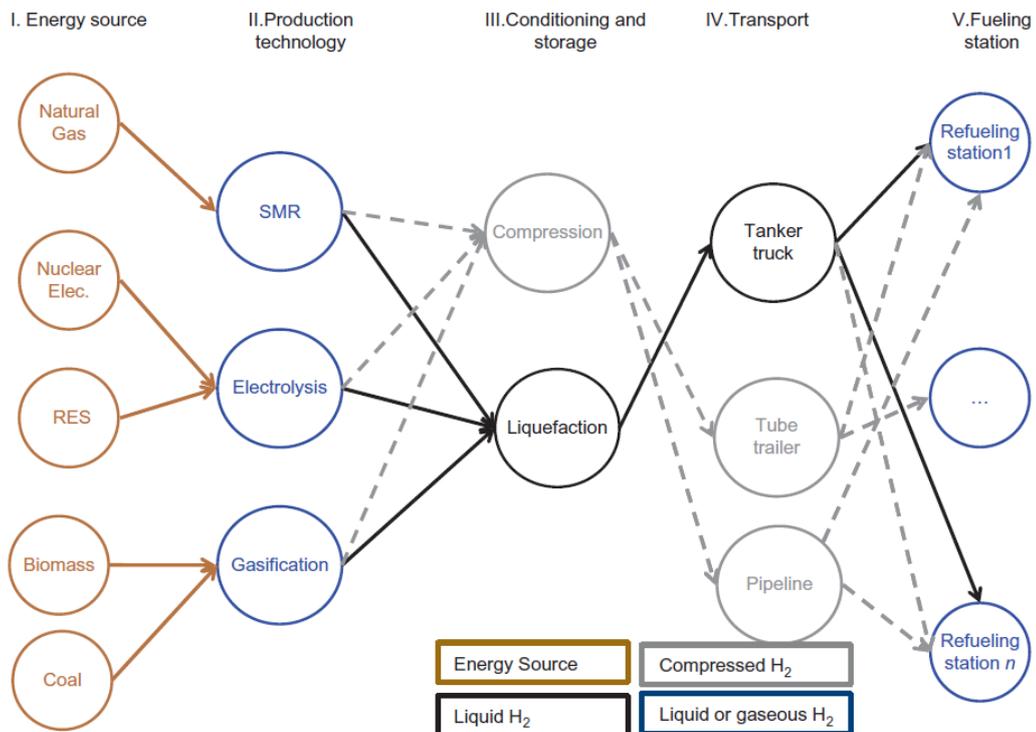


Figura 70. Cadena de suministro del hidrógeno para aplicaciones de movilidad [508]



Otra propuesta que se ha realizado para un posible sistema energético en base al hidrógeno es el representado en la figura 71. Tal y como analiza Veziroğlu [16], en este sistema, el hidrógeno (y el oxígeno) se producen en grandes plantas industriales donde se dispone de la fuente de energía primaria (solar, nuclear e incluso fósil) y del agua (H_2O), la materia prima. Para el almacenamiento a gran escala, el hidrógeno puede almacenarse bajo tierra en minas, cavernas y/o acuíferos y puede ser transportado, por medio de tuberías o supertanques, a centros de consumo de energía. Posteriormente, se utiliza en los sectores eléctrico, de transporte, industrial, residencial y comercial como combustible y/o portador de energía. El subproducto es agua o vapor de agua (e incluso una pequeña cantidad de NO_x si se utiliza la combustión del hidrógeno con llama). El agua es un recurso renovable que permite seguir fabricando hidrógeno y el oxígeno producido en la planta industrial puede ser liberado a la atmósfera o enviado o canalizado a los centros industriales y de las ciudades para su uso en celdas de combustible (en lugar de aire) para la generación de electricidad, aumentando la eficiencia de utilización.

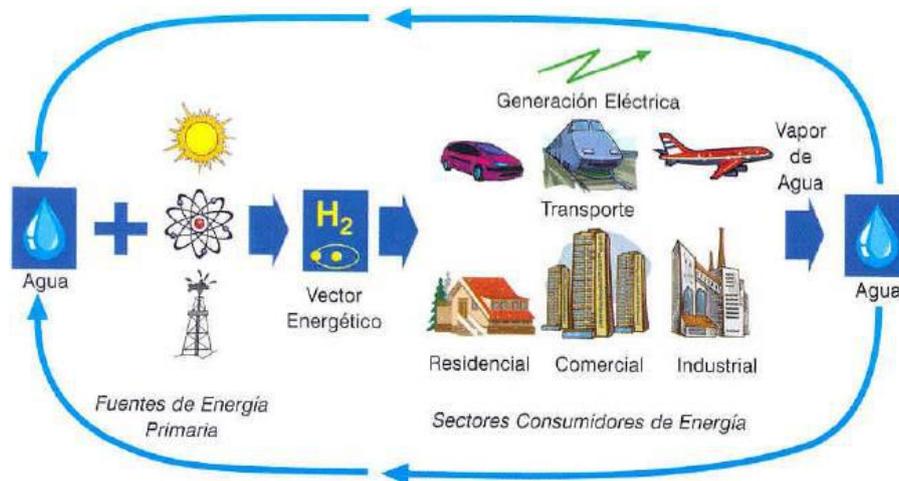


Figura 71. Diagrama esquemático del Sistema de Energía de Hidrógeno con H_2 como medio de almacenamiento de energía [16]

2.4.3. RECAPITULACIÓN. MOTIVACIÓN Y ENFOQUE DE ESTE ESTUDIO

En vista del potencial prometedor del hidrógeno para solucionar los problemas ambientales y energéticos existentes, se ha seleccionado este compuesto como producto objetivo para el diseño del sistema de gasificación con agua supercrítica (GASC) a partir de residuos aceitosos que se aborda en la presente Tesis Doctoral.

Tras realizar un análisis previo para conocer el estado y las perspectivas en el empleo del hidrógeno, se ha comprobado la importancia de elaborar modelos integrales para la lograr una transición efectiva a la economía de hidrógeno. Con el fin de lograr un sistema óptimo y viable para la producción de hidrógeno a través del proceso de GASC para la valorización de residuos, se ha fijado como objetivo realizar el diseño de modelos que permitan su integración en una cadena de utilidad del hidrógeno, no analizando solo la etapa de producción como un eslabón independiente de la cadena, sino evaluando sus oportunidades y barreras sin perder de vista la relación con en el resto de etapas que componen un sistema energético, desde la fase de preparación de la materia a transformar hasta el consumo final.



(3) GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA DE ACEITES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

(3.1) DISEÑO Y GESTIÓN DE MODELOS DE INTEGRACIÓN DE LA GASC PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE RESIDUOS ACEITOSOS Y ESTUDIO DE VIABILIDAD



ÍNDICE

3.	GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA DE ACEITES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	195
3.1.	DISEÑO Y GESTIÓN DE MODELOS DE INTEGRACIÓN DE LA GASC PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE RESIDUOS ACEITOSOS Y ESTUDIO DE VIABILIDAD	195
3.1.1.	OBJETIVOS, MATERIALES Y MÉTODOS	195
3.1.2.	INFRAESTRUCTURAS Y TECNOLOGÍAS DEL HIDRÓGENO	203
3.1.2.1.	PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	203
3.1.2.2.	APLICACIONES DEL HIDRÓGENO	252
3.1.2.3.	ALMACENAMIENTO Y ACONDICIONAMIENTO	280
3.1.2.4.	TRANSPORTE Y SUMINISTRO	287
3.1.3.	MERCADO DEL HIDRÓGENO	294
3.1.3.1.	PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	294
3.1.3.2.	CONSUMO DE HIDRÓGENO SEGÚN USO FINAL	304
3.1.3.3.	PAPEL DEL H ₂ EN EL SECTOR ENERGÉTICO Y DEL TRANSPORTE	312
3.1.4.	ANÁLISIS DAFO. GASC DE RESIDUOS PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	327
3.1.4.1.	FACTORES EXTERNOS	327
3.1.4.2.	FACTORES INTERNOS	346
3.1.4.3.	DEFINICIÓN DE ESTRATEGIAS	371
3.1.5.	MODELOS DE INTEGRACIÓN DE LA GASC DE RESIDUOS PARA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO	372
3.1.5.1.	MODELOS DEFINIDOS	372
3.1.5.2.	MODELO SELECCIONADO	376



3. GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA DE ACEITES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

3.1. DISEÑO Y GESTIÓN DE MODELOS DE INTEGRACIÓN DE LA GASC PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE RESIDUOS ACEITOSOS Y ESTUDIO DE VIABILIDAD

3.1.1. OBJETIVOS, MATERIALES Y MÉTODOS

Con el objetivo de desarrollar un sistema óptimo y viable para la producción de hidrógeno a través de un proceso de gasificación con agua supercrítica (GASC) para la valorización de residuos aceitosos, se realiza el diseño y gestión de modelos que permitan su integración en una Cadena de Suministro del Hidrógeno (HSC, del inglés *Hydrogen Supply Chain*), no analizando solo la etapa de producción como un eslabón independiente de la cadena, sino teniendo en cuenta su relación con el resto de etapas que componen un sistema energético, desde la fase de preparación de la materia a transformar hasta el consumo final.

Para realizar el diseño de los modelos se ha desglosado la Cadena de Suministro del Hidrógeno en una serie de subsistemas a integrar, tal y como se muestra en el esquema de la figura 72, dentro de los cuales se pueden distinguir distintas etapas vinculadas a la necesidad de tecnologías o infraestructuras: producción de H₂ (fuente de energía y proceso de producción de H₂); acondicionamiento y almacenamiento de H₂; transporte y suministro de H₂; y uso final del H₂ como vector energético, para su transformación en otras formas de energía o productos de consumo final.



Figura 72. Subsistemas en la cadena de suministro del hidrógeno (HSC)

Como punto de partida se ha fijado la etapa de producción de H₂, consistente en un proceso de gasificación con agua supercrítica (GASC) de residuos aceitosos, como se plasma en la figura 73.



Figura 73. Condicionantes de partida en el diseño de modelos de la HSC: producción a partir de GASC de residuos aceitosos

Para la gestión de los modelos se han incluido los sectores más relevantes que pueden interaccionar en las HSC, desde la generación de aceites residuales hasta el uso final del H₂ y de las formas de energía producidas mediante tecnologías del H₂ y las oportunidades de integración entre sectores o sistemas de energía (S.E.) competidores (S.E. de combustibles fósiles y derivados, S.E. de FER (fuentes de energía renovable): biomasa, residuos y derivados, S.E. de otras FER: solar, eólica, hidroeléctrica, etc.), como se muestra esquemáticamente en la figura 74.

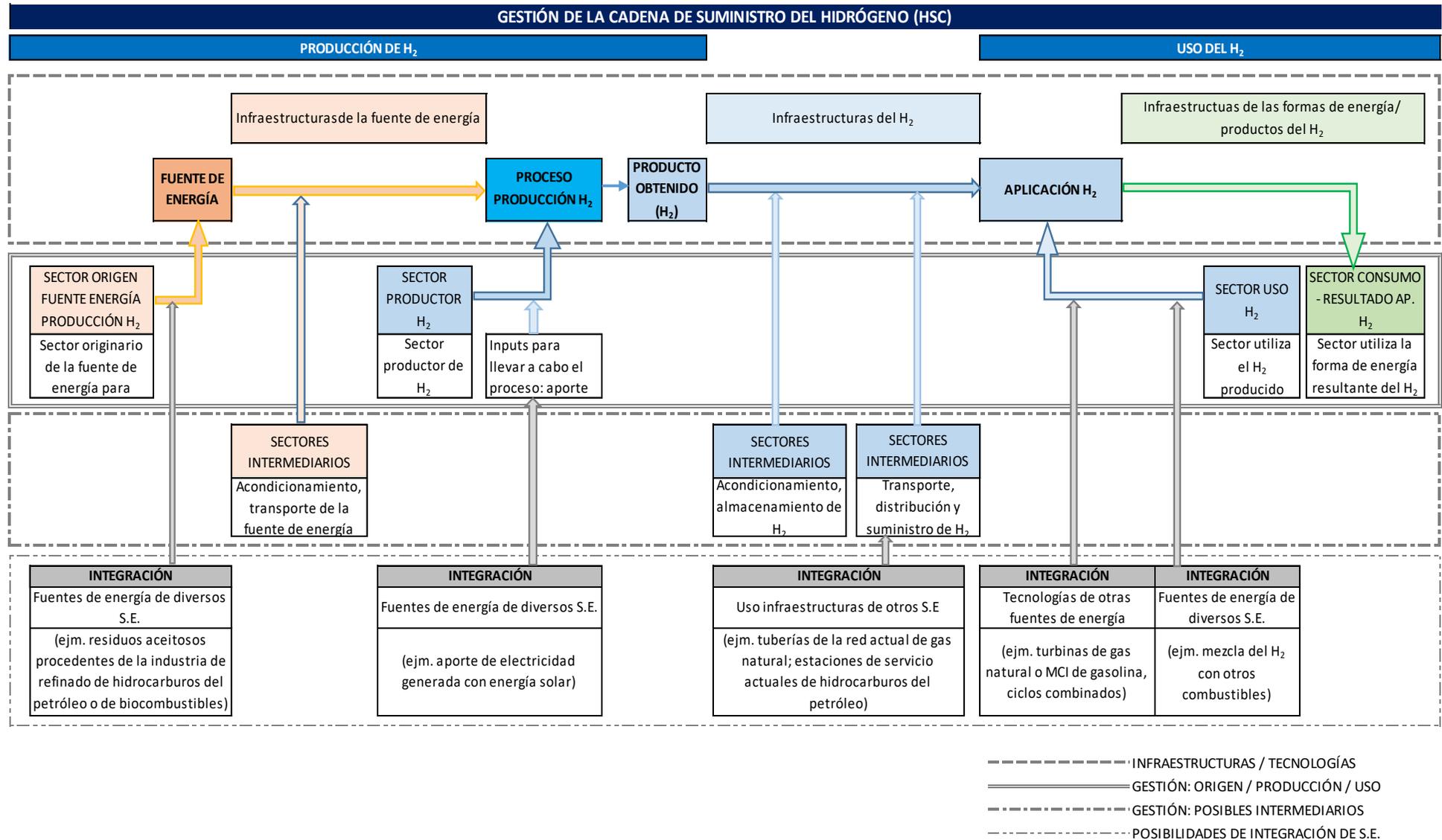


Figura 74. Gestión de los modelos. Sectores implicados en cada etapa y posibilidades de integración de sectores y sistemas energéticos



Para la definición de los modelos más viables se han seguido los pasos que se recogen a continuación, tal y como se refleja a modo de esquema en la figura 75.

➤ **INFRAESTRUCTURAS Y TECNOLOGÍAS DEL HIDRÓGENO**

Se evalúan las posibles infraestructuras y tecnologías del hidrógeno susceptibles de ser incluidas en cada etapa de una cadena de valor del hidrógeno, analizando sus ventajas y limitaciones desde un punto de vista técnico, ambiental y económico.

○ **Producción del hidrógeno**

Como punto de partida se ha fijado la etapa de producción de hidrógeno en los siguientes términos:

- Fuente de generación de hidrógeno: residuos aceitosos;
- Proceso de producción de hidrógeno: gasificación con agua supercrítica.

El objetivo de este apartado es, por un lado, evaluar el potencial del sistema propuesto frente a sus competidores y, por otro lado, analizar la posibilidad de integrar los procesos de GASC de residuos con otras tecnologías y fuentes de producción, para lograr una mayor eficiencia energética, menores costes y/o una mejora calidad del producto final. Este análisis se ha llevado a cabo en dos líneas:

- Fuentes de producción de hidrógeno: evaluar la viabilidad de emplear residuos frente a otras materias como los combustibles fósiles o fuentes de energía renovables como la energía eólica o la solar o recursos renovables como la biomasa;
- Procesos de producción de hidrógeno: analizar las ventajas y las limitaciones de la GASC frente a los métodos más maduros y consolidados, así como los métodos más innovadores y prometedores para la producción de hidrógeno a partir de diversas fuentes.

La comparativa entre los distintos procesos se ha realizado siguiendo criterios y subcriterios como los siguientes:

- Características de las materias primas sobre las que se puede aplicar el proceso: tipo de materia, composición, contenido de humedad, etc.;
- Condiciones del proceso: consumo de energía, eficiencia, rendimiento, tiempo, grado de conversión, requerimiento de uso de catalizadores, riesgos, etc.;
- Características del producto resultante y posibles subproductos y equipos complementarios (de purificación del H₂, de presurización...);
- Aspecto ambiental – energético y necesidad de equipos complementarios (captura de CO₂...);
- Grado de desarrollo, escala de implantación y modelos productivos
- Aspectos económicos: coste de inversión, coste de operación y mantenimiento, etc.

○ **Aplicaciones del hidrógeno y tecnologías de uso final; acondicionamiento y almacenamiento; y transporte y suministro**

Se realiza un análisis de los aspectos técnicos, ambientales y económicos más significativos de cada tecnología, evaluando el potencial y las limitaciones del hidrógeno en cada una de ellas y frente a sus competidores y las posibilidades de integración de los S.E. y las fuentes de energía asociadas.



➤ **MERCADO DEL HIDRÓGENO**

En base al estudio de las tecnologías para producción de hidrógeno y las aplicaciones del producto final, se determinan sus mercados potenciales y se analiza su papel en la actualidad y su proyección a corto y largo plazo en las siguientes líneas.

○ **Producción del hidrógeno**

Fuentes y tecnologías predominantes en la producción de hidrógeno y viabilidad de implantar nuevas alternativas, como la GASC de residuos.

○ **Consumo del hidrógeno**

Reparto esperado en el consumo del total del hidrógeno producido entre sus posibles aplicaciones: usos industriales (aplicaciones materiales y energéticas), usos en el sector energético en aplicaciones estacionarias, y usos en el sector del transporte, principalmente en aplicaciones de movilidad.

○ **Papel del H₂ en el sector energético y del transporte**

Análisis del hidrógeno específicamente en la generación y almacenamiento de energía para aplicaciones estacionarias o de transporte frente a sus competidores en la cobertura de la demanda.

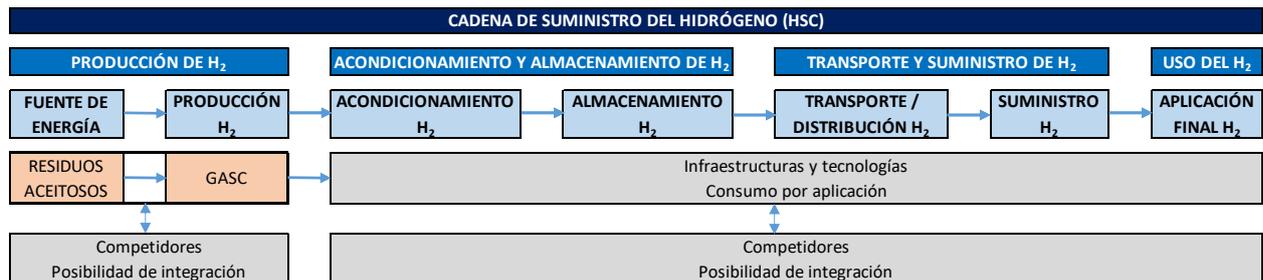


Figura 75. Metodología de evaluación de infraestructuras y tecnologías y del mercado para la definición de los modelos

➤ **ANÁLISIS DAFO Y DEFINICIÓN DE ESTRATEGIAS**

Para garantizar la viabilidad de los modelos definidos se emplea la metodología del análisis DAFO de evaluación de las debilidades, amenazas, fortalezas y oportunidades de los modelos que, además, permite optimizar los modelos y establecer estrategias de cara a su desarrollo e implementación. Para la realización del análisis DAFO se han adoptado los siguientes criterios.

○ **Tipos de condicionantes:**

Se han establecido los siguientes grupos generales de condicionantes:

- **Factores externos**, que condicionan en mayor medida las oportunidades o amenazas del modelo: en este grupo se han considerado aquellos aspectos asociados a la economía del hidrógeno frente a los sistemas de energía competidores (basados en combustibles fósiles, en fuentes de energía renovable...) y del papel del hidrógeno y sus tecnologías en el futuro en la industria, la energía y el sector del transporte frente a los vectores energéticos (como la electricidad) o combustibles competidores (derivados del petróleo, biocombustibles...).



- Factores internos, que definen las debilidades y fortalezas del modelo: en este grupo se han incluido las ventajas y las limitaciones o retos propios de los procesos de gasificación con agua supercrítica de residuos para la producción de hidrógeno, frente a otras alternativas de tratamientos de residuos y otras fuentes de generación y tecnologías para la producción de hidrógeno.
- Categorías y criterios de evaluación

Las categorías establecidas para el análisis se basan en los siguientes aspectos, a su vez, subdivididos en criterios más específicos:

- Aspecto ambiental: impactos en el medioambiente y la salud, como las emisiones de gases de efecto invernadero; contaminación del suelo, el agua, el aire...; consumo de los recursos naturales; empleo de productos tóxicos (metales pesados, catalizadores...); etc.;
- Aspectos relacionados con las infraestructuras y las tecnologías: disponibilidad y grado de desarrollo; su eficiencia y rendimiento y cómo afecta esto a otros aspectos como el coste, el consumo energético, el grado de conversión...; versatilidad, posibilidades de integración y modelos productivos; etc.;
- Aspectos relacionados con el mercado y la comercialización: mercado objetivo y demanda esperada; competidores a corto plazo y a largo plazo, para definir estrategias; posible compatibilidad y alianza con los competidores; etc.; y
- Aspectos sociales, políticos, financieros y normativos: seguridad para el medio y la salud y en términos de estabilidad y capacidad de cobertura de la demanda; etapas y agentes implicados y existencia de políticas y marcos financieros definidos, así como reglamentos y normativas generales y específicas (técnicas...); costes finales e inversiones previstas; etc.

- Matriz DAFO y definición de estrategias

Como resultado del análisis DAFO se enfrentan las amenazas y oportunidades y las debilidades y fortalezas de los modelos definidos, como se muestra en la figura 76.

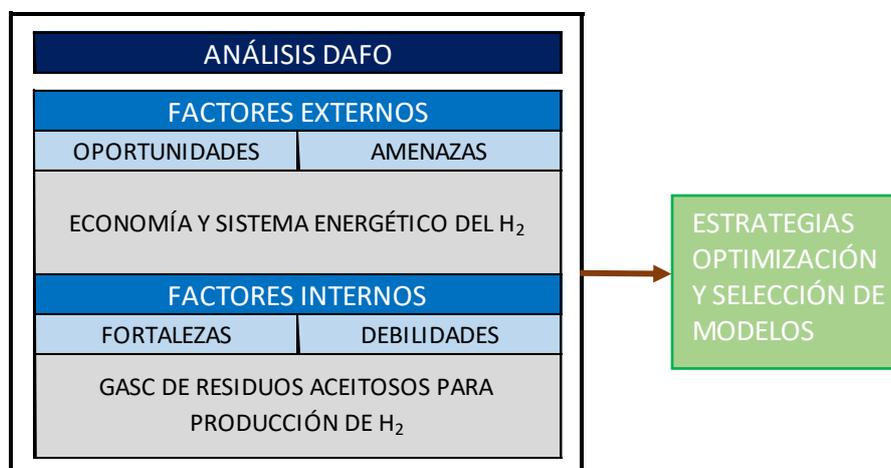


Figura 76. Metodología de análisis DAFO para la evaluación de la viabilidad de los modelos y elaboración de estrategias para su optimización



En base a la evaluación DAFO se elabora una matriz estableciendo los aspectos más relevantes que condicionan en mayor medida la viabilidad de los modelos y se definen estrategias para su optimización, maximizando su potencial y tratando de minimizar las limitaciones que puedan suponer una barrera para su implantación, como se representa en la figura 77.



Figura 77. Metodología para la elaboración de estrategias de optimización de los modelos en base al análisis DAFO

➤ **DISEÑO Y GESTIÓN DE LOS MODELOS**

Los modelos diseñados quedan representados esquemáticamente a través de diagramas de flujo, desde la fuente de producción de hidrógeno (residuos aceitosos) y el proceso de producción (GASC), siguiendo varios caminos en función de las necesidades de acondicionamiento y almacenamiento y de transporte y suministro, en su caso, hasta llegar a la etapa de uso final, incluyendo las infraestructuras y tecnologías requeridas para la aplicación técnica y los sectores implicados en la gestión.

Con el objetivo de poder comparar modelos productivos para distintos sectores se representa el cambio de etapa en la cadena en horizontal y el cambio de sector en vertical, y se asigna un código a cada modelo, de acuerdo con la matriz de la tabla 19, con una representación esquemática análoga a la figura 78.

Como resultado de este estudio se obtiene un modelo seleccionado como el más viable para la integración de la GASC de residuos aceitosos para la producción y aplicación de hidrógeno.

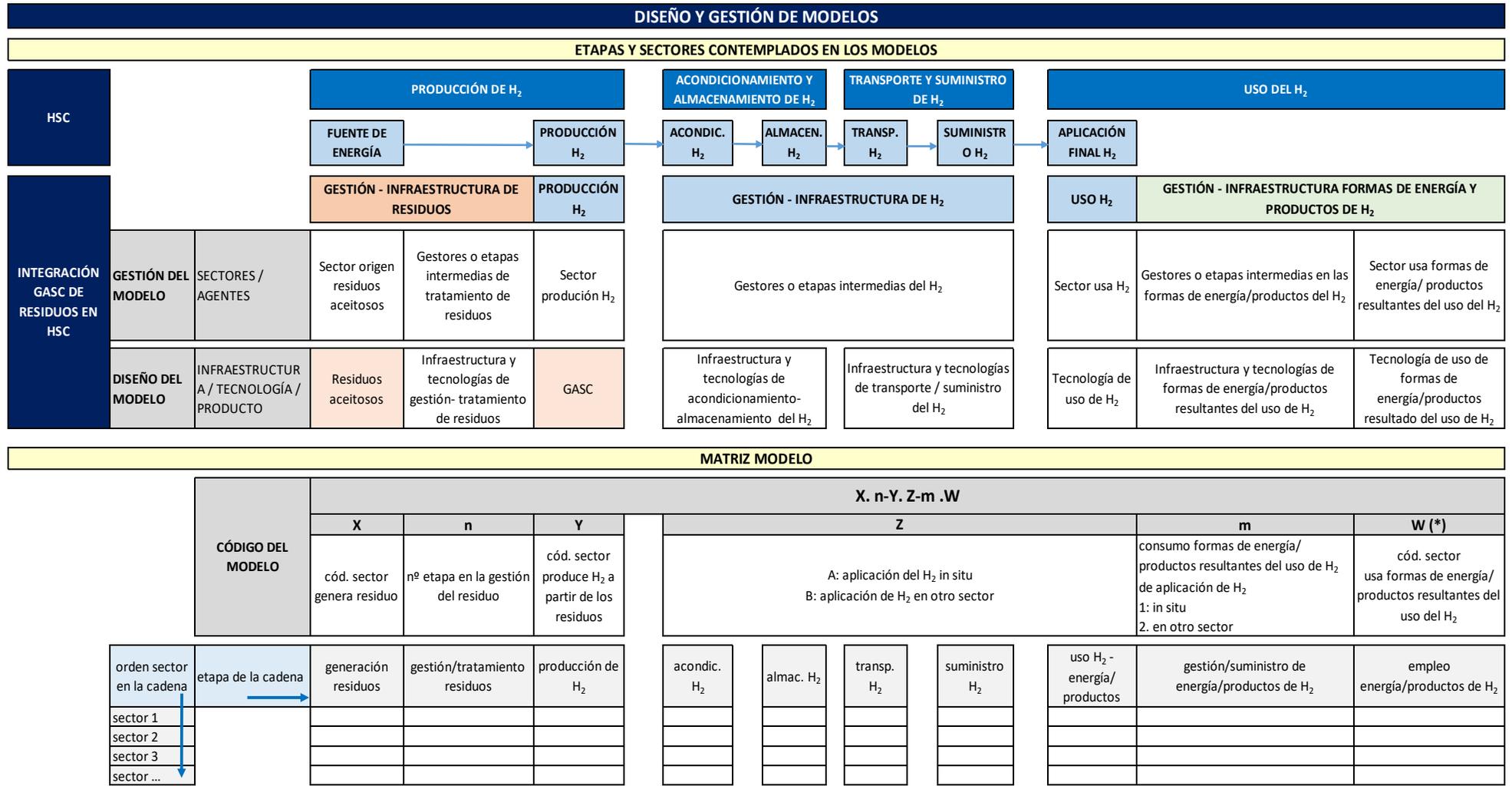


Tabla 19. Matriz de diseño y gestión de los modelos y asignación de código a los modelos

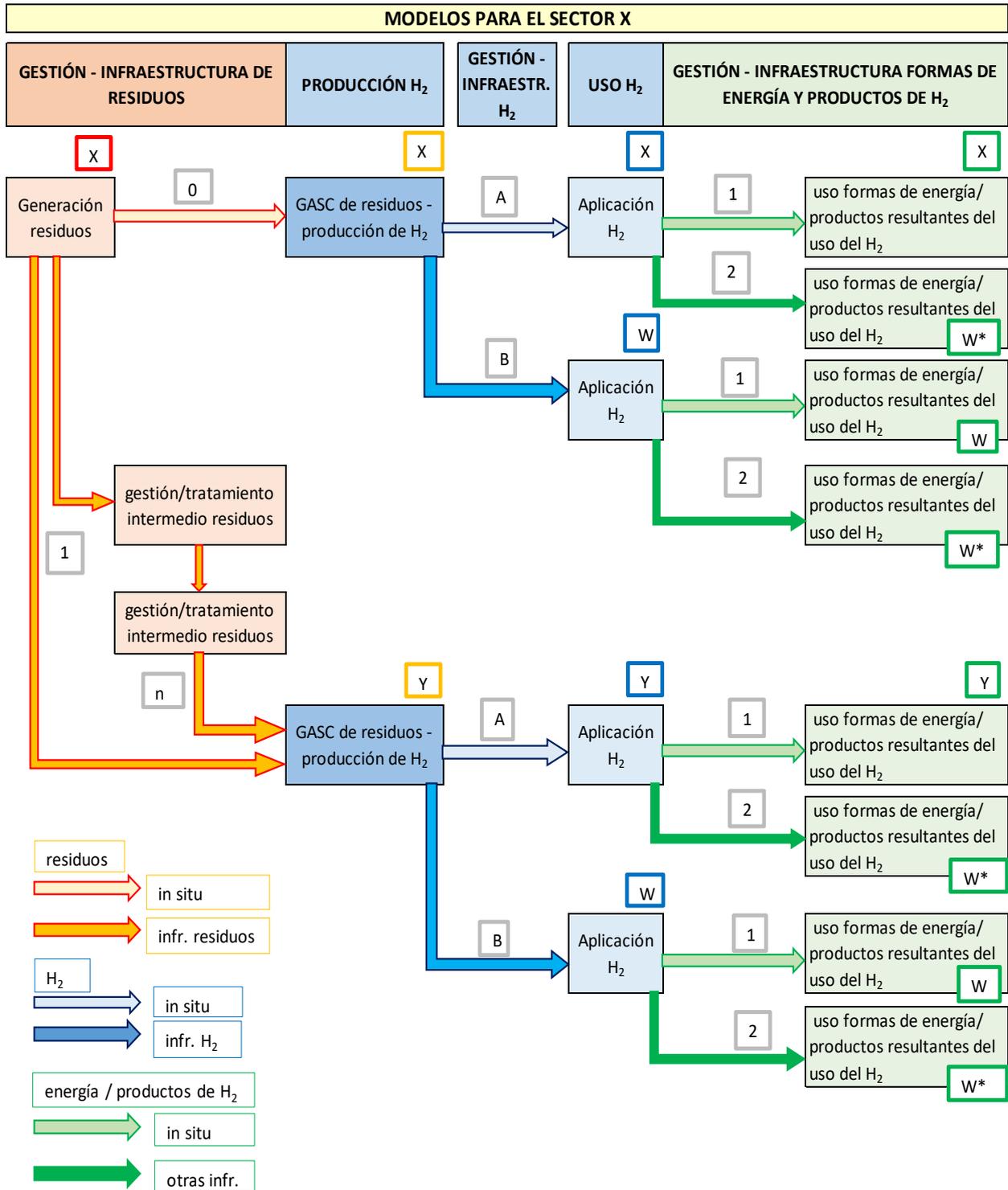


Figura 78. Esquema de diseño y gestión de los modelos y asignación de código a los modelos

Para la elaboración y evaluación de la viabilidad de los modelos se han consultado y analizado numerosos estudios de investigación y de aplicación ya maduros, de los cuales, los más representativos quedan recogidos en las referencias bibliográficas (ver, por ejemplo, [29, 508, 519, 521], entre otros).



3.1.2. INFRAESTRUCTURAS Y TECNOLOGÍAS DEL HIDRÓGENO

3.1.2.1. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

En términos de producción el hidrógeno posee las siguientes ventajas y limitaciones.

- **Desventajas y retos del hidrógeno en términos de producción**

En alguna ocasión se ha señalado que la falta de disponibilidad en la naturaleza y el costoso proceso de producción de hidrógeno son las barreras más importantes que hacen de este gas un combustible poco económico [26].

- **Necesidad de producción de hidrógeno**

El uso del hidrógeno está recibiendo mucha atención de cara a la producción de energía del futuro. Sin embargo, no se encuentra disponible directamente en la naturaleza [304]. A pesar de ser uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre y en el conjunto hidrosfera-biosfera, no se encuentra en gran cantidad en su forma elemental [29].

El hidrógeno no es una fuente de energía primaria, sino que es una forma de energía secundaria que ha de ser producido, como otros portadores de energía (por ejemplo, la electricidad) [18, 28]. De hecho, a veces se considera que la principal desventaja del H_2 es que ha de ser obtenido a partir de otros compuestos [31]. El H_2 está presente mayormente en el agua, la biomasa y los hidrocarburos fósiles [29, 362], por lo que puede ser producido a partir de materias primas como el carbón, el gas natural, la biomasa, etc. [34]. Para ello, se requiere en el empleo de procesos termoquímicos, electroquímicos o biológicos para liberar el hidrógeno de sus compuestos [24].

- **Producción compleja y con gran consumo de energía**

Las propiedades del H_2 lo convierten en un combustible con el potencial de ser usado como portador de energía. Sin embargo, su producción debe ser optimizada para constituir una alternativa competitiva frente a otras fuentes de energía [353]. Cada método de producción requiere una fuente de energía como energía térmica (calor), electrolítica (electricidad) o fotolítica (luz), lo que hace que estos procesos sean altamente intensivos en energía, con el coste que esto conlleva y además, no siempre son ambientalmente respetuosos [500].

- **Ventaja competitiva y potencial del hidrógeno en términos de producción**

Una de las grandes ventajas del hidrógeno es que, a pesar de no encontrarse libre en la naturaleza, se puede obtener a partir de una gran variedad de fuentes [25] y a través de multitud de procesos [18, 22].

3.1.2.1.1. FUENTES DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Todas las fuentes de energía primaria pueden ser utilizadas en el proceso de producción de H_2 [28, 36].

Actualmente las fuentes empleadas son el gas natural, la nafta, el petróleo, el metanol, el carbón, la biomasa, algunos residuos y subproductos, las energías solar, eólica y nuclear [29] y el agua [25]. De cara a la futura producción de hidrógeno se debe considerar una amplia gama de fuentes de energía primaria, incluidos los combustibles fósiles, la energía nuclear y las energías renovables [523]. Además de las



fuentes primarias de energía, también se pueden emplear otras fuentes secundarias como las derivadas de los combustibles fósiles (H-C pesados, H-C ligeros, gases de refinera, coque de petróleo) y los derivados de la biomasa (biogás) [524, 525]. En la figura 79 [524] se resume esquemáticamente la gran diversidad de recursos y procesos que existen para la producción de hidrógeno, entre las cuales se incluyen los aceites, tanto renovables como de origen fósil.

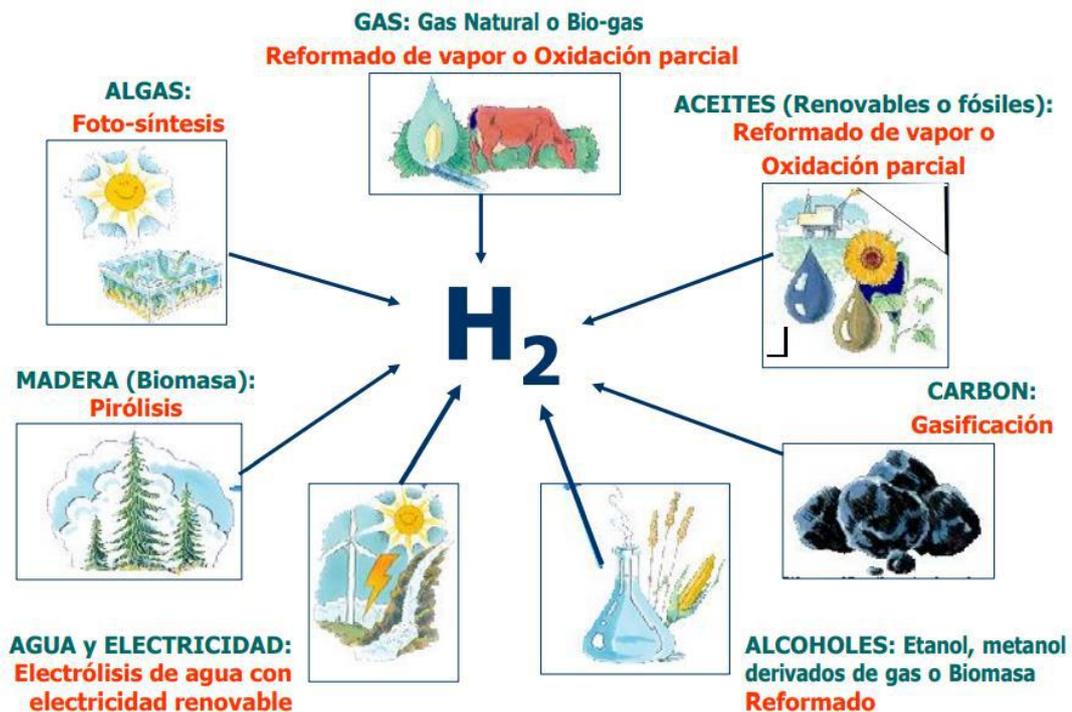


Figura 79. Recursos y procesos para la producción de H₂ [524]

FUENTES NO RENOVABLES: COMBUSTIBLES FÓSILES Y DERIVADOS

El hidrógeno se puede producir a partir de diversas materias primas basadas en hidrocarburos: metano, carbón, metanol, hidrocarburos líquidos (gasolina, gasóleo y carburantes para reactores), o hidrocarburos pesados [29]. Los combustibles fósiles, principalmente el carbón, el petróleo y el gas natural, se originaron a partir de biomasa "antigua" que se ha transformado mediante la degradación anaeróbica microbiana y los agentes geológicos a lo largo de millones de años [363]. Teniendo en cuenta la tasa de formación (millones de años) y el ritmo de consumo, los combustibles fósiles se consideran generalmente no renovables [435].

○ Desventajas y retos de la producción de H₂ a partir de combustibles fósiles y derivados

Existen varias preocupaciones relativas a la producción de hidrógeno a partir de estas fuentes no renovables. Por un lado, la proyección del déficit de combustible fósil hacia mediados del siglo XXI [500]. Por otro lado, la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos no responde a las preocupaciones medioambientales [20].

Durante la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles se emite una gran cantidad de CO₂ [526], el principal responsable del llamado "efecto invernadero" [18, 28, 36]. La producción de hidrógeno es similar independientemente del combustible fósil que se emplee como materia prima, bien sea gas



natural o carbón, y la forma de energía utilizada en el proceso. El gas de síntesis resultante está compuesto principalmente por CO, H₂ y CO₂ y una menor cantidad de agua y CH₄. En general, se estima que por cada tonelada de hidrógeno generado a partir de hidrocarburos y carbón se liberan a la atmósfera entre de 2,5 y 5 toneladas de carbono en forma de CO₂ respectivamente [22]. La producción de hidrógeno utilizando tecnologías para la captura y secuestro de CO₂ se podría emplear para obtener hidrógeno puro sin emitir CO₂ a la atmósfera, pero hace que el proceso sea más complejo y caro. Además, como el área donde se pueden implementar estos sistemas es limitada, si se emplean los combustibles fósiles como materia prima incluso para la generación de electricidad y la posterior obtención de H₂, se generaría CO₂ [526].

En general, muchos procesos industriales de producción de hidrógeno emplean técnicas de reformado que requieren hidrocarburos que provienen de la industria del petróleo, de manera que no puede ser considerado como un “gas limpio” [318], especialmente por sus vínculos con la producción de petróleo, estrechamente ligada con la formación de dióxido de carbono y complejos problemas geopolíticos [336]. Estos procesos asociados a la industria petroquímica son complejos y requieren múltiples pasos y varios disolventes, así como catalizadores, lo que los hace poco amistosos con el medio ambiente y, además de causar emisiones de CO₂ y contribuir al agotamiento de los recursos, requieren una energía excesiva y necesitan del factor escala para lograr costes más bajos [309].

- **Ventaja competitiva y potencial de la producción de H₂ a partir de combustibles fósiles y derivados**

Según el proceso seleccionado, por ejemplo, la GASC, existe la posibilidad de producir hidrógeno incluso a partir de residuos o subproductos derivados de procesos de explotación de los recursos fósiles. Por tanto, el hidrógeno puede adquirir un papel importante en la transición hacia un menor uso de los combustibles fósiles sustituyéndolos progresivamente incluso dentro de su propio campo de aplicación.

➤ **GAS NATURAL- METANO**

El gas natural se encuentra predominantemente cerca de áreas con reservas de carbón o de petróleo y está compuesto principalmente por CH₄ generado por la descomposición de sustancias orgánicas. De hecho, aunque el CH₄ puede ser producido por la digestión y biodegradación de residuos orgánicos, la mayor parte del metano consumido se obtiene de los pozos de gas natural [22]. Precisamente, el hidrógeno suele producirse a partir del gas natural y el reformado con vapor es un método popular de producción de hidrógeno en la actualidad [20]. Sin embargo, como el gas natural es un recurso no renovable, además de generar la emisión de gases de efecto invernadero no se considera que sea una buena opción para producir hidrógeno [527].

➤ **CARBÓN**

El carbón se formó hace millones de años a partir de la vegetación acumulada y enterrada en turberas y pantanos debido al funcionamiento del ciclo exógeno. La alta temperatura y la presión transformaron los compuestos orgánicos de los tejidos vegetales y finalmente se formó el carbón [22]. La combustión directa de carbón libera enormes cantidades de CO₂ y otros contaminantes a la atmósfera. Además, los impactos ambientales derivados de su extracción son algunos de los principales puntos negativos de la minería del carbón y, aunque las reservas disponibles de carbón son superiores a las del gas natural y el petróleo [16], se estima que el carbón tiene un impacto en términos de potencial de calentamiento global y de daño a



la salud a causa de las emisiones de GEI de aproximadamente del doble que el gas natural [22]. Para minimizar la formación de contaminantes y reducir la emisión de GEI se han estudiado algunas soluciones como el secuestro de carbono en los procesos en los que se lleva a cabo su combustión directa [22].

➤ **METANOL**

El metanol es un producto derivado de los combustibles fósiles. Se puede producir a partir de diversas fuentes como el gas natural, el carbón y la biomasa (residuos de madera, residuos agrícolas y basura), incluso a menudo se le llama "alcohol de madera" [24]. Se puede producir industrialmente a alta temperatura y alta presión (250-300 °C, 80-100 bar) utilizando catalizadores de óxido basados en el Cu y el Zn [29]. Además de para la generación de electricidad o calor, el metanol se puede emplear como una fuente para la obtención de hidrógeno [366].

FUENTES RENOVABLES Y LIBRES DE CARBONO

El hidrógeno se puede producir a partir de fuentes de energía limpias y libres de carbono, como la biomasa, la electricidad renovable y la energía nuclear [22]. En este contexto, se contemplan algunas alternativas neutras en dióxido de carbono como la biomasa, materias primas orgánicas como el glicerol y la glucosa o productos derivados de la biomasa (etanol, azúcares...), además del agua [29] y la electricidad obtenida a partir de fuentes de energía renovables o energía nuclear.

- **Ventaja competitiva y potencial de la producción de H₂ a partir de fuentes de energía renovables y libres de carbono**

Para implementar el uso de energía respetuosa con el medio ambiente de cara al futuro, en los últimos años las tendencias han tenido un enfoque hacia el desarrollo de los sistemas de energía neutra en carbono [26]. En general, la energía renovable es un área de investigación activa que incluye la bioenergía y los sistemas de energía solar, eólica o geotérmica [42] y la utilización de estos recursos ha sido desarrollada debido a las preocupaciones económicas y ambientales asociadas a los combustibles fósiles, que han hecho crecer el interés en combustibles alternativos [26].

En el caso de la producción de hidrógeno, el empleo de fuentes de energía renovable tiene un impacto ambiental significativamente menor en comparación con el empleo de los combustibles derivados del petróleo para este mismo fin [32], por lo que el H₂ producido a través de fuentes de energía primaria renovable como el viento, la biomasa y la energía solar es ideal para reemplazar gradualmente los combustibles fósiles [18, 28, 36]. De hecho, se considera que para desarrollar un sistema de energía verdaderamente sostenible a largo plazo el hidrógeno tiene que producirse sólo a partir de fuentes de energía renovables, y así el sistema de energía resultante sería económicamente viable y autosostenible [24]. Por lo tanto, las fuentes de energía renovable y el desarrollo de las tecnologías para la producción de hidrógeno serán necesarias durante las próximas décadas [28].

Por un lado, en ocasiones se ha señalado que las tecnologías de energía renovable y nuclear son soluciones a largo plazo, pero sólo la biomasa renovable tiene la capacidad de generar directamente combustibles líquidos que podrían acercarse a la neutralidad del carbono [326]. Pero, como ocurre con cualquier recurso energético, existen limitaciones en el uso y la aplicabilidad de la biomasa y ésta debe



competir no sólo con los combustibles fósiles, sino también con otras fuentes de energía renovable como la eólica, la solar y la undimotriz [525].

Además de la biomasa y el agua, se puede emplear una amplia variedad de residuos carbonosos gaseosos, líquidos y sólidos como fuentes renovables para la formación de gas de hidrógeno mediante procesos como el reformado con vapor [528] y la gasificación con agua supercrítica [25]. Para lograr la independencia de los combustibles fósiles y que la transición al hidrógeno funcione a largo plazo, un posible objetivo es aplicar métodos de extendida aplicación, como el reformado con vapor, a materiales renovables alternativos [29], y también innovar técnicamente para crear fuentes de energía renovable basadas en la biomasa, así como para diseñar sistemas de energía libres de emisiones de CO₂, como se representa en la figura 80 [309], contexto en el que la GASC representa un método prometedor.

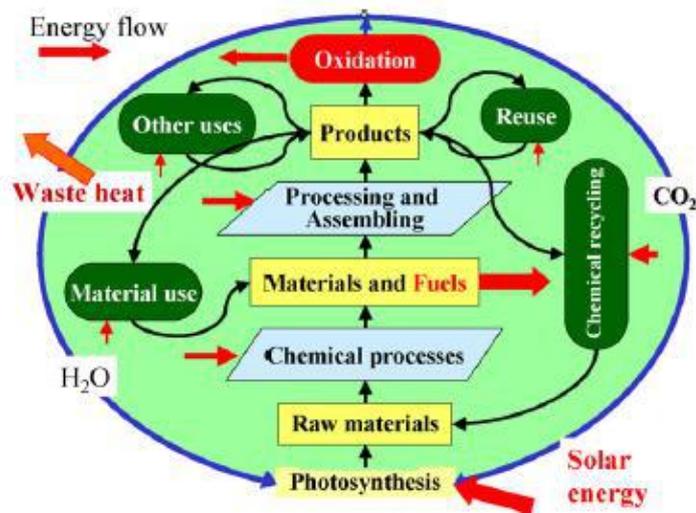


Figura 80. Flujo de energía y circulación de materia en un sistema autosuficiente ideal [309]

➤ **AGUA Y OTRAS FUENTES DE ENERGÍA RENOVABLES Y ENERGÍA NUCLEAR**

El hidrógeno se puede producir a gran escala mediante materias primas y procesos económicamente favorables. Es bien conocida la utilización del agua como fuente de hidrógeno agotable, que además es un área muy abierta a la investigación [33].

Para la producción de hidrógeno a partir del agua se puede emplear además una gran variedad de fuentes de energía renovables como la eólica, la solar, la geotérmica, la hidroeléctrica y también la energía nuclear, que puede contribuir de manera significativa a la futura demanda de hidrógeno y tiene potencial para desempeñar un papel importante en una economía sostenible del hidrógeno [28].

➤ **BIOMASA Y RESIDUOS Y PRODUCTOS DERIVADOS**

La biomasa ha sido señalada como en ocasiones como la fuente de energía renovable con mayor potencial para contribuir a las necesidades energéticas de la sociedad moderna, tanto para las economías desarrolladas como para las economías en desarrollo en todo el mundo, contribuyendo significativamente a los objetivos del Acuerdo de Kioto de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y a los problemas relacionados con el cambio climático [529], considerada como alternativa atractiva frente a las materias primas fósiles por tratarse de un precursor neutro en CO₂ [29].



La conversión de biomasa en energía, denominada “bioenergía”, abarca una amplia gama tipos de biomasa, opciones de conversión, aplicaciones finales y requisitos de infraestructuras [525]. La importancia de la biomasa aumentará a medida que las políticas y estrategias energéticas se centren más en las fuentes renovables y la conservación de los recursos [18]. Con el creciente interés en las FER y la utilización de diversos desechos y subproductos, la producción de hidrógeno a partir de la biomasa se ha estudiado en todo el mundo en los últimos años [304], pudiendo emplearse de manera sostenible tanto la propia biomasa como los combustibles derivados de ésta [18, 36]. La utilización de la biomasa para la producción de hidrógeno, que ya es económicamente competitiva hoy en día según algunos autores [18], podría ser un paso intermedio estratégico entre el actual empleo de los combustibles fósiles y el sueño del uso eficiente del agua para obtener H₂ [29].

○ Tipos de biomasa, compuestos derivados y residuos empleados

Por biomasa se entiende el conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma [318], con diferentes propiedades físicas y químicas dependiendo de su origen [24]. A diferencia de las fuentes petroquímicas, la biomasa se refiere a los materiales orgánicos derivados de la flora y la fauna de organismos vivos o recientemente vivos [435, 436], y constituye una fuente de almacenamiento de energía solar, captada a través de la fotosíntesis, en forma de energía química, que puede liberarse cuando los enlaces químicos entre las moléculas adyacentes de oxígeno, carbono e hidrógeno se rompen por diversos procesos biológicos y termoquímicos [530].

Existen diversas clasificaciones para la biomasa que se puede emplear para la producción de energía. Como grandes categorías podríamos hablar de materiales naturales y derivados, que a su vez se pueden subdividir, por ejemplo, en productos forestales, desechos y cultivos energéticos [32]. En función de su origen o naturaleza también podemos hablar de materiales de origen vegetal y derivados (por ejemplo, cultivos energéticos, residuos agrícolas y forestales) hasta diversos desechos orgánicos (como los residuos de la elaboración de alimentos, los componentes orgánicos de los desechos sólidos municipales, los lodos de fuentes municipales e industriales [435, 436]) y los residuos domésticos orgánicos [525]. Con carácter general se pueden establecer las siguientes categorías [531]:

- cultivos energéticos: cultivos herbáceos, leñosos, industriales, agrícolas y acuáticos;
- residuos y desechos agrícolas: residuos de cultivos y desechos animales;
- residuos y desechos forestales: residuos de madera, de explotaciones forestales, de árboles y arbustos;
- residuos industriales y municipales: residuos sólidos urbanos (RSU), residuos industriales y lodos de depuración.

Cada tipo de biomasa, en función de su origen, tiene unas connotaciones diferentes de cara a su uso final para abastecer la demanda energética. Así, por ejemplo, podríamos hablar de los siguientes casos:

- La biomasa natural se produce espontáneamente en la naturaleza sin ningún tipo de intervención humana (restos de podas naturales de los bosques...). Su uso requiere de la gestión de su adquisición y transporte hasta el punto de uso final, haciendo que pueda resultar inviable económicamente, y su explotación intensiva no es compatible con la protección del medio



ambiente. A pesar de ello, es uno de los principales recursos empleado como fuente energética en los países subdesarrollados [318].

- La biomasa residual seca, que en general incluye subproductos sólidos no utilizados en las actividades agrícolas, en las forestales y en los procesos de las industrias agroalimentarias y de transformación de la madera, posee en la actualidad un gran interés desde el punto de vista del aprovechamiento industrial. Algunos ejemplos de biomasa seca son las cáscaras de almendra, el orujo, las podas de frutales, el serrín [318], astillas de madera, paja, tallo de algodón, etc. [23].
- La biomasa residual húmeda son los vertidos denominados biodegradables, como las aguas residuales urbanas e industriales y los residuos ganaderos (principalmente purines) [318]. Ejemplos de efluentes de biomasa húmeda son los residuos de verduras, frutas, residuos de las industrias agrícola, alimentaria y de bebidas, algunos residuos domésticos, los lodos de depuración [23], los componentes orgánicos de los desechos sólidos municipales (RSU) y los subproductos de algunas industrias como las papeleras, de las que se derivan efluentes como el licor negro del proceso de elaboración de la pasta de papel [435, 530].
- Los excedentes agrícolas que no son empleados para alimentación se pueden aprovechar, por ejemplo, para la elaboración de biocombustibles líquidos [318].
- Los cultivos energéticos tienen como objetivo específico producir biomasa para su transformación en combustibles, como es el caso del empleo del girasol cuando se destina a la producción de biocarburantes [318]. Estos cultivos pueden producirse en grandes cantidades, al igual que los cultivos alimentarios. Actualmente el maíz es el cultivo energético más utilizado, pero es probable que de cara al futuro se empleen en mayor proporción especies autóctonas [41]. Existen también casos de biomasa húmeda cultivada, como las algas marinas y las microalgas [23].
- Podemos hablar expresamente de los biocarburantes por sus especiales características y usos finales, aunque se pueden producir a partir de la biomasa residual húmeda (reciclado de aceites...), la biomasa residual seca rica en azúcares (trigo, maíz, etc.) o los cultivos energéticos (colza, girasol, etc.) [318].

En cada caso, la materia prima de la biomasa tiene que ser cosechada/recogida, transportada y almacenada, antes de ser procesada para resultar apta para su uso en la tecnología de conversión de energía elegida [525].

Las fuentes más importantes de biomasa son la madera, los cultivos agrícolas, los desechos de subproductos agrícolas, los desechos animales, los residuos sólidos urbanos (RSU), los desechos de la elaboración de alimentos, las plantas acuáticas y las algas [18, 28, 36]. La mayor parte de la biomasa utilizada procede de residuos agroindustriales, porque son renovables y pueden obtenerse a bajo coste o, en algunos casos, sin coste alguno, especialmente cuando la materia prima es de naturaleza residual [42]. Los productos agrícolas se están cultivando, en ocasiones, como materias primas para la generación de biocombustibles en lugar de como alimentos para los seres humanos o para los animales. El balance energético neto y los efectos en los recursos de tierras y aguas a lo largo de todo el ciclo de vida de esos biocombustibles son variables y dependen en gran medida de muchos factores, pero en el mejor de los casos son marginalmente favorables. Dadas las limitaciones de la utilización de materias primas como los cereales para la producción de biocombustibles, gran parte de las actividades de investigación y desarrollo



se centran actualmente en la utilización de residuos, desechos y cultivos energéticos de baja intensidad (como el álamo, el sauce y las algas). Si bien esta transición puede ayudar a que se produzca un aumento en la capacidad de generación de biocombustibles, lo ideal sería que la transición a los residuos también redujera los consumos energéticos y disminuyera otros impactos ambientales [326].

Desde el punto de vista económico y ambiental, la producción de hidrógeno a partir de residuos orgánicos de biomasa se ha propuesto como la mejor manera de lograr una energía sostenible [22] y los tipos de materia prima de biomasa empleados principalmente como fuentes de energía renovables para ser convertidos en hidrógeno son [18, 20]:

- cultivos bioenergéticos especializados; y
- residuos menos costosos, como los residuos orgánicos de la agricultura ordinaria y residuos forestales y del procesamiento de la madera.

- **Cultivos energéticos**

Dentro de los cultivos energéticos susceptibles de ser aprovechados en biorrefinerías tienen un gran potencial tanto los herbáceos como los leñosos. Dentro de los herbáceos, cabe destacar el papel de los cultivos oleaginosos, como los recogidas en la tabla 20 (de especial interés en España), que son especies de las que se cosechan fracciones ricas en aceites (semillas o frutos), que se destinan a la producción de biodiésel y otros biocarburantes, así como otros productos (para la fabricación de biopolímeros o la preparación de compuestos para cosmética, etc.,) [91].

Tipo de cultivo		Cultivo	Herbáceo anual (A), herbáceo plurianual (P) o leñoso (L)	Regadío (R), secano (S) o acuático (Q)
Oleaginosos	Herbáceos	Camelina (<i>Camelina sativa</i> L.) Crantz	A	S
		Cardo (<i>Cynara cardunculus</i> L.)	P	S
		Carinata (<i>Brassica carinata</i> A. Braun)	A	S
		<i>Euphorbia lathyris</i> L. ²¹	A	R
		Girasol (<i>Helianthus annuus</i> L.)	A	R/S

Tabla 20. Relación de cultivos oleaginosos en España de potencial interés para su uso en biorrefinerías [91]

- **Compuestos derivados de la biomasa**

Los compuestos oxigenados derivados de la biomasa, como el etanol, el metanol y el glicerol, también son fuentes potenciales de hidrógeno porque pueden producirse a partir de fuentes renovables [24].

Etanol

En el análisis de las soluciones tecnológicas para la producción de etanol se tiene que aquéllas que emplean materias primas lignocelulósicas consiguen la mayor eficiencia en términos de conversión y la mayor rentabilidad [310]. La producción de etanol mediante fermentación de carbohidratos es la principal tecnología para la generación de combustibles líquidos a partir de recursos renovables de biomasa [29], pero presenta problemas como un alto consumo de energía, altos costes y múltiples etapas de destilación y, además, habitualmente se obtienen a partir de medios acuosos, mezclas de alcohol, agua y residuos no fermentados. El empleo de fluidos supercríticos puede resolver el problema del aislamiento y la



deshidratación del alcohol sin necesidad de una destilación en múltiples etapas y elevado consumo de energía y resultar en un proceso de producción de etanol más barato [310].

Resulta viable producir etanol a partir de desechos lignocelulósicos, consiguiendo la generación de compuestos de alto valor a partir de residuos [330]. De hecho, entre los biocombustibles candidatos para producir hidrógeno, el etanol es de particular interés debido a razones como [29]: [29]: i) su baja toxicidad, ii) su moderado coste de producción, iii) es un combustible relativamente limpio en cuanto a su composición, iv) su contenido en hidrógeno relativamente elevado y v) su disponibilidad y facilidad de manejo.

Por otro lado, una de las desventajas encontradas para la producción de etanol, es que habitualmente es producido a partir de azúcar y almidón que contienen materias primas que en realidad son productos alimenticios. Por eso su uso en el área industrial puede ser desfavorable para muchos países y se tienen que buscar nuevas materias a convertir [310].

- **Residuos**

En los procesos de aprovechamiento de la energía del sol por parte de la flora, mediante la fotosíntesis, y de la fauna, en la incorporación y modificación de dicha energía, se produce la transformación de la materia orgánica y se generan subproductos que no tienen valor para la cadena nutritiva o no sirven para la fabricación de productos de mercado, pero que se pueden utilizar como combustibles en diferentes aprovechamientos energéticos. A su vez, las transformaciones de carácter industrial o urbano de la materia prima vegetal o animal crean una serie de residuos que constituyen otro tipo de biomasa. La relación entre las distintas fuentes de biomasa y residuos se esquematiza en la figura 81 [318].

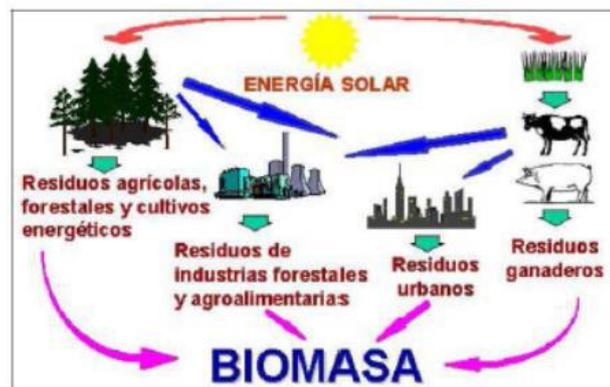


Figura 81. Diferentes fuentes de biomasa y residuos y la relación entre ellas [318]

La energía de los residuos es la segunda mayor fuente de energía asociada a la biomasa [41], cada vez con un peso más importante debido al potencial de las aplicaciones “waste-to-energy” [531]. Para mantener un equilibrio entre el ecosistema y los servicios de los que depende el hombre, se debe restringir la producción de biomasa a las tierras degradadas y actualmente en barbecho. En el caso de los desechos, se trata de un tipo de recurso importante por estar ampliamente disponible, ser renovable y de muy bajo coste [41].

Existen distintos tipos de residuos o materias de desecho que se pueden utilizar para la producción de hidrógeno.



Residuos de la madera e industrias asociadas

La energía de la madera no solo se deriva del uso directo de la propia madera como combustible sino también a partir de los residuos asociados; de hecho, una de las principales fuentes de energía de la madera es el licor de pulpa o "licor negro", subproducto de los procesos de la industria de la pulpa, el papel y el cartón [41].

Residuos de la agricultura o de la industria alimentaria

La agricultura y la industria alimentaria generan cantidades considerables de residuos cada año, tratados en su mayoría como biorresiduos. Estos residuos son el resultado, en su mayoría, del procesamiento de materias primas herbáceas (lignocelulósicas) y animales para convertirlas en alimentos mediante la extracción y/o separación de componentes nutricionalmente valiosos de la materia prima. Además, estos residuos no sólo provienen del procesamiento y consumo de alimentos, sino también de su tratamiento y eliminación (por ejemplo, aguas residuales, lodos, H₂S, etc.) [332]. Muchos residuos agrícolas y de la industria alimentaria contienen almidón y/o celulosa, algunos de ellos ricos en carbohidratos. Mientras que los desechos sólidos que contienen almidón son abundantes y tienen un gran potencial para ser utilizados como fuente de carbohidratos para la producción de hidrógeno, los residuos agrícolas que contienen celulosa requieren un tratamiento previo adicional [528]. En particular, la industria alimentaria produce un gran número de residuos y subproductos, como peladuras y restos de fruta y verdura, alimentos que no cumplen las normas de control de calidad, pulpa y fibra procedentes de la extracción de azúcar y almidón, lodos de filtro y posos de café, que pueden utilizarse como fuente de energía [41]. En general, los desechos de la industria alimentaria constituyen una fracción importante de los desechos sólidos municipales y su alto contenido de carbohidratos en forma de azúcares simples, almidón y celulosa hace que sean una materia prima potencial para la producción biológica de hidrógeno [528]. El problema con los residuos de comida son las variaciones en los tipos y concentraciones de carbohidratos y proteínas en la mezcla. Cada componente requiere diferentes condiciones ambientales y de bioprocesado para la producción de gas hidrógeno.

Aguas residuales industriales

En la industria se originan algunos efluentes biodegradables que contienen carbohidratos y compuestos no tóxicos, como los de la industria lechera, las aceitunas, la levadura de panadería y las aguas residuales de las cervecerías, que se pueden utilizar como materia prima para la producción de biohidrógeno, aunque en ocasiones pueden requerir un tratamiento previo para eliminar los componentes no deseados y para el equilibrio nutricional [528].

Lodos residuales

Dentro de los lodos residuales tienen un gran peso los generados en las plantas de tratamiento de residuos urbanos, mezcla de varios compuestos orgánicos e inorgánicos, y otros elementos, incluidos metales pesados [41]. Contienen grandes cantidades de hidratos de carbono y proteínas que pueden utilizarse para la producción de energía, como el metano o el hidrógeno [528]. Teniendo en cuenta que la cantidad de lodo producida anualmente está aumentando progresivamente, representa un recurso disponible y



cuya gestión resulta necesaria, por lo que es posible integrar su tratamiento con su conversión en energía de manera eficiente y sostenible [41].

Tanto en las biorrefinerías de aceites vegetales y otros lípidos como en las biorrefinerías de gas de síntesis es posible usar, además de los cultivos energéticos, subproductos y residuos industriales (por ejemplo, derivados de la producción de aceites de oliva), como residuos urbanos (como los aceites usados), tal y como se recoge en la tabla 21 [91].

Plataformas identificadas como prioritarias en España	Tipos de biomásas susceptibles de ser utilizadas en biorrefinería como materia prima									
	Cultivos lignocelulósicos	Cultivos oleaginosos	Cultivos alcohólicos	Algas	Residuos agrícolas	Aprov. y residuos forestales	Residuos ganaderos	Residuos industriales	Residuos urbanos	
Plataforma de aceite vegetal y otros lípidos										
Plataforma de gas de síntesis										

Materias primas que tradicionalmente han sido y son utilizadas y procesadas en esas plataformas.

Materias primas susceptibles de ser utilizadas en esas plataformas.

Nuevas materias primas que tradicionalmente no han sido utilizadas en esas plataformas pero podrían serlo en un futuro.

Tabla 21. Materias primas biomásicas que llevan a plataformas de biorrefinería identificadas para España [91]

○ **Ventaja competitiva y potencial de la producción de H₂ a partir de biomasa y residuos**

En los últimos años, la explotación energética de la biomasa y de los residuos de biomasa ha tenido una atención creciente por razones tanto ambientales como económicas [359]. Esto se debe a las múltiples ventajas que posee para la producción de energía, o bioenergía, que hacen que tenga un gran potencial para sustituir a los combustibles fósiles [530], por tratarse de una fuente de energía renovable, limpia, altamente disponible [363, 435], además de bien distribuida [19], abundante y neutra en emisiones de CO₂ [530], e incluso ventajosa frente a otras fuentes de energía renovable. En el contexto de generación de energía, la producción de hidrógeno a partir de la biomasa es uno de los enfoques más prometedores [32] con un gran potencial de cara a una futura economía del hidrógeno [20]. Algunas de las principales ventajas se resumen a continuación.

● **Recurso abundante y bien distribuido**

La biomasa es uno de los recursos renovables más abundantes [531], incluso se considera, en ocasiones, como la fuente de energía más abundante y sostenible del mundo [18]. Además, es un recurso que está disponible multitud de ubicaciones [20], con una distribución mucho más homogénea que los recursos fósiles. Se puede decir que en todas las partes del mundo hay biomasa, aunque en diferentes formas:., residuos agrícolas, algas, hierba, etc. [19]. De hecho, su distribución y disponibilidad hacen que se considere el potencial de la energía de la biomasa como el más prometedor dentro las fuentes de energía renovable [36].



En el caso particular de los residuos, cada día se producen en cantidades mayores y siempre vinculados a industrias y a núcleos de población, que es precisamente donde se ubica la demanda energética, por tanto, se consideran un recurso abundante y bien distribuido.

- **Recurso renovable, con gran capacidad de reposición de reservas**

La biomasa es una fuente de energía renovable [435] que podría implantarse de manera sostenible en el futuro [36], de hecho, se espera que resulte beneficiosa para contrarrestar parcialmente el calentamiento global [359]. La disponibilidad y la capacidad de regeneración de los recursos de biomasa, por un lado, y las lentas tasas de reposición y el carácter finito combustibles no renovables, por otro lado, han constatado la importancia de la inversión en la producción de biomasa [26], que, si se cultiva de forma adecuada, puede resultar renovable y tener un impacto limitado en el medio ambiente [19].

- **Capacidad para cubrir la creciente demanda energética**

La biomasa presenta una gran disponibilidad y es renovable, lo que hace que sea una opción muy atractiva para cubrir la creciente demanda energética, a pesar de poseer una baja eficiencia de conversión en formas de energía como la térmica [318], según sus características. Es considerada por algunos autores [18] como la mejor opción y con el mayor potencial para sustituir a los combustibles fósiles, favoreciendo el acceso a la energía en todo el mundo, sobre todo si se mejora la capacidad de explotación de los recursos [19].

Algunas de las principales ventajas del uso de la biomasa y la bioenergía respecto a los combustibles fósiles son: capacidad para cubrir una parte importante de las necesidades de energía, sin tecnologías complejas para la conversión de energía ni procesos costosos [18, 22]; y el hecho de que la biomasa pueda encontrarse en distintas formas como: sólida, líquida (biodiesel) y gaseosa (biogás) [22], siendo versátil a la hora de suministrar la energía en la forma requerida por el consumidor final (combustibles líquidos y gaseosos, calor, electricidad...) [18].

- **Fuente de energía respetuosa con el medio ambiente y sostenible**

La biomasa es un tipo de recurso renovable muy extendido y abundante con unas propiedades muy positivas desde el punto de vista medioambiental, según algunos autores [36, 339] que señalan que posee un contenido de S inferior al de los combustibles fósiles, además de resultar en una emisión neta de CO₂ que puede llegar a ser nula si tenemos en cuenta el ciclo completo desde su cultivo hasta su empleo para producción de energía. Una de las ventajas más importantes de la conversión convencional de la biomasa en energía [41] y de la propia utilización de la bioenergía es que resulta neutra en carbono en su ciclo de vida [531] e incluso puede ser considerada como un sumidero de carbono [18, 22]. Cuando la biomasa se quema o se procesa termoquímicamente, se rompen los enlaces químicos entre las moléculas de hidrógeno, carbono y oxígeno y la energía solar que ha sido almacenada en los enlaces C-C y C-H a través de la fotosíntesis será liberada en forma de energía [532]. A diferencia de los combustibles fósiles, el CO₂ liberado durante la combustión u otros procesos de conversión es recapturado por el recrecimiento de la biomasa a través de la fotosíntesis [530], por tanto, la contribución neta de CO₂ a la atmósfera es nula [359] y la bioenergía se considera verde y neutra en carbono [532], con un impacto limitado o incluso nulo en el medio ambiente [19]. Mediante el empleo de la bioenergía, además de controlar la creciente tasa de emisiones totales de CO₂ de los combustibles fósiles, se puede reducir la emisión de otros gases de



efecto invernadero como el metano (CH_4) [22], el dióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_x), además de reducir la formación de lluvia ácida mundial [312, 362, 416, 435, 436]. El creciente interés en la bioenergía se debe también a que la biomasa ayuda a restaurar los suelos improductivos y degradados, aumentando la biodiversidad, la fertilidad del terreno y la retención de agua [18, 22].

Dentro de las alternativas a las materias primas fósiles, la biomasa es la única fuente sostenible que contiene C y, por lo tanto, permite la comparativa directa con los derivados fósiles existentes, como los combustibles para el transporte y los productos químicos [23]. Los esquemas de conversión de biomasa no solo permiten el reciclado del CO_2 liberado en los procesos mediante la plantación de nuevos cultivos para proporcionar la biomasa necesaria, sino que además convierten las materias primas de bajo valor en un producto valioso [29]. En el caso particular del empleo de biomasa para la producción de hidrógeno, se puede conseguir una emisión neta de CO_2 nula en un periodo de tiempo más corto en comparación con los combustibles fósiles [362]. Actualmente, la mejora en el balance de CO_2 es de aproximadamente el 30%, que supone una de las ventajas principales del bio-hidrógeno [22, 26].

- **Recurso económico**

La explotación de la biomasa sin un fin determinado o de desecho como combustible alternativo tiene un gran potencial, entre otras razones, por su menor coste en comparación con los costosos combustibles fósiles [316], cuyos precios aumentarán en el futuro [36]. De hecho, considerando la penalización por CO_2 que puede ser impuesta a los combustibles fósiles, la biomasa tiene el potencial económico para ser competitiva en costes con los combustibles fósiles [20].

Desde el punto de vista económico, los residuos (como los residuos agroindustriales, procedentes de plantas de tratamiento de agua...) normalmente tienen un coste de eliminación. Su reutilización como combustible puede convertirse así en un negocio rentable, ya que proporciona productos valiosos, como el hidrógeno, a un coste de materia prima extremadamente bajo o incluso nulo [359]. Precisamente, en comparación con el uso de los combustibles fósiles para producir hidrógeno, algunas de las ventajas son: la conversión de los residuos de cultivos, que aumenta el valor de la producción agrícola, y minimiza los costes de gestión y eliminación de desechos como los sólidos municipales [36]. El coste del hidrógeno producido a partir de la biomasa depende del coste de la materia prima. La disponibilidad, la diversidad y los bajos precios de la materia prima de la biomasa, la capacidad de suprimir etapas como la captura y el almacenamiento de carbono (CAC) o de eliminación de S, son las características más prometedoras de los procesos de producción de este biohidrógeno, competitivo con el hidrógeno producido a partir de combustibles fósiles. Incluso entre las diversas tecnologías de producción de hidrógeno a partir de recursos renovables (como la energía solar, la eólica, la geotérmica y la mareomotriz), la producción de hidrógeno a partir de la biomasa se ha postulado como la mejor condición en términos económicos y ambientales [26].

- **Seguridad de suministro e independencia a nivel global y aspectos socio-económicos**

La producción de hidrógeno a partir de biomasa incluye una serie de ventajas como la independencia de las importaciones de petróleo [22] y la seguridad energética, además de una mejora en cuanto a ahorro de cambios de divisas y cuestiones socioeconómicas relacionadas con los sectores rurales de todos los países del mundo y de mejora ante las preocupaciones ambientales, que harán que la cuota de



biohidrógeno en el mercado de combustibles de automoción pueda crecer rápidamente [36]. Además, el despliegue de la generación de energía basada en la biomasa puede crear diversas oportunidades de empleo para las industrias de servicios públicos, equipos de energía y equipos agrícolas [22] y contribuir a la mitigación de la pobreza en los países en desarrollo [18, 22].

- **Desventajas y retos de la producción de H₂ a partir de biomasa y residuos**

La conversión de la biomasa en biocombustibles o bioquímicos podría ser eficaz para reducir las emisiones de CO₂ y preservar los combustibles fósiles, pero existen varias dificultades asociadas a su uso como fuente de energía [316].

- **Variación en su composición y disponibilidad**

De cara al empleo de la biomasa y los residuos para la producción de hidrógeno, algunas desventajas en comparación con los combustibles fósiles son: la variación estacional en su disponibilidad [36], lo cual puede suponer un factor limitante de cara a su comercialización [20] y la variación en su distribución, además de su alto contenido de humedad, su bajo valor calorífico [316] y su composición variable en función de su origen.

La compleja composición polimérica de la biomasa, incluidos los polímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina, hace que la conversión directa y eficiente en bioenergía sea particularmente difícil [42]. Además, la proporción de biomasa más abundante es la biomasa húmeda, que contiene más del 50% en peso de agua. En la mayoría de los casos es una materia prima poco atractiva para su posterior utilización debido al aumento de los costes de transporte, el consumo de energía para su separación térmica antes de su posterior procesamiento (por ejemplo, la combustión) y también por consideraciones ambientales relacionadas con el olor desagradable, el gran número de patógenos, incluidas las bacterias, los virus y los parásitos, etc. [332].

Cabe señalar que, aunque la biomasa y los residuos son abundantes y baratos, la conversión a escala comercial en combustibles requiere el suministro regular de una materia prima consistente, lo que supone un difícil desafío logístico y de suministro [42].

- **Barreras en el transporte, almacenamiento y preparación de la materia prima**

Existen muchos desafíos logísticos y de mercado que también deben ser superados antes de que una economía del hidrógeno producido a partir de biomasa pueda convertirse en una realidad [500], desde la producción, cosecha y almacenamiento de la propia biomasa, hasta su transformación química en un combustible útil [326]. Además, en algunos casos los residuos contienen compuestos peligrosos que pueden requerir un gestor autorizado para su manipulación, haciendo que se vuelva más compleja la cadena de distribución.

Existen algunos factores que limitan la producción comercial de hidrógeno de biomasa y los residuos, como:

- el almacenamiento a largo plazo, puesto que la materia prima comienza a pudrirse rápidamente [316] y los altos costes de su manejo [36];
- el alto coste del transporte debido a la baja densidad energética de la biomasa; y



- el alto coste de capital de las plantas de biomasa [20].

Las cuestiones relativas al transporte y la preparación de la biomasa son los principales desafíos. Una posible solución es la construcción de plantas de hidrógeno cerca de los recursos de biomasa para minimizar el coste de su transporte [26]. La escala óptima de un proceso de producción debe determinarse en base del consumo mínimo de energía por ciclo de vida de los productos. Es claramente ineficiente y en algunos casos poco práctico para la industria química de la biomasa adoptar un modelo de producción en masa, centralizado, como el utilizado comúnmente en la industria petroquímica, ya que el consumo energético en el transporte de la biomasa será mucho mayor que la del petróleo debido al carácter disperso de su distribución en la naturaleza y a su densidad energética relativamente baja. Por lo tanto, es muy probable que la industria de la biomasa tenga que basarse en un modelo de producción local, de productos reutilizables a partir de fuentes de baja densidad de energía. La viabilidad de estos modelos de producción distribuida dependen fuertemente de la energía disponible a partir de estos recursos naturales en el área local [309].

- **Aspectos ambientales negativos**

Un uso extremadamente intensivo de biomasa para producir energía puede no ser sostenible ya que su cultivo puede dar lugar a una reducción de la productividad del suelo por el agotamiento del carbono y los nutrientes [41]. Para que la biomasa constituya una especie de "circuito cerrado" de carbono y no contribuya a la emisión de CO₂ y, por tanto, se pueda considerar una fuente renovable neutra en carbono, se ha de cultivar, gestionar y explotar de forma sostenible. Por ejemplo, si la biomasa se cosecha en un lugar situado a gran distancia de la planta de conversión de energía, el impacto del transporte puede superar las ventajas de utilizar un combustible renovable. Además, si un mayor uso de la biomasa resulta en una enorme deforestación, el impacto en el CO₂ atmosférico sería aún negativo. Por lo tanto, los impactos ambientales sobre las emisiones atmosféricas, el agotamiento de los recursos y el cambio de uso de la tierra deben ser evaluados cuidadosamente caso por caso [19].

Los residuos pueden contener compuestos tóxicos y, por tanto, su gestión es clave para evitar que en el proceso desde su recogida hasta el fin de su conversión a hidrógeno provoquen impactos ambientales.

- **Limitaciones del empleo de biomasa y los residuos en los procesos convencionales**

Como resultado de los inconvenientes vistos, se derivan limitaciones en las aplicaciones de la biomasa como la combustión directa en los actuales sistemas de incineración y en las instalaciones de producción de energía, que requieren combustibles homogéneos, de alto poder calorífico, bajo contenido de cenizas y bajo contenido de agua [316]. Por ejemplo, las tecnologías termoquímicas convencionales para la explotación de la biomasa suelen requerir biomasa seca para garantizar la sostenibilidad y la rentabilidad del proceso. Así pues, dejan de lado a la biomasa húmeda, como los desechos orgánicos y los subproductos agroindustriales, que representa una gran parte de la biomasa total existente [19].

Uno de los mayores inconvenientes es la baja eficiencia de la utilización de la biomasa [531]. En general, las principales limitaciones de la biomasa en los procesos de transformación a hidrógeno en comparación con la de los combustibles fósiles son los problemas de corrosión, la falta de resistencia a la presión y envejecimiento del hidrógeno, así como generación de subproductos como cenizas y alquitrán cuando no



se consigue la transformación de la biomasa [36]. Además, el contenido de hidrógeno de la biomasa lignocelulósica es muy bajo (aproximadamente un 6,3 % en peso de H_2), lo que contrasta con el contenido casi cuatro veces mayor de hidrógeno del gas natural [29].

- **Retos para la utilización de la biomasa y los residuos para la producción de bioenergía e hidrógeno**

A pesar del gran potencial de recursos de biomasa en todo el mundo y de la visión optimista en cuanto a su posible contribución a largo plazo, existe una gran cantidad de biomasa que no se utiliza de manera eficiente en la actualidad. Por lo tanto, en un esfuerzo por convertir la biomasa en energía utilizable de manera más eficaz, con menos contaminación y mayor competitividad desde el punto de vista económico con las tecnologías convencionales, se están desarrollando nuevas tecnologías [329].

Recientemente, la biomasa ha ganado relevancia como fuente de energía renovable y en muchos países se está promoviendo la investigación relacionada con su conversión en combustible o energía de alto rendimiento y fácil uso [316]. En el caso particular de la conversión de la biomasa en hidrógeno, se deben continuar desarrollando las tecnologías para que sean económicamente competitivas con el uso de otros portadores de energía [22]. Se requiere de estrategias para competir con otros procesos convencionales de producción de hidrógeno (como el reformado de vapor del gas natural), por ejemplo, optando por vías de coproducción de otros productos valiosos en el mercado como carbones activados [36]. Por su parte, el procesamiento subcrítico/supercrítico también representa una alternativa prometedora frente a los procesos biológicos y químicos convencionales para la descomposición del complejo lignocelulósico gracias a la combinación de las altas temperaturas de tratamiento y las propiedades favorables de los disolventes [42]. Además, en un contexto en el que está realizando un cambio de enfoque de los actuales modelos centralizados de producción en masa hacia nuevos procesos descentralizados, que se ajustan exclusivamente a los recursos disponibles, se debe minimizar la dependencia del factor de escala. Esto significa que tendremos que lograr la reducción del coste de los equipos, la compatibilidad ambiental, la seguridad y la manipulación, mediante equipos compactos y procesos de conversión simplificados, en los que puede desempeñar un papel fundamental la tecnología basada en el empleo de fluidos supercríticos, especialmente en el caso del agua [309]. Otro desafío en la producción de hidrógeno basado en la biomasa es que requiere mejores catalizadores para mejorar el rendimiento y la selectividad, ya que los biocombustibles son difíciles de reformar debido a su gran proporción de átomos de carbono [26].

La gestión de los residuos y las investigaciones relacionadas con métodos de tratamiento innovadores se centran en nuevas técnicas de recuperación y reutilización de los productos valiosos. Esto puede ofrecer una solución integral al problema de la eliminación de los desechos y, al mismo tiempo, la recuperación de energía sostenible a partir de los biorresiduos, que está adquiriendo un interés particular [41]. Si la eficiencia de la conversión en hidrógeno pudiera alcanzar el 60-80% sobre una conversión teórica máxima, la producción de hidrógeno incluso a partir de aguas residuales podría tener un gran potencial a corto plazo para la producción económica de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables [28].

Además de los retos tecnológicos para la obtención de bioenergía, existen otras barreras a superar para que se implemente su comercialización como los factores relacionados con: la economía, la percepción social, la política y la seguridad [529].



3.1.2.1.2. PROCESOS Y TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

En una discusión amplia sobre la producción futura de hidrógeno se debe considerar una extensa gama de fuentes de energía primaria, como los combustibles fósiles, la energía nuclear y las energías renovables, siempre incluyendo, además, estrategias de mitigación de las emisiones de CO₂ para estudiar la viabilidad de las distintas tecnologías de producción de hidrógeno [523], con diferentes impactos en relación a los aspectos económicos, ambientales y sociales, que son los tres pilares principales de la sostenibilidad [34].

El hidrógeno está ligado al carbono en todos los hidrocarburos, al oxígeno en el agua y se encuentra en muchos otros compuestos. Este hidrógeno puede ser separado por varios métodos. Existen diferentes clasificaciones generales para las tecnologías de producción de hidrógeno. Algunos autores hablan de dos grandes grupos: i) métodos termoquímicos y ii) métodos basados en la electrolisis del agua [25]. En otros casos se distinguen tres grandes grupos: i) métodos termoquímicos, ii) electroquímicos y iii) biológicos [25] o incluso se ha desglosado en: i) procesos termoquímicos, ii) electroquímicos, iii) fotoquímicos, iv) fotocatalíticos y v) fotoelectroquímicos [28].

A continuación, se comentan y discuten algunos de los métodos utilizados o más prometedores para producir hidrógeno a partir de diversas fuentes. Algunos de estos métodos se utilizan comercialmente, otros están cerca de la fase de desarrollo comercial y hay otros que están en fase de investigación [20].

A partir de las distintas fuentes de energía primarias se pueden aplicar distintos procesos para su conversión en energía y en otras fuentes secundarias que se pueden llegar a transformar finalmente en hidrógeno mediante el aporte de energía térmica, eléctrica y fotónica, así como agua y otros reactivos. Algunas de las rutas más comunes se representan esquemáticamente en las figuras 82 y 83 [524].

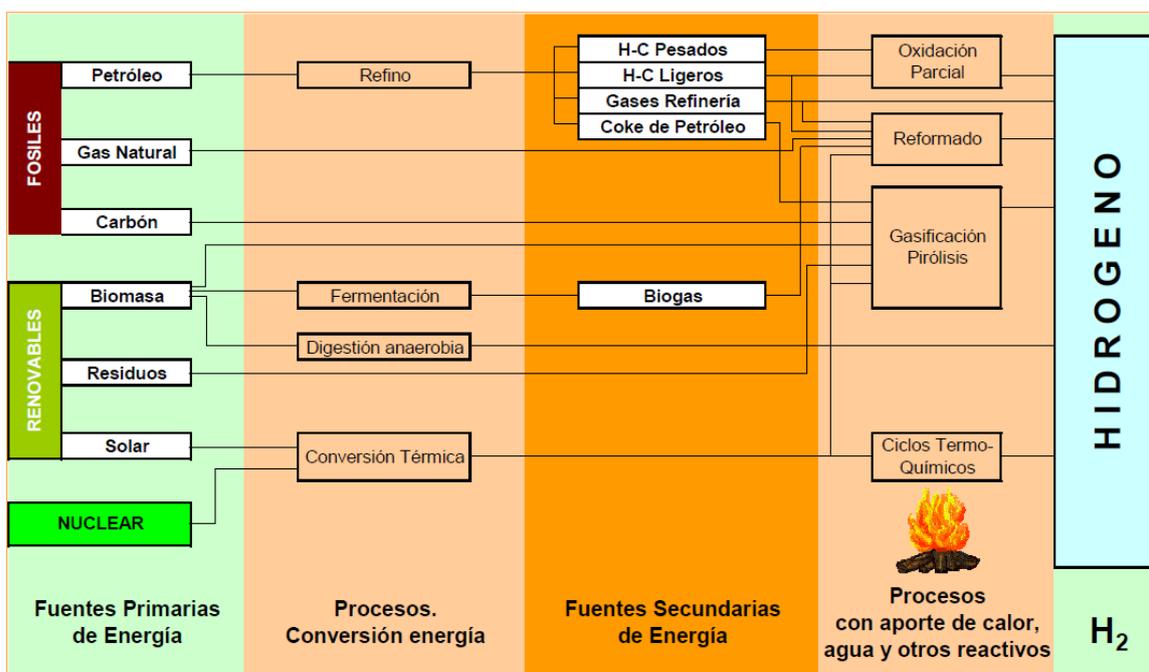


Figura 82. Procesos para obtención de hidrógeno con aporte de energía térmica [524]

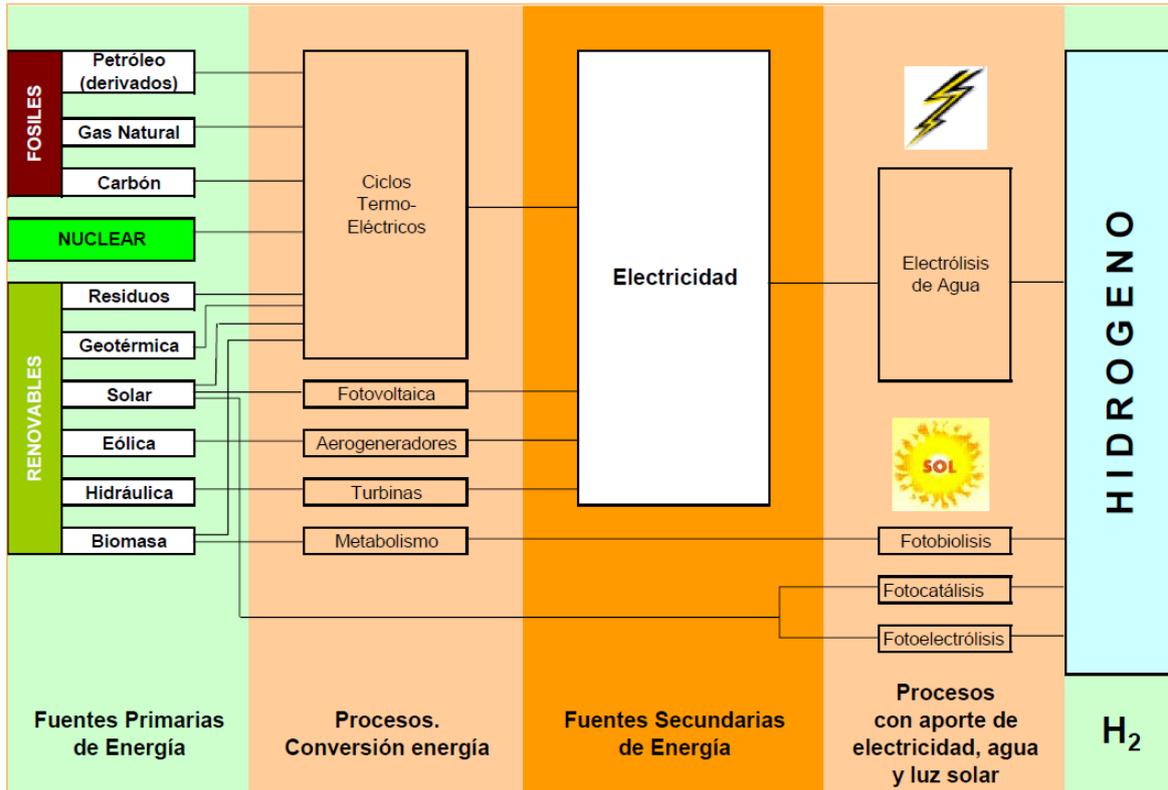


Figura 83. Procesos para obtención de hidrógeno con aporte de energía eléctrica y fotónica [524]

Así, por ejemplo, en el caso de las fuentes de origen fósil, algunos de los métodos más comunes son: la descomposición, la aromatización, el reformado con vapor y la oxidación parcial del gas natural; el reformado con vapor, la oxidación parcial y el cracking del petróleo; y la gasificación y el cracking del carbón. En el caso de la biomasa algunas de las rutas más comunes son: la gasificación, la pirólisis y las distintas reacciones biológicas [25].

La energía nuclear se emplea para producir otras formas de energía mediante aporte de calor en procesos termoquímicos o para la producción de electricidad, a través de ciclos de Rankine, para llevar a cabo la electrolisis del agua.

Algunas fuentes primarias de energía renovables como la solar se pueden emplear en procesos fotoquímicos o también para la producción de electricidad a través de tecnologías como la fotovoltaica. El resto de fuentes primarias renovables como la eólica, la geotérmica, la hidroeléctrica, o de la energía marina, se utilizan para la generación de electricidad [523].

A continuación, se realiza un análisis de los métodos clave para la producción de H₂, señalando sus principales ventajas y desventajas, con el objetivo de realizar una comparativa con la gasificación con agua supercrítica, cuyos aspectos más significativos se recogen específicamente en el análisis DAFO en el que se evalúa su viabilidad para la producción de hidrógeno a partir de residuos aceitosos.

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE COMBUSTIBLES FÓSILES

Dentro de las tecnologías de obtención de hidrógeno a partir de combustibles fósiles existen diversas tecnologías entre las que predominan los métodos termoquímicos o de reformado.



➤ PROCESOS TERMOQUÍMICOS O DE REFORMADO

Los procesos termoquímicos para la producción de hidrógeno implican reacciones químicas asistidas térmicamente que liberan el hidrógeno, por ejemplo, de los hidrocarburos o del agua [28]. Dentro de los métodos termoquímicos o de reformado se incluyen los siguientes:

- Reformado
Reformado con vapor convencional: del gas natural o del metano, de los hidrocarburos líquidos y del metanol
Métodos avanzados de reformado, como el reformado seco de metano con CO₂ o el reformado con vapor con agua supercrítica: de materias primas basadas en hidrocarburos y en compuestos oxigenados
- Oxidación parcial y oxidación parcial catalítica: del metano, los hidrocarburos del petróleo y del metanol
- Reformado autotérmico: del metano, de los hidrocarburos líquidos y del metanol
- Cracking: del carbón y del petróleo
- Descomposición: del metano, de los hidrocarburos líquidos y del metanol
- Aromatización del metano
- Gasificación
Gasificación convencional con vapor u oxígeno: del carbón, de hidrocarburos pesados
Gasificación avanzada con captura simultánea de CO₂
Gasificación con Agua Supercrítica (GASC): del carbón, de los hidrocarburos líquidos y del metanol
- Otros procesos novedosos o complementarios [29]
Empleo de reformadores novedosos con base fósil
Reacciones secundarias para producción de hidrógeno a partir de CO: reacción de cambio de gas de agua, reacciones de eliminación de CO, etc.

○ Ventajas de los procesos termoquímicos

Materias primas

- Gran versatilidad y flexibilidad con las materias primas sobre las que se puede utilizar [24].

Condiciones del proceso

- Rendimientos de producción de H₂ considerablemente más altos que el resto de procesos [24], con la máxima eficiencia global en la conversión a H₂ [28].

Grado de desarrollo y escala

- Tecnología más madura [24].

Economía

- Tiene el menor coste de producción de H₂ frente a otros procesos [28].

○ Desventajas de los procesos termoquímicos

Producto resultante, tecnologías complementarias

- Necesidad de procesos de reformado de CO y/o purificación de H₂ [25].



✓ REFORMADO CON VAPOR

Los métodos más comunes para la obtención de H₂ mediante reformado con vapor de combustibles fósiles y derivados son:

- reformado con vapor del gas natural o del metano (SMR, del inglés Steam Methane Reforming);
- reformado con vapor de los hidrocarburos líquidos; y
- reformado con vapor del metanol.

○ Ventajas del reformado con vapor

Materias primas

- Aplicable a gran variedad de materias primas: gas natural y metano, hidrocarburos (gasolina, diésel, combustibles de aviación...), metanol, alcanos ligeros, nafta ligera... [29].
- La importancia del metanol como portador químico del H₂ radica principalmente en su fácil disponibilidad, su alta densidad energética y su fácil almacenamiento y transporte [29].

Condiciones del proceso

- Alta eficiencia [20]. El ratio de consumo de energía en el SMR para producir H₂ de tan solo 1,23–1,35 GJ-GN/GJ-H₂ [28].
- Los hidrocarburos de cadena larga, las olefinas y los cicloalcanos son más reactivos que el CH₄.
- En el caso de los aromáticos, debido a la estructura resonante estable de los anillos, la reactividad con el vapor es similar a la del CH₄ [29].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- Método preferido en la industria para la producción de H₂, como gas puro o como reactivo para la producción de amoníaco o metanol [29].
- A partir del CH₄, se produce un gas rico en H₂ que es típicamente del orden del 70-75% en base seca, junto con cantidades más pequeñas de CH₄ (2-6%), CO (7-10%), y CO₂ (6-14%) [28].
- Las plantas modernas de H₂ aplican la adsorción por oscilación de presión (PSA) para separar el hidrógeno de los demás componentes, produciendo H₂ de mayor calidad (99,999%) a presión de la materia prima (unos 25 bar) [29].
- Potencial del reformado con vapor a baja temperatura del metanol para producir hidrógeno de alta pureza para su aplicación en vehículos de pilas de combustible [29].

Aspecto ambiental – energético, tecnologías complementarias

- La integración de las membranas cerámicas de transporte de iones con los reformadores abre nuevas posibilidades para la producción de hidrógeno de alta eficiencia y bajo coste con captura de CO₂ a largo plazo [20].

Grado de desarrollo y escala

- Tecnología probada [20], de hecho, el SMR es el método más común para producir H₂ [28].
- Ideal para producción de H₂ a gran escala y centralizada [20].



Economía

- Economía favorable [20]. El SMR es el método más barato para producir H_2 [28].
 - Existen nuevas tecnologías, como el reactor de membrana, que permite la producción económica de H_2 a pequeña escala con captura de CO_2 de bajo coste debido a la alta concentración y presión de la corriente de gas saliente [29].
 - Los reactores de microcanal son una de las opciones más atractivas para reducir los costes de capital mediante la intensificación del equipo del reactor y para reducir los costes de funcionamiento, mediante la mejora de la transferencia de calor y masa [29].
- **Ventajas adicionales del reformado con vapor con agua supercrítica**

Materias primas

- Posibilidad de aplicación con de materias primas basadas en hidrocarburos y en compuestos oxigenados. El proceso ha sido probado para varios combustibles de hidrocarburos, incluidos el diésel y el combustible para aviación [29].

Condiciones del proceso

- Es un novedoso proceso de reformado no catalítico. Emplea agua supercrítica como agente reformador altamente energizado y como solvente.
En la región supercrítica, el agua es un excelente disolvente para el oxígeno y los hidrocarburos, excluido el H_2 , y hace que las reacciones de reformado sean homogéneas y no se necesiten catalizadores [29].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- Se pueden obtener hidrocarburos más ligeros como el metano, el etano y el etileno en un amplio rango de temperaturas. A temperaturas más elevadas se pueden obtener mayores rendimientos de H_2 [29].
- Gran potencial para este proceso en la producción in situ de H_2 de aplicación general, y, en particular para uso directo en pilas de combustible [29].

○ **Desventajas del reformado con vapor**

Materias primas

- Necesidad de disponer de CH_4 . En el caso de obtenerlo a partir del gas natural, su disponibilidad a largo plazo supone un problema [20]. Problema análogo con los hidrocarburos del petróleo.

Condiciones del proceso

- Necesidad de disponer de un conocimiento preciso de los procesos químicos y físicos involucrados: uso eficiente de la energía, reducción de emisiones de CO_2 , materiales para reactores, transferencia de calor, pasivación del azufre, crecimiento de partículas metálicas por sinterización térmica, corrosión, formación de polvo metálico, etc. [29].
- El proceso requiere una alta temperatura [28].



- La reacción de reformado es endotérmica y, por lo tanto, hay que suministrar energía al proceso [20]. Es un proceso muy intensivo en energía, en el que se utiliza vapor sobrecalentado para evitar la deposición de carbono. Se requieren nuevos procesos para la producción de H₂ con menores costes de energía [29].
- Gran estabilidad del CH₄, resistente a muchos reactivos y difícil de activar para su conversión en H₂ [29].
- La principal barrera del proceso es la termodinámica, consiguiendo altos grados de conversión solo a temperaturas superiores a 900 °C [29]. Se necesitan catalizadores para llevar a cabo la reacción para combinar el CO y el H₂O para producir H₂ [28] que, en ocasiones, resultan en un uso parcial por sus condiciones de actividad y que incluso pueden resultar desactivados en presencia de S [29].
- Las formulaciones de catalizadores utilizadas para el reformado con vapor de combustibles líquidos son más complejas que las usadas cuando la materia prima es el CH₄, con el objetivo de lograr una alta resistencia tanto a la deposición de C como al empobrecimiento por formación de S [29].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- Los sistemas complementarios para extracción y purificación del H₂ tienen un gran consumo de energía [29].
- Formación de C, que puede derivar en la ruptura del catalizador y la degradación de los catalizadores [29].
- Necesidad de promover catalizadores para reducir el riesgo de formación de C, modificar el tamaño y la configuración de los reactores... [29].
- Deficiencias químicas en aplicaciones avanzadas que requieren un H₂ extremadamente puro (pilas de combustible...), con un producto del proceso compuesto por H₂ mezclado con óxidos de carbono y otros compuestos [29].
- Necesidad de tratamiento del gas de síntesis obtenido para generar más H₂ y CO₂ y separación del CO₂ (mediante absorción) y purificación del H₂ [25] para lograr un grado óptimo de H₂ para su utilización y distribución [22].

Aspecto ambiental – energético, tecnologías complementarias

- La producción de H₂ empleando CH₄ e hidrocarburos del petróleo no reduce el uso de combustibles fósiles ni la emisión de CO₂ [29].

Economía

- Los catalizadores basados en metales nobles, comunes en el reformado con vapor de los hidrocarburos, tienen un coste que hace que su uso sea prohibitivo [29].
- La captura de CO₂ conlleva costes adicionales de capital y de operación [20].

✓ OXIDACIÓN PARCIAL Y OXIDACIÓN PARCIAL CON CATÁLISIS

Los métodos más comunes para la obtención de hidrógeno mediante oxidación parcial y oxidación parcial catalítica de combustibles fósiles y derivados son:



- oxidación parcial del metano (POM, del inglés Partial Oxidation of Methane);
- oxidación parcial de los hidrocarburos del petróleo; y
- oxidación parcial del metanol.

○ **Ventajas de la oxidación parcial y oxidación parcial con catálisis**

Materias primas

- Aplicable a gran variedad de materias primas: hidrocarburos (aceites residuales pesados...), metano, metanol... [20]

Condiciones del proceso

- Se trata de una reacción ligeramente exotérmica con vapor y oxígeno, por lo que no se requiere aporte de energía térmica externa [28] [29].
- Evita la necesidad de aporte de grandes cantidades de vapor sobrecalentado, con los costes que esto conlleva [29].
- No se requiere un catalizador, pero tiene el potencial de aumentar el rendimiento de H₂ y reducir la temperatura de operación [20].
- En la oxidación parcial de los hidrocarburos del petróleo los tiempos de reacción empleados son bajos debido a que la oxidación tiene lugar en reactores catalíticos que trabajan a alta temperatura (850-1.000 °C). La oxidación parcial catalítica es mucho más rápida que el correspondiente reformado [25], en aproximadamente dos órdenes de magnitud [29].
- Entre los diferentes métodos empleados para producir H₂ a partir del metanol (descomposición y reformado por vapor), la producción selectiva de H₂ por oxidación parcial tiene algunas ventajas porque se trata de una reacción exotérmica y tiene una mayor velocidad de reacción, lo que acorta el tiempo de reacción para alcanzar la temperatura de trabajo partiendo de unas condiciones de arranque en frío [29].
- A presión atmosférica y a 800 °C, el equilibrio predice una conversión de CH₄ superior al 90% y una selectividad cercana al 100%. Se puede conseguir un aumento del grado de conversión de la materia y de la selectividad del CO + H₂ al aumentar la temperatura. En cambio, el aumento de la presión tiene un efecto perjudicial sobre el primero [29].

Grado de desarrollo y escala

- La oxidación parcial de hidrocarburos es una tecnología madura desarrollada a nivel comercial, especialmente aceites residuales pesados [20].

○ **Desventajas de la oxidación parcial y oxidación parcial con catálisis**

Condiciones del proceso

- La oxidación parcial catalítica de los combustibles líquidos es un proceso complejo en cuanto al número de reacciones catalíticas involucradas. La oxidación parcial incluye comúnmente la oxidación total, el reformado de vapor, el reformado del CO₂, el cracking de hidrocarburos, la metanización y el intercambio agua-gas. Todavía no se ha establecido ningún mecanismo detallado de producción de H₂ a partir de hidrocarburos de cadena más larga [29].



- Como la reacción es exotérmica, es necesario diseñar y controlar cuidadosamente reactores especiales para facilitar el intercambio de calor o la dilución de los reactivos para evitar una posible explosión.
- Es necesario instalar una planta de O₂ [29], preferiblemente puro, para no desperdiciar energía en calentar y comprimir el gas N₂ adicional si se utiliza aire [20].
- La oxidación parcial del CH₄ tiene una eficiencia del 70-80%, menor que para el caso del reformado con vapor del CH₄ (superior al 80%) [20].
- En la tecnología de oxidación parcial, con temperaturas de reacción típicas de alrededor de 680 °C, los catalizadores de metal soportados se desactivan rápidamente y aún no hay catalizadores metálicos claramente estables disponibles para POM [29].
- La oxidación parcial catalítica de los hidrocarburos tiene un rendimiento de producción de H₂ por unidad de C del hidrocarburo menor que el correspondiente reformado [25, 29].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- Deposición de C y S, sinterización de los cristales metálicos, y oxidación de los átomos metálicos por el oxígeno o el vapor, que provocan la desactivación de los catalizadores [29].

Grado de desarrollo y escala

- La oxidación parcial del CH₄ es de limitada aplicación en la industria [29] y no está desarrollada a nivel comercial, sino que se están desarrollando unidades a pequeña escala para su uso en sistemas de pilas de combustible, pero todavía están en fase de investigación [20].
- La oxidación parcial de hidrocarburos aún necesita de un mayor desarrollo para la aplicación a escala industrial por la complejidad del proceso y la naturaleza de los combustibles líquidos [29].

✓ **REFORMADO AUTOTÉRMICO**

Los métodos más comunes para la obtención de H₂ mediante reformado autotérmico (ATR, del inglés Autothermal Reforming) de combustibles fósiles y derivados son:

- reformado autotérmico de metano;
- reformado autotérmico de hidrocarburos líquidos; y
- reformado autotérmico de metanol.

El reformado autotérmico combina la oxidación parcial homogénea y el reformado catalítico con vapor [29], reaccionando catalíticamente la corriente de alimentación con una mezcla de vapor y oxígeno [20].

○ **Ventajas del reformado autotérmico**

Materias primas

- Aplicable a gran variedad de materias primas derivadas de los combustibles fósiles: metano, hidrocarburos, metanol...

Condiciones del proceso

- Alta eficiencia energética en la producción de H₂ [29].



- El calor de la reacción exotérmica de oxidación parcial suministra una porción del calor requerido por la reacción de reformado, que es endotérmica. Debido a que una porción del metano de alimentación se quema del reactor en lugar de calentarlo en un horno externo como en el SMR, se requiere menos energía en el reformado autotérmico [20]. El hecho de que el calor para que se produzcan las reacciones de reformado sea suministrado por la propia combustión interna hace que no sea necesario aportar calor al reactor más allá del que se proporciona a los reactivos en la fase de precalentamiento [29].
- Los materiales de los tubos de los reformadores de vapor limitan la temperatura de salida a un máximo de unos 950 °C, mientras que los procesos autotérmicos superan fácilmente los 1.000 °C, posibilitando una mayor conversión de la materia de alimentación, incluso a bajos ratios de vapor y C [29].
- El diseño del reactor autotérmico más simple, es una gran vasija, frente al complejo y voluminoso diseño del reactor con múltiples tubos necesario para el intercambio de calor en el reformado con vapor [20].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- Se ha utilizado para producir gas de síntesis rico en H₂ y CO durante décadas [29].
- Los niveles de CO en la corriente de salida son mucho más bajos que en el caso oxidación parcial de metanol [29].
- La formación de carbón se puede controlar con un exceso de vapor (y/o inyección de O₂). La adición de H₂O a la corriente de reacción mejora la estabilidad del catalizador y reduce al mínimo la formación de coque [29].
- La baja cobertura de S en los catalizadores a las elevadas temperaturas de la ATR hace que no sea necesaria la desulfuración previa al reformado autotérmico [29].

Economía

- Bajo coste de inversión por su sencillo diseño de sistema [29].
- Ventajas de la economía de escala frente al reformado con vapor: es posible producir caudales mayores con equipos más pequeños y compactos [29].

○ **Desventajas del reformado autotérmico**

Condiciones del proceso

- Los catalizadores activos utilizados son los mismos que los del proceso reformado con vapor del CH₄, pero debido a la alta temperatura de operación, el reformado autotérmico requiere catalizadores y soportes de alta resistencia a la desactivación, con una alta estabilidad térmica [29].

Economía

- Al emplear O₂ como oxidante requiere una fuente que lo aporte. Las plantas de O₂ son costosas, y la inversión asociada constituye un gran porcentaje del coste total [29].



✓ GASIFICACIÓN

Dentro de las tecnologías de gasificación convencionales aplicadas a los combustibles fósiles destacan:

- gasificación del carbón; y
- gasificación de hidrocarburos pesados.

Se contempla, además, la posibilidad de combinar este proceso con tecnologías de captura y secuestro de CO₂, dando lugar a un proceso de gasificación avanzada.

○ Ventajas de la gasificación

Materias primas

- Se pueden emplear fuentes de C, asociadas o no al H₂, con una fuente de H₂ como vapor u O₂ [29].
- Aplicable a gran variedad de materias primas derivadas de los combustibles fósiles: carbón, hidrocarburos, residuos del petróleo... [29].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- Es la única tecnología avanzada de generación de energía para la coproducción de una amplia variedad de productos básicos para satisfacer las necesidades del mercado [29].
- Se obtiene un gas que contiene CO, H₂, CO₂, CH₄ y N₂ en varias proporciones, dependiendo de la proporción de los reactivos utilizados y de las condiciones de la reacción [29].
- La captura in situ de CO₂ durante la gasificación es un proceso especialmente atractivo porque es compatible con un producto con un contenido muy alto de H₂ y muy bajo (casi cero) de CO₂ y alquitrán en el gas de gasificación [29].

Aspecto ambiental – energético, tecnologías complementarias

- Los sistemas basados en la gasificación pueden acoplarse a tecnologías de captura y secuestro de CO₂ [29].

Grado de desarrollo y escala

- La gasificación es una tecnología comercialmente probada y madura con una alta capacidad instalada de producción de gas de síntesis en todo el mundo [29].
- La tecnología de gasificación se puede aplicar para la producción de H₂ a gran escala [29].

Economía

- Los sistemas basados en la gasificación son las alternativas más eficaces y respetuosas con el medio ambiente para la producción de electricidad de bajo coste y otros productos útiles [29].

○ Desventajas de la gasificación

Materias primas

- Dependencia de la disponibilidad de combustibles fósiles, especialmente de carbón.



Condiciones del proceso

- La formación de una especie determinada y la separación de la fase gaseosa y la fase sólida dependen en gran medida de las condiciones de operación y del diseño del gasificador [29].
- El grado de conversión y las características del producto obtenido dependen directamente de la naturaleza de la corriente de alimentación (carbón, hidrocarburos...) y de las condiciones de operación. A altas presiones (por encima de 8 bar) y bajas temperaturas (alrededor de 800 °C) predomina la formación de CH₄ frente al H₂ [29].
- Necesidad de temperaturas muy elevadas y, por tanto, gran consumo energético
- Varios metales y óxidos metálicos catalizan las reacciones que intervienen en la gasificación y pueden, por lo tanto, modificar los valores de sus constantes cinéticas [29].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- En las primeras etapas de la gasificación, la materia prima se devolatiliza progresivamente al aumentar la temperatura y produce simultáneamente aceites, fenoles, alquitranes y gases de hidrocarburos ligeros [29].
- Es necesario purificar el producto de H₂ obtenido mediante absorción física. En el caso del secuestro de CO₂, una torre de absorción secundaria elimina el CO₂ del resto del gas de síntesis [20].

Aspecto ambiental – energético, tecnologías complementarias

- La gasificación del carbón es una tecnología establecida que se utiliza hoy en día en la producción de H₂, pero en el futuro serán necesarias mejoras técnicas y económicas adicionales para la captura y el almacenamiento de CO₂ [20].

Economía

- El coste del complejo proceso de gasificación presenta el mayor inconveniente para la producción generalizada de H₂ [28].

✓ **DESCOMPOSICIÓN**

Existen varias posibilidades de aplicación de procesos de descomposición para producir H₂ a partir de combustibles fósiles y derivados:

- descomposición del metano;
- descomposición de hidrocarburos; y
- descomposición del metanol.

○ **Ventajas de la descomposición**

Materias primas

- Aplicable a gran variedad de materias primas: metano, hidrocarburos, metanol... [29].



Condiciones del proceso

- Ausencia de las reacciones de intercambio agua-gas a alta y baja temperatura, ventajoso frente a los procesos convencionales de reformado y autotérmicos [29].
- Existen variantes del proceso como la descomposición catalítica o la descomposición con activación de plasma [29].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- La descomposición del CH_4 es una alternativa atractiva para la producción de H_2 libre de CO_2 [29].
- Debido a que durante la descomposición del CH_4 sólo se producen estructuras de H_2 y C, la separación de los productos no es un problema, pudiendo suprimir procesos como la separación de CO_2 necesaria en procesos convencionales de reformado y autotérmicos [29].
- La descomposición del metanol es una fuente directa de H_2 y CO para los procesos químicos y las pilas de combustible [29]. Es posible acoplar esta fuente de H_2 por descomposición del metano con las pilas de combustible, cuyos electrocatalizadores toleran niveles de CO de hasta $12,5 \text{ mg/Nm}^3$ [29].

○ Desventajas de la descomposición

Condiciones del proceso

- Gran cantidad de energía requerida para dividir los enlaces C-H de la molécula de CH_4 en C y H_2 [29].
- Necesidad de un catalizador metálico (Ni, Co, Fe, Pt, ...) capaz, no sólo de romper los enlaces C-H de la molécula de CH_4 , sino también de mantener una actividad elevada y sostenida durante mucho tiempo [29].
- Necesidad de controlar la desactivación de la regeneración del catalizador en el proceso, con una cinética compleja, que depende, entre otras cosas, del ratio de descomposición de la corriente de alimentación [29].
- Para lograr un funcionamiento estable durante la descomposición del CH_4 , es esencial que el catalizador de metal permanezca aislado de la posible deposición de C [29].
- Este proceso posee un rendimiento de H_2 por átomo de C inferior al de otros procesos, como SMR o ATR [29].

Grado de desarrollo y escala

- Tecnología emergente, sin aplicación industrial extendida [29].

✓ AROMATIZACIÓN

Para la producción de H_2 a partir de combustibles fósiles y derivados se puede llevar a cabo la:

- aromatización del metano.

○ Ventajas de la aromatización

Condiciones del proceso

- Se puede reducir a una escala de tiempo corta si se emplean catalizadores [29].



Producto resultante, tecnologías complementarias

- La deshidroaromatización del metano (MDA) en ausencia de O_2 en fase gaseosa sirve para la conversión directa del CH_4 en H_2 y coproductos químicos de gran valor añadido como el benceno y el naftaleno [29].
- **Desventajas de la descomposición**
 - Durante el proceso se forma C que se acumula en la superficie del catalizador y que puede producir su desactivación, haciendo que su actividad disminuya progresivamente [29].

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA Y RESIDUOS Y DERIVADOS

Dentro de los métodos para la producción de H_2 a partir de biomasa y residuos podemos distinguir dos grandes grupos: i) procesos de conversión térmicos y termoquímicos y ii) procesos biológicos y bioquímicos. En algunas ocasiones se habla también de otros procesos como la extracción mecánica [32], que es la tercera tecnología para producir energía a partir de la biomasa, por ejemplo, el biodiesel de éster metílico de colza [525].

Tanto los métodos térmicos y biológicos como los procesos físicos permiten obtener distintos biocombustibles, mediante el empleo de un amplio rango de reactores en cuanto a tipo, configuración y diseño [529]. De este modo, se pueden obtener biocombustibles a emplear como productos primarios, o para la obtención de productos secundarios de mayor valor a través de procesos adicionales [20]. Por ejemplo, si se obtiene biogás, éste podría utilizarse directamente (mediante un proceso termoquímico o biológico) o indirectamente (generación de electricidad mediante la combustión de biomasa y la electrólisis del agua) para producir hidrógeno [22]. En la figura 84 [36] y en la figura 85 [22] se muestran las principales rutas para la obtención de H_2 a partir de biomasa y residuos.

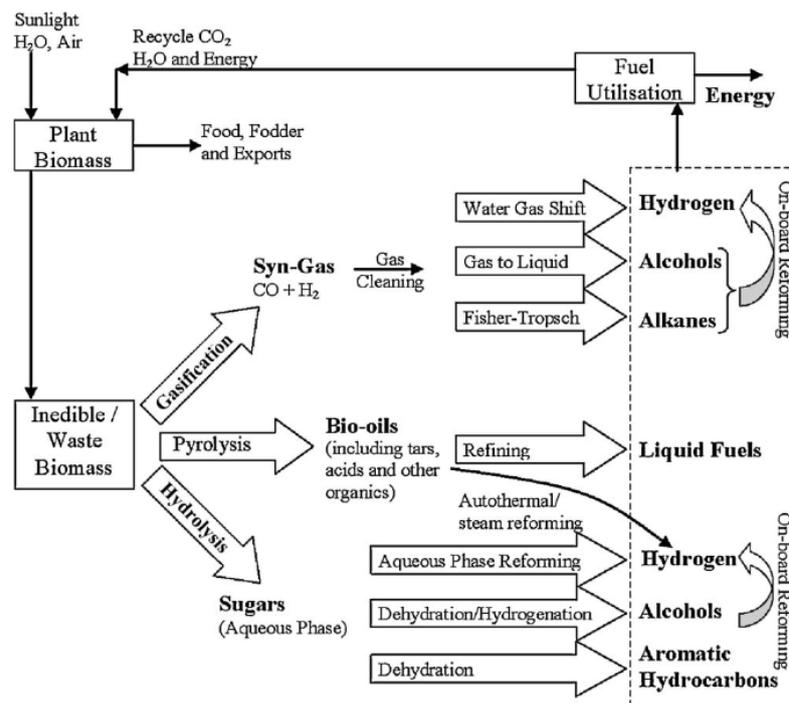


Figura 84. Principales rutas de obtención de hidrógeno a partir de biomasa y residuos [36]

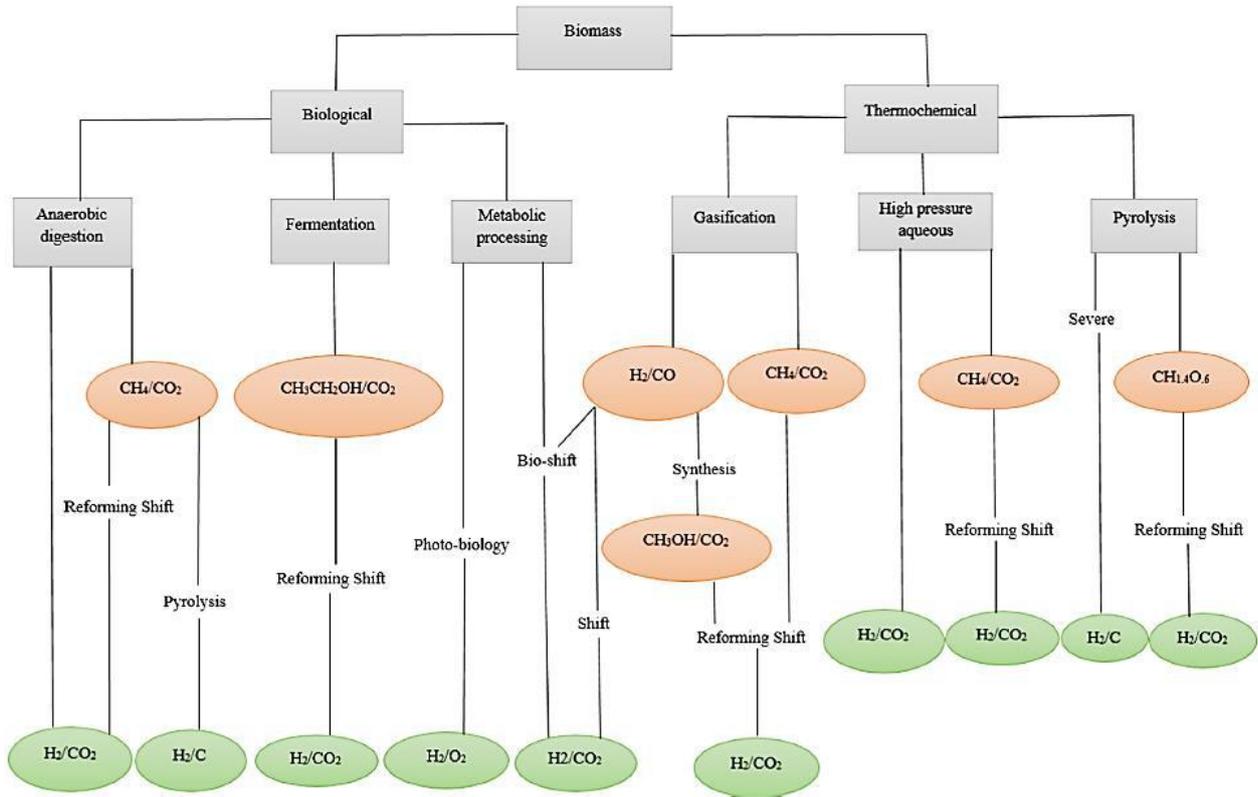


Figura 85. Vías de producción de hidrógeno basados en la biomasa [22]

➤ PROCESOS TERMOQUÍMICOS O DE REFORMADO

A partir de la biomasa se pueden obtener biocombustibles, como el H₂, a través de diversos procesos termoquímicos (o específicamente hidrotérmicos) o a través de tratamientos adicionales sobre productos derivados de la biomasa, como se muestra en la figura 86 [29].

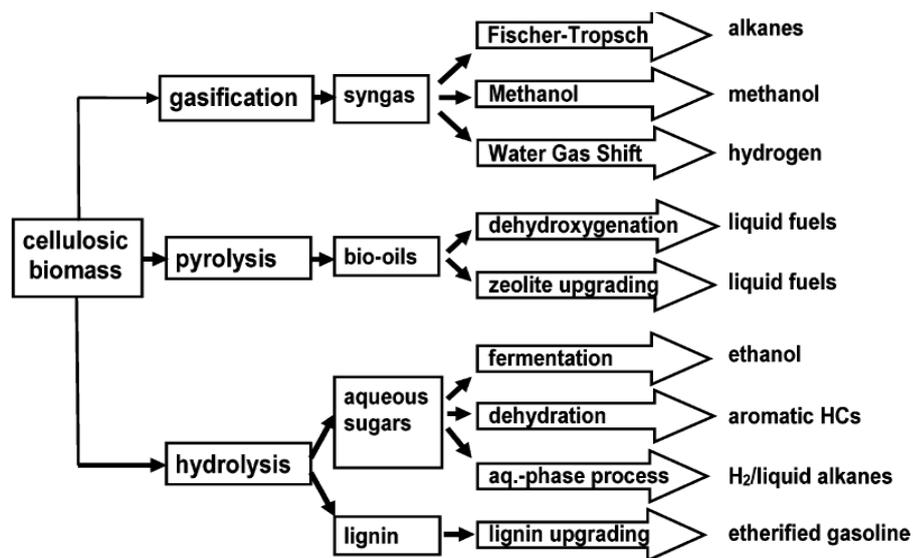


Figura 86. Estrategias para la producción de combustibles a partir de la biomasa lignocelulósica [29]



Se analizan aquí los procesos termoquímicos principales de cara a la obtención de un producto con alto contenido en H_2 a partir de la biomasa y distintos tipos de residuos, entre los que se incluyen los siguientes:

- Procesos termoquímicos convencionales
 - Pirólisis
 - Gasificación convencional
- Procesos hidrotérmicos
 - Reformado de la fase acuosa: de azúcares y polioles
 - Gasificación hidrotérmica: con agua subcrítica y con agua supercrítica
- Procesos de reformado, oxidación o descomposición de productos derivados de la biomasa (etanol, azúcares...)
 - Reformado con vapor de productos derivados de la biomasa: del etanol
 - Oxidación parcial catalítica de productos derivados de la biomasa: del etanol
 - Reformado autotérmico: del etanol
 - Descomposición de productos derivados de la biomasa: del etanol, azúcares...

✓ PROCESOS TERMOQUÍMICOS CONVENCIONALES

- Pirólisis

En los procesos de pirólisis se produce la descomposición térmica de la materia al calentarse en ausencia de O_2 . Dependiendo del tiempo de residencia y la temperatura, este proceso puede clasificarse en tres tipos: i) pirólisis rápida, ii) pirólisis intermedia, y iii) pirólisis lenta. Dependiendo del tipo de pirólisis, los productos resultantes varían de sólido a líquido y a gas [532]. Aunque la mayoría de los procesos de pirólisis están diseñados para la producción de bio-combustibles líquidos, el uso de altas temperaturas, altas velocidades de calentamiento y grandes tiempos de residencia de la fase volátil, puede favorecer la obtención de productos gaseosos, especialmente de H_2 [318, 531]. Además, la fracción líquida obtenida de la pirólisis puede ser gasificada a alta temperatura para la conversión eficiente en syngas o H_2 [329].

- Gasificación

Las tecnologías convencionales de gasificación de biomasa se basan en la reacción de oxidación parcial entre la biomasa (fuente de C) y cantidades limitadas de O_2 a altas temperaturas, típicamente en el rango de 800-900 °C. Como resultado, se produce una mezcla gaseosa cuyos principales compuestos son H_2 , CO y CO_2 . Una alternativa es la gasificación con vapor de la biomasa, a través de la cual se logra una reacción de reformado de vapor y se obtienen cantidades mayores de H_2 y el CH_4 , aunque el proceso requiere grandes cantidades de energía [329]. En ocasiones se han empleado otras opciones, por ejemplo, el uso de una mezcla de aire/ CO_2 como agente gasificante [19, 329].

- Ventajas de los procesos termoquímicos convencionales

Los procesos termoquímicos, principalmente los procesos convencionales como la pirólisis y la gasificación, poseen variedad de ventajas en comparación con otros tratamientos para la obtención de H_2 , en particular, frente a los procesos biológicos o bioquímicos a partir de biomasa y residuos.



Materias primas

- Se puede convertir fácilmente en energía una gama más amplia de materias primas, en comparación con la ineficiencia de los procesos de bioconversión para algunas materias primas de biomasa (por ejemplo, los materiales lignocelulósicos) [532].

Condiciones del proceso

- La eficiencia global (térmica a H₂) es mayor (sobre el 50%) [18, 22, 26].
- Son mucho más rápidos, requieren un tiempo de reacción mucho menor: tan solo unos pocos segundos o minutos, frente a los días o semanas que requieren los procesos bioquímicos [530, 532].
- Mayor capacidad para destruir la mayoría de los compuestos orgánicos [530].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- Se han desarrollado varios métodos con éxito como la absorción de CO₂, el secado/enfriamiento y la separación por membrana para la purificación del gas H₂ [531].

Economía

- El coste de producción de H₂ mediante métodos termoquímicos es menor que en los procesos biológicos [18, 22, 26].
- **Ventajas particulares de la pirólisis**

Grado de desarrollo y escala

- La pirólisis es actualmente la única tecnología que ha demostrado ser práctica y económicamente viable a gran escala para la producción de biocombustibles líquidos a partir de biomasa, que puede servir como un producto intermedio de energía con una densidad energética volumétrica significativamente mejorada [532].
- **Ventajas particulares de la gasificación**

Producto resultante, tecnologías complementarias

- La tecnología dominante de conversión de biomasa será la gasificación, ya que los gases producidos resultan compuestos intermediarios en la producción de energía de alta eficiencia o en la síntesis a partir de productos químicos y combustibles [36].
- La temperatura de gasificación es superior a la de la pirólisis y el rendimiento de H₂ de la gasificación es superior al de la pirólisis [36, 529].

Economía

- La gasificación de la biomasa ofrece la ruta económica más directa para la producción de H₂ renovable [18, 36].



○ **Desventajas de los procesos termoquímicos convencionales**

Materias primas

- Un importante inconveniente, común a las tecnologías termoquímicas de gasificación estándar (pirólisis, combustión o licuefacción) es que su aplicación se limita prácticamente a la biomasa seca o casi seca. Un alto contenido de humedad disminuiría considerablemente el rendimiento energético del proceso, ya que la presencia de agua en la materia prima da lugar a una mayor demanda de energía térmica para garantizar su evaporación. Esto supone un problema, puesto que una fracción importante de la biomasa y de los residuos disponibles poseen un alto contenido de humedad (generalmente más del 70 % de agua) [19, 23, 529].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- La principal desventaja de estos procesos es la descomposición de la materia prima de la biomasa, que conduce a la formación de subproductos como char y alquitrán [18, 36].
- El gas H_2 se produce normalmente junto con otros compuestos. Por lo tanto, se requiere la separación y purificación del gas de síntesis producido para aumentar la pureza en H_2 [531].
- **Desventajas particulares de la pirólisis**

Producto resultante, tecnologías complementarias

- El bio-aceite de pirólisis rápida, tiene altos contenidos de O_2 (35-40 % en peso) y H_2O (hasta 50 % en peso), lo que resulta en valores de poder calorífico relativamente bajos (normalmente inferior a 20 MJ/kg, sólo la mitad del petróleo).

El alto contenido de O_2 es la principal limitación para la utilización del bioaceite como combustible líquido de transporte, ya que provoca una alta viscosidad, una estabilidad térmica y química deficiente, alta corrosividad (acidez) e inmiscibilidad con los combustibles de hidrocarburos. De los procesos de reducción del contenido de O_2 , como la hidrogenación, se derivan una gran cantidad de subproductos acuosos que contiene un alto COT (carbono orgánico total), que deben ser tratados para su vertido al medio ambiente [532].

Grado de desarrollo y escala

- De cara a la obtención final de H_2 , la pirólisis se encuentra todavía en una fase relativamente temprana de la investigación y no está tan madura como la gasificación [20, 529].
- **Desventajas particulares de la gasificación**

Materias primas

- Sólo se pueden gasificar aquellos precursores que contengan un nivel de humedad inferior al 35% [25]. La gasificación térmica es muy efectiva para la biomasa seca, pero se vuelve muy ineficiente para la biomasa con alto contenido de humedad, con un gran consumo de energía extra para su evaporación [329].



Condiciones del proceso

- Necesidad de unas condiciones de temperatura muy altas para lograr un alto grado de conversión, incrementando la demanda energética.

Producto resultante, tecnologías complementarias

- La mezcla gaseosa producida contiene H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O y N_2 (si se utiliza el aire como medio de gasificación) y puede contener impurezas como alquitrán y subproductos sólidos como char [25]. Por lo tanto, se necesitan costosas operaciones de purificación para lograr los estándares de calidad requeridos [329], eliminando dichos contaminantes para el que el gas combustible pueda utilizarse en las turbinas de gas o en los motores de combustión interna [20].

✓ **PROCESOS HIDROTÉRMICOS**

Los procesos hidrotérmicos emplean como medio de reacción H_2O , desde su estado líquido hasta superar el punto de conversión a estado supercrítico, en diversas condiciones de temperatura y de presión, habitualmente a temperaturas entre 200 y 600 °C y presiones entre 5 y 40 MPa [326].

Como se ha visto al tratar las posibles aplicaciones del agua supercrítica en el apartado 2.3 de la esta memoria, en función de las condiciones en las que se lleve a cabo el proceso se contemplan diversas vías (carbonización, licuefacción, reformado, gasificación...) que permiten la conversión de materias como la biomasa o los residuos en compuestos de alto valor, en diferentes formas, a partir de las cuales se puede llegar a la generación de H_2 . A continuación, se recogen la ventajas y limitaciones más significativas de estos procesos frente a otros procesos de producción de H_2 . En particular, se señalan algunos aspectos reseñables del método innovador de reformado de la fase acuosa, que se puede aplicar a constituyentes de la biomasa como azúcares y polioles para su conversión en hidrógeno, el CO_2 , el CO y los alcanos ligeros [29]. La discusión pormenorizada de la gasificación con agua supercrítica se incluye dentro del análisis DAFO en el que se evalúa su viabilidad para la producción de H_2 a partir de residuos aceitosos.

○ **Ventajas de los procesos hidrotérmicos**

Materias primas

- Tratamientos adecuados para un amplio rango de materias primas, como biomasa o residuos, en particular con alto contenido de agua (> 50 wt%) sin deshidratación previa [332], convirtiendo el inconveniente del contenido de agua de los tratamientos convencionales en una ventaja [19].
- Aplicables para la producción de biocombustibles a partir de materias primas como biomasa y residuos [326, 329], con composición química compleja (lignocelulosas, grasas, proteínas, compuestos inorgánicos) y con distinta reactividad en el agua a temperaturas y presiones más altas [332].

Condiciones del proceso

- No requieren pretratamiento. Eliminan la necesidad de una etapa de secado previa requerida en los métodos convencionales para el tratamiento de materias primas húmedas [42], como la deshidratación [332].



- El H₂O tiene el papel de reactivo, disolvente y también de catalizador [41, 332]. El agua que contiene la materia prima se emplea directamente como medio de reacción [42].
- Tasas de reacción rápidas, los procesos requieren menos tiempo de reacción [42, 316]. Incluso en unos pocos segundos se pueden conseguir conversiones de casi el 100% de las materias primas de biorresiduos en agua [332].
- Mejores coeficientes de transferencia de masa entre fases [42] y aumento del rendimiento del producto [316].
- Alta solubilidad de los componentes y productos de la biomasa en ASC, alta reactividad del agua con la biomasa y separación automática de los productos de la fase líquida [328, 378].
- Las tasas de reacción rápida que se pueden lograr mediante la operación a altas temperaturas pueden ser ventajosas para el procesamiento en condiciones de operación en continuo [372], obteniendo rendimientos mejores con respecto a la operación tipo discontinuo, con una alta eficiencia en la recuperación de C y energía, y por tanto un gran interés para su aplicación a escala comercial [42].
- Mayor eficiencia energética y ahorro de energía [42] que en otros procesos convencionales, incluso mayor eficiencia en los procesos con empleo con ASC que con agua subcrítica [328].
- Conversión más eficiente y con menos consumo energético, al suprimir fases previas asociadas a la eliminación del agua [326] como el secado o deshidratación [316]. El agua suele separarse térmicamente, por vaporización en la pirólisis, por destilación en el procesamiento bioquímico o por medios similares, que dan lugar a grandes pérdidas de energía equivalentes a una gran proporción del contenido energético de la biomasa [326].
- El calentamiento de agua a altas presiones impide un cambio de fase a vapor que evita grandes penalizaciones de energía entálpica [326].
- Altos rendimientos, alta eficiencia energética y de separación con respecto a otros métodos de producción de biocombustibles. Además, pueden requerir temperaturas de proceso más bajas [329] y no es necesario mantener cultivos microbianos o enzimas especializados [326].
- Aumento de la velocidad de reacción y de la eficiencia de separación, ahorrando energía en las reacciones y consiguiendo una selectividad mejorada para la producción de compuestos como el CH₄, el H₂ y una gama de productos de biocombustibles líquidos deseables para la generación de energía. La eficiencia en la separación de los productos deseados y los subproductos reduce el consumo de energía para su purificación [326].
- Se pueden emplear catalizadores para obtener mayores rendimientos de conversión y generar menos subproductos en condiciones de proceso más moderadas [314] y en menor tiempo [25], pero en general es opcional.
- Puede existir una menor corrosión si el proceso se lleva a cabo a menor temperatura de operación, e incluso empleando H₂O se genera menos corrosión en el reactor que con otros solventes comerciales [42].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- La compleja estructura de los residuos y las propiedades únicas del H₂O a mayores temperaturas y presiones, posibilitan la aparición de una gran variedad de reacciones físico-químicas y la generación de un amplio espectro de productos resultantes [332].



- Es posible la generación de productos químicos y combustibles versátiles a partir de una gran variedad de materias primas en estado gaseoso (H_2 y CH_4), líquidos (bioetanol, el biodiésel y el metanol), o sólidos (carbón y compuestos de biomasa y desechos), con aplicaciones en las infraestructuras y tecnologías existentes a nivel comercial y que pueden sustituir a los combustibles más utilizados en la actualidad [41, 326, 332].
- En el caso de las materias primas que también contienen productos inorgánicos como sulfatos, nitratos y fosfatos, los métodos hidrotérmicos pueden facilitar la recuperación y el reciclado de esos productos químicos en su forma iónica, para su eventual utilización como fertilizantes [326].
- Se puede suprimir la formación de C [316].

Aspecto ambiental – energético, tecnologías complementarias

- No emplean solventes tóxicos. El H_2O sustituye a los ácidos/bases por un disolvente más respetuoso con el medio ambiente [42].
- Generan menos residuos [42].
- A las altas temperaturas a las que llevan a cabo los procesos con ASC, se suprime la formación de compuestos tóxicos y peligrosos como los óxidos de nitrógeno, dioxinas o furanos [25].
- Los productos obtenidos del proceso se esterilizan completamente en relación a cualquier posible patógeno, incluidas las biotoxinas, las bacterias o los virus y se hidrolizan de manera destructiva las proteínas [326].

Grado de desarrollo y escala

- Se ha demostrado la aplicabilidad comercial del agua subcrítica y supercrítica a gran escala en varios procesos prometedores como la producción de H_2 a partir de residuos de biomasa [316].
- La tecnología de fluidos supercríticos, especialmente el H_2O y el CO_2 , puede servir de base para descentralizar los procesos químicos y lograr el reciclaje de materiales, a escalas de producción local, en sistemas compactos, para alcanzar una sociedad sostenible [309], que es el modelo que se postula para el futuro [332].
- Permiten desarrollar técnicas combinadas de tratamiento de residuos y producción de energía o de materiales, para mejorar la protección del medio ambiente mundial, la seguridad energética y lograr una mayor eficiencia económica [316].
- Existen posibilidades de integración de los procesos hidrotérmicos con otros procesos para producción de biocombustibles, tanto para pretratamiento como post-tratamientos como el reformado con fermentación [326], obteniendo productos versátiles y energía a nivel local a partir de corrientes de desechos [332].
- La combinación de procesos hidrolíticos y biocatalíticos permite el tratamiento de la biomasa y los residuos, para la producción de corrientes de un único componente [314].

Economía

- La conversión de la biomasa y residuos húmedos en productos químicos y biocombustibles se realiza de manera más económica que en los procesos convencionales [41]. La conversión de los residuos mixtos es competitiva económicamente con otros procesos termoquímicos o bioquímicos [332, 344].



- Las ventajas económicas del proceso van de la mano con las mejoras en el rendimiento del mismo y las mejoras energéticas, especialmente asociadas a la aptitud para procesar materias primas y residuos con alto contenido de humedad sin deshidratación previa [332].

- **Ventajas particulares del reformado de la fase acuosa**

Condiciones del proceso

- El H₂ puede producirse en un solo reactor o en dos equipos separados. La reacción global es exotérmica y para el proceso se emplea la fase líquida; por lo tanto, no es necesaria la vaporización de la alimentación acuosa y, en consecuencia, se mejora la eficiencia térmica general del proceso [29].
- En la fase de producción de alcanos la mayor parte de la fracción alcalina se separa espontáneamente de la fase acuosa, posibilitando suprimir etapas de destilación que consumen mucha energía (como en otros procesos, por ejemplo, la producción de etanol mediante fermentación [29]).

Producto resultante, tecnologías complementarias

- Se produce una corriente rica en H₂ con bajos niveles de CO (125-1250 mg/Nm³), lo que la hace especialmente adecuada para alimentar a los vehículos con pilas de combustible [29].
- La selectividad de los alcanos se puede modificar (con el diseño del reactor, ajustando las condiciones de reacción, con la selección del catalizador...), posibilitando la conversión completa sin formación de CO₂ [29].

Grado de desarrollo y escala

- Ya se está aplicando a nivel comercial [29].

- **Desventajas de los procesos hidrotérmicos**

Condiciones del proceso

- Vías de reacción y cinética desconocidas o en gran parte no caracterizadas [326].
- Necesidad de más investigación sobre las reacciones de una sola fase y la química en el agua supercrítica, en especial, para el desarrollo de equipos compactos, que influirá en las transformaciones químicas y que los tiempos de residencia puedan ser muy cortos [309].
- Influencia de gran variedad de aspectos en el rendimiento de los procesos hidrotérmicos, principalmente [42]:
 - propiedades de los disolventes;
 - propiedades de la materia prima: necesidad de realizar estudios para adquirir conocimientos que permitan diseñar reactores adecuados para procesar una amplia gama de materias primas;
 - configuración del reactor;
 - modo de operación: en continuo o discontinuo;
 - comportamiento tiempo-temperatura y presión de las partículas que reaccionan: gran influencia significativa de la temperatura en la cinética del proceso y la estabilidad de los compuestos y menor influencia de la presión; y



- uso de catalizadores y otros reactivos: algunos catalizadores son inadecuados, no soportan las condiciones de los tratamientos hidrotérmicos [326] y si se utilizan catalizadores heterogéneos suele ser difícil encontrar un elemento que sea catalíticamente activo y suficientemente estable al mismo tiempo [311].
- Necesidad de desarrollo conjunto con métodos eficientes de recuperación de calor y de nuevos materiales resistentes a las condiciones extremas para aprovechar el potencial de los procesos con agua supercrítica [5].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- Posible formación de sólidos que conducen a la precipitación de compuestos inorgánicos que pueden dar lugar a problemas de obstrucción y taponamiento de los equipos [326].
- Problemas de corrosión cuando las materias primas a tratar contienen átomos de Cl, S o N, a partir de los cuales se generan ácidos que provocan la corrosión de los equipos [315].
- Necesidad de materiales especializados para soportar la alta temperatura, la alta presión y los entornos a menudo corrosivos de los medios hidrotérmicos [316, 326].

Grado de desarrollo y escala

- La aplicación de la tecnología de fluidos supercríticos para tratamiento de los residuos sigue en desarrollo [42].
- Los principales obstáculos para la comercialización rápida de estas tecnologías son los problemas de corrosión del reactor y los altos costes [315].
- Existen dificultades técnicas asociadas al bombeo de lodos de biomasa que derivan en la imposibilidad de operar los sistemas en condiciones continuas. Es necesario abordar muchos obstáculos técnicos para determinar la escala óptima de los sistemas continuos [42].
- Es necesario determinar el rendimiento mínimo potencial de la materia prima para garantizar una relación sostenida de la cadena de suministro entre la configuración y la logística de la red general y el escalado de los esquemas de procesado subcrítico/supercrítico de la biomasa [42].

Economía

- Las aplicaciones industriales que utilizan H₂O por encima de su punto crítico suelen tener costes muy elevados derivados del coste de los equipos que sean capaces de soportar las condiciones de presión y temperatura, compuestos por materiales generalmente caros, y el coste energético para alcanzar las condiciones requeridas [315]. Se requiere de un meticuloso trabajo de diseño ingenieril y de experimentación para optimizar los procesos con el fin de reducir los costes de capital y de operación [42].
- **Desventajas particulares del reformado de la fase acuosa**

Condiciones del proceso

- Los catalizadores para la producción de H₂ mediante reacciones de reformado de la fase acuosa deben ser muy activos para conseguir romper los enlaces C-C y ser capaces de eliminar el CO



adsorbido por la reacción de intercambio agua-gas (WGS), pero, a su vez, no deben favorecer la ruptura de enlaces C-O y la hidrogenación del CO₂ [29].

- Los catalizadores de Ni son activos para este tipo de reacciones; sin embargo, tienen una baja selectividad y estabilidad [29].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- La selectividad del H₂ depende de la composición de la materia de alimentación, las condiciones de la reacción y el catalizador, que puede ser desactivado parcialmente. Como tendencia general, la selectividad del H₂ disminuye al aumentar el tamaño de las partículas en la corriente de alimentación [29].
- En ocasiones se puede formar hexano, que tiene un bajo valor como aditivo de la gasolina debido a su alta volatilidad, y se necesitan pasos intermedios para su tratamiento como la condensación con catálisis [29].

✓ PROCESOS TERMOQUÍMICOS DE REFORMADO DE PRODUCTOS DERIVADOS

Se pueden llevar a cabo procesos análogos a los vistos para el caso del metano, los hidrocarburos del petróleo o el metanol para algunos compuestos derivados de la biomasa como el bioetanol o los azúcares. Se incluyen aquí procesos con mayor potencial de aplicación como son:

- reformado con vapor del etanol;
- oxidación parcial del etanol; y
- reformado autotérmico o proceso de reformado oxidativo del del etanol.

Las ventajas y desventajas que se citan a continuación se refieren a su comparativa con los procesos de reformado y oxidación de los combustibles fósiles u otros productos derivados como el metanol.

○ Ventajas de los procesos termoquímicos o de reformado de los productos derivados

Materias primas

- Estos procesos se pueden aplicar a productos derivados de la biomasa como el bioetanol o los azúcares [29].

Aspecto ambiental – energético, tecnologías complementarias

- La ventaja principal es que se trata de alternativas neutras en C mientras que, si se emplean combustibles fósiles y sus derivados, tienen lugar reacciones en las que se coproducen CO₂ y CO, resultando necesarios procesos adicionales para su separación, captura y conversión [29].

● Ventajas particulares del reformado con vapor

Condiciones del proceso

- Los catalizadores para el reformado con vapor de etanol para producir H₂ deben tener superficies catalíticas capaces de: deshidratar el etanol; romper los enlaces C-C de los intermediarios de la superficie para producir CO y CH₄; y reformar estos productos para generar H₂ [29].



Producto resultante, tecnologías complementarias

- El proceso de reformado con vapor se puede aplicar a productos derivados de la biomasa como el bioetanol para la producción directa de H_2 , dependiendo de las condiciones establecidas para la reacción y los catalizadores empleados, tratando de evitar la formación de fenómenos como la deposición del C sobre los soportes usados [29].
- **Ventajas particulares de la oxidación parcial**

Condiciones del proceso

- El proceso de oxidación parcial se puede aplicar a productos derivados de la biomasa como el bioetanol y posee ciertas ventajas, como no necesitar aporte de calor externo o tratarse de un proceso mucho más rápido, que posibilita un arranque rápido del proceso y tiempos de respuesta cortos ante posibles variaciones en la producción de H_2 [29].
- **Ventajas particulares del reformado autotérmico**

Condiciones del proceso

- El proceso de reformado autotérmico se puede aplicar a productos derivados de la biomasa como el bioetanol, combinando las reacciones de reformado con vapor y oxidación parcial, para lo cual es habitual emplear catalizadores basados en metales nobles [29].
- Se pueden combinar las ventajas de ambos métodos mediante la coalimentación del O_2 , el vapor y el etanol simultáneamente a través de un proceso de reformado oxidativo [29].
- **Desventajas de los procesos termoquímicos o de reformado de los productos derivados**

Grado de desarrollo y escala

- Estos procesos aplicados a la conversión de productos derivados de la biomasa no han tenido un grado de aplicación tan extendido.
- **Desventajas particulares de la oxidación parcial**

Grado de desarrollo y escala

- El proceso de oxidación parcial se puede aplicar a productos derivados de la biomasa como el bioetanol, aunque ha sido menos investigado que otros procesos como el reformado con vapor del CH_4 [29].
- En general, el proceso de oxidación parcial pura no tiene una aplicación demasiado extendida en base al bioetanol por tratarse de una mezcla de etanol y H_2O en la que la eliminación del último supone un coste significativo [29].

➤ **PROCESOS BIOLÓGICOS O BIOQUÍMICOS**

El H_2 es un subproducto natural, aunque transitorio, de varias reacciones bioquímicas impulsadas por microbios. Además, ciertos microorganismos pueden producir enzimas capaces de generar H_2 a partir del H_2O mediante el aporte de una fuente de energía externa, como la luz solar [533].



Hablamos de biohidrógeno cuando el H_2 ha sido producido a partir de fuentes renovables como la biomasa, residuos orgánicos renovables o H_2O , ya sea biológicamente (biofotólisis, fermentación) o fotobiológicamente (fotodescomposición) [36], por lo tanto, se incluyen aquí dichos procesos.

Dentro de los métodos biológicos para la obtención de H_2 , podemos hablar con carácter general de algunos métodos dependientes del aporte de luz, como la biofotólisis directa o indirecta y la fotofermentación, y otros procesos independientes del aporte de luz como la fermentación oscura [36, 500], que tiene lugar en la oscuridad [26].

A continuación se resumen los principales métodos biológicos para obtención de H_2 , plasmados de manera esquemática en la figura 87 [500].

- Biofotólisis del agua utilizando algas verdes y algas verde-azuladas (cianobacterias)
 - Biofotólisis directa
 - Biofotólisis indirecta
- Fermentación
 - Fotofermentación
 - Fermentación oscura
- Sistemas de reactor híbrido
 - Biorreactores oscuros de fermentación y fotofermentativos
 - Biorreactores microbianos asistidos bioelectroquímicamente
- Reacción biológica de intercambio agua-gas

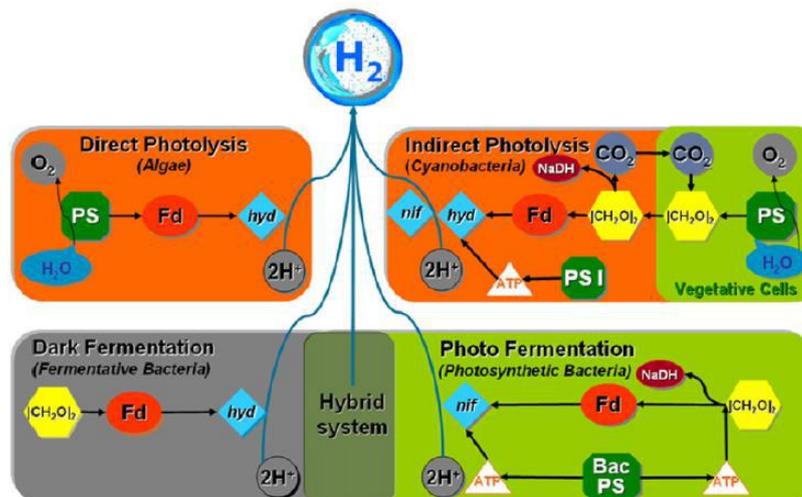


Figura 87. Principales métodos biológicos para obtención de hidrógeno [500]

○ Ventajas de los procesos biológicos o fotobiológicos

Se recogen aquí las principales ventajas de los procesos biológicos o fotobiológicos frente al resto de métodos para producción de H_2 .

Materias primas

- La tecnología de producción de biohidrógeno puede utilizar fuentes de energía renovable como la biomasa para la generación de H_2 , la forma más limpia de energía [533]; el H_2O o los residuos



orgánicos [36]; y otras fuentes de energía renovables como la solar, para el aporte de luz necesaria en determinados procesos

Condiciones del proceso

- Los métodos biológicos ofrecen claras ventajas para la producción de H_2 , como el funcionamiento en condiciones moderadas y la posible conversión en productos específicos [528]. Se llevan a cabo habitualmente a temperatura ambiente y presión atmosférica [533] en entornos catalizados por microorganismos, a diferencia de los procesos químicos o electroquímicos [500].

Aspecto ambiental – energético, tecnologías complementarias

- Consiguen simultáneamente el tratamiento de los residuos y la obtención de energía, es decir, su valorización energética [528].
- Los tratamientos biológicos para producción de H_2 como, por ejemplo, los que emplean bacterias anaerobias, resultan respetuosos con el medio ambiente [22].
- Suponen una fuente biológica de energía sostenible y renovable, sin emisiones de gases de efecto invernadero ni contaminación ambiental [500].
- El biohidrógeno proporciona un medio viable para el suministro sostenible de H_2 con baja contaminación y alta eficiencia asociada. En particular, la biotecnología posee adecuadas características de bajo coste y regeneración [36].
- Se ha señalado que los procesos biológicos de producción de H_2 son más respetuosos con el medio ambiente y menos intensivos en energía en comparación con los procesos termoquímicos para obtención de H_2 a partir de biomasa [22, 26] y, en general, con los termoquímicos y electroquímicos para obtención de H_2 [36], como los métodos de reformado con vapor de hidrocarburos o la oxidación parcial de los combustibles fósiles, que tienen lugar a altas temperaturas y, por lo tanto, son intensivos en energía y costosos [528].

Grado de desarrollo y escala

- Los métodos biológicos son muy adecuados para la producción descentralizada de energía en instalaciones de pequeña escala en lugares donde se dispone de biomasa o residuos, por lo que se evitan los gastos de energía y los costos de transporte [500].

Economía

- La eliminación de los residuos es una carga económica para la sociedad. Su uso para la generación de H_2 contribuye en gran medida a economizar el proceso [533].
- **Ventajas particulares de cada método biológico o fotobiológico**

Dentro de la totalidad de este grupo de procesos cada método tiene sus propias ventajas particulares. En la tabla 22 se resumen algunas de las ventajas más destacadas de los principales métodos biológicos para producción de H_2 y se realiza una comparativa entre ellos.



Proceso	Ventajas	Organismo representativo	Máximo ratio alcanzado (mmol H ₂ /l h)
Convencional			
Biofotólisis directa	Puede producir H ₂ directamente a partir del agua y la luz solar La energía de conversión solar se multiplica por diez en comparación con los árboles y los cultivos	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	0,07
Biofotólisis indirecta	Puede producir H ₂ a partir del agua Tiene la capacidad de fijar N ₂ de la atmósfera	<i>Anabaena variabilis</i>	0,36
Foto fermentación	Estas bacterias pueden utilizar un amplio espectro de energía lumínica Puede utilizar diferentes materiales de desecho como efluentes de destilería, residuos, etc.	<i>Rhodobacter spheroides</i>	0,16
Fermentación oscura	Puede producir H ₂ durante todo el día sin necesidad de luz Se puede utilizar como sustratos gran variedad de fuentes de carbono Produce valiosos metabolitos como los ácidos butírico, láctico y acético como subproductos Es un proceso anaeróbico, por lo que no hay problema de limitación de O ₂	<i>Enterobacter cloacae</i> DM 11	75,6
		<i>Clostridium sp. strain</i> No. 2	64,5
Nuevo			
Fermentación en dos etapas (oscuridad + foto)	El rendimiento estequiométrico de 12 mol de H ₂ por mol de hexosa representa el objetivo final del biohidrógeno	<i>Enterobacter cloacae</i> DM 11 + <i>Rhodobacter sphaeroides</i> OU 001	51,2
		Flora microbial + <i>Rhodobacter sphaeroides</i> OU 001	47,92

Tabla 22. Comparativa entre los diferentes procesos de producción biológica de hidrógeno [500]

○ **Desventajas de los procesos biológicos o fotobiológicos**

Se recogen aquí las principales limitaciones de los procesos biológicos o fotobiológicos frente al resto de métodos para producción de H₂.

Condiciones del proceso

- Falta de caracterización de los microorganismos para la producción de H₂ [20]. Insuficientes conocimientos sobre el metabolismo de las bacterias productoras de H₂ y los niveles de tolerancia a la concentración de H₂ de estas bacterias [533].
- El rendimiento de producción de H₂ de los métodos biológicos es considerablemente inferior al de los métodos termoquímicos o electroquímicos [24], especialmente si se emplean residuos como materia prima [22].
- La sensibilidad de la hidrogenasa a la presión parcial de O₂ y H₂ perturba gravemente la eficiencia de los procesos y se suma a los problemas que reducen el rendimiento [533].
- Baja eficiencia de conversión de la luz (menos del 10%) para la producción de H₂ fotolítico [20].



- Se necesitan reactores con un gran volumen para la producción de biohidrógeno para alcanzar altas tasas de producción de H_2 [22].
- Es necesario diseñar biorreactores apropiados para la producción de H_2 , para superar dificultades asociadas a: la consecución de una tasa de producción de H_2 continua y constante a largo plazo, la ampliación de la escala, la prevención de la transferencia de H_2 entre especies en condiciones no estériles y la separación/purificación del H_2 [533].

Grado de desarrollo y escala

- Las tasas de producción de biohidrógeno, la estabilidad y la eficiencia de esos procesos todavía no son suficientes para que sean comercialmente viables [533], las tecnologías no están en un estado suficientemente maduro para su producción comercial [20].
- Necesidad de mejoras tecnológicas: desarrollo de microorganismos genéticamente modificados, mejora del diseño del biorreactor, la ingeniería genética y metabólica, el desarrollo de procesos en dos etapas, etc. [500, 533].
- La producción biológica de H_2 no tiene capacidad para satisfacer las demandas de producción de H_2 a gran escala [24].
- Falta de comprensión sobre la mejora de la economía del proceso mediante la integración de la producción de H_2 con otros procesos [533].

Economía

- El coste de las materias primas puede suponer una limitación, que se puede paliar con el empleo de residuos [528], pero es necesario conseguir altos rendimientos de H_2 con las materias primas más baratas [533].
- Los problemas técnicos inherentes hacen que el coste del H_2 producido por métodos biológicos sea elevado aún en comparación con métodos convencionales como el reformado con vapor del CH_4 [20].
- El futuro de la producción biológica de H_2 depende no sólo de los avances en la investigación, sino también de consideraciones económicas (el coste de los combustibles fósiles), sociales y el desarrollo de sistemas de energía de H_2 [533].

- **Desventajas particulares de cada método biológico o fotobiológico**

Adicionalmente, cada método en particular tiene unas limitaciones más acusadas. En la tabla 23 se resumen algunas de las principales barreras de los métodos biológicos para producción de H_2 y posibles soluciones para superarlas.



Tipo de barrera	Barrera	Posible solución
Ciencia básica		
Organismo	Las bacterias no producen más de 4 mol de H ₂ /mol de glucosa de forma natural	Aislar más microbios novedosos y realizar un cribado combinatorio de las tasas de producción de H ₂ y su durabilidad Manipulación genética de bacterias establecidas
Enzima (hidrogenasa)	La sobreexpresión de la hidrogenasa no es estable Sensibilidad al O ₂ Inhibición de retroalimentación de H ₂	Mayor comprensión de la regulación y expresión de la enzima Estudios mutagénicos Fermentación a baja presión parcial de H ₂
Fermentación		
Materia prima	Alto coste de la materia prima adecuada (glucosa) Bajo rendimiento utilizando biomasa renovable	Biomasa renovable como materia prima Codigestión/uso de consorcios microbianos que puedan aumentar el rendimiento
Cepa	Falta de una cepa apta para la industria	Desarrollo de cepas/consorcios industrialmente viables
Proceso	Rendimiento del producto comercialmente viable Utilización incompleta del sustrato Proceso sostenible Esterilización	Sistema híbrido (foto + fermentación oscura) Vinculación de la fermentación con un segundo proceso que haga que ambos sean económicamente posibles Aplicación y utilización de herramientas de fermentación como el cultivo continuo Desarrollo de una tecnología/proceso de esterilización de flujo de bajo coste que pueda evitar la esterilización
Ingeniería		
Reactor	Falta de cinética/diseño de reactor apropiado para la producción de H ₂ Intensidad de la luz en el caso del fotobiorreactor	Incorporación de conceptos de procesos de ingeniería para desarrollar un reactor adecuado para la cepa/proceso definido Empleo de un reactor de panel plano o de tubo hueco
Termodinámica	Barrera termodinámica NAD(P)H → H ₂ (+4,62 kJ/mol)	Transporte inverso de electrones para impulsar la producción de H ₂ más allá de la barrera
Hidrógeno	Purificación/separación del H ₂ Almacenamiento	Selección de absorción de CO ₂ /H ₂ S Estudios básicos sobre el almacenamiento de H ₂

Tabla 23. Barreras científicas y técnicas y soluciones para la producción de hidrógeno por métodos biológicos [500]

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUA Y FUENTES DE ENERGÍA RENOVABLES

Se puede obtener H₂ mediante la división del H₂O a través de distintas metodologías, como resumió Mormirlan [33]:

- electrólisis, plasmólisis, magnetólisis, enfoque térmico (descomposición directa, catalítica y cíclica del agua, magmalisis);



- el uso de la luz (descomposición fotosensible con colorantes, fotólisis inducida por plasma, fotoelectrolisis, electrolisis foto asistida, conversión directa en hidrógeno por fotoelectrolisis: reducción fotoelectroquímica del CO₂ y la electrolisis fotovoltaica);
- la descomposición biocatalítica del agua, la radiolisis y otros enfoques [33].

Se analizan aquí las ventajas y las limitaciones de los métodos más extendidos o prometedores basados en agua para la producción de hidrógeno, siguiendo la siguiente clasificación:

- Métodos electroquímicos
Electrólisis
- Métodos con empleo de luz: fotoquímicos, fotocatalíticos y fotoelectroquímicos
Fotólisis
Fotocatálisis
Fotoelectrolisis
Fotoelectrocatalisis
- Métodos termoquímicos
- Métodos biológicos

➤ PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

✓ ELECTROLISIS

La electrolisis permite disociar las moléculas de H₂O en sus dos componentes, O e H₂ [25]. Para ello, es necesario el empleo de electricidad, que puede ser producida mediante:

- fuentes renovables como la biomasa, o las energías solar, eólica, geotérmica, etc.;
- energía nuclear; y
- fuentes no renovables, principalmente los combustibles fósiles.

Dentro de las oportunidades de la Cadena de Suministro de Hidrógeno Verde (GHSC) la idea principal es emplear sistemas mixtos de energía renovable para la producción de H₂, basados en la generación de energía eléctrica por medio de tecnologías como turbinas eólicas o módulos fotovoltaicos, para posteriormente utilizar esa energía para la generación de H₂ mediante sistemas de electrolizadores [30].

Se recogen a continuación algunas de las ventajas y limitaciones más significativas de la electrolisis frente a otros procesos de obtención de H₂.

○ Ventajas de la electrolisis

Materias primas

- La división del agua en gases (O₂ y H₂) por medio de electricidad generada con fuentes de energía renovables, como la biomasa, la energía geotérmica, eólica y solar, es un método respetuoso con el medio ambiente [22, 25].

Condiciones del proceso

- Los electrolizadores, tanto los convencionales de electrolitos alcalinos como los más novedosos de membrana de intercambio iónico, consiguen eficacias elevadas, superiores al 85% [25].



Producto resultante, tecnologías complementarias

- Se puede obtener H₂ puro. Por ejemplo, en un sistema comercial típico de electrólisis alcalina (AES), se genera H₂ puro consumiendo 4,49 kWh/m³ de electricidad [22].
- La electrólisis es muy adecuada para satisfacer las necesidades de abastecimiento de combustible en las primeras fases de penetración en el mercado de los vehículos de pilas de combustible. Los electrolizadores se escalan razonablemente bien y la eficiencia de la reacción de electrólisis es independiente del tamaño de la célula [20].
- El H₂ obtenido mediante electricidad producida a partir de fuentes renovables hace que la energía sobrante se convierta en almacenable y transportable, del mismo modo que los combustibles fósiles, pero sin el impacto ambiental negativo de estos, con una mayor capacidad de renovación [33]. El H₂ se comporta como medio de almacenamiento de energía del excedente de electricidad, pudiendo transformarse de nuevo en electricidad o servir para otras aplicaciones, por ejemplo, como combustible para el transporte [22, 33].

Aspecto ambiental – energético, tecnologías complementarias

- Permite la integración de la producción de H₂ empleando FER [22].

Grado de desarrollo y escala

- Los métodos electrolíticos convencionales conocidos como electrólisis de agua alcalina, han representado una tecnología madura durante décadas [28].

Economía

- La electrólisis eólica ocupa un lugar destacado en cuanto a su viabilidad técnica y económica, y tiene un gran potencial para convertirse en la primera tecnología competitiva que produzca grandes cantidades de H₂ renovable en el futuro [30]. El precio de la energía eólica se ha vuelto competitivo con las fuentes tradicionales de generación de energía en ciertas zonas.
- El sistema de energía solar de H₂ tiene el coste efectivo más bajo, si se tienen en cuenta el impacto ambiental y la eficiencia de uso del H₂ frente a otros sistemas basados en combustibles fósiles o derivados, como los combustibles fósiles sintéticos [16].
- Incluso si los recursos geotérmicos no son óptimos por sus condiciones de baja temperatura para su uso en turbinas, se pueden emplear otros equipos termoeléctricos o incluso el calor residual como fuente para la generación de H₂ mediante electrolisis [22].

○ Desventajas de la electrolisis

Materias primas

- Si se emplea electricidad producida mediante FER intermitentes, se debe garantizar la capacidad del sistema de energía renovable para satisfacer las necesidades de H₂ en cantidad y tiempo [30].

Condiciones del proceso

- El potencial eléctrico requerido para la descomposición a presión atmosférica y 25 °C de temperatura hace que las velocidades de reacción sean muy lentas. Un aumento del voltaje para



conseguir un incremento en la velocidad de reacción conlleva pérdidas de calor superiores, disminuyendo la eficiencia. Por otro lado, si se eleva la temperatura y la presión, es necesario emplear materiales más sofisticados y más costosos capaces de resistir la presión y posibles fenómenos de corrosión [20].

- Es necesario desarrollar materiales para los electrodos que posean una buena estabilidad electroquímica y una actividad adecuada frente a las reacciones electroquímicas convencionales, además de ser baratos, con una alta disponibilidad, fáciles de manipular y no contaminantes [33].

Economía

- El principal problema que presentan los electrolizadores, tanto los convencionales de electrolitos alcalinos como los más novedosos de membrana de intercambio iónico, es su elevado precio [25].
- En la actual tecnología de electrólisis del agua, los electrodos empleados suelen estar recubiertos de Pt, de alto coste, lo que hace que el proceso no sea económico. Se podrían sustituir con novedosos nanomateriales [22].

➤ PROCESOS CON EMPLEO DE LUZ: FOTOQUÍMICOS, FOTOCATALÍTICOS Y FOTOELECTROQUÍMICOS

La energía solar se puede emplear mediante almacenamiento químico con procesos como la activación fotocatalítica y/o fotoelectroquímica de las superficies semiconductoras sensibles a la luz [33]. Se contemplan diversos tipos de tratamientos para la producción de H₂, como:

- fotólisis;
- fotocatalisis;
- fotoelectrolisis; y
- fotoelectrocatalisis.

○ Ventajas de los métodos basados en agua con empleo de luz

Aspecto ambiental – energético, tecnologías complementarias

- La separación fotoquímica del H₂O es una alternativa de producción de H₂ en la que la materia prima es renovable y no se emite CO₂ [24].

Economía

- El proceso de dividir el H₂O en H₂ y O₂ con el uso de luz solar puede resultar un método de bajo coste para producir H₂ [33].

○ Desventajas de los métodos basados en agua con empleo de luz

Condiciones del proceso

- Para la producción fotoelectroquímica de H₂ es necesario desarrollar materiales semiconductores resistentes a la corrosión, así como la optimización del electrolito.



- Una célula fotoelectroquímica (PEC) es una combinación de una célula fotovoltaica (PV) y la tecnología de electrólisis. La eficiencia de la PEC para la producción de H_2 depende en gran medida de la eficiencia de la PV. Debido a la baja eficiencia inherente de estas últimas, las PEC resultan menos eficientes en la producción de H_2 que los procesos convencionales. La eficiencia típica que se alcanza es de alrededor del 5-6% [20].

Grado de desarrollo y escala

- La producción fotocatalítica de H_2 ha sido validada a escala de laboratorio. Sin embargo, la tecnología todavía no es viable a escala comercial [20].
- La producción fotocatalítica de H_2 no tiene la capacidad de producir H_2 en cantidades suficientemente grandes, a diferencia, por ejemplo, del reformado con vapor de CH_4 [20].
- Se necesita más investigación para determinar si la eficiencia y el coste de la producción de H_2 mediante la separación fotocatalítica del H_2O será competitivo con otros métodos de producción de H_2 [20].

Economía

- Para la producción fotoelectroquímica de H_2 el coste de las células fotovoltaicas es elevado.

➤ CICLOS TERMOQUÍMICOS

○ Ventajas de los ciclos termoquímicos

Materias primas

- La energía necesaria para llevar a cabo el proceso se puede producir a partir de fuentes renovables como la solar u otras como la energía nuclear, de hecho, este método tiene un gran potencial para su integración [534].

Condiciones del proceso

- Existe una gran variedad de opciones para el desarrollo de ciclos termoquímicos.
- Algunos ciclos termoquímicos logran reducir la temperatura requerida respecto a otros procesos termoquímicos, aumentando la gama de fuentes de calor compatibles [534] y reduciendo el consumo de energía.
- Tienen eficiencias energéticas globales potenciales que superan el 40% [534].
- Alcanzan una eficiencia mayor que otros tratamientos competidores como la electrolisis, con una eficiencia neta de aproximadamente el 24%, frente a un posible valor 50% del H_2 cuando se emplea un ciclo termoquímico con aporte el calor nuclear [534].

Producto resultante, tecnologías complementarias

- Para completar el ciclo se generan H_2 y O_2 mediante el uso de electricidad [20].



Grado de desarrollo y escala

- Tienen potencial para conseguir implantarse a nivel comercial, a gran escala y satisfacer la demanda energética futura de H_2 [534].

- o **Desventajas de los ciclos termoquímicos**

Condiciones del proceso

- Si el ciclo no es completamente cerrado se pueden producir problemas de contaminación derivados de las reacciones termoquímicas [33].
- Es necesario resolver problemas técnicos como la separación de los productos y el agente circulante, así como un mayor desarrollo de equipo para su industrialización y comercialización [33].

Grado de desarrollo y escala

- Muchos ciclos termoquímicos se encuentran aún en fase experimental a escala de laboratorio [33].

➤ **MÉTODOS BIOLÓGICOS**

Los métodos biológicos y fotobiológicos para la obtención de H_2 a través de la descomposición del H_2O se han incluido en los métodos biológicos aplicados a la biomasa y los residuos, ya que conjuntamente forman un grupo de procesos para la obtención de biohidrógeno [36].

3.1.2.2. **APLICACIONES DEL HIDRÓGENO**

Tras realizar un análisis del contexto energético y ambiental actual y la perspectiva futura, en la que parece que el H_2 va a tener un papel fundamental, y analizadas sus ventajas generales, es importante conocer cuáles son sus usos y aplicaciones por diversas razones: por un lado, es importante estimar su potencial, no solo en su uso como producto químico en procesos industriales sino también como vector energético, además de poder compararlo con sus competidores directos; por otro lado, analizar las características de las tecnologías para su uso final y las condiciones más adecuadas del H_2 en cada aplicación resulta de gran utilidad para optimizar todos los procesos vinculados, incluyendo además de su uso final el almacenamiento y el transporte para su suministro, y también su producción, en particular, si se emplea la gasificación con agua supercrítica de residuos. Para ello, en este apartado se hace un análisis de los posibles usos del H_2 , estudiando su potencial y las alternativas de aplicación (tipos de tecnología a emplear, uso final, escala de aplicación más adecuada...), tanto empleadas en la actualidad en un nivel ya maduro como nuevas tecnologías en desarrollo, evaluando las ventajas y desventajas del H_2 frente a otros combustibles y de las tecnologías innovadoras frente a otras más convencionales, para poder establecer una perspectiva para el H_2 producido mediante GASC de residuos en cada posible uso y determinar necesidades de mejora.

El H_2 posee una gran versatilidad, con una amplia gama de aplicaciones posibles, con dos áreas principales: i) aplicaciones materiales y ii) aplicaciones energéticas [535].



Dentro del sector industrial, considerando tanto la producción como el consumo, no hay duda de que el H_2 es un producto intermedio importante en los procesos industriales [2] con una amplia variedad de aplicaciones en procesos de síntesis química, en industrias alimenticias, en refinerías... [24]. Se trata de una materia prima importante en las industrias petroquímica y química [397], siendo uno de los reactivos más utilizados debido a su uso en la producción de amoníaco y metanol [31]. Hoy en día, incluso se emplea una gran cantidad de gas H_2 también como combustible en petroquímica y en la industria química [318].

Actualmente, el H_2 es una de las fuentes de energía más prometedoras ya que es capaz de liberar grandes cantidades de energía sin generar especies contaminantes, con un papel importante como combustible alternativo [31], siendo empleado tanto en aplicaciones de transporte como estacionarias, para generación de calor, electricidad, etc. El H_2 es un gas combustible que se puede emplear como vector energético, es decir, es un portador de energía, como la electricidad [318]. A día de hoy existe un creciente interés en el uso del H_2 como combustible para motores de combustión interna y pilas de combustible [397], cuyo desarrollo futuro conllevarán un aumento en la demanda de este gas. El H_2 también se emplea para la generación de energía en otras aplicaciones como la propulsión de cohetes [2].

3.1.2.2.1. USOS DEL HIDRÓGENO EN SECTORES INDUSTRIALES

Dentro de las posibles aplicaciones finales del H_2 en la industria, existen diferentes posibilidades, desde el uso en su forma pura como portador de energía, el empleo como materia prima industrial, o combinado con otros compuestos para producir los denominados combustibles y materias primas basadas en el H_2 .

En algunos casos se emplea el H_2 con fines energéticos mediante su uso directo como combustible para la combustión en calderas industriales y calentadores de proceso y también mezclado con otros combustibles y diluyentes, con un gran potencial para su uso final en el mercado [28, 519].

Los productos derivados se pueden manufacturar utilizando H_2 producido a partir de cualquier fuente (como electricidad, biomasa o combustibles fósiles), y se pueden emplear en aplicaciones como motores, turbinas y procesos químicos. Incluyen productos como el CH_4 sintético, los combustibles líquidos sintéticos y el metanol, que requieren para su formación C e H_2 . También incluyen el NH_3 , que se puede utilizar como materia prima química o potencialmente como combustible, y que se fabrica combinando el H_2 con N_2 [521]. En gran parte de las aplicaciones materiales del H_2 que implican su adición para el procesamiento o refinado posterior de otros compuestos o intermediarios, como la producción de NH_3 , el refinado de petróleo o la producción de metanol [519], se requieren unas condiciones especiales que permitan obtener los resultados deseados mediante el uso catalizadores que faciliten alcanzar unas determinadas condiciones de presión, temperatura y reacción [535]. Algunas de las aplicaciones materiales más relevantes del H_2 son las asociadas a las siguientes industrias:

- industria química: síntesis de amoníaco y otros fertilizantes nitrogenados [25, 28];
- industria alimentaria: hidrogenación catalítica de ácidos grasos insaturados en aceites animales y vegetales para producción de aceites comestibles y grasas, alimentos para animales u otros productos como jabones [20, 24];
- industria petroquímica y síntesis de combustibles: hidrotratamiento de crudos pesados, hidrogenación y desulfuración para producción de gasolina y diésel, síntesis de combustibles por



Fischer-Thropsch, síntesis de metanol, etanol, etc.[24, 38]; hidrogenación de aceites vegetales en biorrefinerías, etc. [535];

- industria metalúrgica, del vidrio: tratamiento con calor en la producción de hierro y acero y soldado y elaboración de aleaciones, agente reductor en el corte de vidrio... [20, 32, 521];
- industria farmacéutica y cosmética: procesado de vitaminas... [20];
- industria electrónica: fabricación de capas semiconductoras en circuitos integrados... [20, 32]; y
- tratamiento de residuos peligrosos: hidrogenación de dioxinas, PCBs, etc. [25, 28].

3.1.2.2.2. USOS DEL HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA

El uso del H₂ como fuente de energía implica el uso de la energía que contiene para su conversión en otras formas como la electricidad, el calor o la energía mecánica. De este modo, existen diferentes posibilidades de utilización, que a su vez dependen de la tecnología de conversión de energía utilizada [535].

El H₂ se considera un medio de energía ideal para el almacenamiento, la transición y el uso, siendo el combustible con mayor densidad de energía en masa de todos los tipos, alcanzando 120 MJ/kg de poder calorífico inferior [2]. Se puede catalogar al H₂ no como fuente de energía, sino como un portador de ésta [363], aunque en términos de aplicaciones energéticas representa una fuente de energía secundaria y un almacén de energía química [535].

Existen diversas alternativas de uso del H₂, tanto para el transporte como para aplicaciones estacionarias, que están recibiendo una notable atención desde la perspectiva técnica y política [17, 18]. El H₂ se puede emplear, por ejemplo, como base de los combustibles limpios dentro del sector del transporte, desde el transporte por carretera en coches y furgonetas (vehículos ligeros) o camiones y autobuses (vehículos pesados); marítimo (buques y puertos); en aviación; o transporte ferroviario. También se puede utilizar para la generación de energía (electricidad distribuida y central y generación de energía térmica [500]), el almacenamiento de electricidad y como combustible para la prestación de servicios en edificaciones [521]. El H₂ se puede usar como combustible en tecnologías de combustión directa como motores de combustión interna (MCI), turbinas, etc. o mediante su transformación en otras formas de energía como en tecnologías de conversión de energía electroquímica [536].

La realidad es que existe una gran variedad de tecnologías de uso final del H₂, escalables a diferentes modelos de producción. En general, se presupone que el H₂ es transportado desde su fuente de producción hasta la ubicación del consumidor, donde debe ser reconvertido a otra forma de energía, por ejemplo, a energía mecánica para su uso en transportes o a energía eléctrica para su uso en los hogares. Hay varias formas de lograrlo: empleando el H₂ como un gas para alimentar MCI o mediante el empleo de pilas de combustible (PC) para producir electricidad de uso directo (como en la calefacción) o con motores eléctricos para producir energía mecánica. Los pros y los contras de cada método son complejos, y cambian con el tiempo y el lugar de estudio [505]. Para la generación de energía estacionaria para servicios públicos y usos residenciales, en el caso de la generación centralizada, por ejemplo, es común recurrir a la combustión directa en motores de turbina o ciclos combinados con gasificación integrada (CCGI), mientras que para la generación distribuida se encuentra más extendido el uso de PC o pequeñas turbinas [519]. Como combustible limpio, el H₂ se puede utilizar para para la generación de energía eléctrica y motriz [526] en los sistemas de cogeneración de las industrias y los hogares y en los vehículos



de pila de combustible (VPC) en los que la combustión convencional de combustibles fósiles conlleva la contaminación del aire [2]. Aunque es posible utilizar el H_2 como fuente de energía en motores de calor (como el MCI), cada vez es menos común, aunque se continúa desarrollando tecnologías novedosas más eficientes. La PC es ahora la principal tecnología de conversión del H_2 con fines energéticos. En los últimos años se han conseguido enormes progresos técnicos en dicha tecnología y es capaz de alcanzar una eficiencia global y eléctrica más altas que la de los motores térmicos [535]. El H_2 puede ser usado en PC automotrices a bordo de vehículos, así en como PC in situ en fábricas, hoteles u otros negocios [366].

En el contexto de la economía del H_2 se considera que el H_2 se usará como combustible y como portador de energía, apoyado por organizaciones e individuos con varias perspectivas diferentes [537]:

- una de ellas destaca la importancia del H_2 porque permite el almacenamiento, la transmisión y el uso más fácil de varias fuentes de energía. El H_2 por sí mismo, puesto que en la naturaleza solo lo podemos encontrar en muy pequeñas cantidades en su forma elemental, no se ha de tratar como una fuente primaria de energía, sino como un portador de energía, una forma de trasladar la energía de una fuente primaria al usuario final, de forma análoga a la electricidad. En este sentido, se podría producir H_2 a partir de H_2O empleando electricidad generada mediante fuentes renovables como la eólica, la solar y la biomasa, o incluso, mediante el uso de plantas de energía nuclear. Este H_2 se recombinaría con el O_2 de las celdas de combustible para producir electricidad para hacer funcionar automóviles, electrodomésticos, luces y otros dispositivos;
- otra visión del H_2 se centra en la reducción del uso de energía despilfarradora, un objetivo que se consigue mediante el empleo de tecnologías de mayor eficiencia como es el caso de las PC frente a los MCI;
- una tercera línea de desarrollo prioriza el uso de H_2 principalmente para reducir la dependencia de algunos países con respecto a los combustibles fósiles cuyas reservas se localizan en otros, inestables geopolíticamente. Para los defensores de esta idea, las plantas centralizadas que producen H_2 a partir de carbón local y liberan el CO_2 a la atmósfera de acuerdo con los futuros créditos de emisión adquiridos serían totalmente aceptables; y
- existe otro punto de vista que destaca el uso de PC alimentadas con H_2 como una oportunidad para construir nuevos programas de investigación o para crear negocios alrededor de productos novedosos para los consumidores y la industria.

Aunque sus objetivos a largo plazo son diferentes, a corto plazo todas estas perspectivas requieren políticas para continuar desarrollando tecnologías como los VPC, PC para aplicaciones estacionarias e infraestructuras de producción y distribución del H_2 [17]. Se espera que la ingeniería de la energía del H_2 se aplique a cohetes, aviones, automóviles y generación de energía, con tecnologías capaces de convertir el H_2 en formas de energía química, térmica, etc. para su uso final [526].

La penetración del H_2 en los diversos sectores, con la sustitución parcial de los combustibles fósiles en aplicaciones como servir de combustible de automoción en vehículos o la generación distribuida de electricidad a escala de edificios, que incluso se puede integrar térmicamente con la calefacción central, el aire acondicionado y la generación de agua caliente, estará condicionada por el desarrollo de la tecnología y los incentivos de los gobiernos [17].



A continuación, se analiza más detalladamente el potencial del H₂ en cada tipo de aplicación, de la mano de la tecnología empleada frente a sus competidoras, así como sus desventajas y necesidades adicionales de desarrollo futuro.

APLICACIONES ENERGÉTICAS ESTACIONARIAS

El uso del H₂ en aplicaciones estacionarias puede jugar un papel importante en el desarrollo de la economía del H₂. Algunos analistas proyectan que la generación distribuida (GD) de energía eléctrica será un mercado en el que el uso directo de H₂ representa una nueva alternativa de combustible. Las pilas de combustible y las turbinas que utilizan H₂ podrían proporcionar una importante oportunidad futura para el H₂ producido a partir de fuentes distintas al gas natural en las zonas en las que se dispone de tuberías. Esta podría ser una vía para favorecer la transición al H₂ y estimular las inversiones en infraestructuras de H₂, posiblemente antes de que los VPC estén listos para su comercialización [519].

Si resulta económico, los pequeños electrolizadores, junto con los dispositivos de generación de energía distribuida, podrían sustituir y complementar las baterías en el mercado de la energía de reserva de GD. Los llamados sistemas regenerativos en la escala de 1,50 kW podrían convertir y almacenar energía de la red en forma de H₂, que podría utilizarse posteriormente para regenerar la energía en PC o en dispositivos de combustión. Esta aplicación puede representar un nicho de mayor valor para la electrólisis y las PC que el mercado del transporte. Además, podría ofrecer desafíos técnicos menos exigentes: las PC vehiculares estarán sujetas a vibraciones y tensiones térmicas, mientras que las aplicaciones estacionarias de respaldo no lo estarían, y además sólo necesitarían garantizar la fiabilidad en un plazo más corto [519].

El uso de H₂ en los hogares seguirá el concepto de energía difusa. En lugar de transmitir la electricidad a los hogares, como en la actualidad, se transmitirá el H₂ en tuberías, y en el lugar de consumo se convertirá en electricidad, para suplir aquellas funciones del hogar que lo necesiten, y el resto se utilizará para generar calor de calefacción, ofreciendo una ventaja en términos de energía total [505].

➤ GENERACIÓN DE POTENCIA ESTACIONARIA: TURBINAS (TB) Y CICLOS COMBINADOS (CC)

La energía del H₂ es indispensable para construir una sociedad energética sostenible. En la actualidad, la generación de energía térmica utiliza combustibles fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural como combustibles, pero la aparición del CO₂ es inevitable y se trata de una causa de calentamiento global. La generación de energía de H₂ mediante su empleo como combustible se propone como solución parcial para evitar este problema [526].

La investigación y el desarrollo de turbinas de vapor y de gas alimentadas con H₂ comenzaron en los Estados Unidos en la década de 1950. En la década de 1970 se llevó a cabo el desarrollo de combustores para pequeñas turbinas de gas, y más tarde se comenzaron a estudiar los sistemas de ciclo cerrado [526]. Desde entonces ya se apuntó que las plantas de turbinas de gas alimentadas por gas natural podrían ser alimentadas por H₂. Una de las cuestiones a analizar es la competitividad entre la ruta térmica hacia la energía, a través de la tecnología de PC o mediante una turbina o un motor de combustión, para lo cual el H₂ sería conducido a una planta industrial y utilizado para producir electricidad localmente, que dependerá de la eficiencia en la conversión de energía y podría favorecer la opción de PC [505].



- **Modelos de producción en la generación de potencia estacionaria con turbinas y ciclos combinados**

Tanto la tecnología básica de turbinas como la integración en sistemas cerrados se pueden emplear con distintos fines de generación de potencia estacionaria.

- **Generación Centralizada (GC)**

Para la generación de potencia centralizada se puede emplear el H_2 mediante su combustión directa, con el empleo de motores de turbina o en ciclos combinados. Los motores de turbina de gas con un sistema de combustión de gas natural convencional o un sistema de combustión de inyección de H_2O pueden funcionar con H_2 o combustibles ricos en H_2 realizando pocas modificaciones sobre los inyectores del núcleo, o incluso ninguna. Dado que el H_2 puede quemarse en las turbinas (TB) de gas, su mercado podría ofrecer una opción a corto plazo para incrementar la producción de H_2 - suponiendo que no se genere a partir del gas natural. Las TB ubicadas en el lugar de producción de H_2 podrían generar electricidad, que podría transmitirse a través del sistema existente de transmisión y distribución eléctrica a los usuarios residenciales, comerciales e industriales [519].

- **Generación Distribuida (GD)**

Se puede emplear el H_2 para la generación de potencia distribuida mediante su uso directo en pequeñas TB. Algunas de ellas, de menos de 25 MW, pueden funcionar con combustibles ricos en H_2 o H_2 realizando pocas o ninguna modificación, de manera similar a las TB de gas para la generación de energía central. Se han realizado algunas demostraciones de sistemas de 5 y 10 MW con gas H_2 enriquecido en refinerías, aunque no en la misma medida que para el caso de las grandes TB [519].

- **Tecnología e integración de sistemas**

- **Turbinas (TB)**

Una turbina de H_2 es un sistema de generación de energía que acciona una TB de gas o una TB de vapor utilizando el calor de combustión del H_2 . Por lo tanto, la configuración del equipo es equivalente a la generación de energía térmica. Si se reemplaza el gas natural empleado como materia prima en procesos de generación de energía térmica convencionales por H_2 , se forma una turbina de H_2 -aire. Con esta combinación de materias primas, se generan NO_x por el N_2 y el O_2 del aire, por lo que se requiere colocar un catalizador de desnitrificación en la parte posterior para reducir la concentración de NO_x en el gas de escape. Dado que la velocidad de combustión del H_2 es más rápida que la de hidrocarburos basados en CH_4 , existe la posibilidad de que la cámara de combustión se pueda hacer más compacta [526].

- **Sistemas cerrados con turbinas de hidrógeno-oxígeno**

Cuando se utiliza el O_2 como agente oxidante en una proporción adecuada, el gas de escape se compone sólo de vapor. Si se queman completamente el H_2 y el O_2 en la cámara de combustión, es posible realizar el aporte de calor requerido utilizando el calor de reacción química de la materia prima. De este modo, se realiza la generación de energía, en un sistema cerrado, altamente eficiente y sin emisión de contaminantes, que puede resultar uno de los sistemas más adecuados para la generación de energía desde el punto de vista ambiental.



En la figura 88 se recoge un diagrama conceptual de un sistema cerrado en el que la descomposición del H_2O se lleva a cabo en un equipo a alta presión por medio de electrolisis, donde [526]:

- (A) H_2 y O_2 ,
- (B) combustor,
- (C) generador,
- (D) TB de alta presión,
- (E) TB de baja presión,
- (F) unidad de suministro de H_2O ,
- (G) enfriador.

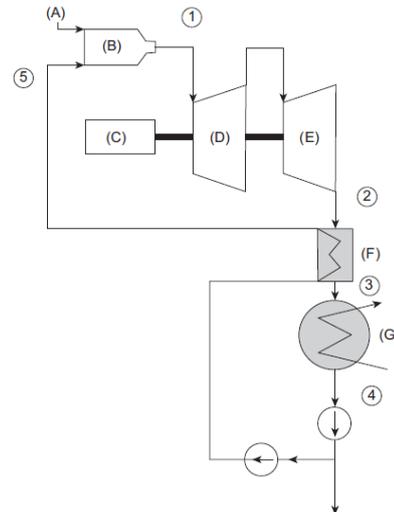


Figura 88. Diagrama conceptual de un sistema cerrado [526]

- **Aplicaciones integradas**

Además del uso de las tecnologías básicas aplicables al H_2 , se están combinando diversas tecnologías para conseguir ciclos combinados que permitan obtener mayores eficiencias y minimizar el impacto de los productos resultantes del proceso. Las grandes TB, en particular los sistemas de ciclo combinado de gasificación integrada (CCGI), han funcionado con éxito con gas natural sintético con volúmenes de hasta el 62 % de H_2 en plantas de proceso en los Estados Unidos y Europa [519]. En este sentido, se están haciendo esfuerzos, por ejemplo, para combinar la generación de energía de alta eficiencia y baja emisión de carbono mediante la combinación del CCGI de carbón y la captura y almacenamiento de carbono (CAC), incluyendo TB de gas de combustión de H_2 [526]. Además, se están desarrollando nuevas posibilidades como el sistema de triple CC para generación de energía que combina una PC de óxido sólido, una TB de gas y una TB de vapor. A pesar de estar en desarrollo en este momento, las expectativas para este sistema son cada vez mejores. La razón de ello es que, teóricamente, la eficiencia puede superar el 60%. En última instancia, se espera que se ponga en práctica como un generador de cero emisiones al acoplarse con la generación de energía de H_2 [526].

- **Mezcla de combustibles**

Del mismo modo que es posible integrar diferentes tecnologías para la generación de energía, es posible adaptar dichas tecnologías para el uso de un solo combustible o la mezcla de varios. Dado que el empleo de los combustibles fósiles provoca la emisión CO_2 , se está estudiando como solución la combustión mixta de los combustibles fósiles con H_2 o NH_3 (considerado como portador de H_2) para reducir estas emisiones. Ya se han realizado investigaciones sobre los combustibles mixtos de H_2 , CH_4 y NH_3 y combustibles fósiles como el carbón, con procesos como la gasificación del carbón, el CH_4 y el NH_3 o la combustión mixta de carbón pulverizado y NH_3 . En este contexto, se considera positiva la penetración del H_2 para promover una menor emisión de C en los gases de escape. Actualmente, varias centrales térmicas permanecen en el área de la llamada combustión mixta con la introducción de H_2 en el gas natural o en el gas de carbón, pero ya se está llevando a cabo el desarrollo de una cámara de combustión capaz de realizar una combustión de H_2 exclusivamente [526].



- **Ventaja competitiva y potencial del hidrógeno en la generación de potencia estacionaria en turbinas y ciclos combinados**

Dentro de la aplicación del H₂ en la tecnología de TB, cabe destacar que el gas de escape de la TB de H₂ y O₂ se compone únicamente de vapor de agua, y se considera un equipo generador de energía con un alto rendimiento medioambiental, por lo que su desarrollo resulta deseable. Esto supone una ventaja frente a los procesos convencionales en los que las TB de vapor utilizan combustibles fósiles, que causan problemas ambientales y, por tanto, es necesario instalar calderas de recuperación de calor residual y realizar operaciones de reducción de NO_x para evitar la contaminación del aire [526].

- **Desventajas y retos del hidrógeno en la generación de potencia estacionaria en turbinas y ciclos combinados**

Durante el proceso de generación de energía con H₂ no se emite CO₂; sin embargo, dado que se requiere una gran cantidad de H₂ como combustible, es indispensable disponer de una gran cantidad de fuentes para su producción [526].

Además, de cara al desarrollo futuro de la tecnología de TB de H₂, existen diversos retos tecnológicos que deben ser resueltos para la combustión del H₂. Por un lado, las TB de H₂ pueden ser adaptadas mejorando los combustores de las TB de gas en uso actualmente. Sin embargo, las características de combustión del gas H₂ llevan asociadas varias desventajas en términos de combustión en comparación con otros combustibles existentes, como el gas natural, como: i) bajo poder calorífico, ii) alta tasa de combustión y iii) alta temperatura adiabática de la llama. Por esta razón, se deben resolver varios problemas como la generación de puntos calientes locales debidos a la alta temperatura de la llama y la aparición de NO_x cuando se utiliza el aire como oxidante. Estos aspectos se resumen en la tabla 24 [526].

Comparación de las características de combustión entre el H₂ y el gas natural	Mejora de la cámara de combustión de H₂
El H ₂ tiene un calor de combustión bajo, aproximadamente 1/3 del del GN	Diseño para aumentar el caudal de gas, con medidas como el aumento del diámetro de las tuberías de gas y el aumento del número de cámaras de combustión
La velocidad de combustión del H ₂ es unas 7 veces más rápida que la del GN	En la cámara de combustión de tipo premezcla tiende a producirse la inversión. Por este motivo, se pueden producir daños notables en la cámara de combustión
El H ₂ tiene una temperatura de llama adiabática aproximadamente un 10% superior a la del GN	Generación de puntos calientes locales. Cuando se utiliza aire como agente oxidante, se generan NO _x

Tabla 24. Comparativa de las características de combustión de la energía del metano y del hidrógeno y posibilidades de mejora de los combustores [526]

Por otro lado, como la tecnología de TB de H₂ se puede escalar fácilmente, la expectativa de generación de energía a gran escala está mejorando. En una TB de H₂ se ha ideado un sistema similar al de un generador de ciclo Rankine convencional, en el que el H₂ se introduce directamente en una cámara de combustión, se quema y se introduce en una TB. Por esta razón, dado que la temperatura en la cámara



de combustión idealmente llega a alcanzar los 2.000 °C, es necesario desarrollar materiales resistentes, además de solucionar otras dificultades para la quema estable de H₂. Dado que la eficiencia en la generación de energía es superior cuando la temperatura de operación es mayor a medida que la escala es superior, se espera un futuro desarrollo de la generación de energía concentrada que reduzca la generación de CO₂ [526].

Con carácter general, para el mercado de combustión del H₂ en TB de gas para generar electricidad existen necesidades de I+D para abordar cuestiones como las siguientes:

- tecnología de combustión para reducir las emisiones de NO_x y lograr mayores eficiencias;
- gestión del combustible y control para el cumplimiento de los requisitos de operabilidad y seguridad;
- equilibrio entre de coste y eficiencia;
- compatibilidad de los materiales de los componentes con el gas de combustión H₂; y
- desarrollo y optimización de sistemas [519].

➤ GENERACIÓN DE POTENCIA ESTACIONARIA: PILAS DE COMBUSTIBLE (PC)

○ Modelos de producción en la generación de potencia estacionaria con pilas de combustible

Las aplicaciones estacionarias de las PC se centran en la producción eléctrica, especialmente mediante generación distribuida [538].

● **Generación descentralizada y energía de reserva**

Las PC se utilizan cada vez más como alternativa tanto a los generadores, en la producción de energía, como a las baterías recargables, como fuente de energía de reserva. Las pilas de combustible estacionarias (PCE) se pueden utilizar para la alimentación descentralizada en zonas aisladas de la red. El mercado de las aplicaciones de energía de reserva es cada vez más importante. Las aplicaciones de reserva incluyen, en primer lugar, el suministro de energía de emergencia y, en segundo lugar, el suministro de energía ininterrumpida (SAI). Los grupos electrógenos de emergencia se utilizan para mantener el funcionamiento en caso de cortes de energía prolongados. En estos casos, el cambio de la red eléctrica suele interrumpirse (brevemente). Por el contrario, los sistemas de alimentación ininterrumpida se utilizan para proteger los sistemas técnicos altamente sensibles contra las fluctuaciones de la red y las interrupciones de corta duración, a fin de garantizar un funcionamiento continuo. Los ámbitos de aplicación son, en particular, los sistemas de telecomunicaciones e informáticos, como las torres de radio o los centros de procesamiento de datos [535].

○ Tecnología e integración de sistemas

● **Tecnología**

Existen diferentes tecnologías de PC que permiten su uso en distintas aplicaciones (transporte, generación estacionaria, telecomunicaciones, aplicaciones portátiles, etc.) y con variados rangos de potencia (desde vatios a megavatios). Se clasifican principalmente por el tipo de electrolito y la temperatura a la que se opera la pila. Se diferencian cinco grupos de PC según tipo de electrolito y tres según el rango de temperatura:



- i) pila de combustible alcalina (AFC); ii) pila de combustible de electrolito polimérico / pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC); iii) pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC); iv) pila de combustible de carbonato fundido (MCFC); v) pila de combustible cerámica de óxido / pila de combustible de óxido sólido (SOFC); y
- i) PC de baja temperatura a menos de aproximadamente 100 °C; ii) PC de media temperatura por encima de 100 °C; y iii) PC de alta temperatura por encima de 500 °C.

En general, la pureza necesaria del H₂ utilizado disminuye a medida que aumenta la temperatura, requiriendo un H₂ más puro para los casos de temperaturas más bajas. Las eficiencias que pueden alcanzar las PC dependen, entre otras cosas, del funcionamiento con aire u O₂ puro. Además, la eficiencia global aumenta si la PC no sólo se utiliza para la generación de electricidad sino también en sistemas de cogeneración, es decir, con el empleo tanto de la electricidad como del calor producido [535].

La tabla 25 contiene un resumen de los parámetros de funcionamiento más característicos de las PC y en la figura 89 y la tabla 26 se recoge el rango de aplicaciones de cada tipología y su rendimiento [524, 535]. La gran variedad de PC existente lleva asociada un gran número de aplicaciones. Así, las PEMFC, AFC y DMFC, por ejemplo, se destinan a aplicaciones de transporte y portátiles, mientras que las PAFC se destinan a aplicaciones de microgeneración, las MCFC a aplicaciones estacionarias de cogeneración y las SOFC a estacionarias con hibridación con microturbinas de gas [538].

Tipo de pila de combustible	Temperatura operación (°C)	Electrolito	Potencia	Combustible	Oxidante
Alcalina (AFC)	60-100	Hidróxido de potasio	Hasta 250 kW	H ₂	O ₂ (puro)
Polímeros (PEM)	50 – 90 (baja temperatura) hasta 180 (alta temperatura)	Membrana polimérica	De 500 W a 400 kW	H ₂ puro o de reformado de compuestos hidrogenados (reformado externo): gas, syngas, biogás, metano	O ₂
Metanol Directo (DMFC)	50-100	Membrana polimérica	0,01-0,2	Metanol diluido	O ₂
Ácido fosfórico (PAFC)	160 – 220	Ácido fosfórico	50 kW- 10 MW	H ₂ puro o de reformado de compuestos hidrogenados (reformado externo): gas natural o metanol	O ₂
Carbonatos (MCFC)	600 – 700	Carbonatos fundidos	100 kW- 2 MW	H ₂ y CO del reformado interno de gas natural o gasificación de carbón: gas, syngas, biogás, metano	O ₂
Óxidos sólidos (SOFC)	700 –1.000	Óxido cerámico sólido	100 kW-250 MW	H ₂ y CO del reformado interno de gas natural o gasificación de carbón: gas, syngas, biogás, metano	O ₂

Tabla 25. Resumen de los parámetros de funcionamiento principales de las pilas de combustible [524, 535]



Tipo de pila de combustible	Rendimiento (%)	Coste de inversión (\$/kW _{el})	Vida útil (h)	Desarrollo del mercado	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	50-60	200-700	5.000-8.000	Establecido desde hace décadas, pero limitado a aplicaciones especializadas	Viajes espaciales, submarinos
Polímeros (PEM)	30-60 (dependiendo del tamaño y la aplicación)	3.000-4.000 (estacionario) ~500 (móvil)	60.000 (estacionario) 5.000 (móvil)	Mercado temprano/ tipo de pila de combustible líder maduro	Transmisión de vehículos, viajes espaciales. Portátil, estacionario baja potencia: microgeneración y cogeneración en bloque, energía de reserva
Ácido fosfórico (PAFC)	30-45	4.000-5.000	30.000-60.000	Maduro (bajo volumen)	Estacionario media potencia: generación de energía descentralizada, cogeneración en bloque
Carbonatos (MCFC)	45-60	4.000-6.000	20.000-40.000	Mercado temprano/ introducción en el mercado (especialmente para plantas más grandes)	Estacionario alta potencia: centrales eléctricas (carga base), cogeneración (calor/vapor de proceso)
Óxidos sólidos (SOFC)	50-70	3.000-4.000	hasta 90.000	Maduro (volúmenes en aumento)	Transporte Estacionario: centrales eléctricas, cogeneración (calor/vapor de proceso), micro + cogeneración en bloque

Tabla 26. Aplicaciones y rendimiento de cada tipología de pilas de combustible [524, 535]

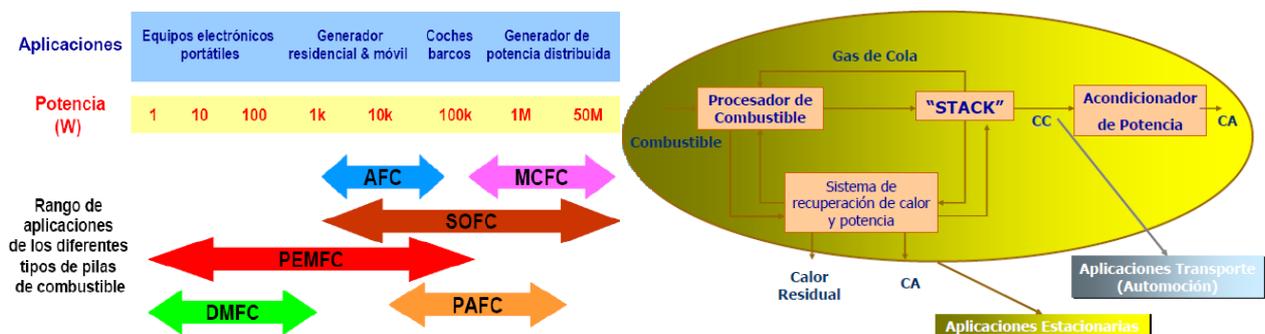


Figura 89. Aplicaciones y rendimiento de cada tipología de pilas de combustible [524]



- **Aplicaciones estacionarias**

Las pilas de combustible para aplicaciones estacionarias pueden ser importante impulsor del desarrollo del mercado mundial de este tipo de tecnología, dominado actualmente por la pila de combustible de membrana polimérica de electrolito de baja temperatura (PEMFC) que, por su densidad de potencia, flexibilidad y potencial de reducción de costes, es la más adecuada para fines de movilidad. La pila de combustible de óxido sólido (SOFC) se ha convertido en el segundo tipo de pila de combustible más importante. Esta pila de combustible de alta temperatura se utiliza para el suministro continuo de energía o electricidad doméstica y en el sector de las centrales eléctricas [535].

Existen cuatro sistemas diferentes de celdas de combustible, según el tipo de electrolito, que son potencialmente adecuados para potencia estacionaria, actualmente implementadas en el mercado o en desarrollo: i) celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), ii) celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), iii) pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) y iv) pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) [519]. Además de existir diferentes tipos de PCE, con aplicaciones incluso de refrigeración, se pueden utilizar como combustibles además del H₂ otros como el metanol, el gas natural y el gas licuado de petróleo [535].

- **Aplicaciones integradas**

El alto coste de inversión de las PC actualmente hace que resulten interesantes soluciones que integren el sistema de generación eléctrica con otros, que pueden ir desde la simple cogeneración hasta la hibridación con otro tipo de tecnologías, como las microturbinas de gas o los ciclos de Rankine orgánicos, que permitan, con un pequeño incremento de la inversión, aumentar considerablemente la rentabilidad del sistema [538].

Los sistemas basados en PC están disponibles comercialmente y son bastante utilizados para la producción de calor, energía eléctrica, refrigeración y producción de combustible de H₂ en un sistema único. En el caso de la energía estacionaria, las PC se utilizan para la generación distribuida, produciendo solo electricidad, pero también están configuradas para la cogeneración de calor y energía (CHP). Teniendo en cuenta que del empleo del H₂ en una PC para producir electricidad los subproductos del proceso son vapor y calor, si las PC operan a altas temperaturas el sistema puede ser configurado como un cogenerador y emplear la energía residual, por ejemplo, para calefacción [539]. Estos sistemas de cogeneración con PC pueden ser modificados y empleados para aplicaciones de energía muy limpias, silenciosas y seguras, que van desde despliegues urbanos comerciales e industriales hasta soluciones de suministro de energía remotas y fuera de la red. En el caso de los sistemas de PC de calor y energía combinados a nivel doméstico, están siendo escalados para mercados de alto volumen [539].

En algunos casos solo resulta de interés la generación de electricidad, especialmente en el caso de las unidades de energía de reserva. En otros casos, como las aplicaciones para el sector residencial, se observa un valor añadido relevante en el uso del calor de los subproductos. Si estas plantas se utilizan para calefacción doméstica, también se denominan plantas de micro-CHP o mini-CHP y tienen menores rendimientos. Estas plantas de cogeneración pueden ser operadas con dos estrategias:

- que la planta cubra la mayor parte de la demanda de electricidad o de calor; y



- que, si los precios de la electricidad son altos, se adopte un modo de operación que priorice la generación de electricidad. De esta manera se puede minimizar la compra de electricidad de la red o que incluso la electricidad CHP generada se inyecte en la red eléctrica y resulte reembolsada.

El calor producido como subproducto de la cogeneración se utiliza para cubrir una parte de la demanda de calor de los edificios. El modo de funcionamiento, en su mayor parte centrado en la generación de electricidad, da lugar a una baja producción de energía térmica y, por tanto, el resto de la demanda de calor del edificio se cubre con un sistema de calefacción adicional, por ejemplo, una caldera de condensación [535].

- **Ventaja competitiva y potencial del hidrógeno en la generación de potencia estacionaria con pilas de combustible**
 - Pilas de combustible alimentadas con H_2 para generación de energía distribuida

Las PC ofrecen el potencial de una generación de energía distribuida muy eficiente, limpia y silenciosa. Dado que la PC es un dispositivo de generación de energía electroquímico que transforma directamente la energía química en energía eléctrica, tiene una alta eficiencia de generación de energía incluso a pequeña escala, sin producir emisiones como otros procesos para la generación de energía como la combustión [519]. Debido a que no posee partes rotativas, hace poco ruido y vibración, por lo que es adecuado para su uso práctico como un sistema de energía en entornos urbanos [526].

- Pilas de combustible alimentadas con H_2 frente a plantas convencionales de procesos térmicos

El principio de la PC fue descubierto ya en 1838/39. Sin embargo, en ese momento, la PC no podía hacer ninguna incursión contra la combinación del motor de vapor y el generador. Probablemente, la principal ventaja de las PC frente a los procesos de generación de energía térmica es la conversión electroquímica directa, sin necesidad de una reacción térmica y con una mayor eficiencia eléctrica asociada. De hecho, en comparación con las centrales térmicas convencionales, las PC tienen eficiencias eléctricas mucho más altas. Esto es ventajoso desde una perspectiva exergética, ya que se produce mucha electricidad de alto valor y poco calor, por diversas razones:

- La eficiencia óptima de los motores de calor se indica con la eficiencia de Carnot, que depende de la relación entre la temperatura de combustión (superior) y la temperatura del aire entrante (inferior). De hecho, los motores térmicos no pueden convertir todo el calor del proceso de combustión en energía mecánica, sino sólo una parte de él. En el caso de la generación de electricidad mediante motores térmicos también se requiere el uso de un generador. Además, los motores térmicos reales que funcionan con procesos de gasolina o diésel están muy por debajo de las eficiencias teóricas de Carnot y, funcionando con combustibles fósiles, emiten tanto contaminantes atmosféricos como gases de efecto invernadero.
- En las PC, la energía contenida en el H_2 se convierte en energía eléctrica y térmica. En este proceso, se liberan 286 kJ de energía por cada mol de H_2 . La conversión de esta energía liberada (entalpía de reacción) en energía eléctrica determina la máxima eficiencia de una PC. En teoría, las PC pueden alcanzar eficiencias de más del 80 %. Sin embargo, debido a las pérdidas de tensión,



los rendimientos realmente alcanzables son menores, de hasta el 60 %, incluso en el caso de las plantas de menor capacidad instalada.

- Dado que una PC produce tanto calor residual como electricidad, también puede ser utilizada en procesos de cogeneración. Si el calor residual se encuentra a un nivel de temperatura suficientemente alto, se puede añadir un proceso de cogeneración posterior. Este es el caso de las pilas de combustible de alta temperatura (SOFC y MCFC), dando lugar a eficiencias globales mucho más altas que en los motores térmicos puros. En el modo combinado, es decir, eléctrico y térmico, las PC pueden alcanzar eficiencias de hasta el 95%. Además, los sistemas de PC se caracterizan por su alta eficiencia en todos los puntos de carga, son silenciosos, tienen bajos costes de mantenimiento y funcionan (localmente) sin emisiones [535].
- Pilas de combustible alimentadas con H₂ en aplicaciones de energía de respaldo

Las pilas de H₂ para aplicaciones de energía de respaldo, en operación continua, se caracterizan por las siguientes ventajas: larga operación autónoma y vida útil, bajos costes de mantenimiento debido a la falta de partes móviles y generación de electricidad silenciosa y libre de emisiones (localmente). La capacidad de reserva de las PCE varía desde unos pocos kilovatios hasta más de 1 GWe. Además, las PC con salidas eléctricas de bajo voltaje son a menudo equipos portátiles, que ofrecen ventajas de peso en comparación con las baterías recargables y los generadores [535].

- Pilas de combustible alimentadas con H₂ para generación de energía distribuida frente a aplicaciones de transporte

Las PC están siendo desarrolladas actualmente para la generación distribuida, la mayoría para aplicaciones de menos de 1 MW. Algunos sistemas híbridos de celdas de combustible de óxido sólido/turbina de gas están siendo desarrollados para aplicaciones de 5 MW. Aparte de las PC utilizadas en aplicaciones espaciales, las estacionarias de ácido fosfórico son las únicas para las que existe "producción" y experiencia en el mercado. Los requerimientos para las PC de aplicaciones estacionarias son comúnmente menos estrictos en relación al precio específico que en las aplicaciones del transporte en una misma escala de potencia (500 \$/kW frente 50 \$/kW) y de huella, aunque requieren de una mayor vida útil (40.000 a 50.000 horas frente 3.600 horas) [519].

- **Desventajas y retos del hidrógeno en la generación de potencia estacionaria con pilas de combustible**

A pesar de todas las ventajas que poseen las PC, actualmente son más de cuatro veces más caras de instalar que los generadores de combustión interna y más del doble que los generadores de microturbina, con los que se comparan frecuentemente. Los altos costes de capital de los sistemas de PC que han sido vendidos o validados hasta la fecha, han sido una barrera importante para la penetración en el mercado de la generación distribuida (GD) [519]. El alto coste de adquisición supone una desventaja, por ejemplo, en el caso de los sistemas de calefacción de PC que, sin incentivos, aún no son económicamente viables en comparación con las calderas de condensación. Sin embargo, se puede suponer que a medida que aumente el número de compras y se produzcan efectos sinérgicos con las pilas de combustible PEM de aplicaciones automovilísticas, los costes de adquisición de sistemas de PC para el suministro de energía doméstica seguirán disminuyendo [535].



Para abordar las principales barreras se requieren estudios básicos de electroquímica y materiales [519]. Los principales problemas técnicos y de coste de las PC, independientemente del electrolito o del rango de temperatura de operación, tanto para los sistemas estacionarios como para automóviles son [519]:

- coste y vida útil de la pila;
- necesidad de desarrollo de reformadores de combustible eficientes y de bajo coste;
- necesidad de desarrollo de sistemas de almacenamiento de hidrógeno para vehículos que sean baratos, ligeros, compactos, seguros y rápidos de reabastecer; y
- necesidad de electrónica de potencia e integración del sistema en general.

USO EN EL SECTOR DEL TRANSPORTE

El H₂ ha sido señalado como el combustible de ensueño del futuro con multitud de beneficios sociales, económicos y ambientales [36, 500]. Está recibiendo mucha atención como posible sustituto futuro de los combustibles fósiles en el sector del transporte [7], con un gran potencial a largo plazo para reducir la dependencia del petróleo extranjero y disminuir las emisiones de C y cumplir los requisitos de emisiones establecidos. En la última década la idea de una economía post-combustibles fósiles basada en el H₂ ha comenzado a ganar un interés predominante [28, 500] y, especialmente en el sector del transporte, se han realizado considerables esfuerzos de investigación para introducir el H₂ como fuente de energía alternativa, donde las PC están emergiendo como una solución limpia viable a largo plazo [38, 413]. Precisamente, en ocasiones, se indica que de esta tecnología y del desarrollo y la comercialización de los vehículos con pila de combustible (VPC) dependerá el éxito del H₂ en el sector del transporte [519].

○ Tecnología y aplicaciones

El H₂ como fuente de energía para la movilidad se puede emplear en distintos medios de transporte: vehículos de pasajeros, motos, autobuses, camiones y vehículos comerciales ligeros, camiones industriales, aplicaciones náuticas, ferrocarril/hidráulico, aviación y viajes espaciales [535].

Las opciones de aplicación del H₂ como combustible para la movilidad pueden diferenciarse, en primer lugar, por la forma química o el enlace del hidrógeno y, en segundo lugar, por la tecnología de conversión de energía mediante la cual se pone a disposición la energía almacenada en el H₂.

- En el caso de uso directo del hidrógeno molecular, puro, los medios de transporte lo utilizan directamente, es decir, sin conversión posterior, como fuente de energía. El H₂ puede utilizarse directamente tanto en motores de combustión interna como sistemas de pilas de combustible.
- Si se trata de uso indirecto, el H₂ se utiliza para producir fuentes de energía final o se transforma en combustibles gaseosos o líquidos mediante pasos de conversión adicionales. Estos combustibles “Power-to-Gas” (PtG) y “Power-to-Liquids” (PtL) se pueden utilizar, a su vez, en motores térmicos e incluso sería posible su uso en PC utilizando un reformador, pero no es económicamente viable [535].

La aplicación del H₂ en el sistema de transporte, en el que podría adquirir un papel predominante [18, 28], ya sea como combustible en los MCI o en PC para generar electricidad, ha recibido mucha atención en el ámbito de la política energética [17, 22]. En términos generales, el H₂ se puede emplear como combustible



mediante su combustión directa de manera análoga a otros como la gasolina o el keroseno [7] en MCI, actualmente la tecnología más empleada en el transporte por carretera [535]. Sin embargo, la combinación más importante y prometedora para el futuro de la industria de la energía y la movilidad es la PC como convertidor de energía y el H₂ como fuente de energía [535].

○ **Ventaja competitiva y potencial del hidrógeno en el sector del transporte**

Como combustible de automoción el H₂ posee diversas ventajas, siendo las principales las siguientes [18, 28, 505]:

- se trata de un combustible no contaminante ya que el único subproducto derivado es el agua;
- se puede utilizar en la tecnología actual de MCI con pequeñas modificaciones (siendo la principal en el sistema de encendido); y
- puede ser empleado directamente como combustible, mientras que algunas fuentes de energía como la solar o la nuclear no ofrecen esa posibilidad. Si los principales suministros de energía del futuro se producen a través de largas distancias, cabe la posibilidad de transportar el H₂ directamente, sin procesos adicionales para su transformación en otras formas de energía.

● **Combustión y explosión**

Algunas de las ventajas que posee el H₂ se derivan de sus características de combustión y explosión, como la rapidez de combustión, la ausencia de emisiones tóxicas o un alto octanaje efectivo [22, 26], recogidas en la tabla 27 [22, 32].

Características de la combustión y la detonación del hidrógeno	
Densidad (Kg/m ³) en condiciones estándar (P=1 atm, T=0 °C)	0,084
Calor de vaporización (J/g)	445,6
Poder calorífico inferior (KJ/g)	119,93
Poder calorífico superior (KJ/g)	141,8
Conductividad térmica en condiciones normales (mW/cm/K)	1.897
Coefficiente de difusión en el aire en condiciones normales (cm ² /s)	0,61
Límites de inflamabilidad en el aire (vol%)	4,0–75
Límites de detonabilidad en el aire (vol%)	18,3–59
Índice de oxígeno límite (vol%)	5
Composición estequiométrica en el aire (vol%)	29,53
Energía mínima de ignición en el aire (MJ)	0,02
Temperatura de autoignición (K)	858
Temperatura de llama en el aire (K)	2318
Velocidad máxima de combustión en el aire en condiciones normales (m/s)	3,46
Velocidad de detonación en el aire en condiciones normales (km/s)	1,48–2,15
Energía de la explosión en relación con la masa g TNT (g)	24
Energía de explosión en relación con el volumen g TNT (m ³) (STP)	2,02

Tabla 27. Características de combustión y explosión del hidrógeno [22, 32]



Las propiedades que favorecen el uso del H₂ como combustible frente a otros combustibles como la gasolina o el CH₄, tal y como se recoge en la tabla 28, son las siguientes [28]:

Propiedad	Hidrógeno	Metano (H/C=4)	Gasolina (H/C=1,87)
Peso molecular (g/mol)	2,016	16,04	~110
Densidad másica (kg/NAm ³) a P=1 atm =0,101 MPa, T=0 °C	0,09	0,72	720–780 (líquido)
Densidad másica (kg/NAm ³) del H ₂ líquido a 20 K	70,9	–	–
Punto de ebullición (K)	20,2	111,6	310–478
Poder calorífico inferior (MJ/kg) (asumiendo que se produce vapor)	120	50	44
Poder calorífico superior (MJ/kg) (asumiendo que se produce agua)	142	55,5	47,3
Límites de inflamabilidad (% volumen)	4,0–75,0	5,3–15,0	1,0–7,6
Límites de detonabilidad (% volumen)	18,3–59,0	6,3–13,5	1,1–3,3
Velocidad de difusión en el aire (m/s)	2,00	0,51	0,17
Energía de ignición (mJ)			
En la mezcla estequiométrica	0,02	0,29	0,24
En el límite inferior de inflamabilidad	10	20	n/a
Velocidad de la llama en el aire (cm/s)	265–325	37–45	37–43
Toxicidad	No tóxico	No tóxico	Tóxico por encima de 50 ppm

Tabla 28. Propiedades físicas y químicas de tres de combustibles (hidrógeno, metano y gasolina) [28]

- Límites de inflamabilidad: el H₂ tiene un amplio rango de inflamabilidad en comparación con otros combustibles. Por ejemplo, en el aire tiene límites mucho más amplios de inflamabilidad (4-75% en volumen) que el CH₄ (5,3-15% en volumen) y la gasolina (1-7,6% en volumen). Los motores de H₂, por lo tanto, pueden funcionar de manera más eficaz con mezclas mucho más pobres que los motores de gasolina. Tan solo un 4% de H₂ por volumen en una mezcla con el aire sirve como combustible.
- Energía de ignición: una mezcla estequiométrica de H₂ y aire tiene una energía mínima de ignición muy baja, de 0,02mJ.
- Límites de detonación: el H₂ es explosivo en un rango muy amplio de concentraciones cuando está confinado, sin embargo, a diferencia de muchos otros combustibles, es muy difícil de detonar si no está confinado.
- Temperatura de ignición: en comparación con los otros combustibles, el H₂ tiene una temperatura de ignición más alta. Además, un motor de H₂ es fácil de arrancar en un invierno frío porque el H₂ permanece en estado gaseoso hasta que alcanza una temperatura de tan solo 20 K. Tales



características juegan un papel importante en la disminución de la variación del ciclo del motor para la seguridad de la combustión.

- Velocidad de llama: la velocidad de llama del H_2 es mayor (más rápida) que la de la gasolina aproximadamente en un orden de magnitud.
- Alta difusividad: el H_2 tiene una difusividad muy alta. Esta capacidad de dispersarse en el aire es considerablemente mayor que la de la gasolina y es ventajosa por dos razones principales: facilita la formación de una mezcla uniforme de combustible y aire, y si se produce una fuga de H_2 se dispersa rápidamente. Por lo tanto, se pueden evitar o minimizar las situaciones de riesgo.

- **Contenido energético y eficiencia**

Otra de las razones por las que la utilización del H_2 en el sistema de transporte ha recibido mucha atención es porque se trata de un combustible limpio que puede aplicarse fácilmente en motores de combustión [28] o en las pilas de combustible para la generación de electricidad, siendo el contenido energético del H_2 de aproximadamente 122 kJ/g, lo cual es 2,75 veces mayor que el de los combustibles de hidrocarburos [22, 528]. El H_2 puede considerarse más eficiente térmicamente que otros combustibles como la gasolina, ya que combustiona mejor en condiciones de exceso de aire. De media, los vehículos de H_2 son un 22% más eficientes [32]. De este modo, los vehículos alimentados con H_2 no solo reducen drásticamente la dependencia de los recursos de combustibles fósiles y mitigan significativamente las emisiones, sino que además la eficiencia de los vehículos es mayor, como en el caso de los VPC de H_2 , que es tres veces mayor que la de los motores de gasolina [22]. Adicionalmente, el H_2 se puede emplear también como combustible en MCI sin modificaciones sustanciales [26].

Además de por la consideración de la ventaja de la eficiencia en la utilización del H_2 , éste se posiciona como mejor combustible para el transporte por otras razones. Es importante que el combustible para el transporte sea lo más ligero posible y también que ocupe el menor espacio posible. Se pueden combinar estos requisitos en un número adimensional, denominado factor de movilidad. Cuanto más alto sea el factor de movilidad, mejor será el combustible para el transporte. Entre los combustibles líquidos, el H_2 líquido tiene el mejor factor de movilidad, mientras que el metanol tiene valor más bajo. Así pues, el H_2 líquido es el mejor combustible de transporte cuando se compara con los combustibles líquidos como la gasolina, el combustible para aviones y los alcoholes. Análogamente, el H_2 gaseoso es el mejor combustible gaseoso de transporte [16].

- **Combustible limpio, reducción de emisiones**

Una razón importante por la que ha crecido el interés en los combustibles alternativos para el transporte es la preocupación por el efecto invernadero [28]. La utilización de H_2 está libre de formación de gases tóxicos, así como de la emisión de CO_2 , y el único subproducto de su uso es el vapor de agua, de modo que los vehículos alimentados con H_2 disminuyen drásticamente la dependencia de los combustibles fósiles y mitigan notablemente las emisiones de los tubos de escape [22].

Las principales emisiones de los vehículos de motor incluyen CO , NO_x , HC , Pb y otras partículas. El H_2 es una de las opciones de combustible limpio para reducir las emisiones de los vehículos de motor ya que en su combustión no produce CO_2 , CO u otras partículas contaminantes. De la combustión del H_2 se forma H_2O , que incluso se puede utilizar cerrando un ciclo beneficioso para la naturaleza [28, 381] y una pequeña



cantidad de NO_x , una contaminación insignificante cuando la temperatura máxima es limitada. Algunos NO_x se forman a temperaturas de combustión muy altas (sobre los 2.000 °C); afortunadamente, la temperatura de autoignición del hidrógeno es sólo 600 °C [28]. En cualquier caso, la cantidad de NO_x generada es mucho menor que en el caso de los motores de gasolina y, con las medidas adecuadas, puede ser reducida incluso alcanzando niveles tan bajos como en los motores diésel [28].

Si el H_2 se produce a partir de combustibles fósiles, el CO_2 generado debe ser capturado y secuestrado para que haya una reducción significativa de las emisiones de GEI en comparación con los combustibles convencionales para el transporte utilizados con tecnologías vehiculares avanzadas [28]. Se ha señalado en ocasiones [507] que la captura de CO_2 añade alrededor de un 25-30% al coste de producción de H_2 mediante reformado de vapor del metano (SMR). El H_2 puede ayudar a reducir las emisiones de C de una manera más efectiva, si se produce a partir de fuentes de energía renovable y energía nuclear [28].

- **Desventajas y retos del hidrógeno en el sector del transporte**

En contraposición a las ventajas que posee el H_2 , existen algunos obstáculos que hacen del H_2 un combustible poco económico, como la falta de disponibilidad en la naturaleza y el costoso proceso de producción, además de algunas barreras en términos de almacenamiento y transporte, por ejemplo, para el H_2 como gas a presiones y temperaturas normales frente a los combustibles líquidos [22, 26].

La principal barrera para el uso del H_2 como combustible para vehículos son los grandes volúmenes necesarios para su almacenamiento debido a su densidad, con un valor de densidad energética de 10 MJ/m³, extremadamente baja comparada con la del metano (CH_4) y el propano (C_3H_8), que poseen una densidad energética de 32,6 y 86,7 MJ/m³ (a 15 °C y 1 atm) respectivamente [22, 26]. Los coches deben tener capacidad llevar suficiente H_2 para tener una autonomía de conducción aceptable para los consumidores, pero la baja densidad del combustible lo dificulta [17]. El H_2 puede ser almacenado a bordo de un vehículo como gas comprimido, como líquido en contenedores criogénicos, o como gas ligado a ciertos metales en hidruros metálicos. Sin embargo, debido a su baja densidad, el H_2 comprimido no podrá ofrecer un rango comparable al de la gasolina. El H_2 puede alcanzar una densidad razonable adsorbido en los hidruros metálicos, pero estos metales hacen que los sistemas sean muy pesados [28]. El almacenamiento es un área importante de investigación con varios enfoques en desarrollo. Una campaña para modificar las expectativas de los consumidores de 500 km entre recargas también podría servir como solución a este problema [17].

Además del almacenamiento, el H_2 como combustible de transporte tiene un lado negativo y es que es más difícil de transportar que otros como el metanol, ya que necesita cilindros de alta presión, si es gaseoso, y tanques criogénicos, si es líquido (y el coste de la licuefacción añade alrededor de 25% al coste del combustible) [505].

La transición a nuevos combustibles y/o portadores de energía es especialmente problemática en el sector del transporte debido a la naturaleza difusa del sistema y su compleja composición público-privada [519]. La distribución geográficamente dispersa de los vehículos terrestres favorece a los combustibles que son fáciles de transportar y almacenar, es decir, los combustibles que son líquidos a temperatura ambiente. Considérese, por ejemplo, que los combustibles de gas natural y la electricidad son generalmente menos costosos (sobre la base de la unidad de energía) y tienden a ser "más limpios" que los combustibles



líquidos, pero son mucho más difíciles de transportar, en el caso del gas natural, y mucho más difíciles de almacenar, en el caso de la electricidad. Los combustibles basados en alcoholes son fáciles de transportar y almacenar, pero tienden a ser más caros que los combustibles del petróleo, el gas natural y la electricidad. Así, los principales combustibles de automoción siguen siendo la gasolina y el diésel. Debido al gran número de vehículos existentes dentro del transporte por carretera y su relativamente lenta rotación, un cambio en el combustible y/o en el portador de energía debe ser transitorio, es decir, debe haber suficiente combustible disponible para la gran flota existente mientras el nuevo combustible se introduce en paralelo [519]. La conveniencia del sistema de distribución de los combustibles basados en el petróleo es un factor clave en el continuo dominio de los vehículos que funcionan con combustibles fósiles líquidos. Esto explica en gran parte por qué los vehículos eléctricos híbridos de gasolina han tenido éxito en su penetración en el mercado de consumo, mientras que los vehículos eléctricos conectados a la red no lo han hecho. El éxito de los vehículos híbridos energéticamente eficientes resulta significativo en dos sentidos: por un lado, demuestra el enorme desafío que supone ir más allá del sistema de gasolina relativamente simple que se utiliza actualmente de forma generalizada, pero, por otro lado, crea una barrera aún mayor para las nuevas tecnologías, como el vehículo de pila de combustible de hidrógeno (VPC), al mejorar la economía de combustible de los vehículos convencionales [519].

➤ USO EN EL SECTOR DEL TRANSPORTE: MOTORES

Como se ha citado anteriormente, el H_2 puede ser empleado como combustible mediante su uso directo en motores de combustión interna [500].

○ Tecnología y aplicaciones

● **Tecnología**

El H_2 tiene buenas propiedades como combustible para los MCI de los automóviles y se puede usar utilizado directamente en un MCI no muy diferente de los motores utilizados con gasolina [18, 28]. Además, en la actualidad se están desarrollando sistemas innovadores que permiten la aplicación de gases de síntesis con una alta concentración de H_2 en MCI fabricados con nuevos materiales como los cerámicos, más eficientes desde el punto de vista energético, y con gran variedad de aplicaciones en el transporte, desde pequeños vehículos hasta barcos.

● **Aplicaciones integradas**

El H_2 se puede emplear en aplicaciones integradas con otros combustibles. Así, el MCI puede funcionar en un modo bivalente con gasolina e H_2 producido a partir de fuentes renovables, lo que podría ser de gran importancia en el período de transición a una economía de H_2 en la fase temprana de su introducción en el mercado [7]. Ya se han experimentado algunas posibilidades como la mezcla de H_2 y etanol como combustible renovable alternativo en un motor de encendido por chispa con carburador [18, 28]. Esto supone, además, que los motores estén preparados para funcionar con combustibles sin necesidad de tener una pureza extrema o sin ser estrictamente necesario disponer de grandes cantidades de H_2 a corto plazo para satisfacer toda la demanda.



- **Ventaja competitiva y potencial del hidrógeno en el sector del transporte mediante motores**

Ya se han indicado algunas de las ventajas del H_2 derivadas de sus propiedades como combustible. La posibilidad de utilizar el H_2 como combustible de automoción ha recibido atención debido a la creciente importancia de la reducción de las emisiones de gases de escape. Cuando un MCI utiliza H_2 puro, la relación de equivalencia puede extenderse a valores muy bajos, donde las emisiones de escape se reducen en varios órdenes de magnitud. Otra ventaja del motor de H_2 es que no genera contaminantes como CO_2 , CO, HC o Pb. Además, al utilizar H_2 en forma de gas, se superan los problemas de atomización y vaporización del combustible. Con el aire, se puede controlar la formación de NO_x haciendo funcionar al motor de forma muy eficiente, bajando la temperatura y disminuyendo las revoluciones por minuto, permitiendo una mejor disipación del calor [32].

Como se ha indicado, el H_2 puede ser utilizado como combustible en MCI convencionales sin modificaciones sustanciales [18, 22, 26]. En principio, los motores térmicos tienen capacidad multicomcombustible, es decir, pueden procesar diferentes combustibles líquidos y gaseosos, y el H_2 es muy adecuado para su uso en este tipo de equipos debido a propiedades como un amplio rango de ignición y una alta velocidad de llama, que permiten mejorar la eficiencia del motor, además de por la reducción significativa de las emisiones contaminantes del aire en comparación con los combustibles de hidrocarburos. Hasta hace unos diez años, los autobuses, furgonetas y coches con MCI propulsados por H_2 se desarrollaban como prototipos y vehículos de producción de bajo volumen. En este contexto se probaron diferentes conceptos de motores y estrategias de mezcla de combustibles. En el caso de los coches de pasajeros y vehículos similares, sólo se utilizaron motores de encendido por chispa, que en algunos casos también podían funcionar con gasolina, tratándose de un motor bivalente [535].

- **Desventajas y retos del hidrógeno en el sector del transporte mediante motores**

El uso de H_2 en los MCI posee algunas desventajas. Así, por ejemplo, en contraste con los sistemas de PC, la eficiencia de la combustión de H_2 a altas temperaturas no siempre es mayor que la de los motores de gasolina y diésel operados convencionalmente [535]. Además, el H_2 tiene una densidad muy baja. Esto resulta en dos problemas cuando se usa en un MCI: por un lado, se necesita un volumen muy grande para almacenar suficiente H_2 para dar a un vehículo una autonomía de conducción adecuada, y por otro, la densidad energética de la mezcla H_2 -aire, y por lo tanto la potencia de salida, se reduce. El H_2 tiene buenas propiedades como combustible para los MCI de los automóviles y se puede utilizar como combustible directamente en un MCI no muy diferente de los motores utilizados con gasolina, el problema es que mientras que el H_2 suministra tres veces la energía por libra de gasolina (unos 0,6 litros de gasolina), sólo tiene una décima parte de la densidad cuando el H_2 está en forma líquida y mucho menos cuando se almacena como gas comprimido [28].

Algunas otras desventajas están relacionadas con aspectos de seguridad y ambientales. El pequeño tamaño de las moléculas de H_2 lo hace susceptible de filtrarse del tanque de almacenamiento. Si se escapan cantidades significativas de H_2 al medio ambiente, se pueden constituir radicales libres de H_2 debido a la radiación ultravioleta, lo que lleva a la reducción del O_3 [22]. Además, si los átomos de H_2 penetran entre los átomos de metal en el caso de los sistemas metálicos, pueden causar el deterioro de



los materiales y una reducción de la resistencia mecánica, incluso existe la posibilidad de que se genere una combustión explosiva con el O₂ del aire [526].

➤ USO EN EL SECTOR DEL TRANSPORTE: PILAS DE COMBUSTIBLE (PC)

El H₂ y su utilización en las PC han sido considerados como una alternativa potencial de energía limpia para satisfacer la demanda de energía sostenible [24]. Dados los avances técnicos realizados en la tecnología de las PC en los últimos años, pero también debido a los requisitos técnicos que se exige a los motores térmicos alimentados con H₂, el uso del H₂ como combustible se centra ahora casi exclusivamente en la PC [535].

○ Tecnología y aplicaciones

• **Tecnología**

En el dispositivo electroquímico de PC se convierte directamente la energía química que contiene el H₂ en energía eléctrica [20] sin necesidad de quemar el combustible, a diferencia de otras tecnologías como los motores de pistón y las turbinas de gas [539].

Tal y como se vio en el apartado “Generación de Potencia Estacionaria: Pilas de Combustible” existen diferentes tipos de PC que permiten su uso en distintas aplicaciones (transporte, generación estacionaria, telecomunicaciones, aplicaciones portátiles, etc.) y con variados rangos de potencia (desde vatios a megavatios) [524]. Por ejemplo, las de tipo PEMFC, AFC y DMFC se destinan a transporte y aplicaciones portátiles [538].

El mercado mundial de PC está dominado actualmente por la pila de combustible de membrana polimérica de electrolito de baja temperatura (PEMFC), que por su densidad de potencia, flexibilidad y potencial de reducción de costes es la más adecuada para fines de movilidad [535]. Desde el punto de vista económico, la conversión del combustible de hidrocarburo líquido en H₂ para alimentar las pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEM) utilizando una unidad compacta y energéticamente eficiente tiene numerosas aplicaciones potenciales, incluyendo el reemplazo de baterías y automóviles con demandas de potencia que van desde varios milivatios hasta 100 kW [397].

• **Aplicaciones**

La primera aplicación práctica de las PC surgió en la década de 1950, cuando fueron utilizadas para proveer de potencia a bordo de naves espaciales. Las PC se siguen utilizando en la exploración espacial, pero en las últimas décadas la tecnología ha migrado a otras aplicaciones, como el transporte de vehículos y la generación de energía estacionaria [539].

Las aplicaciones para transporte de tecnología de PC y combustibles de H₂ incluyen autobuses urbanos, unidades de potencia auxiliar (APU) para camiones pesados, vehículos de entrega, montacargas, vehículos de transporte de equipaje en aeropuertos, vehículos de minería, carros de golf, scooters, botes e incluso aviones [519]. Debido a baja eficiencia de la combustión de hidrógeno a alta temperatura, y también por los avances técnicos que se han realizado en la tecnología de las PC móviles, para todos los fines prácticos, en la actualidad sólo se utiliza la combustión en frío en los sistemas de PC del sector de la movilidad. La



energía eléctrica generada a partir del H₂ en las PC se puede utilizar para impulsar vehículos de motor u otros medios de transporte. Además, las PC pequeñas también pueden suministrar electricidad para los componentes auxiliares o las unidades de energía auxiliar de los vehículos u otros medios de transporte. Esto se aplica particularmente a los medios de transporte más grandes, como los barcos o los aviones, que en algunos casos requieren cantidades considerables de energía o electricidad para los componentes auxiliares. El estado y las perspectivas de los sistemas de H₂ y de PC para alimentar los medios de transporte se encuentran en el centro del debate. La excepción son los viajes espaciales, que se pueden considerar, precisamente, como los que han impulsado el desarrollo del H₂ como combustible para el transporte y la tecnología de las PC, tanto desde el punto de vista histórico como técnico [535]. En la figura 90 [535] se recoge el grado de madurez tecnológica (TRL) de los dispositivos accionados por H₂ en el sector del transporte mediante PC.

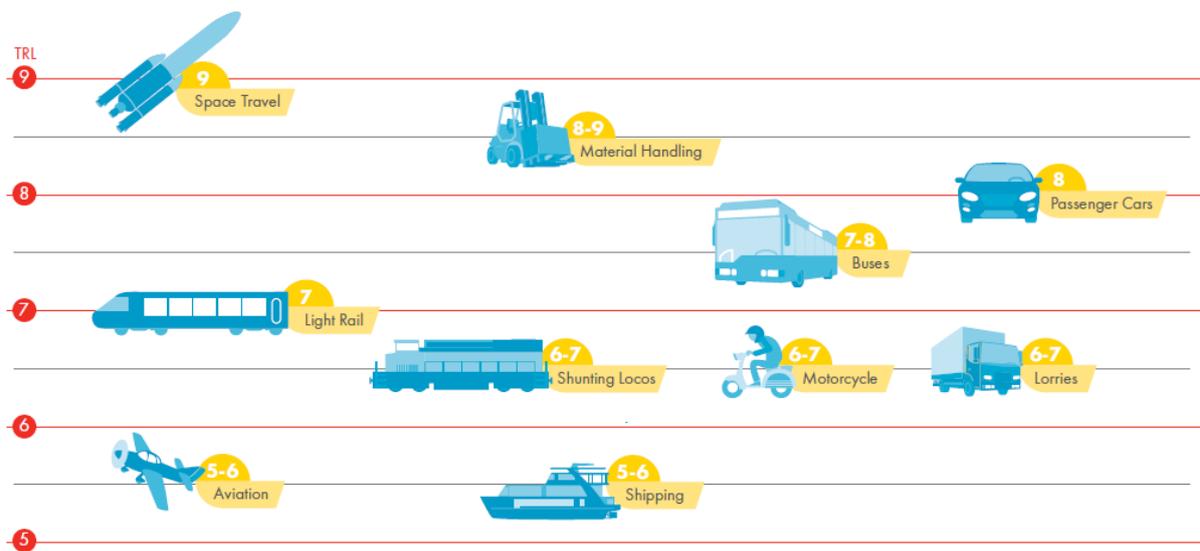


Figura 90. Grado de preparación técnica o estado de desarrollo (TRL) de los dispositivos accionados por hidrógeno con pilas de combustible [535]

Las PC se encuentran en las primeras fases de comercialización y ofrecen un uso más eficiente del H₂ [28]. Se pueden utilizar en diversas aplicaciones de conversión del H₂ en electricidad para alimentar los motores eléctricos que se emplean para propulsar los vehículos [7]. Estos VPC, funcionan con electricidad y tienen una batería o un condensador que acumula la electricidad generada a bordo u obtenida por regeneración de energía cinética [526]. Muchos de los principales fabricantes de automóviles del mundo han presentado VPC como demostración e incluso empezaron alquilando un pequeño número de vehículos a los primeros clientes seleccionados [28]. A principios de la década de los años 2.000, se utilizaban principalmente los alquileres, pero en diciembre de 2.014 comenzaron por primera vez las ventas generales del vehículo de pasajeros VPC. Hoy en día, además de Toyota, Honda también vende VPC en Japón. Además de los coches y autobuses normales, también se han anunciado scooters que funcionan con PC como prototipo. Basándose en esta tendencia, se espera que en el futuro se desarrollen VPC que utilicen células de combustible como motor [526].

En el caso del transporte aéreo el H₂ jugará un papel importante como combustible del futuro debido a sus ventajas como la fácil adaptación de los transductores de chorro actuales para funcionar con H₂ y la limpieza [505]. De hecho, se han realizado estudios de investigación sobre los aspectos ambientales del



combustible de aviación a base de petróleo y, debido a su alto contenido energético, la cinética de combustión y la ausencia de CO_2 el H_2 se considera un futuro combustible de aviación [32]. Las perspectivas de que los aviones funcionen con PC o baterías son pequeñas. Esto se podría pensar como un caso particular debido al uso de las celdas de combustible en los vehículos espaciales. Sin embargo, en éstos, las PC se pueden utilizar para generar energía auxiliar (calefacción, iluminación), mientras que la potencia de despegue se realiza por medio de un cohete de reacción de $\text{H}_2 - \text{O}_2$. En los aviones, sin embargo, se necesita aporte energía a los transductores, pero la relación potencia/peso unitario del transductor de combustión es mucho mayor que la del transductor electroquímico (aunque este último supera al primero en densidad de energía) [505].

- **Ventaja competitiva y potencial del hidrógeno en el sector del transporte mediante pilas de combustible**

El H_2 y las PC se consideran, a menudo, como una tecnología clave para el futuro suministro de energía sostenible [28]. Desde la perspectiva de los usuarios finales, esta alternativa ofrece una serie de ventajas sobre los combustibles existentes y otros competidores emergentes, especialmente en el sector del transporte [30, 513]. Por ejemplo, el VPC de H_2 ofrece ventajas sobre los MCI alimentados con H_2 o las PC alimentadas con otros combustibles [28]. En general, la tecnología de PC posee diferentes ventajas: alta eficiencia, respuesta rápida, sin emisiones, carácter modular, silencioso, etc. [524].

Si comparamos la tecnología de PC con otras tecnologías convencionales como las baterías tienen la ventaja de desacoplar la potencia y la energía de tal modo que, al no almacenar energía, no necesitan recarga [524].

La eficiencia de conversión de una PC es más alta que la de los motores de combustión convencionales, lo que convierte a las PC en dispositivos de conversión de energía atractivos (y, por tanto, al H_2 en un combustible atractivo) para el transporte y para aplicaciones estacionarias [20]. En el caso particular del VPC, debido a que la eficiencia de conversión de energía de la PC es alta, se puede esperar una alta eficiencia energética en su conjunto. Se espera que sea un coche de próxima generación porque ayudará a prevenir el calentamiento global y proteger el ambiente del aire al no generar GEI y contaminantes del aire durante la conducción [526]. Si además planteamos la posibilidad de emplear el H_2 como fuente de energía a utilizar en las PC se puede alcanzar una eficiencia eléctrica muy alta, hasta valores eficiencia energética total que pueden incluso superar el 90% si se utiliza el calor residual [28], además de alcanzar eficiencias termodinámicas considerablemente más altas que las de los MCI convencionales [24], con valores de eficiencia, por ejemplo, para los VPC de H_2 , hasta tres veces mayor que la de los motores de gasolina [22, 26], sin emitir contaminantes atmosféricos, y por ello se considera que el futuro del H_2 como fuente de energía limpia está estrechamente relacionado con el progreso de las tecnologías de las pilas de combustible [24]. Las características de los VPC difieren con respecto a las de los vehículos con MCI [526] y el uso del H_2 en este tipo de vehículos ofrece una serie de ventajas sobre los combustibles existentes [7, 513], tal y como se recoge a continuación.

- **Aspectos ambientales**

Los VPC alimentados con H_2 pueden ser una solución a largo plazo para los persistentes problemas ambientales asociados con el transporte. Los VPC son menos complejos, tienen mejor economía de



combustible, menos emisiones de GEI, menor necesidad de importaciones de petróleo y conducirían a un sistema de transporte sostenible una vez que se pueda emplear energía renovable para producir H_2 [7]. Las PC ofrecen una clara reducción de emisiones incluso en comparación con las mejores tecnologías de tracción por MCI de hoy en día [524]. Durante el funcionamiento del VPC prácticamente sólo se emite vapor de agua. No hay emisiones de CO_2 y otros GEI, como NO_x o CH_4 , ni de contaminantes atmosféricos, como los HC distintos del metano HC, el CO y las partículas en suspensión [526], de modo que la introducción del H_2 junto con los VPC podría reducir significativamente estas emisiones [7].

- **Varias fuentes de producción de hidrógeno**

El H_2 se puede obtener mediante el reformado de HC como el gas natural y el metanol [526]. Actualmente, el H_2 para el suministro de energía se suele producir a partir de combustibles fósiles o del exceso de generación de electricidad de las energías renovables. En particular, dado que el H_2 también se puede producir a partir de combustibles fósiles de baja calidad como el lignito, la importación de H_2 a gran escala desde países políticamente estables donde los recursos de carbón son abundantes aumentaría la seguridad energética [2]. También se pueden utilizar varios combustibles distintos del petróleo. Recientemente, se ha puesto en práctica la electrólisis del agua utilizando energía renovable como la generación de energía fotovoltaica y la generación de energía eólica, o la producción de H_2 a partir del CH_4 generado a partir de la biomasa y residuos como lodos de depuración [526].

- **Alta eficiencia energética**

Esta es una de las diferencias fundamentales entre los sistemas de tracción basados en PC y en MCI. Los MCI presentan su punto de operación óptimo (el que ofrece un menor consumo específico de combustible), en su punto de máxima potencia o próximo, mientras que las PC tienen rendimientos mayores a cargas parciales (a máxima potencia su eficiencia es menor), que son las condiciones más recurrentes en ciclos normales de conducción de los en coches, motos y autobuses urbanos [524]. De este modo, en comparación con la eficiencia energética de un automóvil que funciona con un motor de gasolina (alrededor del 15%), el VPC logra una alta eficiencia energética, de más del doble incluso en la región de baja velocidad, donde la eficiencia disminuye mucho, con respecto a los vehículos a gasolina [526]. La eficiencia de conversión energética de los VPC es del 40% al 60%, lo que es 23 veces mayor que la del MCI de H_2 , y en el vehículo convencional, sólo del 10% al 15% de la energía contenida en la gasolina es convertida en energía de tracción [2].

- **Consumo de energía y necesidad de carga**

Las PC ofrecen una clara reducción de consumo respecto al caso de las tecnologías de tracción por MCI que, hoy en día, son menos eficientes. En el caso de las mejores tecnologías, las pilas solo consiguen una pequeña reducción [524].

Una de las ventajas es que no se requiere ningún tipo de carga. El tiempo requerido para el repostaje de H_2 es de unos cinco minutos, muy similar al de los coches de gasolina. Es un tiempo abrumadoramente corto comparado con el tiempo de carga de los coches eléctricos. El kilometraje de una recarga es de unos 500 km, que es más largo que el de los coches eléctricos y casi el mismo que el de los coches de gasolina [526].



Aunque teóricamente hay una pérdida de energía al convertir los combustibles fósiles o la electricidad de exceso de las energías renovables en H_2 y, de nuevo, transformar éste en electricidad, el H_2 tiene menos peso y es mucho más fácil de transportar y reabastecer en comparación con el volumen proporcionalmente creciente de las baterías al aumentar la capacidad. Comúnmente, una sola recarga en 35 minutos de un VPC podría soportar una conducción de 400 a 500 km, con almacenamiento a bordo de H_2 a 700 bar. Además, en caso de conducción a larga distancia (por ejemplo, más de 250 km), el vehículo eléctrico no puede evitar un peso extra para la batería, mientras que el VPC a base de H_2 sí lo evitaría [2].

- **El VPC como proveedor de energía de emergencia**

Para los vehículos equipados con capacidad de suministro energía eléctrica a un consumidor externo, el propio vehículo puede ser utilizado como un dispositivo de aporte de energía de emergencia en varias situaciones, incluyendo el caso de un desastre natural [526].

- **Bajo nivel de ruido**

Como es impulsado por un motor eléctrico, el ruido es muy bajo [526].

- **Desventajas y retos del hidrógeno en el sector del transporte mediante pilas de combustible**

En la implantación a nivel global del empleo del H_2 en PC en el sector del transporte quedan algunas barreras que superar.

- **Coste**

Al margen de todas las bondades señaladas para los VPC alimentados con H_2 , una de las principales desventajas es su alto coste, derivado del coste de la tecnología de las celdas de combustible y de los tanques de almacenamiento de H_2 [526].

- **Seguridad y afección al medio ambiente**

La seguridad siempre ha sido el tema técnico más importante en los VPC que utilizan H_2 . Un VPC tiene un depósito de H_2 de alta presión para su almacenamiento en estado gaseoso. Se han desarrollado depósitos capaces de soportar presiones más altas, ya que cuanto más H_2 se pueda almacenar, mayor será el kilometraje que pueden recorrer con un solo llenado y por tanto mayor la autonomía del vehículo. Además de un simple almacenamiento seguro, es necesario contar con una estructura que evite fugas o incluso explosiones en caso de accidente. En la actualidad, el repostaje de gas de H_2 está permitido a 70 MPa por normativa. La mejora en el rendimiento de este depósito puede evitar las fugas y detectarlas de forma instantánea. Además, se han tomado medidas estructurales para que las posibles fugas se difunda inmediatamente fuera del vehículo [526].

- **Mercado**

El éxito del H_2 en el sector del transporte dependerá del desarrollo y la comercialización de VPC competitivos. El reto es desarrollar sistemas de PC para automóviles que sean ligeros y compactos (es decir, que tengan altas densidades de potencia tanto en masa como en volumen), tolerantes a los ciclos rápidos y a las vibraciones en carretera, fiables durante unas 4.000-5.000 horas de uso no continuado en



climas fríos y calurosos, y capaces de responder rápidamente a las demandas transitorias de potencia (quizás mediante la hibridación con una batería o un ultracondensador para el almacenamiento eléctrico en el vehículo) y capaces de utilizar H_2 de pureza variable [519]. De hecho, la pureza del H_2 es extremadamente importante ya que niveles altos de impureza afectan directamente al rendimiento de la PC. Particularmente si el H_2S y el CO contaminan el catalizador, por ejemplo, el electrocatalizador de Pt , se produce un empeoramiento del funcionamiento de la celda [526].

Para que el VPC tenga éxito en el mercado, debe satisfacer los deseos de los clientes y los requisitos de las normativas asociadas y, así, destacarán en economía de combustible y reducción de emisiones. El lado negativo en el futuro previsible probablemente es que sean caros, tengan menos autonomía y sean más difíciles de reabastecer. Su capacidad para satisfacer otras demandas y requisitos es más ambigua, dependiendo de las percepciones, decisiones de diseño y mejoras de ingeniería a corto plazo [519].

- **Infraestructura**

Al final de la cadena, el combustible de H_2 debe ser distribuido a los usuarios finales en las estaciones de servicio de hidrógeno (ESH) [508] que, en general, suministran H_2 gaseoso de alta presión al VPC. El despliegue de la red de estaciones de servicio de H_2 se ha convertido en un factor clave para difundir la utilización de VPC, y los sectores público y privado se están integrando y desarrollando [526]. En general, aún existe la necesidad de desarrollar una red de ESH, que deben ser tan seguras como las de los combustibles convencionales del transporte.

USO DEL HIDRÓGENO PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

El H_2 se propone como un portador de energía adecuado debido a su versatilidad de uso y como medio de almacenamiento de energía solar, eólica, etc., con capacidad para su conversión e otras formas de energía deseadas [7], ofreciendo una oportunidad única para la integración entre los sectores del transporte y la energía [43].

- **Tecnología y aplicaciones**

El H_2 producido a partir de fuentes de energía renovables representa un vector energético limpio, inagotable y sostenible que puede producirse a partir de los recursos energéticos nacionales en todo el mundo. Varios proyectos han considerado la viabilidad de una economía del H_2 renovable y otros, han comenzado a planificar sistemas basados en él [7]. El funcionamiento adecuado del almacenamiento de energía podría aumentar el valor de la energía eólica y solar en el sistema eléctrico, garantizando el equilibrio entre la generación de energía renovable y la demanda eléctrica.

La implementación del H_2 ayudará a superar la dificultad de almacenamiento de la energía renovable. Un sistema basado en H_2 renovable con electrolizador, almacenamiento y PC, por ejemplo, se puede utilizar para proporcionar a los hogares un suministro de energía fiable. De hecho, el H_2 ha sido considerado por muchos como un portador de energía renovable apto en lugares remotos. Se puede esperar que el H_2 favorezca la integración de algunas FER, de carácter intermitente, en el sistema energético actual. Varios autores han propuesto el uso del H_2 para la gestión de la energía, mediante la conversión de la electricidad generada a partir de FER como la eólica, la solar y la hidráulica en H_2 a través del proceso de electrólisis,



de modo que si existe una demanda energética adicional el H_2 puede satisfacerla directamente o almacenarse [535] hasta que pueda ser transferido en electricidad y alimentar a la red eléctrica [7].

El H_2 se encuentra ahora en una posición análoga a la de la electricidad hace poco más de un siglo, cuando reemplazó el uso directo de los combustibles para la generación de energía de un motor de vapor. Sin embargo, aunque el H_2 no sustituya a la electricidad en el futuro, serán compatibles en algún tipo de sinergia. La electricidad se convertirá en H_2 cuando se necesite almacenar la energía y el H_2 se volverá a convertir en electricidad cuando, por ejemplo, un VPC necesite energía para su motor de tracción [7]. Geoffrey Ballard, el fundador de Ballard Power Systems, acuñó el término “hydricity” para describir un nuevo sistema energético en el que el H_2 y la electricidad se utilizan indistintamente como portadores de energía intercambiables. Los excedentes de electricidad pueden usarse para electrolizar agua en sus constituyentes H_2 y O_2 , y el H_2 almacenado puede utilizarse posteriormente para regenerar electricidad o como combustible para el transporte, como se representa en el esquema de la figura 91 [524].

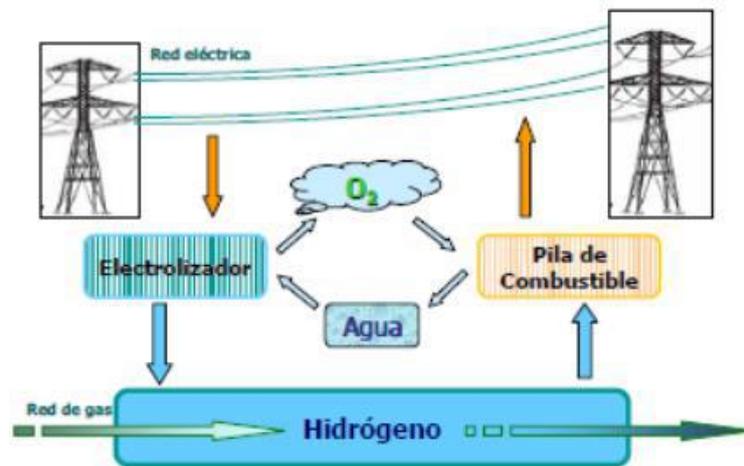


Figura 91. Esquema de integración del hidrógeno y la electricidad como portadores de energía [524]

El concepto “Power-to-X (PtX)” contempla la conversión de la electricidad renovable a través del H_2 en otros portadores de energía, con diferentes vías de utilización: alimentación de pequeñas cantidades de H_2 en la red de gas natural; metanización del H_2 con CO_2 para formar CH_4 e introducción del CH_4 obtenido en la red de gas natural como gas de sustitución (ambos Power-to-Gas). Sin embargo, esta última opción requiere una fuente de CO_2 concentrada en el lugar de la metanización. Finalmente, el H_2 almacenado puede ser convertido de nuevo en electricidad a través de las PC (Power-to-Power). Otras vías incluyen: el uso de H_2 de energías renovables (H_2 verde) en el refinado de combustible (hidrogenación) o para la producción de combustible mediante la síntesis en combustibles líquidos (Power-to-Liquids) y el uso del H_2 como un producto químico básico (Power-to-Chemicals; Power-to-Plastics). Power-to-X se encuentra actualmente en la fase de investigación y desarrollo. Diversos proyectos exploran cuestiones fundamentales de viabilidad y factibilidad económica [535].

El H_2 como medio de almacenamiento de energía y/o su potencial de conversión en otros portadores de energía permite una expansión acelerada y el uso de energías renovables excedentes. Por ello, se ha dado un papel importante al H_2 como almacén energético y a las vías de suministro y uso de PtX hacia una industria energética neutra en cuanto a gases de efecto invernadero [535].



○ **Ventaja competitiva y potencial del hidrógeno como medio de almacenamiento de energía**

En el transcurso de la transición energética, la proporción de energías renovables en la generación de electricidad ha aumentado notablemente. La energía eólica y la fotovoltaica son las que han experimentado una mayor expansión. Sin embargo, la disponibilidad de estas energías renovables intermitentes y no dispersas (energías renovables variables, ERV) fluctúa a lo largo del tiempo. Al mismo tiempo, debido a sus propiedades físicas, el suministro de electricidad requiere un constante equilibrio entre la oferta y la demanda.

Si la proporción de las energías renovables supera aproximadamente una cuarta parte de la generación de electricidad, se necesitan medidas especiales/adicionales para integrar las fluctuaciones del suministro de energía renovable. En caso contrario, puede ser necesario limitar la producción o la utilización de las energías renovables. Junto a otras medidas de regulación de la demanda y oferta, el almacenamiento de energía puede desempeñar un papel importante en la mejora de la integración del sistema. Hasta ahora, las centrales hidroeléctricas con almacenamiento por bombeo, centrales reversibles, han dominado la capacidad de almacenamiento de electricidad, aunque representan menos del 3% de la generación de electricidad mundial. El almacenamiento de electricidad, para tiempos cortos, en baterías para pequeñas plantas se está desarrollando de forma dinámica. Sin embargo, el almacenamiento para períodos más prolongados de grandes cantidades de electricidad excedente requiere nuevos tipos de almacenamiento, como el almacenamiento químico en forma de H₂ [535]. Evaluando exhaustivamente la eficiencia, el coste y la conveniencia de la conversión de energía, se establece que el H₂ es adecuado para el almacenamiento de energía a corto y largo plazo, especialmente cuando se requiere una gran capacidad de almacenamiento. En la tabla 29 [2] se compara con otras alternativas.

Ámbito de aplicación de las tecnologías de almacenamiento de energía						
Tecnología	Supercondensador	Volante de inercia	Batería	Almacenamiento de energía en aire comprimido	Almacenamiento de energía en centrales hidráulicas reversibles	Hidrógeno
Potencia instalada	10 kW-10 MW	10 kW-10 MW	1 kW-100 MW	10 MW-100 MW	100 MW-1 GW	10 MW-1 GW
Tiempo de descarga	Segundos	Segundos-minutos	Segundos-días	Horas-semanas	Minutos-semanas	Horas-estaciones

Tabla 29. Ámbito de aplicación de las tecnologías de almacenamiento de energía [2]

3.1.2.3. ALMACENAMIENTO Y ACONDICIONAMIENTO

Uno de los eslabones en la cadena de suministro del H₂ es su almacenamiento, estrechamente ligado al acondicionamiento requerido en función de su transporte y uso final.

○ **Ventaja competitiva y potencial del hidrógeno en términos de almacenamiento**

El H₂ es almacenable [521], resultando en una de las principales ventajas frente a otros portadores de energía como la electricidad [524]. Su almacenamiento permite disponer del H₂ cuando haya demanda y, además, en la ubicación del consumidor final. A su vez, se considera que el almacenamiento de H₂ es uno de los principales aspectos que condicionará su futura economía [28].



- **Desventajas y retos del hidrógeno en términos de almacenamiento**
 - **Necesidad de grandes volúmenes de almacenamiento**

El H₂ tiene un alto contenido de energía por unidad de peso, mientras que el contenido de energía por unidad de volumen es bastante bajo. Esto plantea un problema potencial en términos de almacenamiento de grandes cantidades de H₂ [508] ya que, por su baja densidad energética por unidad de volumen, se requieren volúmenes de almacenamiento muy grandes para proporcionar cantidades de energía similares a las alcanzadas con otros combustibles. En la figura 92 se muestra la energía por unidad de volumen de algunos combustibles [25].

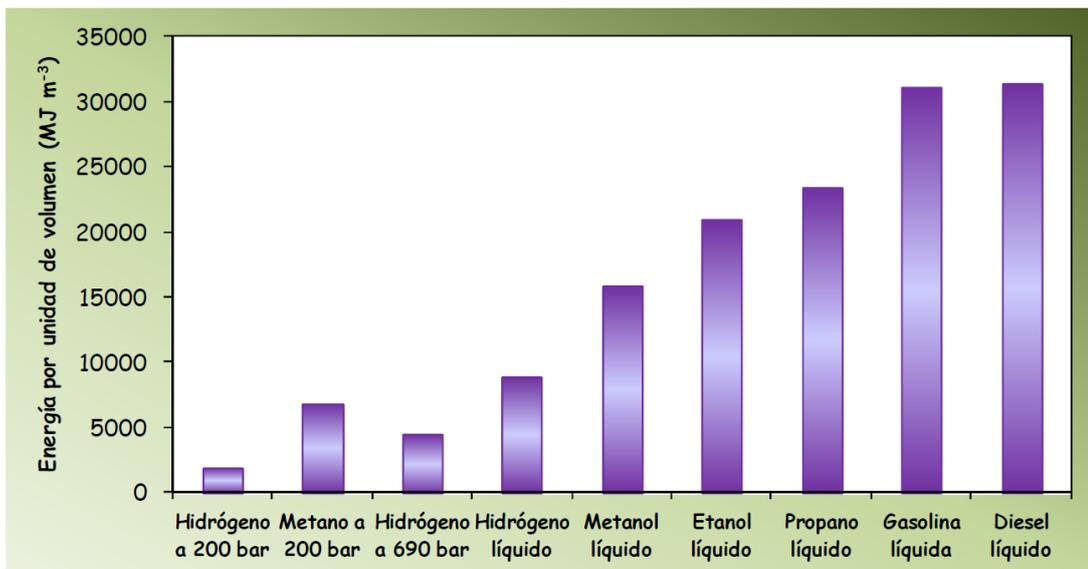


Figura 92. Energía por unidad de volumen de algunos combustibles [25]

Hablando en términos volumétricos, el H₂ tiene una densidad energética menor que otros combustibles como el carbón, la gasolina y el gas natural [20]. A presiones y temperaturas normales el H₂ es un gas y, en general, presenta mayores obstáculos para su transporte y almacenamiento que los que existen para los combustibles líquidos [18]. Si lo comparamos con la gasolina, por ejemplo, teniendo en cuenta que el hidrógeno es el más ligero de todos los elementos con un peso atómico de 1 uma y considerando que el H₂ líquido tiene una densidad de 0,07 g/cm³, esto supone un factor, en términos de densidad, 10 veces menor que la gasolina, necesitando un volumen estimado 4 veces mayor que la gasolina para almacenar la misma energía [28]. En la tabla 30 se recogen algunas de las características más representativas de varios combustibles [524].

Propiedad	Hidrógeno	Metano	Propano	Gasolina
Densidad másica (kg/Nm ³)	0,09	0,72	1,87	0,73 kg/l
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	120	50	46,3	44,5
Poder calorífico inferior (MJ/m ³)	10,79	35,9	86,58	31,67 MJ/l

Tabla 30. Características de algunos combustibles (H₂, metano, propano y gasolina) [524]



En la mayoría de las ocasiones, la tecnología de almacenamiento del H₂ debe estar en consonancia con el uso final al que está destinado. Así, por ejemplo, será más compleja una tecnología que requiera el almacenamiento del H₂ a alta presión; deberá ser más resistente para el caso de tanques que vayan a estar en movimiento, por ejemplo, en aplicaciones de movilidad en el sector transporte; o tendrá que ser adecuado para adaptarse a unas condiciones variables de pureza del H₂.

- **Retos**

Existen desafíos importantes en el desarrollo de sistemas de almacenamiento de H₂ cuando se trata de grandes cantidades de hidrógeno de cara a su comercialización en gran escala y se requieren mayores esfuerzos para acelerar la comercialización de las tecnologías de almacenamiento de H₂ gaseoso a alta presión [501].

Uno de los principales desafíos que enfrenta una futura economía del H₂ es el del almacenamiento a bordo de vehículos, ya que para su despliegue como combustible de transporte existen impedimentos técnicos relacionados con su densidad energética frente a los actuales vehículos con MCI de gasolina [28]. Además de estos aspectos, fundamentales para el desarrollo de la economía del H₂, existen necesidades tecnológicas como el desarrollo de nuevos materiales para el almacenamiento.

- **Tecnologías almacenamiento y aplicaciones**

Existen diversas metodologías y tecnologías para el almacenamiento de H₂, que puede ser almacenado [18, 28]:

- físicamente cambiando sus condiciones de estado (temperatura, presión, fase); y
- químicamente o físicamente en varios compuestos sólidos y líquidos (hidruros metálicos, nanoestructuras de carbono, alanatos, borohidruros, metano, metanol, hidrocarburos ligeros).

En función del uso que se le vaya a dar al H₂ los métodos más generalizados son los que se recogen en la tabla 31 [28]. Así, por ejemplo, en los vehículos el H₂ se almacena actualmente como gas en cilindros de alta presión (hasta 700 bar) o como líquido a 20 K en depósitos criogénicos [28].

Método	Uso generalizado
Subterráneo	Grandes cantidades, tiempos de almacenamiento prolongados
Líquido	Grandes cantidades, tiempos de almacenamiento prolongados
Gas comprimido	Pequeñas cantidades, tiempos de almacenamiento a corto plazo
Hidruros metálicos	Pequeñas cantidades
Nanotubos de carbono	Pequeñas cantidades

Tabla 31. Métodos de almacenamiento de hidrógeno [28]

A continuación, se presenta un resumen de cada una de las opciones para el acondicionamiento y almacenamiento del H₂ en función de su uso final, con sus ventajas y desventajas, desde los métodos convencionales en forma de gas o líquido, hasta métodos avanzados mediante el uso de materiales innovadores.



ALMACENAMIENTO DE H₂ EN FORMA DE GAS

○ Acondicionamiento del H₂. Compresión

Para el almacenamiento del H₂ en forma de gas puede ser necesario emplear un sistema de acondicionamiento capaz de convertir el gas de H₂ de media presión en gas de H₂ de alta presión o hidrógeno comprimido (CH₂). Los centros de acondicionamiento pueden estar ubicados en el mismo sitio que la unidad de producción de H₂, denominado "centro de acondicionamiento anexo" o en otro lugar diferente al centro de producción. A su vez, cada centro de acondicionamiento puede abastecer, por ejemplo, a varios grupos de estaciones de servicio [508].

○ Almacenamiento y aplicaciones del H₂ gaseoso

Actualmente, en la industria se distribuyen botellas de 200 o 350 bar de presión y algunos de los avances logrados consisten en que puedan soportar mayores presiones, alcanzando 700 bar [508]. El H₂ almacenado en recipientes a alta presión podría ser el tipo de almacenamiento preferente para los VPC, por razones de diseño, coste y eficiencia de los vehículos, así como por los beneficios ambientales. Aun así, puede que el almacenamiento de H₂ en cilindros presurizados no tenga aplicaciones en algunos casos, de cara al futuro, por la baja densidad del H₂ y su alto coste a altas presiones [28], aunque se considera que el método menos complejo para almacenar H₂ puro es como un gas comprimido en un cilindro de alta presión [508].

○ Ventajas y potencial del acondicionamiento y almacenamiento de H₂ gaseoso

Las principales ventajas del almacenamiento del H₂ como gas comprimido son: la fiabilidad, el tiempo de almacenamiento indefinido, la facilidad de uso y el coste asequible [28].

○ Desventajas y retos del acondicionamiento y almacenamiento de H₂ gaseoso

Su principal desventaja es la baja densidad de almacenamiento, que depende de la presión de almacenamiento [28]. Esto conlleva que se requiera un gran volumen de almacenamiento. Dado que las grandes instalaciones de almacenamiento sólo pueden mantener presiones de hasta 1.216 bar, se necesita hasta 1 millón de m³ de volumen para disponer de capacidad de almacenamiento de 10 millones de Nm³ de H₂ [508].

Además, el almacenamiento de cantidades tan grandes de H₂ también conlleva graves problemas de seguridad. Es poco probable que las grandes instalaciones de almacenamiento de H₂ estén situadas cerca de zonas densamente pobladas, pero se debe tener en cuenta el riesgo de fuga del H₂, junto con la naturaleza inflamable y explosiva del gas en determinadas condiciones. Debido al pequeño tamaño de la molécula, el hidrógeno puede penetrar en muchos materiales, incluidos ciertos metales, que se debilitan, incluso volviéndose quebradizos. El estudio del almacenamiento de H₂ a alta presión se debe enfocar a probar la resistencia de los materiales. Estos materiales deben ser resistentes, pero relativamente ligeros, en particular, para las aplicaciones de movilidad. Los depósitos metálicos utilizados actualmente siguen resultando caros y pesados en relación con la cantidad de gas que pueden contener. Los depósitos no metálicos, la mayoría de ellos de materiales poliméricos, están en fase de desarrollo con el objetivo de hacer frente a estas limitaciones [508].



- **Coste del acondicionamiento y almacenamiento de H₂ gaseoso**

En general, la producción de H₂ y la conversión a la forma gaseosa es menos costosa que la producción y la conversión a la forma líquida. Sin embargo, esta diferencia en los costes de producción no compensa la diferencia entre el coste de transporte del H₂ gaseoso y el H₂ líquido, que resulta más barato [508]. El almacenamiento a alta presión resulta en mayores costes de capital y de operación [28].

ALMACENAMIENTO DE H₂ EN FORMA DE LÍQUIDO

- **Acondicionamiento del H₂. Licuefacción**

En algunas ocasiones se emplea un sistema de licuefacción que puede convertir el H₂ gas en H₂ líquido de media presión. Se puede colocar un condensador en la misma ubicación que la unidad de producción, tratándose de un licuefactor anexo, o en cualquier ubicación, pudiendo abastecer a varias estaciones de servicio [508].

La licuefacción puede aumentar en gran medida la densidad volumétrica del H₂, en comparación con el gas comprimido, pero el proceso de licuefacción en sí mismo es conlleva un alto consumo energético y coste [508]. Para el almacenamiento del H₂ líquido se requieren unas condiciones de temperatura de 250 °C, que no solo se obtiene mediante el suministro de gas frío sino por el efecto combinado de enfriar y limpiar la expansión adiabática del gas después de haber sido previamente comprimido. El consumo de electricidad en una licuadora se estima en función del tamaño, con un mínimo de alrededor de 9 kWh/kgH₂ para las licuadoras grandes más eficientes, frente a los 4,1 kWh/kgH₂ necesarios para la compresión. En la actualidad existen alrededor de 30 unidades de licuefacción en todo el mundo. Su capacidad de producción diaria oscila entre unas pocas toneladas y 54 t para las más grandes (Sacramento, EE.UU., Union Carbide), alcanzando una producción mundial de LH₂ de 355 t [508].

- **Almacenamiento y aplicaciones de H₂ líquido**

El H₂ como líquido criogénico se almacena en recipientes criogénicos de doble aislamiento cuyo propósito es limitar los inevitables aportes de calor del exterior: el primero es una barrera de aislamiento térmico contra el flujo de calor por conducción directa, proporcionado por el vacío mantenido en la doble pared del criostato; el segundo, contra el flujo de calor por radiación, es proporcionado por una lámina metálica multireflectante dispuesta en el espacio entre las paredes. Estos recipientes no se sellan para poder observar una evolución continua de gas de H₂ (precisamente H₂ vaporizado) [508].

El H₂ líquido puede desempeñar un papel importante durante la fase de transición a un sistema energético basado en H₂ (hasta 2.030), en la conexión de las zonas periféricas, a lo largo de las autopistas o en las zonas rurales [508].

La licuefacción de H₂ y el uso de H₂ líquido se suelen emplear sólo cuando se requiere una alta densidad de almacenamiento, por ejemplo, en aplicaciones aeroespaciales. Pero el H₂ puede también se puede licuar para ser transportado en mayores volúmenes por camiones criogénicos (800 veces más densos que el estado gaseoso). Sin embargo, es necesario aplicar un cierto nivel de tecnología criogénica, ya sea para licuar o mantener en estado líquido. Actualmente, la mayoría (84%) de esta producción mundial de LH₂



se encuentra en los EE.UU.: su principal uso es la industria petroquímica (33,5%) seguida de las aplicaciones aeroespaciales (18,6%) [508].

- **Ventajas y potencial del acondicionamiento y almacenamiento H₂ líquido**

La principal ventaja del H₂ líquido es su alta densidad a baja presión, que permite el almacenamiento en vehículos ligeros y compactos y la entrega eficiente en camiones [28].

- **Desventajas y retos del acondicionamiento y almacenamiento de H₂ líquido**

El principal inconveniente del almacenamiento de H₂ líquido a bordo de los vehículos es el alto coste [28]. Otras desventajas del sistema de almacenamiento de H₂ líquido son: la compleja tecnología de aislamiento y el proceso de abastecimiento de combustible, así como la pérdida de H₂ por evaporación durante los períodos de almacenamiento. Esta evaporación constante, puede provocar una pérdida de peso de hasta 0,5-1% por día, según la tecnología utilizada [508].

- **Coste del almacenamiento de H₂ líquido**

En diversas ocasiones se ha llegado a la conclusión de que, desde el punto de vista económico, el diseño de una red de suministro basada en el H₂ líquido es mucho más barato que el diseño de una red basada en el gas [508, 517]. Aun así, el almacenamiento de H₂ líquido no es económico a bajas tasas de producción, debido a los altos costes de los licuefactores, y es difícil competir con el gas comprimido a mayores ratios de producción, a menos que se requieran tiempos de almacenamiento más largos, convirtiéndose en un factor principal el menor coste de capital de los recipientes “dewar” de H₂ líquido en comparación con los recipientes a presión de gas [28].

ALMACENAMIENTO DE H₂ MEDIANTE EL USO DE MATERIALES O EN FORMA “SÓLIDA”

Las instalaciones tradicionales de almacenamiento de H₂, tanto para aplicaciones fijas como móviles, son complejas debido a que el H₂ tiene un punto de ebullición muy bajo (20,2 K) y muy baja densidad, tanto gaseoso (0,09 kg/NAm³) como líquido (70,9 kg/NAm³) [28]. Además, los límites físicos de la densidad de almacenamiento del H₂ comprimido y líquido ya se han alcanzado en mayor o menor medida [508].

Para conseguir el uso extendido del H₂ como portador de energía alternativa se han de superar los obstáculos asociados al almacenamiento de H₂ [28]. Los métodos tradicionales de almacenamiento, como los tanques presurizados y los tanques criogénicos han mejorado notablemente, pero actualmente se están desarrollando nuevas tecnologías de almacenamiento. Para hacer el almacenamiento de H₂ particularmente atractivo en comparación con la electricidad, cuyo uso como portador de energía está mucho más extendido, es crucial diseñar tanques compactos, ligeros, seguros y baratos [508]. En este contexto, se considera necesario además el desarrollo de materiales de almacenamiento de H₂ de alta capacidad que se puedan recargar [28], existiendo algunos materiales sólidos con un gran potencial, como los sistemas que utilizan hidruros metálicos [508].

- **Tecnología y materiales**

Un material óptimo para el almacenamiento de H₂ debe tener las siguientes características: cinética de absorción rápida, funcionamiento a temperatura y presión ambiente, materiales ligeros y de bajo coste y



gran capacidad volumétrica/gravimétrica de almacenamiento de H_2 . Esta capacidad de almacenamiento se mide en términos de masa de H_2 almacenado, haciendo que su valor, en términos de energía equivalente, sea independiente de la presión y la temperatura [28]. Existen varios estudios sobre el desarrollo de materiales de almacenamiento de H_2 como: hidruros metálicos, aleaciones a base de Mg, materiales a base de carbono, hidruros químicos, compuestos de boro, etc. [28]. Así, el almacenamiento del H_2 en forma de hidruros y su adsorción sobre sólidos porosos, por ejemplo, mediante su adsorción en materiales carbonosos adsorbentes activados con fluidos supercríticos [25] se están estudiando como posibles soluciones.

- **Almacenamiento del H_2 mediante materiales sólidos y aplicaciones**

Como alternativa a los métodos tradicionales de almacenamiento (líquido y gas) se está estudiando el almacenamiento de H_2 mediante el uso de materiales sólidos avanzados. Este tipo se suele denominar almacenamiento de H_2 "sólido", ya que el H_2 pasa a formar parte del material sólido a través de algún tipo de enlace físico-químico. Funciona de una manera similar a una esponja: absorbe H_2 y lo almacena. Por lo tanto, se recupera a la salida del gas H_2 , de alta pureza y baja presión. Para su uso en automóviles, por ejemplo, se comprime a 700 bar (350 bar o según el modelo) y se coloca en la estación de servicio [508].

Acondicionamiento del H_2 mediante hidruros de metal

Existen ciertos materiales que absorben el H_2 bajo una presión moderada a bajas temperaturas, formando compuestos de H_2 reversibles llamados hidruros [508]. Uno de los métodos más prometedores de almacenamiento químico de H_2 es el uso de hidruros metálicos [28].

- **Aplicaciones**

En general, esta tecnología se adapta bien para aplicaciones in situ [508].

- **Ventajas**

Las ventajas de almacenar el H_2 en hidruros metálicos son, entre otras: la gran eficiencia en términos de volumen, la relativa facilidad de recuperación, la capacidad de almacenamiento indefinido sin pérdida de H_2 y el alto grado de seguridad. Los hidruros metálicos tienen el potencial de almacenamiento y liberación reversible de H_2 a bordo a las temperaturas y presiones, relativamente bajas, que se requieren para aplicaciones vehiculares de celdas de combustible, y con una pérdida insignificante de compuesto a lo largo del tiempo [28].

- **Desventajas**

Como desventaja cabe citar que el H_2 puede almacenarse en forma de hidruros metálicos pero los depósitos son pesados y caros [28].

- **Coste**

En la tabla 32 [28] se recoge un resumen de costes de las tecnologías de almacenamiento del H_2 , donde se puede comparar el coste de estos métodos más avanzados frente a los convencionales, para el caso de aplicaciones estacionarias.



Capacidad del sistema de almacenamiento (GJ)	Coste de capital total específico (\$/GJ de capacidad)	Coste de almacenamiento (\$/GJ)
Gas comprimido		
Corto plazo (1-3 días)		
131	9.008	4,21
13.100	2.992	1,99
20.300	2.285	1,84
130.600	1.726	1,53
Largo plazo (30 días)		
3.900	3.235	36,93
391.900	1.028	12,34
3.919.000	580	7,35
Hidrógeno licuado		
Corto plazo (1-3 días)		
131	35.649	17,12
13.100	7.200	6,68
20.300	1.827	5,13
130.600	3.235	5,26
Largo plazo (30 días)		
3.900	1.687	
391.900	1.055	22,81
3.919.000	363	25,34
3.919.000	169	8,09
Hidruro metálico		
Corto plazo (1-3 días)		
131–130.600	4.191–18.372	5,93 2,89–7,46
Largo plazo (30 días)		
3.900–3.919.000	18.372	205,31 26,63
Carbón criogénico		
(1 día)	4.270	
Subterráneo		
(1 día)	7-1.679	1,00–5,00

Tabla 32. Resumen de costes de almacenamiento de hidrógeno para aplicaciones estacionarias [28]

3.1.2.4. TRANSPORTE Y SUMINISTRO

El suministro de H₂ es importante para conseguir una economía del H₂ viable, ya que requiere una infraestructura para repartirlo desde donde se produce hasta su entrega para consumo, por ejemplo, en una estación de servicio para aplicaciones de transporte o en una planta de generación de energía estacionaria. Hablando del transporte de H₂ podemos distinguir [28, 508]:

- transmisión de hidrógeno: se refiere al transporte de H₂ de una planta central de producción de H₂ a un punto único, donde no existen unidades de producción; y



- distribución de hidrógeno: se refiere al transporte de H_2 desde una planta de producción o centro de acondicionamiento de H_2 hasta una red distribuida de estaciones de servicio dentro de una ciudad o región.
- **Tecnologías de transporte y aplicaciones**

Existen tres posibles medios para el transporte del H_2 : i) remolques de tubos comprimidos, ii) camiones de líquidos criogénicos, y iii) tuberías de gas comprimido [28].

La elección del mejor método para transportar el H_2 depende de diferentes parámetros como: la distancia del centro de demanda del lugar de producción, la cantidad de H_2 transferido y la infraestructura existente (gasoductos de gas natural, carreteras, vías de ferrocarril, etc.). Además, la elección del modo de transporte está correlacionada con la arquitectura de la red de distribución. Por ejemplo, una cadena de suministro que contemple H_2 líquido requiere camiones, mientras que una cadena de suministro que no incluya condensadores o compresores requiere tuberías [508]. A continuación, se recogen algunos aspectos de los métodos más habituales para el transporte de hidrógeno.

TRANSPORTE DE H_2 COMO GAS COMPRIMIDO POR TUBERÍA

- **Transporte de H_2 como gas comprimido por tubería y aplicaciones**

Las tuberías para abastecimiento a las estaciones de suministro de combustible medianas y grandes podrían adquirir importancia una vez que se haya logrado una penetración significativa en el mercado de los vehículos a H_2 , pero de momento se utilizan principalmente para la distribución local en zonas muy pobladas y para el transporte interregional de energía en gran escala. Se considera que será viable construir una red de gasoductos después de 2.030 cuando la demanda potencial pueda justificar la elevada inversión [508].

Las tuberías se han utilizado para transportar H_2 durante más de 50 años. El conducto para transporte de H_2 más largo del mundo es operado por Air Liquide y se emplea para abastecer a las industrias química y petroquímica (unos 1.050 km en Francia, Alemania y los países del Benelux). Los Estados Unidos tienen más de 720 km de tuberías de H_2 concentradas a lo largo de la Costa del Golfo (hasta el Golfo de México) y los Grandes Lagos [508], de hecho, tienen alrededor de 1.000 km de tubería de acero dedicada a la transmisión de H_2 que opera a presiones constantes de línea que cubren el rango de unos 30-80 bar [28].

- **Ventajas y potencial del transporte de H_2 como gas comprimido por tubería**

En el transporte de H_2 por tubería, el gas se transporta desde una unidad de producción a través de una línea de transmisión de presión media (100 bar). Esto implica que se requiere menos espacio para almacenar la misma cantidad de H_2 y, además, como el éste se almacena en toda la red de tuberías, no hay grandes concentraciones de H_2 en un mismo lugar, lo que mejora la seguridad general. La cantidad exacta de H_2 que puede ser almacenada depende de la presión máxima y mínima, el caudal de H_2 , y la longitud y el diámetro de la tubería [508].



- **Coste del transporte de H₂ como gas comprimido por tubería**

La opción más barata para transportar el H₂ es mediante tuberías de alta capacidad, que pueden costar menos de 0,1 \$/kg en 100 km. Los costes de las conducciones de H₂ están compuestos por la mano de obra (45%), seguido de los materiales (26%), los costes de canon de paso (22%) y otros costes como la planificación y la gestión [28]. Se estima que los costes de capital de las tuberías de transmisión de H₂ oscilan entre 200.000 y 1.000.000 \$/km [28, 508].

TRANSPORTE DE H₂ COMO GAS COMPRIMIDO EN CAMIONES

- **Transporte de H₂ como gas comprimido en camiones y aplicaciones**

El suministro de gas de H₂ comprimido por medio de camiones con remolques de tubos requiere la compresión de H₂ gaseoso a 18,2 MPa en la instalación de conversión con almacenamiento y camiones con remolques de tubos de gas comprimido para transportar el H₂ a las estaciones de servicio. Un remolque típico podría transportar 300 kg de H₂, que representa alrededor del 1% de la masa total del camión [28]. Se pueden emplear remolques de tubos para transportar H₂ comprimido a unos 200-250 bares desde los centros de acondicionamiento. Con la aparición de la producción descentralizada y regional, el uso de remolques tubulares es una solución para la fase de transición hacia el uso de tuberías [508]. Los remolques tubulares comerciales están bien establecidos en el mercado. En general, el transporte del H₂ por carretera en remolques tubulares de alta presión es costoso y se utiliza principalmente para distancias cortas; su coste se vuelve prohibitivo cuando se transporta a una distancia superior a unos 320 km del punto de producción. La entrega en camiones de gas comprimido no se considera una solución adecuada a largo plazo porque su baja capacidad requeriría efectuar numerosas entregas de H₂ [508].

- **Coste del transporte de H₂ como gas comprimido en camiones**

Los remolques de tubos para transportar H₂ tienen costes de capital bastante bajos, pero también una baja capacidad. En general, el coste de suministro de H₂ con remolque de tubos es alto, aunque ligeramente menor que el coste de la tubería, debido a la baja densidad de H₂. En el caso de los actuales remolques de tubos de gas de H₂ comprimido de baja densidad el suministro es caro, con unos costes aproximados de 1,45 \$/kg de H₂ para los remolques de tubos de acero convencionales. En cuanto a los remolques convencionales de tubos metálicos (180 bar), que tienen una baja capacidad de almacenamiento de H₂ (300 kg), los costes de transporte estimados también son altos [28].

TRANSPORTE DE H₂ LÍQUIDO

- **Transporte de H₂ líquido y aplicaciones**

El H₂ como líquido criogénico puede ser transportado desde una unidad de licuefacción por camiones cisterna, con cisternas de H₂ líquido criogénico [28, 508]. Este modo de transporte es la vía más económica para una penetración a media escala en el mercado. Podrían transportar cantidades relativamente grandes de H₂ y llegar a mercados situados en grandes zonas geográficas. Los camiones de 40 t pueden transportar 3.500 kg de H₂ líquido, con una capacidad limitada por el volumen, no por el peso [508].



○ **Ventajas y potencial del transporte de H₂ líquido**

Los camiones cisterna pueden transportar entre 400 y 4.000 kg de H₂ líquido, un factor diez veces superior que con los remolques de tubo [28].

○ **Desventajas y retos del transporte de H₂ líquido**

Las principales barreras para el uso de H₂ líquido para la entrega son el alto coste y la alta necesidad de energía para la licuefacción, entre otras cosas, debido a los problemas de ebullición, con valores habituales entre el 0,3 al 0,6% por día [28].

○ **Coste del transporte de H₂ líquido**

El proceso de licuefacción por sí solo cuesta más de 1,0 \$/kg y sólo tiene una eficiencia energética del 65% aproximadamente. Se estima que el coste del transporte de H₂ con camiones cisterna es aproximadamente el 10 % de la entrega de remolques tubulares (0,18 \$/kg frente a 2,09 \$/kg) [28].

TRANSPORTE DE H₂ MEDIANTE SOLUCIONES COMBINADAS

Durante el desarrollo del mercado del H₂ se podría emplear una combinación de las tres opciones convencionales ya citadas (remolques de tubos comprimidos, camiones de líquidos criogénicos, y tuberías de gas comprimido), en varias etapas [28]:

- los remolques tubulares podrían utilizarse durante el período inicial de introducción, en el que la demanda probablemente será relativamente pequeña y evitaría la evaporación que se produce con el almacenamiento de H₂ líquido;
- los camiones cisterna criogénicos podrían transportar cantidades mayores que los remolques tubulares para satisfacer la demanda de los mercados en expansión; y
- las tuberías podrían tener un trazado estratégico para transportar H₂ a las zonas de gran demanda a medida que se incremente la capacidad de producción.

En la tabla 33 se recogen las principales características de cada método para su comparativa [28].



Medio de transporte	Tubería	Líquido (carretera)	Líquido (barco)	Remolque de tubos
Ventajas	Grandes volúmenes Alta eficiencia También proporciona almacenamiento y amortiguación Bajo coste variable	Mayores volúmenes que el gas comprimido Alta eficiencia	Podría permitir el transporte internacional Volúmenes muy elevados	Puede utilizarse a pequeña escala
Desventajas	Requiere mucho capital Necesita grandes volúmenes de hidrógeno para justificar la inversión El volumen necesario aumenta con la distancia	Gasto e ineficiencia del proceso de licuefacción Pérdidas por evaporación Aumento del tráfico por carretera	No hay experiencia en el transporte de LH ₂ No es viable hasta que exista una gran oferta y demanda Las pérdidas por evaporación son más importantes que en carretera	Pequeñas entregas por camión Poco eficiente energéticamente No apto para grandes capacidades Aumento del tráfico
Adecuado para	Cantidades grandes y muy grandes de gas Almacenamiento en tuberías	Grandes cantidades de gas Almacenamiento de líquidos	Cantidades muy grandes de gas Transporte internacional	Pequeñas cantidades de gas Pequeñas distancias
Capacidad	Hasta 100.000 kg/h (3,9 GW)	Hasta 4.000 kg por camión	Potencial de 10 millones de kg por carga	Hasta 400 kg (entregados) por camión
Costes de capital	200.000-1.000.000 \$/km 0,1- 2,0 \$/kg H ₂ o más dependiendo de la distancia y la capacidad	300.000–400.000 \$ por camión 0,3 \$/kg H ₂ (excluyendo la planta de licuefacción)	155 millones de \$ La barcaza de GNL podría ser 3-4 veces mayor para LH ₂	~300.000 \$ por camión 0,10-0,40 \$/kg
Costes de operación y mantenimiento	Costes energéticos de los compresores de las tuberías ~0,03 \$/kg	Mano de obra del conductor a ~18 \$/h 0,02-0,20 \$/kg	Mano de obra y combustible Incierto	Mano de obra del conductor 0,5-2,0 \$/kg
Coste total (\$/kg/100 km)	0,10-1,00 \$	0,3-0,5 \$	1,8-2,0 \$	0,5-2,0 \$/kg
Energía necesaria	Compresores de oleoductos	Combustible para el transporte	Combustible de transporte	Combustible de transporte
Eficiencia	99,2% por 100 km	99% por cada 100 km de transporte 75% de eficiencia de licuefacción	Uso de combustible desconocido Evaporación del 0,3% por día	94% por 100 km

Tabla 33. Características de las tecnologías de transmisión de hidrógeno [28]



- **Desventajas y retos del hidrógeno en términos de transporte**

A principios del decenio de 1970, ya se revelaron algunas de las principales ventajas de utilizar el H₂ como vector para la transmisión de energía a larga distancia. Si excluyéramos el coste de construcción de la infraestructura, el transporte de H₂ a través de una tubería sería mucho más barato y eficiente que la transmisión de electricidad a través de una línea de alta tensión. Pero, actualmente, la construcción de una red de tuberías específica para el transporte de H₂ parece imposible debido a la costosa inversión inicial. Además, contrasta con la popularización de los vehículos de pilas de combustible, que forma por sí misma una red de H₂ a través de las infraestructuras de transporte por carretera [2].

Si se considera el uso de H₂ generado de forma renovable para el transporte, esto implica la conversión de fuentes de energía difusas y de baja densidad en un portador de energía de baja densidad para su distribución a vehículos en regiones amplias. La viabilidad de la infraestructura de transporte necesaria para este sistema completo a gran escala en ocasiones no ha tenido una evaluación positiva, ni en términos de costes ni de impacto ambiental [17].

Se podría plantear como solución la reducción al mínimo de las distancias de transporte mediante el uso de gran cantidad de sistemas pequeños de recolección y conversión para abastecer a relativamente pocos vehículos y cada uno resolvería este problema, pero con la pérdida de las economías de escala y la falta de garantía para dotar de acceso de todas las regiones que esto conlleva. Las zonas urbanas tendrían problemas particulares para crear suficientes sistemas locales de acumulación de energía debido a la falta de espacio disponible y la densidad de población [17]. Además, es necesario considerar aspectos como las necesidades energéticas de los sistemas de transporte. Por ejemplo, el transporte de H₂ licuado por barco o camión a largas distancias lleva asociadas altas pérdidas de energía por evaporación. Si comparamos con otros combustibles competidores como el gas natural, el transporte de H₂ por gasoducto requiere 4,6 veces más energía (por unidad de energía transportada). Por todo ello, la infraestructura de transporte de H₂ para fines energéticos se basará primero en la construcción e interconexión de una infraestructura de producción distribuida y, posteriormente, centralizada [524].

- **Ventaja competitiva y potencial del hidrógeno en términos de transporte**

Recientemente, se están contemplando opciones diversas para transportar H₂, como el uso de tanques comprimidos, pilas de combustible o tuberías existentes. El empleo de estas últimas podría representar una red regional de H₂ asequible, aunque sería necesario abordar problemas concretos relacionados con las características intrínsecas del H₂ [2].

Por un lado, se podrían reducir los costes del transporte de H₂ considerablemente si se adaptaran para este fin, por ejemplo, los gasoductos de gas natural existentes. Como el H₂ puede difundirse rápidamente a través de la mayoría de los materiales y sellos y puede causar una grave degradación de materiales como el acero, principalmente debido a la fragilidad. Revestir o embeber internamente las tuberías, o añadir cantidades menores de O₂, son algunas soluciones posibles para solucionar dicho problema. También habría que modificar las válvulas, los colectores y, en particular, los compresores, ya que están optimizados para funcionar en unas condiciones concretas, como la composición del gas [508].



Otra posibilidad podría ser mezclar el H_2 con el gas natural hasta una proporción determinada y separar ambos en el punto de entrega o utilizar la mezcla, por ejemplo, en aplicaciones de combustión estacionaria [508].

- **Coste del transporte de H_2**

Los factores más importantes que afectan al coste del transporte de H_2 son [28]:

- la escala (o tasa de flujo de H_2 hacia el punto final de consumo): la escala es importante para los sistemas de suministro de H_2 líquido, porque la economía de los sistemas de licuefacción depende en gran medida del factor de escala. En el caso de los sistemas de tuberías la escala también influye en gran medida en el coste, mientras en el caso de los camiones de gas comprimido el efecto es más atenuado;
- el número de estaciones: determina la extensión espacial de la infraestructura y es particularmente importante para los costes de transporte de los gasoductos; y
- la distancia de entrega: esto está relacionado con el tamaño físico, por ejemplo, de una ciudad (expresado como una longitud característica como el radio de la ciudad), y es particularmente importante para los camiones de gas comprimido y para los gasoductos, y menos para la entrega de H_2 líquido.

Los costes de transporte son bastante significativos debido a la mencionada baja densidad de energía y, para reducir los costes, dado que el transporte es tan caro, el H_2 debería producirse cerca de los centros de consumo o podrían adaptarse las infraestructuras existentes [508]. Se espera que el coste promedio del transporte de H_2 disminuya notablemente en el futuro cercano [2].

SUMINISTRO EN ESTACIONES DE SERVICIO DE HIDRÓGENO (ESH)

Para la integración del H_2 en el sector del transporte es necesario desarrollar una red de estaciones de servicio de hidrógeno (ESH). Las investigaciones han demostrado que los conductores estarían dispuestos a cambiar a otro combustible sólo si el nuevo combustible está disponible en aproximadamente el 15-25% de las estaciones de servicio existentes. La instalación de estaciones de servicio podría enfrentarse a dos escenarios [508]:

- escenario 1: conversión de las estaciones de gasolina/ diésel existentes en ESH. Este escenario ha sido establecido asumiendo que las compañías petroleras representarán uno de los principales agentes en la producción de hidrógeno; y
- escenario 2: instalación de nuevas estaciones de hidrógeno. El desarrollo de las estaciones de servicio no parece representar problemas técnicos específicos. El número total de ESH en funcionamiento en todo el mundo ya supera los 200, establecidas principalmente en los Estados Unidos, Japón, Alemania e Islandia. Sin embargo, llevará tiempo que estas estaciones cubran todo un país, lo que podría obstaculizar el desarrollo del H_2 en el transporte. Para superar esta dificultad, algunos fabricantes de automóviles compatibilizan el uso de los combustibles actuales y el H_2 en coches híbridos.



Una ESH consta de elementos como: un tanque que almacena el H₂, un compresor que aumenta la presión del gas, un preenfriador que enfría el gas previamente para evitar el aumento de temperatura asociado a la etapa de la compresión y un dispensador (máquina de inyección) [526].

Existen varias clasificaciones para las ESH. Según la ubicación de producción del hidrógeno podemos encontrar tres tipos:

- i) "in situ", con la producción de H₂ en la misma ubicación;
- ii) "fuera del sitio", con H₂ transportado desde otros lugares; y
- iii) "móvil", con un equipo cargado en un remolque [526].

A su vez, se han identificado cuatro tipos de estaciones de servicio según su modo de suministro, permitiendo el llenado de vehículos con depósitos para gas hidrógeno a alta presión a unos 700 bar (a priori estos depósitos serán dominantes en el mercado) [508]:

- i) las estaciones que reciben H₂ líquido requieren instalaciones de evaporación y compresión;
- ii) las estaciones que reciben H₂ comprimido (200 bar) de remolques de tubos requieren una unidad de alta compresión (400-700 bar);
- iii) las estaciones con suministro de H₂ gaseoso por tubería requieren una unidad de alta compresión (de 100 a 400-700 bar); y
- iv) las estaciones con producción in situ de H₂ por pequeñas unidades de electrólisis requieren una unidad de compresión (de 15 a 400-700 bar).

Las ESH deben ser tan seguras como las estaciones de gasolina. La política básica de las medidas de seguridad es prevenir las fugas de H₂ y, en su caso, detectarlas en una fase temprana, evitar el estancamiento en caso de fuga, evitar la una posible ignición del H₂ en la estación o en el vehículo [508] y reducir los efectos del fuego [526]. Las ESH pueden tener una arquitectura compleja, ya que deben incluir dispositivos adicionales que son esenciales para suministrar el H₂ a los clientes, como una unidad compresora para entregar el H₂ a una presión requerida. El riesgo de la ESH debe ser bien evaluado y el código y las normas de seguridad deben actualizarse para tener en cuenta las características del H₂ y las condiciones de uso en cada país. Actualmente existen diferentes lugares con capacidad para suministrar H₂ de alta pureza, como en la Unión Europea o Estados Unidos. En Japón, donde se concentran la mayoría de las ESH implementadas hasta la fecha, es obligatorio por ley la instalación de rociadores y sismógrafos [526]. Las cuestiones de seguridad pueden afectar la percepción pública de la instalación de un ESH, especialmente para aquellos que viven cerca de la instalación[508].

3.1.3. MERCADO DEL HIDRÓGENO

3.1.3.1. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

De acuerdo con el análisis previo de las fuentes y tecnologías disponibles para la producción de H₂, que se resumen en la tabla 34, se realiza el estudio de mercado relativo a la manufactura del vector energético.



PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	
FUENTES DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
Fuentes no renovables	
Combustibles fósiles y derivados	
Gas natural (metano) Carbón Derivados: hidrocarburos del petróleo (líquidos, pesados...), metanol, etc.	<ul style="list-style-type: none"> • Procesos termoquímicos o de reformado
Fuentes renovables y libres de carbono	
Biomasa y residuos y derivados	
Biomasa y residuos Derivados: biocombustibles como etanol	<ul style="list-style-type: none"> • Procesos termoquímicos o de reformado • Procesos biológicos
Agua y otras FER; E.nuclear	
Agua FER: solar, eólica, geotérmica, hidroeléctrica, energía de las olas Energía nuclear	<ul style="list-style-type: none"> • Procesos electroquímicos: electrolisis • Procesos con empleo de luz: fotoquímicos, fotocatalíticos y fotoelectroquímicos • Procesos termoquímicos • Procesos biológicos

Tabla 34. Resumen de fuentes de energía y tecnologías para la producción de H₂

3.1.3.1.1. REPARTO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO SEGÚN FUENTE DE GENERACIÓN

Con la industrialización, se produce cada vez más H₂ artificial en base a fuentes y métodos variados, pudiendo obtener H₂ a partir de [2]:

- combustibles fósiles mediante el reformado del vapor, la oxidación parcial, etc.;
- procesos industriales como subproducto, como el refinado de petróleo, la fabricación de hierro, la producción de etileno y el proceso de electrólisis de la solución salina en la fabricación de soda;
- biomasa mediante procesos de fermentación del metano, gasificación del vapor, etc.;
- del exceso de energía de las energías renovables como la eólica y la solar fotovoltaica; y
- otras vías como la fotocatalisis, etc.

Los principales parámetros clave para elegir la mejor materia prima para la producción de H₂ son: la disponibilidad, la ubicación de las fuentes, los procesos necesarios para la preparación de la materia prima y el coste total de adquisición [26].

Además, se han de tener en cuenta características concretas según la fuente de producción. En el caso del consumo de la biomasa con fines energéticos existen varios factores que condicionan el aprovechamiento de la energía final, como [318]:

- factores geográficos: las necesidades térmicas que se pueden cubrir con combustibles biomásicos están condicionadas por las características climáticas;
- factores energéticos: la rentabilidad del aprovechamiento de la biomasa como alternativa energética en sus diversas aplicaciones depende de los precios y características del mercado; y
- disponibilidad del recurso: el consumo del recurso depende de la posibilidad de acceso a él y la garantía de su existencia.



Del mismo modo, se deben considerar aspectos como la competencia de los usos alimentarios, la energía para la producción y el transporte de biomasa, los aspectos ecológicos, el agotamiento del suelo de la biodiversidad o su composición en minerales que ha de evaluarse cuidadosamente en relación con un uso sostenible y ecológicamente responsable de la biomasa [23].

En caso de los residuos, se deben evaluar aspectos como su composición (contenido de carbohidratos...) o su biodegradabilidad. Mientras que los azúcares simples como la glucosa, la sacarosa y la lactosa son sustratos fácilmente biodegradables y preferidos para la producción de H₂, las fuentes de hidratos de carbono puros son materias primas caras [528]. Además, su gestión se debe llevar a cabo con procedimientos específicos cuando contienen compuestos tóxicos o peligrosos.

➤ PRESENTE

Actualmente, el 95% del H₂ se produce a partir de combustibles fósiles, mientras que sólo el 4% y el 1% se producen a partir del agua utilizando la electricidad y la biomasa, respectivamente [22, 420, 523, 533].

La producción de H₂ a partir de recursos no renovables como el carbón, el petróleo y el gas natural predomina en todo el mundo [22]. Alrededor de la mitad del H₂ que se produce actualmente se obtiene mediante procesos termocatalíticos y de gasificación utilizando gas natural como materia prima; los aceites pesados y la nafta constituyen la siguiente fuente más importante, seguida del carbón [18, 22], con un reparto aproximado del 40% de producción de H₂ a partir de gas natural, un 30% a partir de aceites pesados y nafta y un 18% a partir de carbón [533].

La producción de H₂ fue de 90.000 millones de Nm³ en Europa en el año 2.007. En el año 2.015 la capacidad total instalada de producción diaria era de alrededor de 3.795 t de H₂ por día, siendo los principales productores en el mercado Air Liquide, Air Products, Linde y Praxair [508].

La mayor parte del H₂ se produce in situ para usos cautivos. Las plantas de producción de NH₃, de metanol, las unidades de procesamiento de petróleo y las industrias metalúrgicas son consumidores de H₂ con altos volúmenes de demanda, como se muestra en la figura 93 [508]. Precisamente en algunas de ellas, como en la industria del metal o del petróleo, se generan grandes cantidades de residuos aceitosos que es necesario gestionar y tratar.

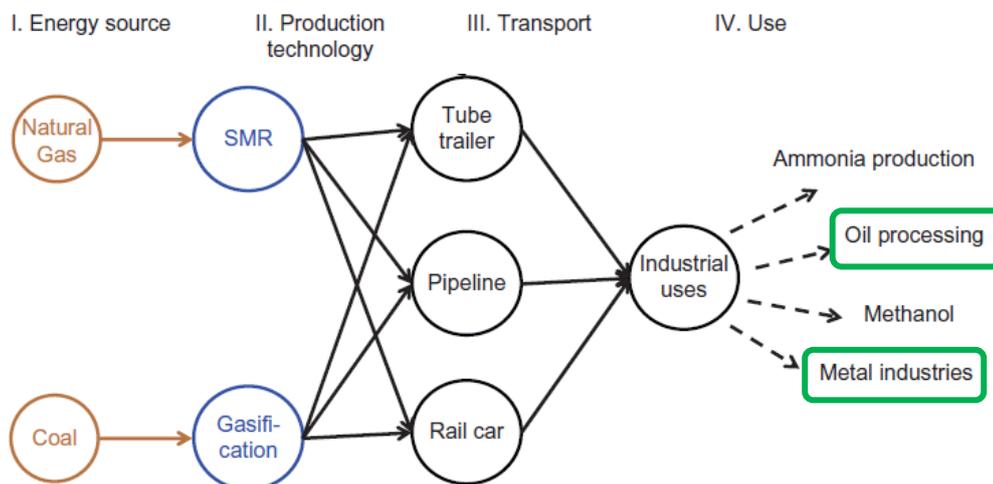


Figura 93. Cadena de suministro de hidrógeno para usos cautivos [508]



La inmensa mayoría del H₂ que se produce hoy en día proviene de combustibles fósiles, y alrededor del 60% se produce en instalaciones de producción de H₂ "dedicadas", es decir, el H₂ es su producto objetivo. La mayor parte se produce a partir de gas natural, aunque una parte proviene del carbón, y una pequeña fracción proviene de la electrólisis del agua. De hecho, un 6% del gas natural mundial y un 2% del carbón mundial se destinan a la producción de H₂ y, como consecuencia, este proceso es responsable de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) alcanzando 830 MtCO₂/año [521].

Por otro lado, un tercio del suministro mundial es H₂ "subproducto", lo que significa que proviene de instalaciones y procesos diseñados principalmente para la manufactura de otros compuestos. Este subproducto de H₂ a menudo necesita ser sometido a deshidratación u otros tipos de limpieza, y puede ser empleado en una gran variedad de procesos e instalaciones. A día de hoy, la mayor parte del H₂ se produce cerca de su uso final, utilizando recursos locales [521]. Existe una porción significativa del H₂ producido como subproducto de la industria química (por ejemplo, la electrólisis de Cl) y, dado que no hay un propósito específico, a veces es desperdiciado, quemado o tratado por las industrias de gas [508].

En general, menos del 0,7% de la producción actual de H₂ proviene de fuentes renovables o de plantas de combustible fósil equipadas con equipos de captura de carbono. La demanda de H₂ puro, que se satisface desde instalaciones dedicadas, es la más sencilla de sustituir con fuentes alternativas de H₂ de bajo contenido en C [521].

➤ FUTURO

De cara al futuro la pregunta clave es ¿A partir de qué fuentes se puede producir H₂ de manera sostenible? La medida en que se producirán los beneficios esperados del H₂ dependerá a su vez en gran medida de las tecnologías empleadas [30]. La producción de H₂ a partir de fuentes de energía sin contenido o con bajo contenido en C, incluyendo la electricidad renovable, la biomasa y la energía nuclear, podría ser el objetivo a largo plazo de la utopía del H₂ [17]. Sin embargo, a medio plazo, se prevé que se seguirán empleando los combustibles fósiles [22].

Ante la perspectiva de la supremacía de la energía renovable y sostenible en el mix energético del mundo, en el futuro inmediato el desarrollo de la producción de H₂ a partir de los recursos renovables podría ser la mejor política para lograr un medio ambiente limpio. El desarrollo de la economía del H₂ dependerá que el precio de la producción sea bajo y la forma de producción respetuosa con el medio ambiente [22].

En el caso de la biomasa, en la actualidad no se prevé que desempeñe un papel destacado en la producción de H₂, ya que es probable que su utilización para el biodiésel en el sistema de transporte y para la generación combinada de calor y electricidad se convierta en una prioridad [22].

Muchos autores han coincidido en que las fuentes de energía renovable (FER), como la eólica y la solar, son fundamentales para una mejor transición hacia una economía del H₂ a largo plazo, por tratarse de recursos inagotables y de bajo coste para el funcionamiento de los sistemas de energía renovable. Además, la producción sostenible de H₂ a partir de la electrólisis ofrece varias ventajas. Por ejemplo, la electrólisis de agua con aporte de energía eólica ocupa un lugar destacado en cuanto a su viabilidad técnica y económica, y tiene un gran potencial para convertirse en la primera tecnología competitiva que produzca grandes cantidades de H₂ renovable en el futuro [30].



El H₂ producido a partir de FER será una contribución clave al desarrollo sostenible ya que podrá producirse en cantidades prácticamente ilimitadas [28]. Si se emplea, por ejemplo, energía hidroeléctrica o eólica en zonas con gran potencial, mejorará las condiciones de seguridad energética, reforzando la independencia de importación de fuentes de energía extranjeras, además de contribuir en la consecución de una mayor eficiencia económica en el uso del H₂ a gran escala y suponer un gran impulso en el desarrollo del sistema de energía del H₂ [526].

3.1.3.1.2. REPARTO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO SEGÚN MÉTODO Y TECNOLOGÍA

➤ PRESENTE

Actualmente, la mayor parte del H₂ se produce en las refinerías de petróleo y en la industria química [43]. La producción mundial total de H₂ es actualmente de alrededor de 60 Mt/año. Predomina, como ya se ha indicado, la producción de H₂ a partir de combustibles fósiles. Por otro lado, la electrólisis del agua, que es un método predominante de producción de H₂ no basado en combustibles fósiles, representa actualmente entorno al 4% [24, 523].

Alrededor de la mitad de todo el H₂ que se produce actualmente se obtiene de procesos termocatalíticos y de gasificación [36]. Los métodos de obtención de H₂ más utilizados son el reformado de gas natural, la oxidación parcial de los hidrocarburos del petróleo y la gasificación de carbón. En todos ellos la producción de H₂ implica el consumo de grandes cantidades de energía debido al empleo de temperaturas muy elevadas, habitualmente superiores a 800 °C [25]. La gasificación de sólidos carbonosos con vapor de alta temperatura es el método más antiguo para obtener H₂, aunque actualmente la mayor parte del H₂ producido proviene del reformado con vapor de CH₄ procedente del gas natural [31, 353].

En general, el método termoquímico de reformado es la tecnología más madura para la producción de H₂ [24]. En la actualidad, el reformado con vapor del gas natural o del CH₄, es el proceso más económico y más utilizado en las industrias para producir H₂ [24, 25, 29, 36]. Se trata de una tecnología madura con una eficiencia energética muy alta y con el menor coste [20]. Aunque se trata de un proceso complejo que implica muchos pasos catalíticos diferentes, siempre que el gas natural (o el CH₄) se mantenga a un coste moderado, incluyendo la llegada de un impuesto sobre el C, ésta seguirá siendo la tecnología elegida para la producción de H₂ a gran escala [29]. De este modo, puede sostener una incursión inicial en la economía del H₂, pero representa una pequeña reducción de las emisiones de los vehículos en comparación con las emisiones de los actuales vehículos y, en última instancia, sólo intercambia importaciones de petróleo por importaciones de gas natural, de tal manera que no resulta sostenible [18]. Además, depende de algunos factores como las reservas de gas natural, que son limitadas, y se considera una tecnología de transición a la economía del H₂ que probablemente sea sustituida por otras tecnologías a largo plazo [20].

En la industria petroquímica también se puede emplear el gas natural para producir H₂ mediante la oxidación parcial no catalizada del CH₄, de manera óptima, con un coste global y una eficiencia energética muy atractivos [33]. Tanto la oxidación parcial como el reformado autotérmico son posibles alternativas al reformado con vapor, pero ambos métodos son menos eficientes y el coste de la producción de H₂ de estos procesos es superior [20].



Si pensamos en la gasificación, actualmente más del 50% de todo el H_2 producido se obtiene de la gasificación de gas natural, aceites pesados, nafta y carbón [26]. El carbón es la tercera fuente más abundante por detrás del gas natural y el petróleo, dando lugar a un 18% del H_2 total producido mediante su gasificación [25]. La gasificación del carbón es competitiva en cuanto a costes, pero la eliminación de los subproductos del CO_2 es un asunto cada vez más preocupante [20].

Por otro lado, la electrólisis del agua con el empleo de electricidad generada a partir de recursos de combustibles fósiles, la energía nuclear y la energía renovable, conocida como conversión electroquímica, tiene una gran capacidad para ser desarrollada para la producción de H_2 [22]. La electrólisis es una tecnología probada pero actualmente es cara. Además, las capacidades de producción son muy pequeñas y por lo tanto se requiere una ampliación para la producción de H_2 a gran escala [20] y sobre la base de los actuales avances en diversas tecnologías de producción de H_2 , es la que más energía consume [22]. Aun así, la electrólisis del agua es uno de los procesos industriales cada vez más extendidos para la producción de H_2 . La conversión directa de la energía solar en H_2 como fuente de energía almacenable puede lograrse teóricamente por medio de la fotoelectroquímica. La utilización de fotones cuánticos y térmicos solares es necesaria para el progreso tecnológico, en particular, para los desechos termoquímicos y fotoquímicos de alta temperatura. Aunque se ha investigado el proceso de división del H_2O para generar H_2 y O_2 simultáneamente con uso de energía lumínica, el grado de desarrollo no ha alcanzado su validación en plantas piloto a determinadas escalas, así que queda por hacer gran parte de la investigación fundamental. Entre los diferentes enfoques, la fotocatalisis ha recibido mucha atención como posible método para la conversión fotoquímica y el almacenamiento de la energía solar. Las bacterias fotosintéticas representan un método con una eficiencia apreciable para la evolución del H_2 utilizando la energía solar [33]. Los métodos biológicos y fotocatalíticos son ambos renovables, pero al mismo tiempo son costosos y la eficiencia es muy baja. Ambos métodos se están investigando actualmente. El proceso de separación termoquímica del agua, es limpio (sin emisiones); sin embargo, resulta complejo por las reacciones y las condiciones de operación, por lo que sigue en fase de investigación y mejora [20].

La conversión termoquímica de la biomasa y los residuos se considera una tecnología aplicable a corto plazo para la producción de H_2 renovable [24]. Si comparamos, por ejemplo, tecnologías de gasificación y pirólisis para obtención de H_2 desde el punto de vista de su eficiencia y el resultado obtenido podemos hablar de varias ventajas e inconvenientes.

- La gasificación termoquímica puede alcanzar el grado de conversión máximo, pero resulta necesaria una limpieza y acondicionamiento del gas significativa, con la eliminación de compuestos indeseados como los alquitranes generados.
- La pirólisis puede producir material carbonoso junto con el bio-aceite, químicos y minerales, pero existe la posibilidad de que se desactive el catalizador.
- La gasificación con empleo de energía solar puede resultar en un buen rendimiento de H_2 , pero se requieren placas colectoras efectivas.
- En la gasificación supercrítica puede resultar complejo seleccionar el medio supercrítico, pero es apta para convertir algunos compuestos difíciles de gasificar mediante métodos convencionales como los lodos residuales [533].



Las técnicas de conversión termoquímica como la pirólisis, la licuefacción, la gasificación y la extracción con fluidos supercríticos no son económicamente competitivas con el reformado con vapor del CH_4 para la producción de H_2 debido al alto coste de los procesos de cosecha, cultivo y transporte en el caso de la biomasa [26]. De hecho, en el caso de la gasificación directa de la biomasa el precio del H_2 es aproximadamente tres veces superior [22, 26]. Aun así, los métodos de producción de H_2 por pirólisis termoquímica y gasificación son económicamente viables y se espera que sean competitivos con el método convencional de reformado de gas natural [531], y que incluso la gasificación con agua supercrítica sea el proceso termoquímico más rentable [26].

En el caso de emplear residuos, las tecnologías de tratamiento como la pirólisis y la gasificación se han considerado energéticamente menos favorables en comparación con la digestión anaeróbica o la tecnología de oxidación hidrotérmica, ya que requieren el secado de los desechos húmedos antes de su conversión en productos ricos en energía. La tecnología de oxidación hidrotérmica ha demostrado ser viable para producción de energía a diferentes temperaturas de funcionamiento. La gasificación de los residuos es una buena alternativa para la recuperación de energía de los residuos. El coste de inversión de los sistemas basados en la gasificación no supera el de las plantas convencionales de “Waste to Energy”, de hecho, puede ser incluso más bajo, ya que las eficiencias eléctricas de tales sistemas pueden ser hasta un 50% más altas que las plantas convencionales de WtE, reduciéndose el coste global con respecto al proceso tradicional de destrucción de desechos [41].

También es importante tener en cuenta factores como la escala de producción de H_2 . En la actualidad, el proceso más rentable y más maduro técnicamente, a gran escala, es la conversión química directa de los combustibles fósiles en H_2 [22] mediante reformado o gasificación, como el reformado con vapor del CH_4 , la gasificación del carbón y los residuos y los procesos de descomposición del metanol. Todos ellos son tecnologías maduras, de hecho, el reformado con vapor del gas natural a gran escala es la principal tecnología para la producción de H_2 en todo el mundo [22], pero que pueden producir grandes cantidades de CO_2 [29]. La producción a gran escala de H_2 a partir de gas natural y otros HC mediante el reformado catalítico de vapor y otros tipos de reformado siguen siendo la fuente más barata de H_2 . Aun así, incluso cuando se utiliza el método de producción más barato, reformado de vapor del metano (SMR), algunos autores consideran que la producción de H_2 sigue siendo cuatro veces superior al coste de producción de gasolina para la cantidad de energía equivalente [29].

Como consecuencia del rápido crecimiento del interés por las PC en aplicaciones estacionarias y móviles, la producción distribuida de H_2 mediante la reconversión en pequeña escala en las ESH podría ser una opción atractiva a corto y medio plazo para el suministro de H_2 a los vehículos [29]. Algunos procesos de producción de H_2 , como la fermentación, la separación termoquímica del agua, la biofotólisis y la fotoelectrolisis, son apropiados para ser aplicados en pequeña escala [22].



Producción de H ₂ : método	Eficiencia energética ¹	Producción de H ₂ : coste	Escala/ Estado	Principales ventajas	Mayores desventajas
Reformado con vapor del metano	83%	0,75 \$ /kg (sin secuestro de CO ₂)	Grande/ Disponible actualmente	Tecnología probada Alta eficiencia Económicamente favorable	CO ₂ como subproducto Suministro limitado de metano
Oxidación parcial	70-80%	1,39 \$ /kg (combustible residual)	Grande/ Disponible para hidrocarburos de cadena larga	Tecnología probada Económicamente viable Existencia de gasoductos de metano	CO ₂ como subproducto Menor eficiencia que el SMR
Reformado autotérmico	71-74%	1,93 \$ /kg	Grande/ Disponible actualmente	Tecnología probada Reactor más barato que el SMR Existencia de gasoductos de metano	CO ₂ como subproducto Suministro limitado de metano Menor eficiencia que la SMR
Gasificación de carbón	63%	0,92 \$/kg (sin secuestro de CO ₂)	Grande/ Disponible actualmente	Tecnología probada Económicamente favorable	CO ₂ como subproducto Menos rico en H ₂ que el SMR
Gasificación de biomasa	40-50%	1,21-2,42 \$/kg	Mediano/ Disponible actualmente	Renovable No hay importaciones extranjeras	Disponibilidad estacional Problemas de transporte
Pirólisis de biomasa	56%	1,21-2,19 \$/kg	Mediano/ Disponible actualmente	Renovable Fácilmente transportable	Disponibilidad estacional Contenido variable de H ₂ en las materias primas
Electrólisis	25% ²	2,56-2,97 \$/kg (Fuente nuclear)	Pequeño/ Disponible actualmente	Tecnología probada Libre de emisiones cuando se utiliza con energías renovables	Baja eficiencia global Coste elevado Capacidades actuales todavía pequeñas
Termoquímico	42% (850°C)	2,01 \$/kg (ciclo de azufre y yodo)	En investigación	Libre de emisiones Sin dependencia de los combustibles fósiles	Altos costes de capital Condiciones de funcionamiento severas Condiciones altamente corrosivas (UT-3; azufre y yodo)
Fotocatalítico	10-14% (teórico)	4,98 \$/kg	En investigación	Renovables Sin dependencia de los fósiles	Costoso Baja eficiencia
Biológico	24% (especulativo)	5,52 \$/kg	En investigación	Renovable Sin dependencia de los fósiles	Baja eficiencia Alto coste de capital

Tabla 35. Resumen de los métodos de producción de hidrógeno [20]



En la tabla 35 [20] se resumen algunas de las características más destacadas de los principales métodos para obtención de H_2 para su comparativa, donde: ¹la eficiencia se define como la relación entre el poder calorífico inferior del hidrógeno en el gas producido y la energía total suministrada al proceso; ²Incluye la eficiencia de producción de electricidad.

➤ FUTURO

De cara a la producción futura de H_2 existen diversos retos y oportunidades asociados a los procesos convencionales y los procesos innovadores más prometedores para conseguir tecnologías de producción de baja emisión de C, poco contaminantes y de bajo coste [29]. Este aspecto juega un papel clave en el futuro desarrollo de la economía del H_2 [22].

- **Mejora de las tecnologías**

Muchas de las tecnologías de H_2 existentes requieren un mayor desarrollo con el fin de mejorar el rendimiento y reducir los costes antes de que puedan comercializarse. Todo ello se realizará a través de la realización de más investigación, para adquirir un mayor conocimiento de los procesos químicos y físicos, de desarrollo de las tecnologías (diseño de los reactores, materiales que soporten la corrosión, etc.), la mejora de los catalizadores empleados para evitar fenómenos como su desactivación o evitar la deposición de carbones, etc. [29].

- **Captura y secuestro de CO_2**

Durante el período de transición a la economía del H_2 , la producción de H_2 a partir de combustibles fósiles u otros como la gasificación de la biomasa o la producción del H_2 o a partir de metanol o gasolina, en los que se genera como subproducto no deseado el CO_2 [22], combinada con la CAC para reducir las emisiones asociadas, sería una opción para desarrollar y favorecer los sistemas de energía de H_2 [24]. El secuestro de carbono es un proceso para almacenar permanentemente gas CO_2 en depósitos geológicos u oceánicos. Si se demuestra que es seguro, permanente y ambientalmente benigno, el secuestro podría utilizarse para reducir las emisiones atmosféricas de CO_2 de los procesos convencionales, convirtiéndolos potencialmente en fuentes más aceptables para la generación de H_2 o electricidad a corto plazo [29].

- **Integración de tecnologías**

Los métodos utilizados de manera combinada o integrada podrían permitir que los sistemas dominados por el hombre continúen creciendo mientras mantienen el equilibrio ambiental natural del planeta [29].

- **Empleo de fuentes renovables y residuos para su valorización y procesos innovadores**

Es necesario desarrollar procesos no convencionales para la producción de H_2 [29]. Existen diversos métodos innovadores basados en FER que suponen una mejora a los métodos convencionales y son objeto de investigación y desarrollo continuo [24].

Aunque la producción de H_2 a partir de recursos de combustibles fósiles predomina en la actualidad, se forman enormes cantidades de contaminantes que obligarán a instalar sistemas de CAC y que aumentarán el coste final del H_2 producido [26]. Si bien las tecnologías de H_2 renovable que utilizan residuos de bajo valor como materia prima tienen un gran potencial para llegar a ser económicamente competitivas,



actualmente es más caro producir H_2 a partir de la biomasa que obtenerlo a partir del gas natural [500]. El biohidrógeno es caro debido a las bajas tasas de producción de H_2 y al largo tiempo de proceso, pero tiene un gran potencial de desarrollo y representa un portador de energía limpia y respetuosa con el medio ambiente [26]. Estudios recientes sugieren que el H_2 renovable necesitará pequeñas primas sobre su precio en comparación con el obtenido a partir de fuentes fósiles tradicionales si se quiere que el H_2 se convierta en una alternativa competitiva y ecológica para sustituir a los combustibles convencionales como la gasolina [7].

Para el empleo de las FER, en algunas plantas como las de energía eólica, el H_2 se podría emplear como vector energético intermedio. El excedente de electricidad se almacena como H_2 y se puede transformar en electricidad de nuevo en épocas de bajo potencial eólico o cuando se ha detenido la congestión de la red. El desarrollo de equipos de energía solar y eólica y la reducción de los precios de la electricidad conexos mejoran la competitividad económica de las tecnologías [22].

La opción de producir H_2 a partir de las FER para su uso como combustible para el transporte está recibiendo cada vez más atención y se han publicado muchos estudios que investigan las cuestiones técnicas y económicas del H_2 como combustible del futuro, desde [7]: modelos de cálculo de costes realistas de la producción de combustible eólico para vehículos de H_2 ; el análisis de los efectos de la elección de la tecnología de producción de H_2 sobre la implementación de la infraestructura necesaria y la programación de la de producción de H_2 y su suministro para el uso final; estudios de viabilidad de sistemas autónomos de H_2 , por ejemplo, generado con energía solar, conectado a una ESH; o métodos el análisis de los sistemas de producción de H_2 a partir de energía eólica y su posterior conexión a la red, y/o suministrando el H_2 a ESH para suplir la demanda local de los vehículos.

La producción de H_2 a partir de energía libre de C es costosa en este momento, pero algunos análisis como el de la AIE [521] concluyen que el coste de producir H_2 a partir de electricidad renovable podría disminuir un 30% para 2.030 como resultado de la disminución de los costes de las energías renovables y la ampliación de la capacidad de producción de H_2 . Las PC, los equipos de reabastecimiento de combustible y los electrolizadores pueden beneficiarse, además, de la fabricación en masa.

En el caso de la producción de H_2 a partir de biomasa, el coste del H_2 varía en función de la materia prima seleccionada. Desde el punto de vista económico, la disponibilidad y los bajos precios de la materia prima de la biomasa, y desde el punto de vista ambiental, el sistema de eliminación de S y de CAC, son parámetros importantes que hacen que el biohidrógeno sea competitivo con la producción de H_2 basada en los combustibles fósiles [26]. Aunque el precio actual de la producción de H_2 a partir de los recursos de la energía de origen renovable es muy alto, el desarrollo de procesos termoquímicos a partir de la biomasa, especialmente la gasificación con agua supercrítica, traza un futuro prometedor. Además, la utilización de los residuos como desechos de biomasa en el proceso de producción de H_2 es útil para obtener una estrategia de valorización de los residuos [22].

Precisamente, uno de los métodos más prometedores para la producción de H_2 es la gasificación con agua supercrítica, con un coste de producción de H_2 a partir de biomasa notablemente inferior al resultante de la pirólisis de biomasa, los sistemas de electrólisis eólica y los sistemas de electrólisis fotovoltaica [26]. Si pensamos en los procesos de producción de H_2 más industriales se utilizan como materia prima los hidrocarburos derivados de fuentes fósiles. Sin embargo, el reformado de la corriente convencional



requiere una temperatura de reacción extremadamente alta ($> 1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$). En cambio, el empleo de la tecnología de GASC puede realizarse a una temperatura relativamente baja ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) [397]. En los últimos años, la investigación del método de gasificación de carbón ha experimentado importantes avances gracias al empleo de agua supercrítica como agente gasificante. Con esta alternativa no sólo se trabaja a temperaturas inferiores y se reduce el gasto energético, sino que también se resuelven varios de los problemas asociados al método tradicional con vapor. A pesar de las grandes mejoras que puede aportar a este campo, hasta la fecha esta alternativa no ha sido investigada en profundidad y, por lo tanto, el potencial real de la obtención de H_2 mediante gasificación con agua supercrítica aún está por explorar [25], siendo este uno de los objetivos del presente estudio.

3.1.3.2. CONSUMO DE HIDRÓGENO SEGÚN USO FINAL

➤ PRESENTE

Actualmente, la mayor parte del H_2 producido se emplea como materia prima química para las industrias petroquímica, alimentaria, electrónica y metalúrgica, a pesar de su gran potencial como vector energético y para la producción de energía limpia [22, 26]. Desde un punto de vista global, dentro de todas las aplicaciones del H_2 , se estima que hasta un 20% se emplea para usos diferentes a los asociados a procesos químicos y refinerías, incluyendo su uso como vector energético [24]. Aunque hoy en día el H_2 se utiliza principalmente en el refinado de petróleo y para la producción de fertilizantes, se puede emplear con muchos otros fines. Es más, para que contribuya de manera significativa a la transición hacia una energía limpia, también es necesario implementar su uso en sectores en los que actualmente está casi ausente, como el transporte, los edificios y la generación de energía [521].

○ Aplicaciones industriales: aplicaciones materiales y energéticas

El H_2 es un producto químico básico muy versátil, que se utiliza en la industria y la producción de compuestos químicos para producir, procesar o refinar productos intermedios y/o finales [535]. Se utiliza en grandes cantidades para la síntesis de productos químicos, especialmente para formar NH_3 y metanol. También se usa en las refinerías para el procesamiento de productos petroleros intermedios. Tal y como se muestra en la figura 94, alrededor del 55% del H_2 producido en todo el mundo se utiliza para la síntesis de NH_3 (componente importante de los fertilizantes y un ingrediente en los productos de limpieza para el hogar) [29], el 25% en las refinerías (en procesos químicos como la eliminación del S de la gasolina y la conversión de HC pesados en gasolina o combustible diésel) y alrededor del 10% para la producción de metanol. Las demás aplicaciones representan sólo alrededor del 10% de la producción mundial de H_2 [535], como el caso de los productores de alimentos, que utilizan un pequeño porcentaje de H_2 para añadirlo a algunos aceites comestibles a través de un proceso de hidrogenación catalítica [29]. En este sentido, se estima que se producen en todo el mundo entre 45 y 50 Mt/año de H_2 , y alrededor de 7,8 Mt/año se utilizan en Europa [535].

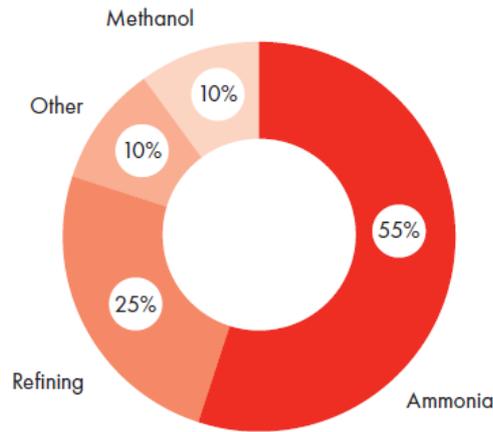


Figura 94. Reparto del uso global del hidrógeno [535]

El mercado mundial del H₂ ya superaba la década pasada los 40 mil millones de dólares por año [28].

El aumento en las ventas se debió al incremento del uso de H₂ en las refinerías, como consecuencia del establecimiento de estándares más estrictos en relación a la calidad de los combustibles [28, 500] e incluye el H₂ empleado en la producción de NH₃. Precisamente, este último, es el principal uso del H₂ en la industria química y supone el consumo de aproximadamente la mitad del H₂ producido hoy en día [28], seguido por el refinado del petróleo, la producción de metanol y otros usos de menor volumen [22, 36]. En la figura 95 [524] y la tabla 36 [28] se puede observar la distribución del consumo de hidrógeno en diversos sectores (sector aeroespacial, industria metalúrgica...) y el consumo y distribución correspondiente a las industrias química y petroquímica.



Figura 95. Distribución de consumo de H₂ según sector y tipo de aplicación [524]

Usos del hidrógeno	Consumo (millones de m ³)	Porcentaje
Producción de amoníaco	250.000	50
Producción de otros productos químicos	65.000	13
Petroquímica	185.000	37
Total	500.000	100

Tabla 36. Consumo mundial de H₂ según uso en la industria química y petroquímica [28]



El suministro de H₂ a consumidores industriales es un negocio importante a nivel mundial a día de hoy. La demanda de H₂ se ha triplicado con creces desde 1.975, sigue aumentando, tal y como se puede observar en la figura 96 [521].

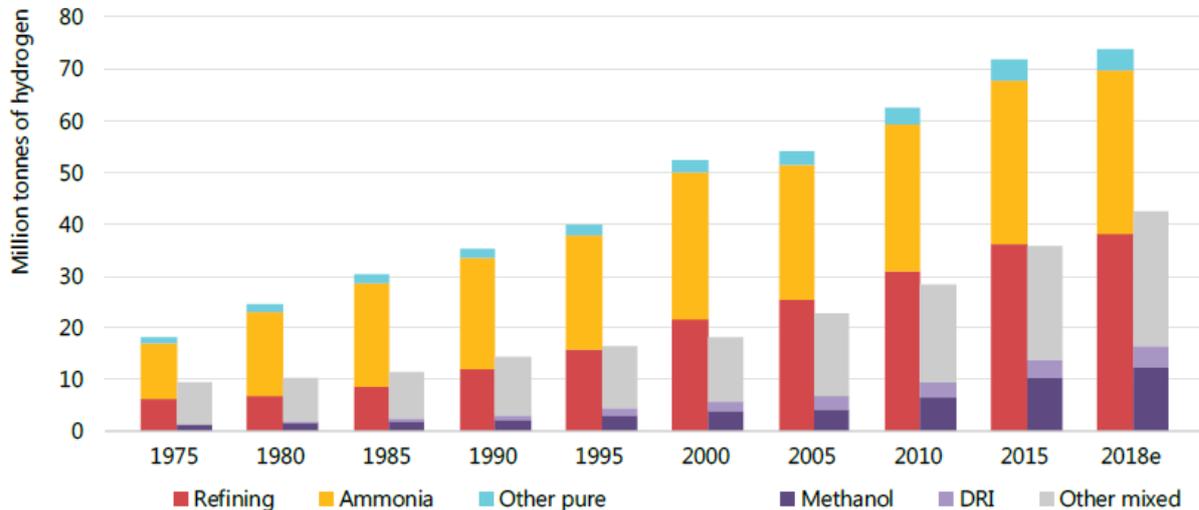


Figura 96. Demanda anual global de hidrógeno desde 1.975 (DRI: reducción de mineral de Fe en la siderurgia) [521]

La demanda de H₂ en su forma pura es de alrededor de 70 MtH₂/año; otras 45 MtH₂/año se utilizan en la industria sin separación previa de otros gases [521].

- Existen algunas aplicaciones específicas que requieren H₂ puro o con tolerancia sólo pequeños niveles de aditivos o contaminantes, como el refinado del petróleo o la fabricación de NH₃, principalmente para fertilizantes. Otras formas de demanda de H₂ puro incluyen las industrias química, metalúrgica, electrónica y vidriera.
- Existen otras aplicaciones que representan la demanda del H₂ mixto o que utilizan el H₂ como parte de una mezcla de gases, como el gas de síntesis, para combustible o materia prima, como la síntesis de metanol o la producción de acero a través de la reducción directa de mineral de hierro (DRI). Otras formas de demanda de H₂ mezclado con otros gases (por ejemplo, CO) incluyen la generación de calor a partir de los gases procedentes de las acerías y los gases de los subproductos del cracking de vapor [521].
- Mientras que un tercio de la demanda de H₂ hoy en día es para aplicaciones del sector del transporte en un sentido amplio -en refinerías y para la fabricación del metanol utilizado en el combustible de vehículos- menos de 0,01 Mt por año de H₂ puro (menos de 0,03 Mtep) se utiliza en los VPC, la mayoría de los cuales se derivan del gas natural [521].

En términos de energía, la demanda total anual de H₂ en todo el mundo es de alrededor de 330 Mtep [521]. En la figura 97 se muestra el estado de las cadenas de suministro del hidrógeno en la actualidad, dimensionado en términos de flujos de energía [521], desde la fuente de producción hasta el sector de demanda final.

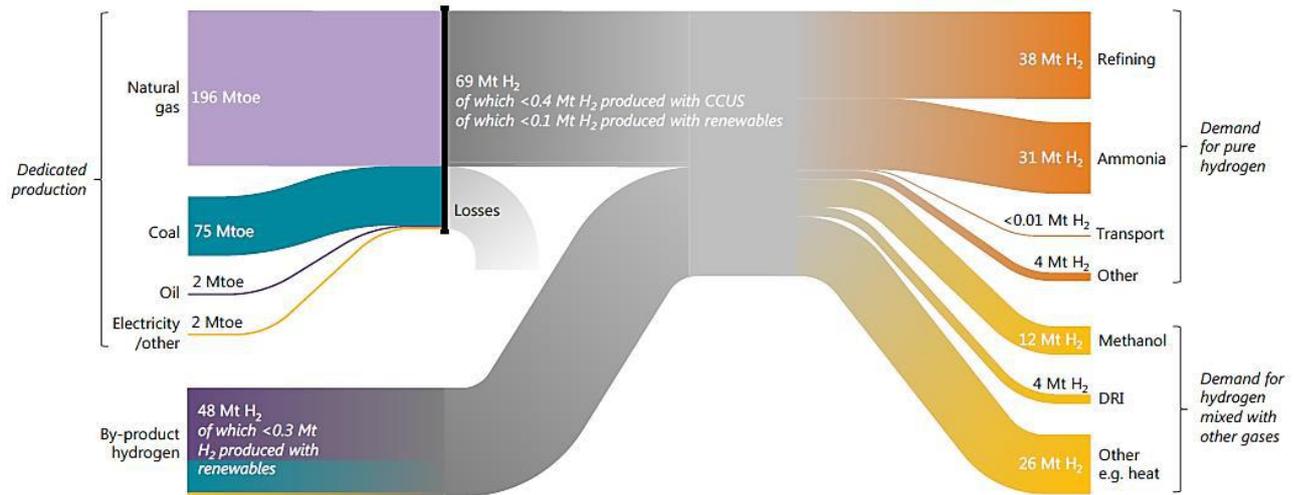


Figura 97. Estado de las cadenas de suministro del hidrógeno en la actualidad (2018) [521]

En cualquier caso, no siempre es posible sacar conclusiones finales de la cantidad de H₂ utilizada y su relevancia en procesos de producción específicos y/o su importancia comercial en un área de aplicación determinada. Sólo una pequeña parte de la producción mundial de H₂ (aproximadamente el 4 %) se comercializa libremente [535].

- **Aplicaciones en el sector energético y de transporte**

El uso actual de H₂ es equivalente al 3% del consumo de energía, con una tasa de crecimiento estimada de 5-10% por año [18, 28, 36]. El H₂ se puede emplear con fines energéticos para aplicaciones estacionarias y en el sector del transporte, por ejemplo, como combustible para la combustión directa en un MCI o como combustible para una PC [36, 500]. En este contexto, predomina el empleo en las PC. En 2.015 y 2.016 se fabricaron unos 50.000 sistemas de PC en todo el mundo, con una capacidad total de generación de aproximadamente 200 MW (producción eléctrica nominal). Alrededor del 80% de los sistemas de PC suministrados y el 60% de la capacidad de las PC comercializadas fueron para aplicaciones estacionarias. Aunque las aplicaciones de transporte están superando al sector estacionario en la actualidad, las PCE siguen siendo uno de los motores más importantes del desarrollo del mercado mundial de esta tecnología [535].

➤ **FUTURO**

En general, se espera un incremento en la demanda futura de H₂ tanto en las industrias existentes y sus usos convencionales como la fabricación de NH₃, como para el uso de tecnologías más novedosas como las celdas de combustible [29, 334]. Al menos, en un futuro próximo, esta sed de H₂ se saciará principalmente mediante el uso de combustibles fósiles [29], pero para cubrir el incremento proyectado de la demanda es necesario mejorar la recuperación de H₂ en las refinerías y utilizar otras fuentes potenciales de producción como la biomasa [334].

- **Aplicaciones industriales: aplicaciones materiales y energéticas**

Como ya se ha citado anteriormente, el uso del H₂ actualmente predomina en los sectores industriales de refinación de petróleo, procesamiento y producción de productos químicos y hierro y acero. Además, la



mayoría del H₂ se produce a partir de combustibles fósiles; incluso más del 60% del H₂ que se utiliza en las refinerías hoy en día se produce utilizando gas natural [521].

Se espera que la demanda de NH₃ y metanol aumente a corto y medio plazo, con mejoras de capacidad que ofrezcan una importante oportunidad para integrar las vías de H₂ de bajas emisiones. A más largo plazo, la producción de acero y de calor de alta temperatura ofrece un gran potencial para el crecimiento de la demanda de H₂ de bajas emisiones. Suponiendo que se puedan superar los retos tecnológicos que actualmente inhiben la adopción generalizada del H₂ en estas áreas, los desafíos clave serán la reducción de los costes y la ampliación de la escala. En un futuro debería ser técnicamente posible producir todo el acero primario con H₂, pero esto requeriría grandes cantidades de electricidad con bajo contenido en carbono (alrededor de 2.500 TWh/año, o alrededor del 10% de la generación mundial de electricidad en la actualidad) y, sin apoyo político, sólo sería económico a precios de electricidad muy bajos.

Además de su uso para el procesamiento y la producción de compuestos químicos, el H₂ puede ser empleado mediante el aprovechamiento de la energía asociada. Así, por ejemplo, el proceso de combustión ofrece un notable potencial para su uso en todo el ámbito industrial. Las calderas industriales y los calentadores de proceso - alimentados por la combustión de combustibles fósiles como el gas natural y el carbón en países desarrollados como Estados Unidos- suponen más del 75 % del total de la energía manufacturera. Para 2.050, se proyecta que la demanda de energía industrial combinada será del orden del doble. El uso del H₂ como combustible para calderas industriales y calentadores de proceso ofrece el potencial de un mercado de uso final muy significativo [519].

En la tabla 37 se presenta un resumen del uso del H₂ en aplicaciones industriales y su potencial [521].

Sector	Refino de petróleo	Producción química
Función actual del hidrógeno	Se utiliza principalmente para eliminar las impurezas (por ejemplo, el S) del petróleo crudo y mejorar el crudo más pesado. Se utiliza en menores volúmenes para las arenas bituminosas y los biocombustibles.	Es fundamental para la producción de NH ₃ y metanol. Se utiliza en otros procesos químicos a menor escala.
2030 demanda de hidrógeno	Aumento del 7% con las políticas actuales. Impulsada por una normativa más estricta sobre contaminantes, pero moderada por un menor crecimiento de la demanda de petróleo.	Aumento del 31% con las políticas existentes para el amoníaco y el metanol debido al crecimiento económico y demográfico.
Demanda a largo plazo	Alta dependencia de la demanda futura de petróleo, pero con probabilidad de seguir siendo una gran fuente demandada en 2050.	La demanda de H ₂ para usos existentes crecerá a pesar de las nuevas estrategias de eficiencia de materiales (incluido el reciclaje); podría surgir una nueva demanda de NH ₃ y metanol para usos limpios como combustibles basados en el H ₂ .



Sector	Refino de petróleo	Producción química
Oportunidades	Implementar CAC en la producción de H ₂ a base de gas natural o carbón. Priorizar la comercialización de H ₂ producido con de electricidad con bajas emisiones de carbono.	Implementar CAC en la producción de H ₂ . Utilizar H ₂ bajo en C para la producción de NH ₃ y metanol (la urea y el metanol seguirán necesitando una fuente de C).
Desafíos	La producción y el uso del H ₂ están estrechamente integrados en las operaciones de refinado, lo que dificulta la sustitución de la capacidad existente. Los costes del hidrógeno influyen mucho en la rentabilidad del refinado.	La competitividad de los suministros de H ₂ bajo en C depende de los precios del gas y la electricidad. La readaptación de la CAC no es una opción universal.

Sector	Producción de hierro y acero	Calor de alta temperatura (excluyendo producción de químicos, hierro y acero)
Función actual del hidrógeno	El 7% de la producción de acero primario se realiza vía reducción directa del hierro (DRI), que requiere H ₂ . En los altos hornos se genera H ₂ como producto secundario en forma de mezcla de gases, que a menudo se utiliza in situ.	Prácticamente no se produce H ₂ para generar calor. Hay un uso limitado de los gases que contienen H ₂ procedente de los sectores siderúrgico y químico.
2030 demanda de hidrógeno	Aumento al doble bajo las políticas existentes, ya que se utiliza más la vía de DRI frente al proceso con altos hornos, actualmente dominante.	Aumento del 9% en la demanda de calor de alta temperatura con las políticas actuales. Ningún uso adicional de H ₂ sin un apoyo político significativo.
Demanda a largo plazo	La demanda de acero seguirá aumentando, incluso teniendo en cuenta las nuevas estrategias de eficiencia de materiales. La producción basada al 100% en el H ₂ podría aumentar drásticamente la demanda de H ₂ bajo en C a largo plazo.	Es probable que la demanda de calor siga aumentando, lo que supone una oportunidad para el H ₂ si puede competir en costes con la política actual.
Oportunidades	Implementar CAC en las instalaciones de DRI. Alrededor del 30% del gas natural puede sustituirse por H ₂ electrolítico en la ruta actual de DRI. Convertir completamente las plantas siderúrgicas para que utilicen el H ₂ como agente reductor clave.	El H ₂ de cualquier fuente podría sustituir al gas natural, por ejemplo, en agrupaciones industriales o cerca de gasoductos de H ₂ . Las mezclas con gas natural son más sencillas, pero menos beneficiosas para el medio ambiente.
Desafíos	Todas las opciones requieren mayores costes de producción y/o cambios en los procesos. Se prevé que las aplicaciones directas de CAC tengan costes más bajos, aunque estos son muy inciertos. Competencia a largo plazo de la electrificación directa.	Se espera que el H ₂ sea poco competitivo con la biomasa y la CAC en general, pero puede resultar competitivo con la electrificación directa. El cambio total de combustible, o la CAC, conllevan una inversión importante.

Tabla 37. Perspectiva futura en las aplicaciones industriales de H₂ [521]



- **Aplicaciones en el sector energético y de transporte**

Aunque el H₂ tiene muchas aplicaciones en el sector industrial y energético, la fuerza impulsora hacia la economía del H₂ debería estar enfocada hacia los desafíos globales en el sector energético, relacionados con la mitigación del cambio climático [2]. El H₂ es prometedor a largo plazo en muchos sectores más allá de las aplicaciones industriales existentes. Los sectores del transporte, los edificios y la energía tienen todos potencial para utilizarlo si los costes de producción y utilización se reducen favorablemente en relación con otras opciones. Sin embargo, la complejidad de los procesos implicados en el desarrollo y e implementación del H₂ hacen fundamental la elaboración meticulosa de políticas a tal efecto [521].

- **Generación de energía en centrales**

La generación de energía ofrece muchas oportunidades para el H₂ y los combustibles derivados. A corto plazo, el NH₃ podría emplearse para la combustión en las centrales eléctricas de carbón para reducir las emisiones de CO₂. El H₂ y el NH₃ pueden ser opciones de generación flexibles cuando se utilizan en TB de gas o PC. Con los factores de baja capacidad típicos de las centrales eléctricas flexibles, un H₂ con un coste inferior a 2,5 \$/kg tiene un buen potencial para competir. Los principales competidores de bajo carbono para tales servicios incluyen el gas natural con captura de carbono y el biogás. A largo plazo, el H₂ puede desempeñar un papel importante para almacenar energía a gran escala y equilibrar las variaciones estacionales [521].

- **Energía en servicios**

En lo que respecta a la aplicación del sistema de cogeneración alimentado por H₂ en el sector de los servicios de edificios, la práctica en algunos países como Japón ha confirmado la viabilidad de su popularización. Recientemente, se está extendiendo el uso del sistema de energía distribuida en el sector de la edificación, a través del cual se podría lograr una mayor eficiencia de conversión de energía mediante la generación combinada de calor y electricidad, y las energías renovables locales, mucho más fáciles de conectar a los usuarios. En el caso de los hospitales y otras instalaciones importantes, este sistema también mejoraría la seguridad energética [2].

A corto plazo la principal oportunidad es el empleo de la mezcla de H₂ en las redes de gas natural existentes. En 2.030, hasta 4 Mt de uso potencial de H₂ para la calefacción de edificios podría provenir de mezclas de baja concentración que, si son bajas en carbono, a su vez ayudarían a reducir las emisiones. Las perspectivas a largo plazo en la calefacción podrían incluir el uso directo de H₂ en calderas de H₂ o en PC, pero ambas opciones dependerán de la mejora de las infraestructuras y de medidas para abordar los problemas de seguridad y ofrecer garantías públicas [521].

- **Sector del transporte**

Es probable que en el futuro el uso generalizado del H₂ se extienda al sector del transporte, donde ayudará a reducir la contaminación. Los vehículos pueden ser alimentados con PC de H₂, las cuales son tres veces más eficientes que un motor convencional de gasolina [36, 527]. La competitividad de los vehículos eléctricos híbridos de H₂ en el transporte depende de los costes de las PC y de la construcción y uso de estaciones de servicio.



En el caso de los automóviles, la prioridad es reducir el coste de las PC y del almacenamiento de H₂ a bordo. Esto podría hacerlos competitivos con los vehículos eléctricos de batería en un rango de aplicación de 400-500 km de conducción y hacerlos potencialmente atractivos para los consumidores que dan prioridad a la autonomía. En el caso de los camiones, la prioridad es reducir el precio de entrega del H₂.

El transporte marítimo y la aviación disponen de opciones limitadas de combustibles bajos en carbono y representan una oportunidad para los combustibles basados en el H₂ [521].

- **Mercado y tecnología**

En relación a la economía del H₂ se ha formado gradualmente un mercado mundial con la popularización de las PCE que utilizan H₂ en el sistema de energía doméstica, y el desarrollo de la tecnología de los VPC y la infraestructura asociada [2].

Se prevé que en un futuro próximo el mercado se expanda rápidamente y aumente de escala en respuesta a la introducción de la generación de energía de H₂ y la aplicación a gran escala de las tecnologías correspondientes. La escala del mercado mundial de la economía del H₂ y su previsión futura se muestra en la figura 98 (mercado de las infraestructuras asociadas a la economía de H₂ por categorías de tecnología [2]).

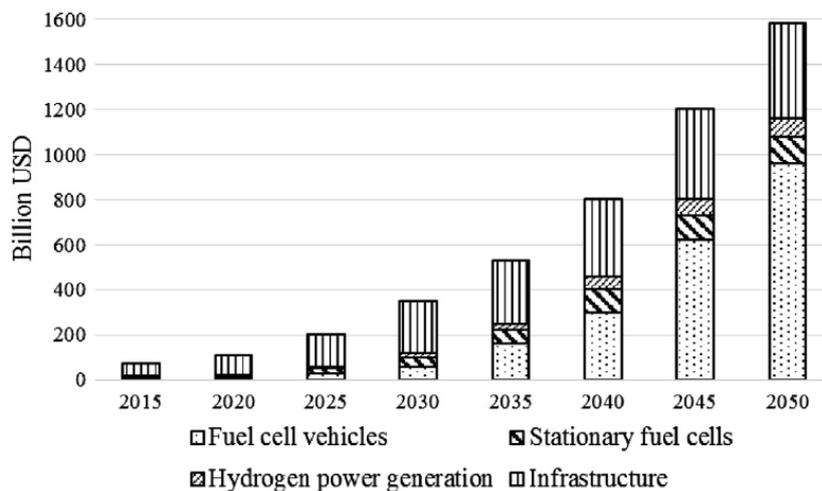


Figura 98. Mercado de las infraestructuras asociadas a la economía de H₂ por categorías [2]

En base a la proporción del mercado por tipo de tecnología y mediante la promoción de la construcción de infraestructuras para la aplicación de tecnologías del H₂, el mercado de las infraestructuras aumentará rápidamente hasta más de 300.000 millones de dólares en 2.030 y se mantendrá estable hasta 2.050, siendo el motor principal para estimular el mercado global del hidrógeno.

Dentro de todas las aplicaciones posibles del H₂, como la tecnología que incluyen los VPC para el transporte y el sistema de cogeneración para la construcción con celdas de combustible, los VPC tienen un papel principal. La tecnología de los VPC ha progresado hasta su temprana introducción en el mercado y se espera una rápida popularización en un futuro próximo, pero se requiere la construcción previa de ESH de apoyo. De la aplicación a gran escala de los VPC y de las instalaciones de infraestructura completadas desde la década de 2.020 se espera un aumento muy notable en la escala de mercado,



superando la proporción de la infraestructura en 2.040 y aproximándose a 1 billón (1 MM) de dólares en 2.050. Esto sitúa a los VPC como la principal tecnología para impulsar a la economía del H₂. En el caso de las PCE y la generación de energía con H₂ se prevé que la escala de mercado de aumente gradualmente hasta alcanzar los 200.000 millones de dólares en 2.050 [2].

3.1.3.3. PAPEL DEL H₂ EN EL SECTOR ENERGÉTICO Y DEL TRANSPORTE

El papel de H₂ en las aplicaciones de generación de energía y de movilidad en el transporte vendrá determinado por las características de las infraestructuras y tecnologías de uso final y la versatilidad en su empleo, incluso por las posibilidades de integración con otras fuentes de energía y tecnologías, como se resume en la tabla 38.



TIPO DE APLICACIÓN	TECNOLOGÍAS DE APLICACIÓN DIRECTA DEL H ₂		POSIBILIDADES DE INTEGRACIÓN		MODELO Y ESCALA DE APLICACIÓN	
	Tecnología	Forma de energía	Integración de tecnologías	Integración de fuentes de energía / combustibles	Modelo de producción	Escala de producción
APLICACIONES ENERGÉTICAS - ESTACIONARIAS - GENERACIÓN DE ENERGÍA	Turbina (motores de turbina) Sistemas cerrados con turbinas hidrógeno-oxígeno	Combustión directa (E. térmica) - turbina-generación de electricidad (mediante generador)	Ciclos combinados (con gasificación de carbón, de gas natural)	Mezcla de combustibles - combustión mixta (H ₂ con metano, amoníaco, gas natural o carbón)	Centralizado Distribuido	Grande / pequeña
	Pila de combustible / ap. estacionarias, energía de reserva	Conversión directa electroquímica - electricidad (y e. térmica) - cogeneración	Sistemas híbridos: - PC - microturbinas de gas - PC - ciclos térmicos orgánicos	Posibilidad de emplear H ₂ u otros combustibles en las PC como metanol, gas natural o gas licuado de petróleo	Centralizado (poca aplicación) Distribuido Energía de reserva (fuera de la red)	Grande / pequeña (predomina)
APLICACIONES DE MOVILIDAD	Pila de combustible / ap. movilidad, energía de reserva en medios grandes de transporte (aviones, barcos)	Conversión directa electroquímica - electricidad	Vehículos híbridos de motor eléctrico y gasolina		Generación electricidad - alimentar motor eléctrico en el vehículo Energía de reserva - equipos auxiliares grandes medios de transporte	Grande / pequeña, según medio de transporte
	Motores de combustión interna	Combustión directa (E. térmica) - motor - e. motriz	V. híbridos electricidad - MCI H ₂	Mezcla de combustibles - combustión mixta (H ₂ , gasolina, etanol...)	Generación de energía - propulsión del vehículo	Grande / pequeña, según medio de transporte
APLICACIONES ENERGÉTICAS - ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA / ENERGÍA DE RESERVA	Pila de combustible / ap. estacionarias	Energía de reserva				
	Pila de combustible / ap. transporte	Energía de reserva				
	H ₂ como medio de almacenamiento de energía		"power-to-X": electricidad generada a partir de FER a H ₂ - H ₂ a otros portadores de energía: - power-to-power: de nuevo electricidad; - power-to-gas: combustibles gaseosos - power-to-liquid: combustibles líquidos; o a otros productos: - power-to-chemicals...	Integración WtE y FER en sector energético y del transporte, incluso aplicaciones químicas	Centralizado: producción del H ₂ en las centrales FER - uso del H ₂ Distribuido: recursos renovables locales	Diversas escalas, pero más rentable para aplicaciones de gran capacidad

Tabla 38. Resumen de aplicaciones y tecnologías de uso final de H₂, escala y modelos y posibilidades de integración de tecnologías y fuentes de energía



➤ PRESENTE

A nivel mundial, un cuarto de la energía primaria se consume como electricidad y los tres cuartos restantes como combustible en su uso final [16].

Actualmente, la mayor parte de la energía utilizada en nuestra vida diaria proviene de recursos no renovables [26]. Como ya se ha citado en la parte introductoria, los combustibles fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural, son las principales fuentes de energía para el transporte, la industria, la electricidad y la producción de calor [24], de hecho, suministran casi el 80% de la demanda energética mundial [22].

El petróleo es el principal combustible que se utiliza hoy en día en el mundo con un consumo global de energía del 32,9% [26]. En 1.985, el consumo total de petróleo en el mundo era de 2.807 Mt, pero en 2.008 la cifra alcanzó los 3.928 Mt, con una tasa de crecimiento anual promedio de casi 1,5%. Actualmente, el sector del transporte en todo el mundo depende casi por completo de los combustibles derivados del petróleo. Una quinta parte de las emisiones globales de CO₂ son provocadas por el sector del transporte, que representa alrededor del 60% del consumo mundial de petróleo [36]. A día de hoy, menos del 14% del consumo total de energía se origina a partir de recursos renovables como: la energía solar, la eólica, la hidráulica, la biomasa, los biocombustibles, la geotermia y el H₂. Esto se debe a los aspectos técnicos y geográficos de los recursos energéticos renovables, que todavía están en fase de investigación y desarrollo antes de que puedan emerger y sustituir a los combustibles fósiles convencionales como principal recurso energético [26]. En particular, el uso actual de H₂ es equivalente al 3% del consumo de energía [18, 28, 36].

En el caso particular de España, existe una gran dependencia de las importaciones energéticas, de hecho, se importa casi un 80% de la energía que se consume. Además, la economía tiene un tejido productivo con una intensidad energética alta y ascendente. Ambos factores añaden un valor especial a la energía producida con FER, autóctonas, e independientes, paliando, por lo tanto, el efecto de las fluctuaciones de los precios en los mercados internacionales. Aunque las energías renovables tienen un peso creciente en la cobertura de la demanda, la mayor parte de la energía consumida tiene origen fósil. Predomina el uso del petróleo y sus derivados, para lo cual, además, la inmensa mayoría del crudo tratado en las refinerías españolas tiene que ser importado, puesto que la producción nacional no es suficiente para satisfacer la demanda energética [318]. Según el Libro de la Energía en España elaborado por el MITECO [540], en el año 2.018 la energía primaria consumida en España ascendió a 129.813 ktep. Esta energía se bifurca en los procesos de transformación, que incluye el sistema de generación eléctrica y el de refino, hasta alcanzar un consumo de energía final de 92.109 ktep, de los cuales 86.883 ktep corresponden a usos energéticos y 5.226 ktep, a usos no energéticos (por ejemplo, los productos petrolíferos usados como materia prima en la industria química).

En la figura 99 [540] se puede apreciar la evolución del consumo de energía primaria por fuentes de energía. En general, se ha producido una notable disminución del consumo de carbón, tanto en generación de energía eléctrica como en usos finales. En el caso de los productos petrolíferos, en el año 2.018 su consumo aumentó levemente por su uso en la industria y el transporte, aunque disminuyó su utilización en generación eléctrica. Por otro lado, a pesar del incremento del consumo de gas natural en



energía final, fundamentalmente por su gran consumo en el sector industrial, se registró una disminución en la contribución del gas natural al mix eléctrico con respecto a años anteriores. Las energías renovables aumentaron su nivel de consumo en 2.018, principalmente debido al aumento de la contribución de la hidráulica, que favoreció una disminución de la contribución de los combustibles fósiles en el mix eléctrico y el aumento del consumo de biocombustibles en el transporte. Estos dos aspectos compensaron la disminución de la producción solar fotovoltaica y térmica.

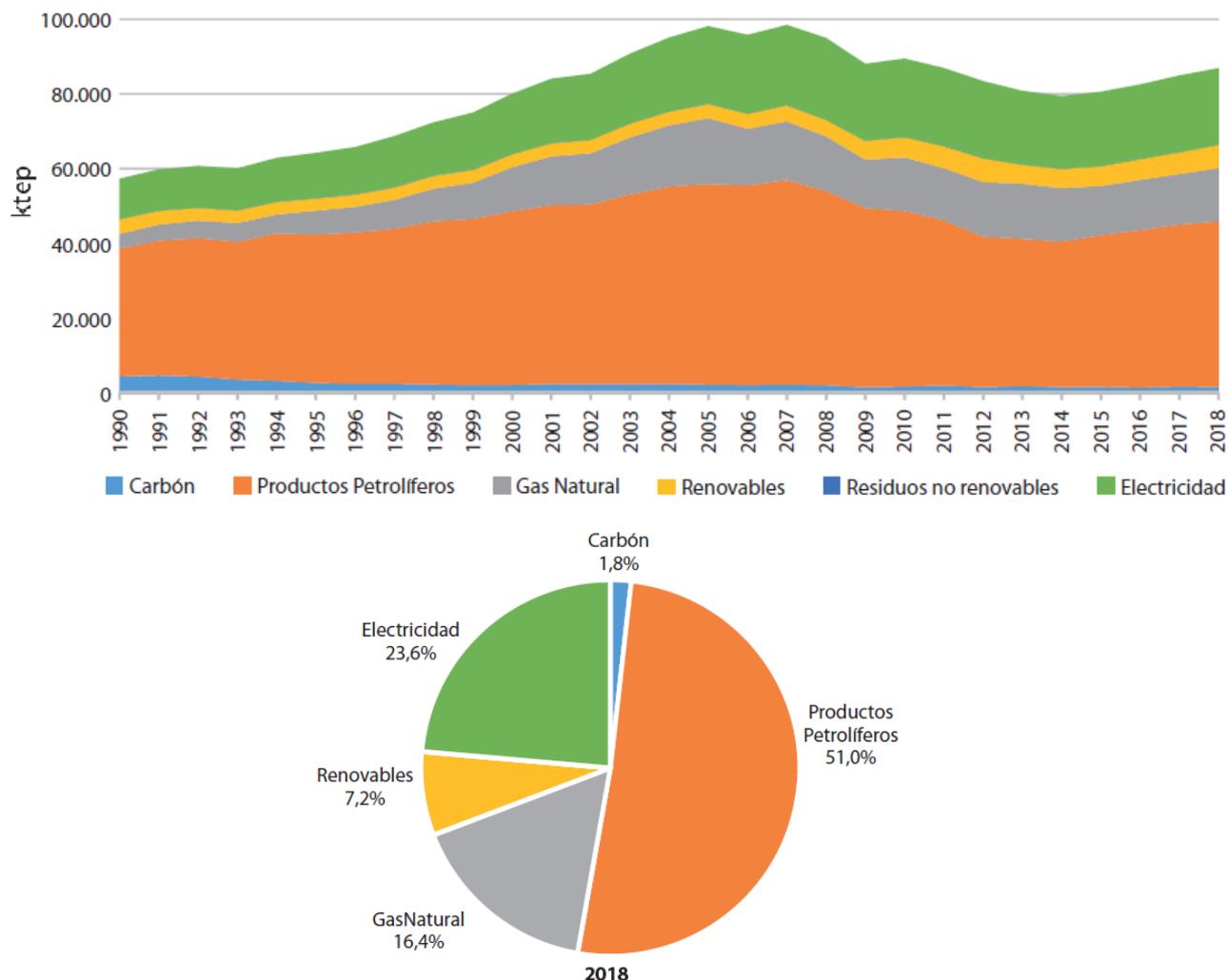


Figura 99. Consumo de energía primaria en España (en ktep) por fuentes de energía (excluyendo usos no energéticos) [540]

La penetración progresiva de las energías renovables en el sistema energético, junto a los avances en eficiencia energética, ha contribuido a mejorar el grado de autoabastecimiento nacional, minimizando con ello el impacto sobre el saldo del comercio exterior de la aún elevada dependencia energética (73,8%). El déficit energético asociado a las importaciones energéticas ha supuesto en 2.018 el 74,3% del saldo total del comercio exterior, así como el 2,2% del PIB, lo que justifica la necesidad de continuar reforzando las políticas de diversificación energética.

La figura 100 [540] muestra la evolución del consumo de energía final en España por sectores. La demanda de energía final presenta un patrón de evolución similar al de la energía primaria, con tendencia creciente desde el año 2.014.

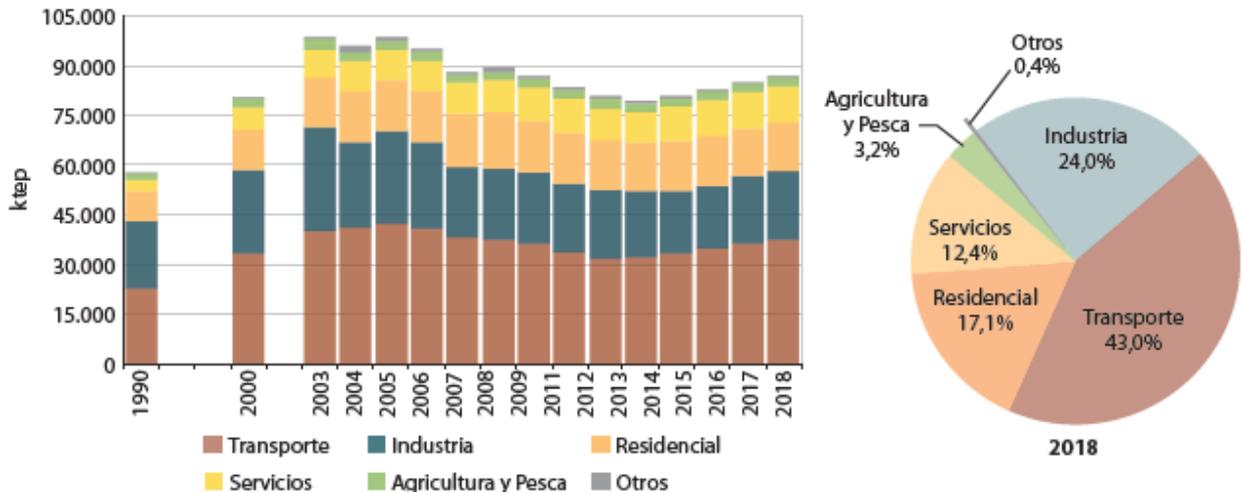


Figura 100. Consumo de energía final en España (en ktep) por sectores (excluyendo usos no energéticos) [540]

- Transporte

Dentro de la demanda de energía final, el transporte tiene un peso destacable, con un 43%, donde, además, predomina el transporte por carretera. El consumo creciente obedece principalmente a la demanda de productos petrolíferos, donde se concentra el 94% del consumo de este sector. Por otro lado, también ha crecido la demanda asociada a los restantes productos energéticos, destacando los biocarburantes. Estos combustibles alternativos junto al gas natural y a la electricidad comienzan a ganar visibilidad.

- Industria

La demanda energética de la industria española ha sufrido un incremento, protagonizada principalmente por las siguientes ramas de la industria manufacturera: metalurgia, minerales no metálicos, química, alimentación, bebidas y tabaco y pasta y papel. La estructura de la demanda energética de la industria ha ido evolucionando, cobrando mayor peso el gas natural, la electricidad y las energías renovables, en detrimento de los productos petrolíferos. La menor demanda de estos productos ha sido reforzada por su sustitución por el gas natural, dada su mayor eficiencia, así como diferencia de precios.

- Residencial

El consumo energético del sector residencial ha sufrido un aumento asociado a la demanda de electricidad y los productos petrolíferos, que en conjunto suponen el 62,2% del consumo de los hogares, y en menor medida, la demanda térmica imputable a las energías renovables también ha crecido.

Más de la mitad de la demanda energética de los hogares es de tipo térmico (calefacción, ACS y cocina), cubriéndose con combustibles, tanto de origen fósil como renovable. Con un consumo menor se encuentran los equipos electrodomésticos (frigoríficos, lavadoras, televisores, etc.) o los sistemas de aire acondicionado, con un carácter más estacional. En el año 2018 el mayor consumo energético respondió principalmente a la demanda eléctrica, incrementada por encima de la demanda térmica, que se ha mantenido prácticamente estabilizada.



- Servicios

El sector servicios integra un amplio y heterogéneo conjunto de actividades entre las que se reparte el consumo total, para el año 2.018: oficinas (44,7%), comercio (27,8%), sanidad (8,1%), hostelería y restauración (6,2%), educación (6,9%) y otros servicios. El consumo energético de este sector se ha mantenido relativamente constante y el gas natural y la electricidad cubren algo más del 85% de las necesidades energéticas, aunque sí se está produciendo un aumento en el consumo de energías renovables.

Desde hace años, se han puesto en marcha planes y medidas estratégicas para invertir la tendencia actual del consumo energético en España con el objetivo de reducir el consumo de energía y modificar las fuentes de generación de energía, para reducir la dependencia energética y la emisión de contaminantes a la atmósfera. Así, por ejemplo, la Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética 2.004-2.012 del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio presentaba como objetivo reducir un 8,5% el consumo de energía primaria y el Plan de Energías Renovables (PER) tenía como objetivo principal fomentar el consumo de las energías renovables [318]. En este contexto se desarrolló el paquete “Energía limpia para todos los europeos”, que fue lanzado por la Comisión Europea en el año 2.016 y culminado en 2.019. En el ámbito nacional, el Marco Estratégico de Energía y Clima es la herramienta que va a permitir desarrollar las políticas comunitarias en esta materia. Las piezas clave que componen este marco son: la Ley de Cambio Climático y Transición Energética, el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) 2.021-2.030, y la Estrategia de Transición Justa. En particular, en el ámbito del transporte, gran protagonista en la demanda de energía final, los impactos de este sector sobre el medio ambiente y la dependencia energética justifican la necesidad de potenciar las medidas de eficiencia e incentivos dirigidos a la búsqueda de soluciones de vehículos eficientes y la movilidad sostenible. En los próximos años se prevé un mayor dinamismo de carburantes alternativos bajo el impulso de la Directiva 2014/94/UE relativa a la implantación de una infraestructura para propulsores alternativos y del Plan Nacional Integrado de Energía y Clima, PNIEC, 2.021-2.030, en el marco del cual se espera potenciar la electrificación del transporte y el uso de biocombustibles avanzados. Para el desarrollo de nuevas soluciones alternativas el Sistema Español de Ciencia, Tecnología e Innovación (SECTI) coordina a los agentes implicados en el ámbito de I+D+i, con un instrumento marco “Estrategia Española de Ciencia y Tecnología y de Innovación (EECTI)”, con objetivos establecidos como: i) el tratamiento de residuos con fines energéticos que permita la valorización energética de los materiales de residuos y nuevos procesos como el reciclaje químico o plastic-to-fuels, y vinculado al desarrollo de la Estrategia Española de Economía Circular y; ii) las tecnologías del hidrógeno, entre las que se incluyen aspectos ligados a la producción, el almacenamiento y distribución o los usos de hidrogeno portátiles y estacionarios para la movilidad o el desarrollo de aplicaciones biocombustibles viables, eficientes y destinadas a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [540].

➤ FUTURO

La demanda de energía del mundo ha crecido en las últimas décadas [20], particularmente en los países en desarrollo debido a la industrialización y al crecimiento económico [16, 22], donde continuará aumentando para su desarrollo económico y mitigación de la pobreza [36].



Se espera que la demanda mundial de energía aumente a aproximadamente 762 EJ para el 2.030, lo que supone un incremento de alrededor del 70% en 30 años (445 EJ en 2.003), debido en gran parte al crecimiento en los países en vías de desarrollo [20], que supone sobre dos tercios del aumento total según las estimaciones de la Agencia Internacional de la Energía (AIE) [36]. Según las proyecciones realizadas se espera que la demanda mundial de energía primaria en el año 2.050 esté en el rango de 600-1.000 EJ [18, 22, 26].

Desde el comienzo de este siglo, el uso racional de la energía se ha convertido en la clave para el desarrollo sostenible del mundo, tanto en los países desarrollados como en los países en desarrollo [18]. Si tenemos en cuenta la demanda existente y la proporción de las emisiones mundiales de CO₂ por sectores, la mayor parte se reparte entre la generación de electricidad y calor, el sector transporte y la industria en una proporción de 42%, 23% y 19%, respectivamente, como se muestra en la figura 101 para el año 2.013. Esto pone de manifiesto un desafío particular de cara a reducir la demanda de energía en dichos sectores. La solución desde el punto de vista de la oferta es apoyar un incremento en el uso de más recursos energéticos alternativos de bajo carbono, mientras se eleva la eficiencia de la conversión de energía [2].

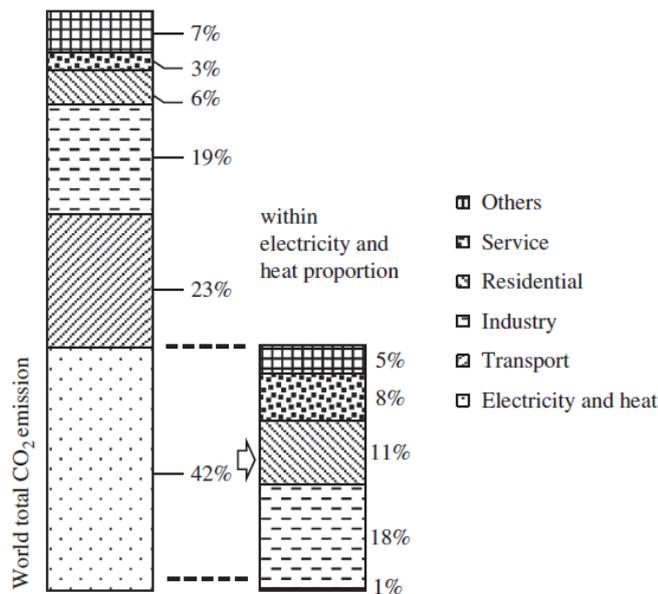


Figura 101. Emisiones mundiales de CO₂ por sectores en 2013 [2]

Para cubrir la demanda futura se están estudiando distintos sistemas energéticos posibles. A continuación, se realiza un análisis de las proyecciones asociadas a cada una de las alternativas planteadas.

- **Sistema de energía basado en los combustibles fósiles**

Los combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural o el carbón se pueden emplear para distintas aplicaciones en el transporte, la generación de calor en los sectores residencial, comercial e industrial, y para la generación de energía eléctrica [16]. Es el conjunto predominante en la actualidad, tal y como se representa en la figura 102 de manera simplificada [16], cubriendo más de un 80% de la demanda energética mundial [3]. Se prevé, además, que la cantidad total de uso de energía fósil se mantenga estable entre 2.020 y 2.040, lo cual hace plantear nuevos objetivos como la mejora de la energía fósil [2].

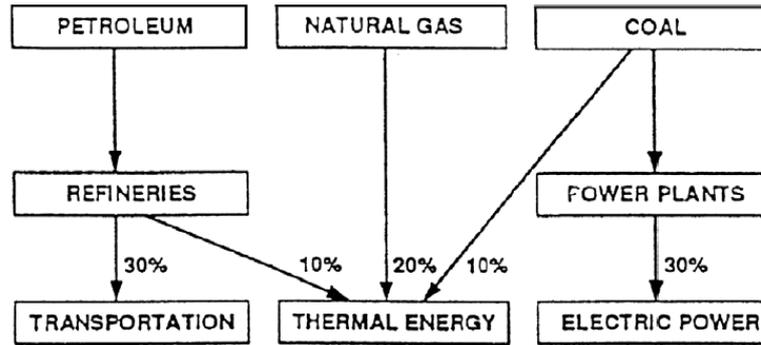


Figura 102. Sistema de combustibles fósiles [16]

En comparación con otros sistemas energéticos, se puede asumir que el 40% de la energía primaria (en unidades equivalentes de combustibles fósiles) se utilizará para la generación de energía térmica, el 30% para la generación de energía eléctrica y el 30% para el transporte (2/3 para el transporte de superficie y 1/3 para el transporte aéreo). Como base para comparación con otros sistemas, se puede estimar que desde el principio de la década de los 2.000 alrededor de la mitad de la energía térmica es suministrada por gas natural, y el resto por combustibles de petróleo (fuel oil y aceite residual) y carbón. Se supone que el carbón mineral es la principal fuente de energía para la generación de electricidad, la gasolina para el transporte terrestre y el combustible de aviones para el transporte aéreo [16].

Los combustibles fósiles continuarán cubriendo gran parte del incremento de la demanda proyectada; sin embargo, el agotamiento de las reservas fósiles es un asunto preocupante. Aunque el petróleo seguirá siendo una importante fuente de energía, se estima que su proporción en el consumo total de energía disminuya del 38% en 2.003 al 33% en 2.030. Esto responde en gran medida a los precios mundiales más altos del petróleo, que se incrementarán por el rápido agotamiento de las reservas de petróleo en muchas partes del mundo. Entre todos los sectores, el transporte y la industria siguen siendo los principales consumidores de petróleo, pero el resto de fuentes alternativas, como el gas natural, también son limitadas. Así, por ejemplo, la relación Reservas/Producción (R/P) de gas natural en los EE.UU. es menor de 10 [20]. La Administración de Información Energética de los Estados Unidos prevé un aumento del 56% en la demanda de gas natural en los próximos 30 años. En la Europa de la OCDE, el consumo de gas natural aumentará de 540.000 a 680.000 Mm³ de 2.015 a 2.040. Por el contrario, la producción de gas natural en la Europa de la OCDE sólo aumentará de 254.000 a 280.000 Mm³. Es un hecho que, con tales tasas de consumo, las reservas de combustibles fósiles se agotarán con el tiempo [6].

En general, con la previsión de la demanda futura y la estimación de recursos disponibles se espera que la producción mundial de combustibles fósiles alcance pronto un pico, y a partir de entonces comience a disminuir. En algunas estimaciones [16] se preveía una producción en aumento de los combustibles fósiles fluidos y del carbón que comenzaría a disminuir a lo largo de esta década, aumentando la brecha entre la demanda y la producción de estos combustibles de manera más acusada en las siguientes décadas. En la actualidad se están analizando nuevos escenarios que tienen en cuenta cómo ha afectado a la economía global la pandemia asociada al Covid-19. Como se puede apreciar en la figura 103, la Agencia Internacional de la Energía prevé que para el período 2.019-2.030 aún existirá una tendencia creciente en la cobertura de la demanda de energía primaria con petróleo y gas natural y, en el caso del carbón, se empezaría a producir una disminución a lo largo de esta década.



Demanda energética mundial por combustible (relativa a niveles de 2019)

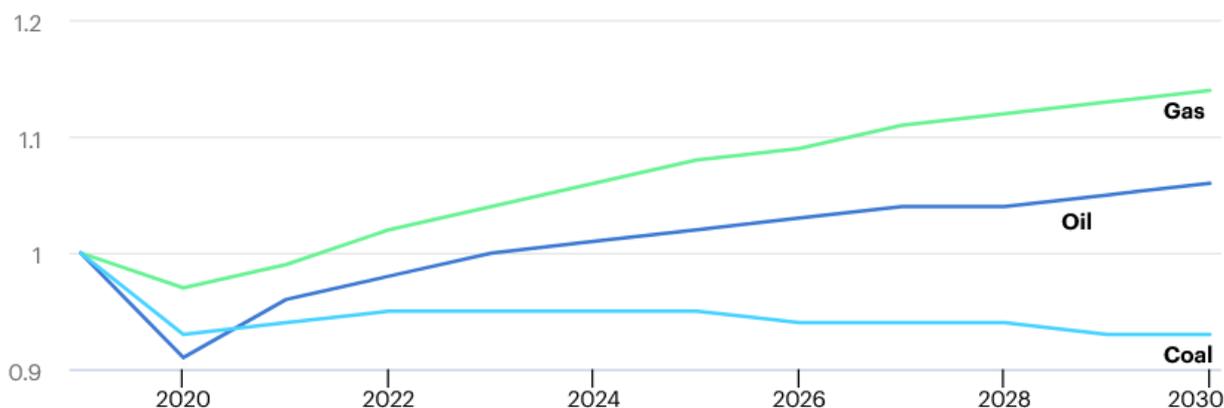


Figura 103. Principales tendencias de los combustibles fósiles en la cobertura de la demanda energética mundial para el período 2019-2030 (<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>)

- **Sistema de energía basado en combustibles sintéticos a partir de combustibles fósiles**

Como ya se ha visto anteriormente, uno de los problemas asociados a los combustibles fósiles es que las reservas existentes son finitas. En particular, las reservas conocidas de petróleo y gas natural son alrededor de 8.000 EJ y con el ritmo de consumo actual serían suficientes para satisfacer las necesidades energéticas los próximos 40 años, pero teniendo en cuenta el crecimiento exponencial de la población y el crecimiento de la demanda, se estima que solo durarán unos 25 años o como mucho 30 años más si se añaden los recursos adicionales estimados no descubiertos. En el caso del carbón, las reservas son mucho mayores, teniendo en cuenta las reservas conocidas, de unos 20.000 EJ, e incluyendo recursos recuperables estimados que suman 150.000 EJ. Este hecho abre la posibilidad de plantear la utilización del carbón para producir combustibles sintéticos, como gasolina sintética y gas natural sintético, permitiendo a la sociedad continuar empleando un esquema energético análogo al actual, que se podría denominar sistema de energía de combustibles sintéticos basados en el carbón [16].

Los patrones de consumo energético podrían ser similares a los del actual sistema de combustibles fósiles, tal y como se muestra en la figura 104. Por un lado, se emplearía el carbón mineral directamente para la generación de energía térmica y para la generación de energía eléctrica, por ser mucho más barato que los combustibles sintéticos. Por otro lado, para algunas aplicaciones se emplearían los combustibles sintéticos como el caso del gas natural sintético (SNG) para la generación de energía térmica, principalmente en el sector residencial, la gasolina sintética como combustible para el transporte terrestre o como combustible sintético para el transporte aéreo [16].

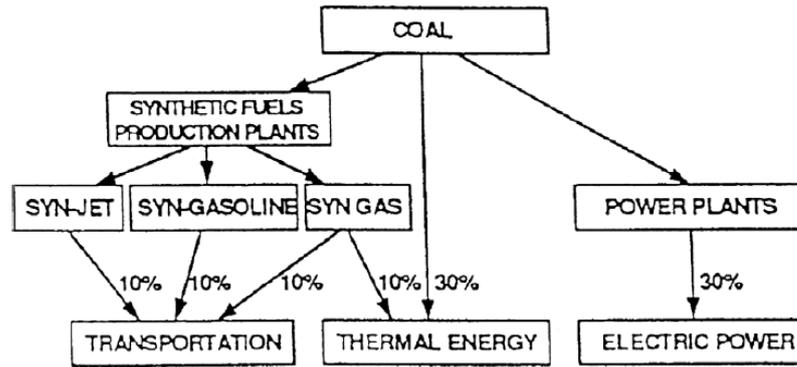


Figura 104. Sistema de combustibles sintéticos basados en combustibles fósiles [16]

- **Sistema de energía basado fuentes renovables**

Por todos los problemas citados anteriormente, los investigadores en el campo de la energía están buscando posibles fuentes alternativas de energía para reemplazar los combustibles fósiles. Para su uso final, alrededor de una cuarta parte de la energía primaria se utiliza como electricidad y tres cuartas partes como combustible. Por lo tanto, las fuentes de energía primaria deben ser convertidas a estos portadores de energía que necesita el consumidor final. A diferencia de los combustibles fósiles, ninguna de las fuentes renovables de energía primaria puede utilizarse directamente como combustible, por ejemplo, para el transporte aéreo o terrestre. Por consiguiente, deben utilizarse para generar energía y producir otros combustibles capaces de sustituir a los combustibles fósiles, como pueden ser la gasolina sintética, el gas natural sintético (metano), el metanol, el etanol y el H_2 [16].

Afortunadamente, el interés por las energías renovables está aumentando. Se espera que el consumo de energía renovable se duplique y que suponga una cobertura de la demanda mundial de energía de 11% en 2.010 al 15% en 2.040 [6], o incluso alcance el 20%, según predicciones de la Agencia Internacional de la Energía (AIE) [2].

Algunas de las tecnologías de generación de energía renovables, como la energía eólica, la energía solar fotovoltaica y la biomasa, se consideran maduras y se han aplicado ampliamente en los últimos tiempos y serán dominantes en el futuro. Hoy en día, la energía eólica y la solar fotovoltaica cubren la mayor parte de la capacidad de la energía eléctrica basada en renovables (excluyendo la hidráulica) en las principales regiones y países, como se recoge en la figura 105 [2], como resultado de una reducción sustancial de los costes de producción y un sistema "Feed-In Tariff" suficiente. Sin embargo, la inestabilidad de la energía eólica y de la radiación solar también acarrear problemas a la red eléctrica en el ajuste del suministro y el consumo de energía en tiempo real. El almacenamiento temporal de energía es la tendencia principal para ajustar el suministro de energía cuando la generación de energía a partir del viento y la radiación solar sea inestable.

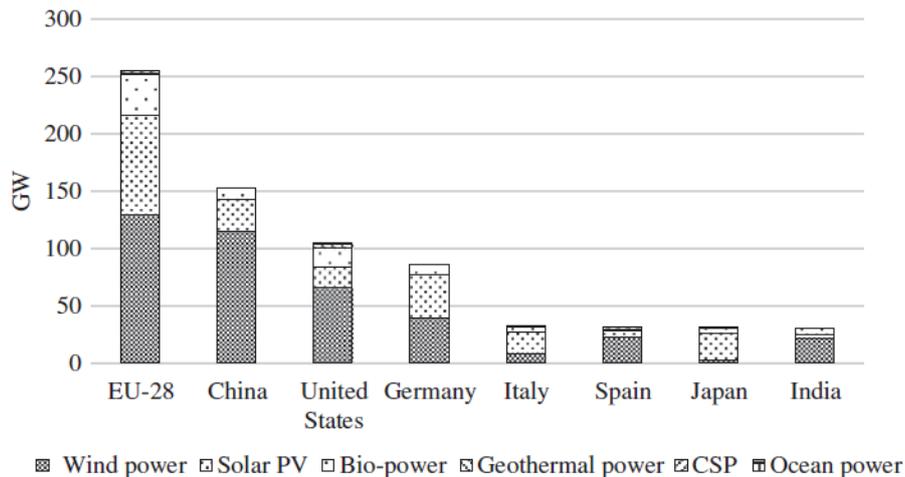


Figura 105. Capacidad global de energía eléctrica renovable de las principales regiones/países en 2014 [2]

En el caso de la biomasa, se estima que desempeñará un papel importante entre todas las FER a nivel mundial, ya que es ya el cuarto recurso energético más importante después del carbón, el petróleo y el gas natural. Además, a partir de la biomasa es posible obtener biocombustibles gaseosos, líquidos o sólidos. En particular, los lignocelulósicos no alimentarios se encuentran entre las fuentes de energía más sostenibles con un gran potencial para reducir el consumo de combustibles fósiles [6].

- **Sistema de energía basado en hidrógeno**

Dentro de todas las posibilidades existentes para sustituir a los combustibles fósiles destaca el H_2 , que se considera como uno de los portadores de energía alternativos más prometedores y que desempeñará un gran papel en el futuro escenario de los sectores energéticos [18, 26].

Se han planteado diferentes escenarios a largo plazo para la economía del H_2 , basados en el uso a gran escala de energías renovables, una mezcla de carbón limpio y combustibles fósiles (con CAC) o energía nuclear. Así, por ejemplo, las posibilidades más viables planteadas por el Consorcio de Energía Sostenible de Hidrógeno del Reino Unido (UKSHEC) fueron desarrolladas a través de una revisión de la literatura del futuro del hidrógeno, y sobre la reunión de 40 personas de amplio conocimiento en este sentido. En la tabla 39 se recoge un resumen de cada una de las alternativas [28].

Dado que el H_2 es adecuado para el almacenamiento de energía y conveniente para el transporte y su uso en cualquier ubicación, destaca su importancia de cara a configurar un sistema de energía futuro [2]. Además, el H_2 y las PC se consideran clave para el suministro futuro de energía sostenible a escala mundial [18, 26]. Esta tecnología sirve para complementar al resto de FER en algunos ámbitos como el transporte o los servicios a edificios, ya que el H_2 es fácil de transportar y de reabastecer a largas distancias a través de medios como tuberías, lo que lo convierte en un medio de energía irremplazable [2].



Futuro del transporte (Hidrógeno empleado solo como combustible para el transporte)	
Tubería central	El H ₂ se habría convertido en el combustible predominante para el transporte y se produce de forma centralizada a partir de una mezcla de carbón y combustibles fósiles limpios (con CAC), energía nuclear y energías renovables a gran escala. El H ₂ se distribuye como gas por un gasoducto destinado a este fin.
Reformado en estación de servicio	El H ₂ producido localmente a partir de gas natural sería el combustible predominante en el transporte por carretera. La red de gas natural existente se emplearía como infraestructura de suministro y el H ₂ se generaría in situ mediante el reformado con vapor de CH ₄ en la estación de servicio.
Hidrógeno líquido	El H ₂ líquido producido con energía nuclear y las instalaciones renovables a gran escala se convertiría en el combustible de transporte predominante. Existiría un mercado internacional de H ₂ líquido. Se trataría en gran medida de un escenario de sustitución, en el que los paradigmas energéticos y de transporte actuales permanecen inalterados.
Combustibles líquidos sintéticos	El H ₂ producido de forma renovable volvería a ser el combustible de transporte predominante. En este caso, sin embargo, estaría almacenado en forma de hidrocarburo líquido sintético, como el metanol, para superar las dificultades de almacenamiento y distribución del H ₂ . El carbono para la síntesis del combustible procedería de la biomasa y de los gases de combustión de las industrias intensivas en carbono.
Servicios futuros de transporte y energía	
Hidrógeno ubicuo	El H ₂ gaseoso no sería sólo el combustible dominante en el transporte por carretera, sino que muchos edificios también utilizarían sistemas de cogeneración con pilas de combustible de hidrógeno. Predominaría la generación renovable distribuida, lo que reduce la necesidad de transmisión y distribución a larga distancia, y permite que el H ₂ compita directamente con la electricidad como principal vector energético para el suministro de calor y electricidad en el ámbito doméstico y comercial. Las redes regionales de tuberías de hidrógeno conectarían los puntos de suministro de H ₂ (predominantemente locales) con las zonas de demanda local.
Almacenamiento de electricidad	El H ₂ no sólo sería el combustible dominante en el transporte por carretera, sino que también desempeñaría un papel vital en el almacenamiento de energía distribuida para superar los problemas de intermitencia de la generación de electricidad renovable. El H ₂ se produciría localmente en unidades de electrólisis a pequeña escala para el repostaje en estaciones de servicio y el almacenamiento in situ, para su uso en unidades de cogeneración domésticas y comerciales en episodios de pico de demanda de electricidad o de suministro limitado.

Tabla 39. Resumen de posibles escenarios planteados por el UKSHEC para la economía del H₂ [28]

Se han desarrollado escenarios a largo plazo para conocer el papel futuro del H₂ en el sistema energético frente a sus competidores. En el proyecto “Environmentally Compatible Energy Strategies (ECS)” del Instituto Internacional de Análisis de Sistemas Aplicados (IIASA), se ha desarrollado un escenario a largo plazo basado en hidrógeno (B1-H₂) del sistema energético global para examinar las perspectivas futuras



de las celdas de combustible. El escenario ilustra el papel clave del H₂ en una transición a largo plazo hacia un futuro energético limpio y sostenible. En la figura 106 se muestran las tendencias en las cuotas de mercado globales de los diferentes portadores de energía final y en el suministro global de H₂. En este contexto, se considera que el H₂, en particular, impulsado por la penetración de tecnologías de uso final eficientes, aumentará su cuota de forma espectacular, representando aproximadamente el 49% del consumo final mundial a finales del siglo XXI, y se convertirá en el principal portador de energía final [36].

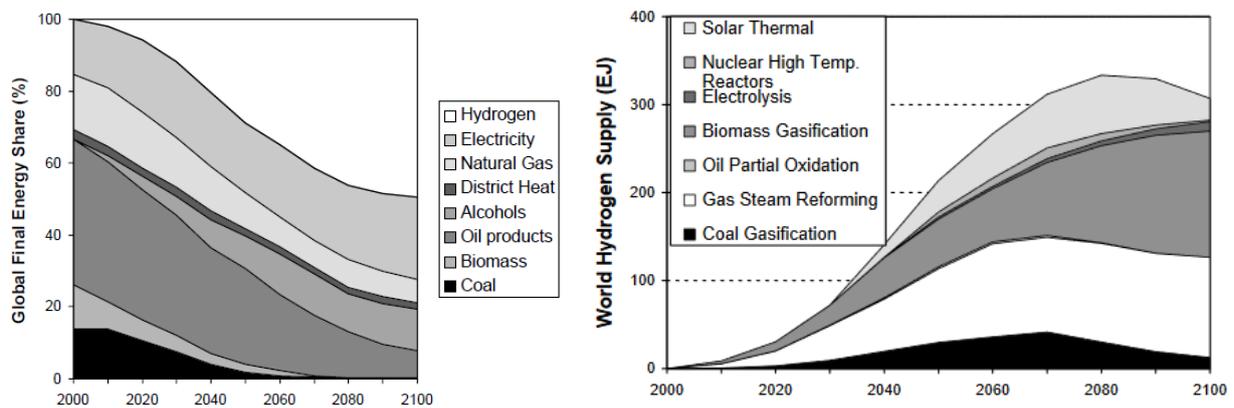


Figura 106. (A) Evolución de las cuotas de mercado global de diferentes portadores de energía final y (B) de la mezcla de suministro de hidrógeno global para el período 2000-2100 en el escenario B1-H₂ [36]

○ **Sistema de energía basado en hidrógeno a partir de fuentes renovables**

A largo plazo, las energías renovables se convertirán en la fuente más importante para la producción de hidrógeno, considerándose aún más sostenible. El H₂ desempeñará un papel importante en una futura economía energética, principalmente como medio de almacenamiento e integración de las fuentes de energía renovable [36].

De cara al futuro se han realizado proyecciones relacionadas con la proporción de las fuentes de energía primaria individuales empleadas para satisfacer las necesidades energéticas finales, tal y como se recoge en la tabla 40. Se estima una participación de los recursos renovables en la cobertura de la demanda total de energía mundial de 36% y 69% para 2.025 y 2.050 respectivamente, con una participación del H₂ de 11% en 2.025 y 34% en 2.050 [18, 22, 26, 36].

Proporción de cada una de las fuentes de energía primaria en la cobertura de las necesidades energéticas finales (%)			
Fuente de energía	1998	2025	2050
Combustibles fósiles	88	62	29
Energía nuclear	10	2	2
Hidrógeno procedente de la energía solar	-	7	31
Electricidad procedente de la energía solar	-	11	16
Calor procedente de la energía solar		18	22
Energía a partir de la energía solar	2	25	35
Hidrógeno	-	11	34

Tabla 40. Reparto de las fuentes individuales de energía primaria para satisfacer las necesidades energéticas finales por año (%) [18, 36]



En un sistema energético de H₂ renovable, producido a partir energías como la solar, la hidráulica y la eólica, tanto las fuentes de energía primaria como secundaria son renovables y compatibles con el medio ambiente, lo que resulta en un sistema energético limpio y duradero. Se han hecho estimaciones en las que se asume que un tercio del H₂ necesario se producirá a partir de la energía hidroeléctrica (y/o eólica) y dos tercios por medio de formas de energía solar directas e indirectas. Por otro lado, en cuanto a la demanda de energía por sectores, tal y como se muestra en la figura 107, se considera que: la mitad de la energía térmica se obtendrá por combustión de llama, un cuarto por generación de vapor con H₂/O₂ y el último cuarto por combustión catalítica; la energía eléctrica será generada por PC; y la mitad del transporte terrestre utilizará MCI que queman H₂ gaseoso y la otra mitad utilizará PC; y, en el transporte aéreo, tanto subsónico como supersónico, se utilizará H₂ líquido [16].

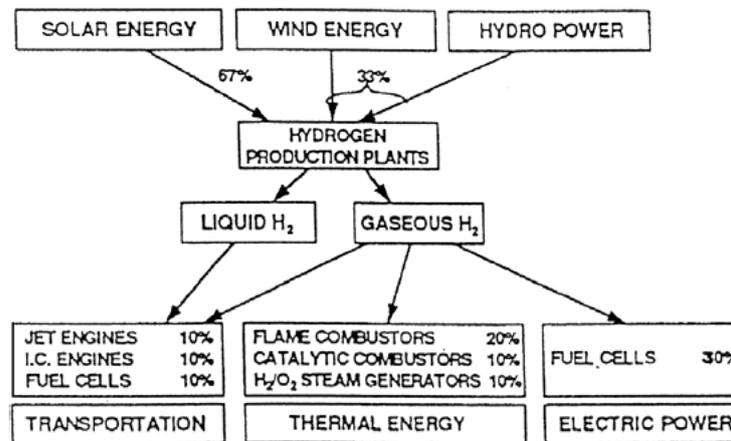


Figura 107. Esquema del sistema energético del hidrógeno producido a partir de fuentes primarias renovables [16]

- **Sector del transporte**

En particular, el sector del transporte representa más del 30% del consumo final de energía en la Unión Europea (UE) y está en expansión, debido a la creciente movilidad de personas y mercancías. El Libro Blanco de la Comisión Europea pide que se reduzca la dependencia del petróleo en el sector del transporte mediante el uso de combustibles alternativos, como las pilas de hidrógeno/combustible, el gas natural (GNC), o los biocombustibles, que están emergiendo como una importante estrategia política para sustituir los combustibles basados en el petróleo, contemplado un reparto denominado por la propia Comisión "escenario de desarrollo optimista", como se recoge en la tabla 41. Teniendo una visión futurista, se han hecho estudios para comparar el consumo de combustibles alternativos frente al consumo total de combustible automotriz en el mundo, como se muestra en la figura 108 [18].



Año	Biocombustible	Gas natural	Hidrógeno	Total
2010	6	2		8
2015	7	5	2	14
2020	8	10	5	23

Tabla 41. Reparto (en puntos porcentuales) de los combustibles alternativos en el consumo total de combustibles de automoción en la UE, en el “escenario de desarrollo optimista” [18]

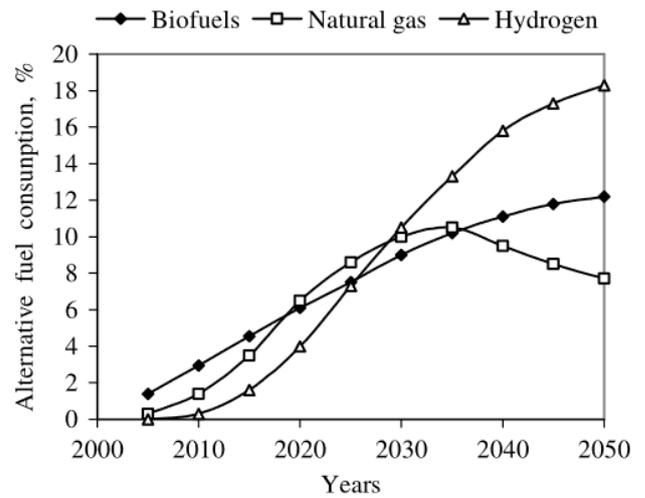


Figura 108. Proporción de combustibles alternativos comparada con el consumo total de combustible automotriz en el mundo [18]

Se ha estudiado el potencial de producción de combustibles de automoción de origen renovable para su uso en el sector del transporte y el número de vehículos de pasajeros que se pueden alimentar a partir de recursos energéticos renovables en Europa a partir del año 2.020, tal y como se muestra en las figuras 109 y 110 [524].

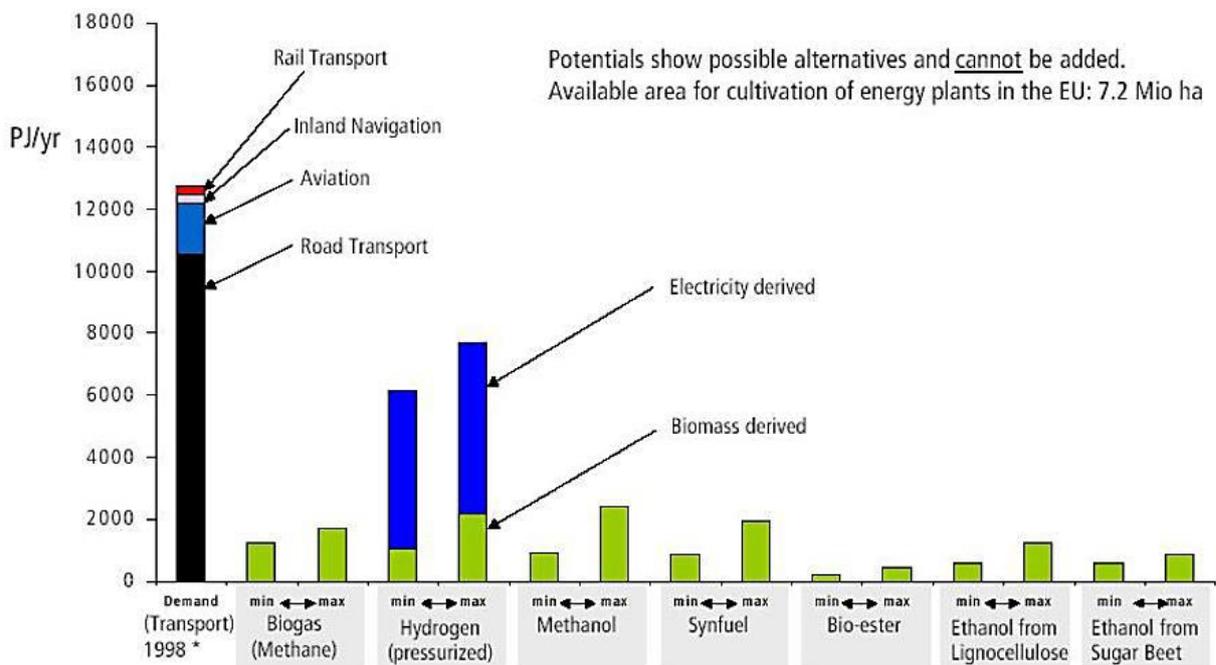


Figura 109. Potencial de producción de combustibles de automoción de origen renovable para su uso en el sector del transporte [524]

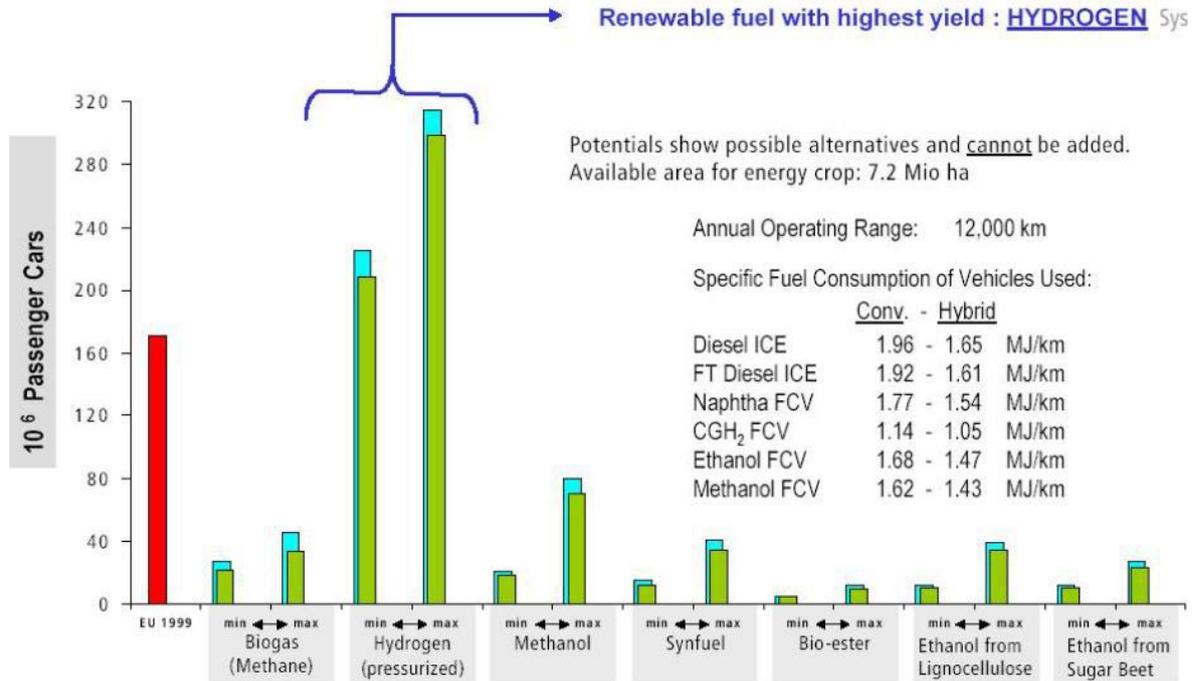


Figura 110. Número de vehículos de pasajeros que se pueden alimentar a partir de Recursos Energéticos Renovables en Europa a partir del año 2020 [524]

De acuerdo con varios programas financiados por muchas agencias de gobiernos nacionales alrededor del mundo, el H₂ está siendo promovido como el combustible del futuro [18].

Se estima que para atender toda la demanda energética mundial del sector transporte en 2.030 habría que multiplicar la producción de H₂ del año 2.007 por 17, alcanzando 3300 Mtep (137 EJ) [524]. Se espera que en el año 2.040 el uso del H₂ como combustible en automoción pueda reemplazar el consumo de 18,3 millones de barriles de petróleo diarios (aproximadamente el 20% de la producción diaria actual) [25, 28]. Suponiendo que los vehículos impulsados por H₂ tienen una eficiencia energética 2,5 veces mayor que los vehículos de gasolina mejorados, esta reducción en el uso del petróleo requeriría la producción anual de aproximadamente 150 MtH₂/ año para 2.040, e incluso si todo este H₂ fuera producido mediante reformado del petróleo, el ahorro neto en el uso del petróleo sería de 11 millones de barriles por día [28].

3.1.4. ANÁLISIS DAFO. GASC DE RESIDUOS PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

3.1.4.1. FACTORES EXTERNOS

AMENAZAS DE LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

Las dificultades técnicas y necesidades de mejora de las principales infraestructuras y tecnologías del H₂ se han analizado en los apartados correspondientes. Aquí se pretende analizar las barreras y retos del conjunto de una manera integral, desde la producción, almacenamiento, transporte hasta su uso final.

A pesar del atractivo del H₂, la consecución de una economía del H₂ se enfrenta a muchos retos [29], incluyendo problemas técnicos, como la estabilidad y la fiabilidad de las pilas de combustible; preocupaciones económicas sobre el coste de integración del sistema y de las infraestructuras y tecnologías de la cadena de suministro, necesarias para la producción y el transporte de H₂ a gran escala,



así como la necesidad de contar con apoyo financiero y de desarrollo de las normativas técnicas y otros reglamentos [2]. De cara a la comercialización del H_2 como principal fuente de energía existen barreras, como la competencia con otras tecnologías maduras, las distorsiones de precios y los requisitos de nuevas infraestructuras [24], además de los problemas del H_2 como combustible relacionados con su obtención, manipulación y almacenamiento [25]. Se requiere un mayor esfuerzo para resolver estos problemas para conseguir la popularización de las tecnologías del H_2 [2]. La transición a una economía del H_2 implica desafíos que no pueden ser superados por la investigación y el desarrollo y las demostraciones por sí solos. Las cuestiones no resueltas de desarrollo de políticas, de infraestructuras y de seguridad ralentizarán la penetración del H_2 en el mercado, incluso si se superan los obstáculos técnicos del coste de producción y la eficiencia energética. No se harán inversiones significativas en la industria antes que las fuerzas del mercado lo sugieran, a menos que se creen marcos comerciales que reflejen las prioridades de la sociedad y los gobiernos con respecto a las emisiones de GEI y las importaciones de petróleo [519].

Además de conocer los problemas concretos asociados a la economía del H_2 y al empleo generalizado del H_2 como combustible en aplicaciones estacionarias y de transporte, también es necesario tener en cuenta que la implantación generalizada de este sistema puede tener consecuencias negativas globales como: el retraso en el desarrollo de otras alternativas energéticas, el aumento del uso de los vehículos, el peligro de algunos materiales como los catalizadores o hidruros metálicos, o el aumento en el consumo de recursos. En ocasiones, se considera que existe una falta de discusión sobre los aspectos negativos que podría conllevar el uso generalizado del H_2 . Existen varios problemas, la mayoría de los cuales se centran en la forma en que la tecnología encajará en la sociedad, más que en cómo hacer que la tecnología funcione. Abordar esos problemas para asegurar la aceptación social requiere una comprensión temprana de quién soporta qué costes y quién recibe qué beneficios. Identificar y controlar las posibles consecuencias adversas es un requisito ético cuando los desarrolladores y los responsables de las políticas introducen cualquier tecnología, y más aún una con tal potencial de transformación del mundo [17].

El uso limpio y generalizado del H_2 en la transición energética mundial se enfrenta a varios retos [521] y problemas que deben ser resueltos [526], siendo los más significativos los que se analizan a continuación con un poco más de detalle, además de los ya vistos específicamente para cada etapa de la cadena de suministro del H_2 , desde la producción hasta el uso final.

➤ ASPECTO: AMBIENTAL

A la hora de evaluar un posible sistema basado en H_2 para tratar de conseguir una cadena de distribución sostenible, se ha analizado la repercusión del H_2 en términos como [34]: la eficiencia energética, el efecto en la mitigación de los gases nocivos, el uso de recursos como el terreno, el consumo de combustibles fósiles y la disponibilidad de la utilización de energía renovable.

Cualquiera que sea el proceso utilizado para la producción de H_2 , el objetivo fundamental debe ser la transformación del C a una forma inactiva, evitando la acumulación excesiva de carbono en la atmósfera [29]. En general, se considera que el H_2 puede minimizar los problemas del cambio climático global por tratarse de un combustible limpio de cuyo uso solo se deriva agua como subproducto [17]. El H_2 puede ayudar a reducir las emisiones de C, si se produce a partir de FER y energía nuclear [36]. Ahora bien, aunque durante su uso no se emita CO_2 , sí es común que se produzca la emisión de este compuesto si se



emplean combustibles fósiles para su producción [526]. En dicho caso, el CO₂ generado debe ser capturado y secuestrado para que haya reducciones significativas de las emisiones de GEI en comparación con los combustibles convencionales, por ejemplo, en el sector transporte [28, 36]. Se espera que el H₂ se produzca en instalaciones centralizadas a gran escala donde estas tecnologías sean integradas. Sin embargo, se desconocen las consecuencias para la seguridad y el medio ambiente de las opciones de secuestro de ese CO₂; además de la aceptación social de esos riesgos [17], el transporte y almacenamiento del H₂, según en qué forma, también pueden conllevar la emisión de contaminantes.

La cadena de suministro libre de CO₂ es una expectativa crítica para la economía del H₂. Mientras se utiliza el H₂ como medio de almacenamiento para ajustar la generación de energía a partir de FER, es importante desarrollar grandes celdas de electrólisis con alta densidad eléctrica. En el caso de la producción de H₂ a partir de gas asociado al petróleo y carbón, se espera que la combinación con la tecnología CAC (captura y almacenamiento de carbono) reduzca la emisión de CO₂ en la evaluación del ciclo de vida. También dependerá del desarrollo de otros sistemas alternativos como la nueva idea de "economía del metanol", que tiene por objeto reciclar químicamente el CO₂ derivado de otros procesos de producción o de la naturaleza, cuyo método general es generar metanol directamente a partir de H₂ y CO₂ o generar polímeros a partir de agua y CO₂. Con tal innovación tecnológica, es posible realizar una cadena de suministro libre de CO₂ para la economía del H₂ en las próximas décadas [2].

Por otro lado, los procesos químicos que producen y utilizan el H₂ se aceleran mediante el uso de catalizadores, que suelen ser mezclas de metales poco comunes. La introducción de las tecnologías del H₂ conducirá al uso generalizado de catalizadores y a la búsqueda continua de otros mejores. Además, se están evaluando diversas aleaciones metálicas para el almacenamiento de H₂ como hidruro metálico, método que utilizaría 50-100 kg de aleación por vehículo. Según los metales que se utilicen finalmente, puede preocupar la exposición del público en accidentes o incendios o durante la eventual eliminación del equipo. Un nuevo peligro adicional para los consumidores sería la gran generación espontánea de calor de algunos catalizadores utilizados en los reformadores de combustible cuando se exponen al aire. Además, para los metales de los catalizadores o las aleaciones de hidruro, si se extraen en países políticamente problemáticos podría haber controversia sobre cuestiones laborales o la seguridad del suministro [17].

➤ ASPECTO: INFRAESTRUCTURA Y TECNOLOGÍA

Es importante evaluar la sostenibilidad de la cadena de suministro de H₂ desde un punto de vista tecnológico, para lo cual se han empleado criterios variados como [34]: madurez tecnológica, potencial de desarrollo de la tecnología, eficiencia de la exergía, capacidad tecnológica, flexibilidad y capacidad de respuesta, dependencia tecnológica, fiabilidad de la tecnología o formación del personal responsable.

○ Infraestructuras y tecnología disponible

Una de las principales barreras en el desarrollo de una economía del H₂ es la ausencia de infraestructura de apoyo a gran escala para su distribución [29]. Además, en algunos países donde el desarrollo de la economía del H₂ es relativamente tardío, como en China, las tecnologías clave para la producción, el almacenamiento y el transporte de H₂ no están tan avanzadas o maduras como las de los países desarrollados [501].



En algunos casos, además, se debe suplir las carencias de una infraestructura con ciertos tipos de tecnología. Por ejemplo, la falta de almacenamiento implica que es necesario instalar suficiente capacidad de producción para cubrir la demanda máxima de H_2 [508].

El lento desarrollo de la infraestructura del H_2 frena su adopción generalizada [521]. En el caso particular del sector transporte, la mayor ventaja en términos de reducción de emisiones y de aumento de la eficiencia, se logra con sistemas de propulsión con PC que utilicen H_2 obtenido a partir de biomasa o a partir de agua por electrólisis con energía eólica, pero la falta de una infraestructura para la producción, transporte, distribución y suministro final de H_2 se considera el mayor obstáculo para la introducción de los VPC [524]. Desde el punto de vista de la demanda, se considera, de hecho, que el principal obstáculo para la adopción de vehículos alimentados con H_2 es la falta de infraestructuras de suministro [7], ya que existe un número limitado de estaciones de servicio debido al alto coste que conlleva la inversión en la infraestructura asociada y a la falta de madurez en cuanto a su aplicación práctica [501]. Esto condiciona, a su vez, el precio del H_2 para el consumidor final, que depende en gran medida del número de ESH, la frecuencia con que se utilizan y la cantidad de H_2 que se suministra por día [521].

- **Eficiencia y coste**

Además de las incertidumbres políticas existentes, y dado que la mayoría de las aplicaciones del H_2 de bajo carbono no son competitivas en cuanto a costes sin apoyo de los gobiernos, la incertidumbre tecnológica también es evidente en los debates sobre las formas en que el H_2 podría ser transportado a grandes distancias y los formatos en que podría ser entregado a los usuarios finales [521]. Toda economía futura del H_2 deberá resolver los complejos problemas que entraña la síntesis del H_2 , su almacenamiento y distribución y su utilización en todos los sectores de la economía energética, incluido el transporte [28].

Hay muchos desafíos técnicos que deben superarse antes de que el H_2 pueda penetrar de manera generalizada en los planes de energía y lograr una economía del H_2 . Las tecnologías para la producción, el almacenamiento, el suministro y la conversión y uso del H_2 son maduras y están disponibles comercialmente en las industrias químicas y de refinado, suministrando eficientemente grandes cantidades de H_2 . Sin embargo, muchas de las tecnologías de H_2 existentes requieren un mayor desarrollo con el fin de mejorar el rendimiento y reducir los costes para su comercialización [29, 500]. El empleo de H_2 resulta más caro que otras opciones de combustible en la actualidad, pero es posible reducir los costes a través de las mejoras tecnológicas para lograr que desempeñe un papel importante en la economía a largo plazo [500].

En el caso de algunas tecnologías concretas como las PC, en comparación con otras tecnologías competidoras, se considera que el alto coste de su producción supone un obstáculo adicional para la difusión del H_2 a gran escala y, por tanto, es imprescindible reducir los costes mediante una alta eficiencia e innovación tecnológica para alcanzar una mayor eficiencia económica y una amplia utilización, implantada a gran escala [526]. La experimentación realizada hasta la actualidad demuestra la viabilidad técnica de la aplicación de las PC de H_2 , tanto estacionarias como para los vehículos, que solo podrán llegar a constituir un método común para almacenar y utilizar la energía del H_2 si se mejoran los costes de fabricación, la eficiencia energética global y la durabilidad [2].



La interrelación existente en la actual infraestructura energética, que incluye desde los sistemas que producen y distribuyen la energía hasta los dispositivos para convertir esa energía en servicios útiles, representa un desafío para los responsables de formular políticas que promuevan una sustitución del tipo de combustible. Algunos de los desafíos principales son los siguientes [519]:

- Tanto los nuevos sistemas de producción de H₂ como los dispositivos para convertir ese H₂ en servicios a los consumidores deben desarrollarse en paralelo. Ninguno de los dos sirve a ningún propósito sin el otro.
- Las tecnologías actuales siguen mejorando su rendimiento, aunque dentro de los límites de los demás componentes del sistema energético: por ejemplo, un consumo más eficiente del combustible por parte de los vehículos con MCI o un mejor aprovechamiento de la infraestructura de abastecimiento de combustible existente por parte de los sistemas de propulsión híbridos.
- Las nuevas tecnologías basadas en el H₂ requerirán un período de transición durante el cual los sistemas antiguos y los nuevos deberán funcionar simultáneamente. Durante esta transición, es probable que ninguno de los dos sistemas funcione con la máxima eficiencia.
- El coste de la infraestructura energética actual es irrecuperable, lo que aumenta la barrera a las nuevas tecnologías que requieren una nueva infraestructura. Además, existen determinados componentes de la actual estructura energética que se benefician de subsidios económicos y de una reglamentación favorable.

Todos estos factores tienden a bloquear el desarrollo de la infraestructura energética y plantean graves problemas de competitividad para una sociedad que dependería de los mercados para asignar los recursos económicos.

El desarrollo de la economía del H₂ comprende diversas tecnologías avanzadas y su implementación debe ser diseñada desde la investigación fundamental hasta la aplicación durante el proceso de producción, transporte, almacenamiento y utilización. En la tabla 42 se resumen algunos de los retos principales en el desarrollo de las tecnologías relativas a la economía del H₂ [2].

Tecnología	Fase 1: Viabilidad técnica	Fase 2: Introducción al mercado	Fase 3: Popularización	Fase 4: Popularización completa
Generación de energía con hidrógeno		Validación de la generación de energía mixta con hidrógeno	Validación de la generación de energía sólo con hidrógeno	
Pila de combustible para vehículos		VPC de larga duración para uso empresarial Tecnologías para la producción en masa		Metal precioso - conservación de catalizador
Pila de combustible para el hogar				
Pila de combustible para empresas		Consecución de una larga durabilidad	Reducción de costes	Catalizador con ahorro de metales preciosos



Tecnología	Fase 1: Viabilidad técnica	Fase 2: Introducción al mercado	Fase 3: Popularización	Fase 4: Popularización completa
Estación de hidrógeno		Adecuación de la normativa Estaciones de bajo coste	Medidas de seguridad para la economía del hidrógeno	
Transporte, almacenamiento y producción de hidrógeno	Validación del transporte de hidrógeno a gran escala		Validación del transporte de hidrógeno desde el extranjero	Desarrollo y validación de la cadena de suministro de hidrógeno sin CO ₂

Tabla 42. Principales retos en el desarrollo de la economía del hidrógeno [2]

En el caso particular del sector transporte, para implementar el H₂ como combustible alternativo se deben abordar varios aspectos como: la limitación de almacenamiento de combustible a bordo, el número limitado de estaciones de servicio y su alto coste de instalación, el alto coste inicial para los consumidores, las preocupaciones en materia de seguridad y responsabilidad y las mejoras frente a los competidores [7]. Es probable que haya un prolongado período de transición durante el cual los VPC de H₂ no sean competitivos con los vehículos de MCI, incluidos los vehículos convencionales de gasolina y diésel, y los vehículos eléctricos híbridos de gasolina [519].

Una mejora sustancial con respecto a los combustibles competidores consiste en suministrar energía renovable para impulsar los vehículos. Existen algunas posibilidades como utilizar la electricidad de la red, que puede ser generada mediante el empleo de energía eólica o fotovoltaica, o por la producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua [7].

En diversos escenarios se ha planteado que la transición a un sistema de combustible de H₂ se logrará inicialmente a través de la producción distribuida de H₂, ya que suprime muchas de las barreras a las que se enfrenta la generación centralizada con relación a las infraestructuras. Las pequeñas unidades de producción de H₂ ubicadas en las estaciones de distribución pueden producir H₂ a través del reformado de gas natural o la electrólisis. Ya existen gasoductos de gas natural y sistemas de transmisión y distribución de electricidad; para la generación distribuida de H₂ estos sistemas solo tendrían que ampliarse en los primeros años de la transición. Durante este período de transición, la energía renovable distribuida (por ejemplo, la energía eólica o solar) podría proporcionar electricidad a los sistemas de producción de H₂ in situ, en particular en las zonas en las que los costes de la electricidad procedente de la energía eólica o solar sean particularmente bajos. Una transición en la que se haga hincapié en la producción distribuida aporta un margen de tiempo para el desarrollo de nuevas tecnologías y conceptos capaces de superar potencialmente los retos que plantea el uso generalizado del H₂ y para que el mercado se desarrolle antes de que se establezcan demasiadas inversiones irreversibles, aunque existen multitud de incertidumbres al respecto [519].



➤ ASPECTO: MERCADO Y COMERCIALIZACIÓN

○ Mercado objetivo y demanda

El futuro de la economía del H₂, especialmente los VPC, se enfrenta a algunos riesgos impredecibles en el desarrollo del mercado. De hecho, el principal riesgo es el mercado potencial no confirmado, que supone una amenaza para el desarrollo de la economía del H₂ [501]. Además, no existe garantía de una demanda rentable, complicando algunas de las dificultades más significativas para la economía del H₂, relacionadas con la necesidad del desarrollo de las infraestructuras y los altos costes de inversión que de ello se derivan, y que en ocasiones se ha denominado como “Chicken and Eggs enigma” [7]. En caso de que la demanda de H₂ aumente en el futuro, puede resultar necesario dirigir los esfuerzos hacia las importaciones masivas siendo necesario construir un sistema para importar grandes cantidades de H₂ del extranjero, siendo necesario adecuar los medios de transporte (barco de hidrógeno líquido, etc.) e infraestructura portuaria y otros aspectos como normas internacionales [526].

○ Competidores

El sistema futuro de energía de H₂ estará sujeto a las preferencias del mercado y a la competencia de otros portadores de energía y entre las materias primas para su producción. Las decisiones que se adopten en el marco de una economía de mercado sobre los servicios energéticos influirán en la utilización del H₂ y de las materias primas, así como en las características de las tecnologías de uso final del H₂. Existen diversas cuestiones que enmarcan el desafío competitivo de la utilización del H₂ como [519]:

- La demanda de energía. ¿En qué situaciones ofrecería el uso del H₂ la mayor ventaja económica, medioambiental y de seguridad?
- Suministro de energía. ¿Cómo debería producirse el H₂ a partir de recursos primarios como el carbón, el metano, la energía nuclear y las energías renovables (solar, eólica, etc.)? ¿Qué consecuencias medioambientales y compensaciones surgen de su producción a partir de cada recurso?
- Logística e infraestructura. ¿Cómo puede una infraestructura de almacenamiento y entrega conectar de la mejor manera posible la demanda de H₂ con su suministro y garantizar la seguridad pública?
- La transición. ¿Cómo puede un sistema energético maduro y ya altamente integrado adoptar la transición a una economía del H₂?

Aunque el H₂ muestra un futuro prometedor, no se puede ignorar la competencia con otros recursos renovables. Como portador de energía, el H₂ desempeña un papel similar con la electricidad. Además de los inconvenientes en cuanto a tecnología y precio, el comportamiento ambiental del H₂, especialmente cuando se compara con otros portadores de energía como la electricidad producidos por recursos energéticos renovables en la perspectiva del ciclo de vida, también es cuestionable, ya que la repercusión ambiental de la producción de H₂ por diferentes vías es bastante diferente. Por tanto, el H₂, como portador de energía limpia, tiene el alto riesgo de ser sustituido en parte por la electricidad, por ejemplo, la electricidad eólica, la hidroelectricidad, la electricidad solar y la electricidad nuclear, que puede limitar la aplicación del H₂ a gran escala [501].



Además de la competencia del propio H_2 con otras fuentes de energía, también tendrán que competir las tecnologías novedosas que potencian el uso del H_2 con tecnologías de uso convencional. Así, por ejemplo, en el sector del transporte, es probable que haya un período de transición prolongado durante el cual los VPC de H_2 no sean competitivos con los vehículos de MCI, incluidos los vehículos convencionales de gasolina y diésel, y los vehículos eléctricos híbridos de gasolina [519].

➤ ASPECTOS: SOCIAL, POLÍTICO, FINANCIERO Y NORMATIVO

La aprobación social y política de la economía del H_2 se considera uno de los factores más importantes para su implantación; por tanto, a su vez, puede suponer una gran barrera. Para evaluar el aspecto social se pueden emplear criterios como [34]: atractivo social, influencia cultural, aceptabilidad política, salud humana y seguridad de los empleados, índice de seguridad inherente, índice ocupacional, contribución al PIB per cápita, contribución a los impuestos, seguridad del suministro primario y contribución a la suficiencia energética.

○ Seguridad

Los defensores del H_2 admiten algunas dificultades, siendo una de las potenciales preocupaciones de los consumidores la seguridad. Los expertos están de acuerdo en que los peligros del H_2 no son muy diferentes de los de otros combustibles de consumo como la gasolina, el propano o el gas natural [17].

Uno de los posibles indicadores que ayudan a cuantificar el impacto del H_2 es el índice de seguridad inherente, que permite medir el peligro inherente a toda la cadena de suministro, incluidos el proceso de producción, de transporte y de almacenamiento [34]. Se están perfeccionando algunos dispositivos de seguridad como los sensores disponibles para detectar fugas de gas de H_2 (que no está odorizado para proteger los catalizadores de las pilas de combustible) y las llamas, casi invisibles, del H_2 en combustión [17]. Específicamente, además de tener en cuenta los riesgos de los usuarios, es importante considerar la salud y la seguridad de los empleados cuantificando los efectos de todos los procesos de la HSC que pueden causar el empeoramiento de la salud humana según la configuración del sistema de energía [34].

○ Costes del hidrógeno

Los defensores del H_2 admiten algunas dificultades y destacan, como más importante, la cuestión relacionada con su coste [17]. Dentro de los costes del H_2 es habitual incluir desde el coste de la fuente de energía primaria o materia prima para su producción, hasta el coste de inversión, operación y mantenimiento de las instalaciones y otros costes como el de almacenamiento y transporte; además de hablar de criterios para su evaluación como la tasa interna de retorno, la vida útil o la participación en el mercado [34], realizando un análisis desde la perspectiva del ciclo de vida.

Para la aplicación a gran escala de las tecnologías del H_2 , se debe identificar el proveedor y el usuario objetivo cuando sea necesario introducir de antemano una serie de equipos de producción y utilización; y, además, es necesaria una infraestructura para el almacenamiento y el transporte del H_2 (por ejemplo, una ESH y una red de tuberías). Todo ello supone una alta inversión inicial, que conlleva un profundo déficit acumulado después de la construcción y el funcionamiento hasta que los ingresos totales superan los costes totales, y que se conoce como "Valle de la Muerte", y que puede durar generalmente unos 15 años [2].



Se han realizado algunas estimaciones sobre el coste total de la economía del H₂, constatando que su coste es alto, y de su reparto durante las fases del ciclo de vida. En ocasiones se ha llegado a observar que el coste en la fase de uso representa más del 70% del coste total, lo que constituye el mayor obstáculo para la industrialización y comercialización de algunas tecnologías como los VPC de H₂ [501]. En otros casos, se ha señalado que el coste de la materia prima (como biomasa o residuos) es barato, y el coste neto del H₂ se reparte entre el coste total de la producción y el coste de almacenamiento, transporte y distribución, pudiendo aumentar el último si se requieren tuberías de mayor longitud y/o materiales especiales. Por otro lado, la eficiencia de transformar de nuevo el H₂ a electricidad es sólo de alrededor del 55%, mientras que, en el caso de la cogeneración, puede aumentar hasta el 90%. Adicionalmente, una parte de la reducción de costes en el futuro podría lograrse mediante la economía de escala, de tal manera que cuanto más producción se suministre al mercado, más bajos podrían ser los costes de producción [2].

El H₂ es actualmente más caro que otros combustibles y fuentes de energía convencionales [36, 500], de hecho, se estima que es entre un 50-100% más caro que los combustibles convencionales [17]. Además de ser más caro de adquirir, las tecnologías de aplicación final del H₂ son más caras que las tecnologías convencionales. Parece que los sistemas alimentados con H₂ serán más caros, tanto en su compra como en su operación frente a los actuales vehículos de combustible fósil y el equipamiento de calefacción de los hogares [17]. En el caso de las PC, por ejemplo, la velocidad de reducción de los costes es un factor clave, pero los expertos no están de acuerdo en la relación entre la escala de la demanda de PC, el coste y las mejoras de rendimiento [521]. Si hablamos del empleo de VPC, en particular, su mayor eficiencia podría llegar a suponer un coste por kilómetro recorrido similar a los sistemas convencionales, pero ello dependerá del rendimiento supuesto de los vehículos futuros y de las mejoras de rendimiento que podrían lograrse con los nuevos vehículos híbridos de gasolina y electricidad o de diésel y electricidad. Además, los gastos de operación y adquisición de vehículos de H₂ serán mayores que la de sus homólogos alimentados con combustibles convencionales, especialmente en los primeros años, antes de que la experiencia, la producción en masa y la competencia hagan bajar los precios [17].

- **Marco político, normativo y financiero**

Las cadenas de valor del H₂ pueden seguir muchos caminos diferentes. La demanda de H₂ con bajo contenido de carbono puede proceder de diversos sectores, y hay muchas permutaciones del suministro y la manipulación del H₂ que podrían satisfacerla. Además, el resultado más competitivo en cuanto a costes es diferente en las distintas regiones y aplicaciones. Para cada posible cadena de valor, es necesario sincronizar las inversiones y las políticas en escala y tiempo si se quiere producir H₂ y entregarlo a los usuarios finales que estén listos para utilizarlo. La creación de confianza en toda la cadena de valor para que las inversiones se coordinen lleva tiempo y puede requerir nuevas relaciones contractuales. En algunos casos, los gobiernos y las empresas tendrán que pensar y actuar de manera intersectorial en nuevas formas para aprovechar plenamente la flexibilidad del H₂.

La capacidad de los gobiernos para comprometerse a realizar inversiones en infraestructura, elevadas a la par que imprescindibles para el caso de un nuevo portador de energía como es el H₂, es limitada en muchos países y regiones: los modelos de inversión público-privada pueden ayudar, pero pueden resultar complejos. En algunos casos, estas inversiones también tendrán que ser coordinadas a través de las



fronteras, lo que requerirá una colaboración internacional a un nivel que aún no se ha visto en el caso del H₂ [521].

Con carácter general, las políticas energéticas vigentes no promueven la consideración de los costes ambientales y de seguridad de la energía que facilitarían un uso más amplio del H₂. El desarrollo del H₂ como una opción energética realista y viable requerirá un nivel sin precedentes de actividades coordinadas a diferentes niveles. Este aspecto aún es susceptible de implementar muchas mejoras [29]. Para paliar las carencias de los reglamentos actuales, que limitan el desarrollo de una industria de hidrógeno limpia, el gobierno y la industria deben trabajar juntos para asegurar que las regulaciones existentes no sean una barrera innecesaria para la inversión. Así, el comercio se beneficiará de normas internacionales comunes para la seguridad del transporte y el almacenamiento de grandes volúmenes de H₂ y para el seguimiento de los impactos ambientales de los diferentes suministros [521].

Dado que la economía del H₂ aportará nuevos aspectos para la producción y utilización de energía, como la producción a partir de recursos locales no utilizados convencionalmente o la importación desde el extranjero, es necesario reflexionar y revisar las normas y reglamentos actuales [2]. Aún existen carencias en normativa técnica que regula aspectos relativos al H₂ como el reabastecimiento de vehículos, composición del gas para ventas transfronterizas, medidas de seguridad, permisos, materiales y cómo medir los impactos ambientales del ciclo de vida... [521]. Se deberán priorizar las cuestiones a abordar en el desarrollo de las normativas necesarias, como puede ser [2]: la fiabilidad de las ESH que permita repostar a tiempo con seguridad, la medición con precisión de la cantidad de H₂ y el cumplimiento de las especificaciones requeridas en el H₂ suministrado.

- **Inversiones e incentivos**

Para promover la popularización y el desarrollo saludable de la economía del H₂, las inversiones deben diversificarse en el futuro. En la actualidad, existen países como China donde se están empezando a realizar inversiones por parte de los gobiernos o empresas estatales en la economía del H₂, incluidas la investigación y el desarrollo, la construcción de infraestructura, la divulgación de las aplicaciones del hidrógeno, así como la educación sobre las tecnologías del H₂. Pero a su vez, es probable que pocas empresas privadas opten por invertir en la industria del H₂ debido a sus escasos beneficios y su alto riesgo, y resultan necesarias subvenciones para que muchas empresas privadas del sector del H₂ puedan mantener un funcionamiento normal [501]. Incluso los que consideran que el éxito de la economía del H₂ dependerá crucialmente del desarrollo y la comercialización de VPC a un coste competitivo, reconocen la importancia de encontrar un modelo de negocio universal o particular adecuado mediante la asociación público-privada (PPP), que mejoraría significativamente la viabilidad de los proyectos de H₂ [2].

Los incentivos gubernamentales para el uso del H₂ o los desincentivos para el uso continuado de la energía fósil podrían ser necesarios para compensar los mayores costes de adquisición y operación del H₂ y sus tecnologías asociadas. De otro modo, los consumidores concienciados con el medio ambiente podrían asumir voluntariamente estos costes adicionales, pero los consumidores de bajos ingresos no tienen esa opción [17].

Existe una gran incertidumbre política y tecnológica. Por un lado, se considera que la mayoría de las aplicaciones del H₂ de bajo carbono no son competitivas en cuanto a costes sin el apoyo directo del



gobierno. Sin embargo, no hay una estimación clara sobre los costes relativos de la producción de H₂ de diferentes fuentes en diferentes regiones, y cómo competirán en el futuro. Esto dificulta la comparación de los posibles precios futuros del H₂ con los de alternativas como las baterías de estado sólido, la energía hidroeléctrica de almacenamiento por bombeo, los vehículos eléctricos o los biocombustibles, muchos de los cuales parten de una posición más ventajosa y podrían beneficiarse de la dependencia en trayectoria del H₂.

OPORTUNIDADES DE LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

En este contexto se valoran tanto las ventajas y el potencial del H₂ por sí mismo frente a sus competidores, como los beneficios y oportunidades de la implantación de una posible economía del H₂.

El H₂ se considera una fuente de energía prometedora para el futuro por algunos de los atributos que posee, como su alta densidad energética y su bondad medioambiental [24]. También es ligero, almacenable, reactivo y puede ser fácilmente producido a escala industrial [521]. Aunque el H₂ en sí mismo no es un recurso energético natural existente en la Tierra, tiene un alto potencial para contribuir al desarrollo sostenible como medio energético limpio y eficiente para la producción de energía limpia y renovable [2].

Un sistema energético basado en el H₂ puede ayudar a abordar varios retos energéticos críticos. Por un lado, ofrece una alternativa para descarbonizar una serie de sectores, como el transporte de larga distancia, la manufactura de productos químicos o la siderurgia, donde está resultando difícil reducir significativamente las emisiones; de hecho, las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía a nivel mundial aumentan cada año. Por otro lado, contribuye a reforzar la seguridad energética y puede construir la base de una gama más amplia de objetivos de políticas para el desarrollo, ayudar a asegurar el rápido crecimiento actual de la electricidad renovable y, además, puede beneficiarse de experiencias positivas de desarrollo de tecnologías de energía limpia [521].

➤ ASPECTO: AMBIENTAL

El empleo del H₂ cuenta con muy diversas ventajas desde la perspectiva ambiental, que constituyen una de sus mayores fortalezas; estas ventajas se han discutido ampliamente en apartados anteriores, como los dedicados a las formas de obtención de H₂, su uso como fuente de energía y su empleo como medio de almacenamiento de energía y vector energético.

➤ ASPECTO: INFRAESTRUCTURA Y TECNOLOGÍA

○ Infraestructuras y tecnología disponible

El H₂ es versátil. Las tecnologías ya disponibles hoy en día permiten al H₂ producir, almacenar, distribuir y utilizar la energía de diferentes maneras.

- Existe una amplia variedad de combustibles capaces de producir H₂.
- Se puede transportar como gas por medio de tuberías o en forma líquida por medio de barcos, de manera muy similar al gas natural licuado (GNL).



- Se puede transformar en distintas formas de energía como electricidad y CH_4 para abastecer de energía a los hogares y a la industria alimentaria, y en combustibles para automóviles, camiones, barcos y aviones [521].

- **Producción y suministro**

La principal ventaja del H_2 está relacionada con su disponibilidad. Se trata del elemento más simple y más abundante de la tierra. No obstante, el H_2 libre es escaso y debe ser producido a partir de compuestos que lo contengan, como el agua y otros compuestos orgánicos [43].

El H_2 se puede producir a partir de variedad de procesos y recursos y se puede manufacturar de manera central, y ser distribuido, o producirse directamente en el sitio donde será utilizado [539]. El H_2 es un portador de energía ubicuo porque se puede producir a partir de la mayoría de las materias primas disponibles en todo el mundo [24]. Se puede generar a partir de una amplia gama de fuentes de energía primaria, cada una de las cuales trae consigo diferentes cantidades de contaminación, desafíos técnicos y requerimientos de energía [539]. En la actualidad, se considera que la viabilidad del H_2 como combustible limpio aumenta considerablemente si se produce a partir de fuentes renovables [38] como la energía eólica, la energía solar [17], la energía hidráulica [501], la biomasa y el agua [24]. En particular, puede ser una contribución clave al desarrollo sostenible especialmente al aumentar la penetración de las fuentes de energía renovable (FER) disponibles en todo el mundo [7] en el sector energético. El H_2 tiene el potencial de colaborar con la búsqueda de un equilibrio en producción variable de las energías renovables, como la solar fotovoltaica y la eólica, cuya disponibilidad no siempre se ajusta bien a la demanda, siendo una de las principales opciones para almacenar energía generada a través de FER y de coste limitado para el almacenamiento de la electricidad [521].

- **Aplicaciones**

El H_2 es versátil [17] y tiene una gran cantidad de usos potenciales [377]. Una vez aislado, el H_2 se convierte en una reserva útil para diversas actividades industriales, así como en un combustible de gran potencial, suficiente para proporcionar energía para casi todas las aplicaciones de la sociedad, desde los servicios eléctricos hasta el transporte [43]. El H_2 está considerado como una de las fuentes de energía limpia más prometedoras del futuro y puede ser utilizado en aplicaciones móviles y estacionarias [24], como la generación de energía sin la emisión de contaminantes [358].

El H_2 puede ser empleado en variedad de tecnologías como las PC, con aplicaciones en el transporte y la generación de electricidad, a través de un proceso de conversión fácil y eficiente [20] sin generación de emisiones contaminantes y con altas eficiencias térmicas [320]. Esta opción se considera como una alternativa de energía limpia para apoyar la cobertura de las demandas de energía de modo sostenible [24]. El H_2 se puede utilizar como combustible, tratándose de una fuente de calor y energía con un alto poder calorífico [310], satisfaciendo una amplia de aplicaciones según la forma de energía producida (calor, electricidad...) [500]. En el sector del transporte el gas de H_2 se puede utilizar en MCI y en VPC [18]. El desarrollo de esta última tecnología se considera una de las estrategias más prometedoras para lograr la emisión casi nula en el transporte y las comunicaciones [501].



Si comparamos el H_2 con sus competidores, vemos que su rango de aplicaciones es más amplio por ejemplo con respecto a las fuentes de energía renovables, englobando todos los sectores de la economía mediante su uso directo como combustible y para la generación de energía [7]. Si lo comparamos con los combustibles fósiles, no solo puede emplearse en casi cualquier aplicación en la que se utilicen éstos hoy en día, sino que además ofrece beneficios inmediatos en términos de reducción de la contaminación y un medio ambiente más limpio, de gran importancia, por ejemplo, para las aplicaciones en el sector del transporte [7]. Además, los combustibles fósiles en general sólo son convertidos en energía a través de un proceso, la combustión, mientras que el H_2 es susceptible de ser transformado en un mayor rango de formas de energía final (térmica, mecánica y eléctrica) a través de una mayor variedad de procesos diferentes (combustión, conversión directa en vapor, conversión en calor a través de la combustión catalítica, conversión directa en electricidad a través de procesos electroquímicos, aprovechamiento como fuente de calor y/o como disipador de calor a través de reacciones químicas) lo que lo convierte en el combustible más versátil [16].

- **Eficiencia y coste**
 - **Hidrógeno como combustible**

En su uso como combustible destaca por distintas ventajas como ser capaz de liberar grandes cantidades de energía sin generar especies contaminantes [25]. En particular, se ha llegado a considerar como el mejor combustible para el transporte por ser el más versátil, el más eficiente y el más seguro [16].

Combustible más eficiente y de mayor poder energético

Como ya se ha adelantado, el H_2 tiene el mayor contenido de energía específica de todos los combustibles convencionales [30], por lo tanto, está considerado como un medio de energía ideal para el almacenamiento, la transición y el uso [2]. El H_2 tiene un alto rendimiento energético, de 122 MJ/kg, que es 2,75 veces mayor que el promedio de los combustibles de hidrocarburos [18, 28, 38, 528]. En la figura 111 se puede observar la energía por unidad de masa de distintos combustibles [25].

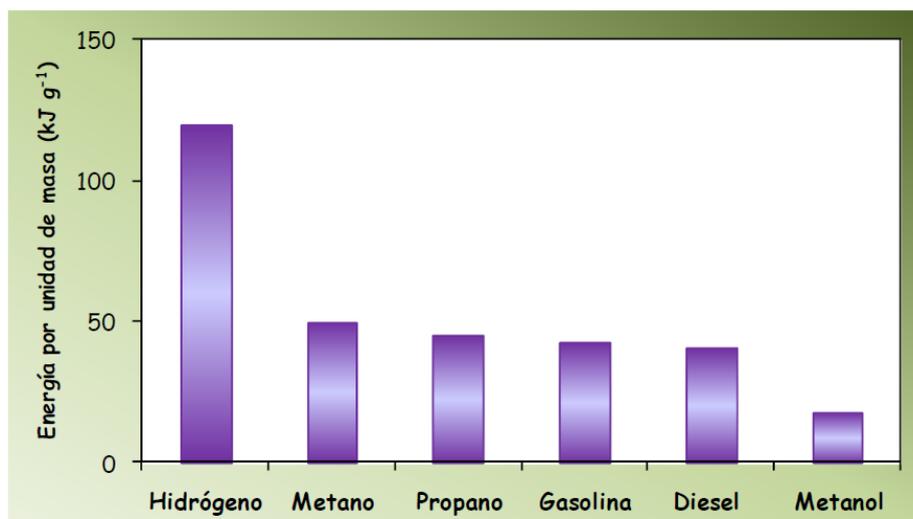


Figura 111. Energía por unidad de masa de distintos combustibles [25]



Así, por ejemplo, la energía másica contenida en el H₂ (122 MJ/kg) es mucho mayor que la del carbón (35 MJ/kg), la gasolina (47 MJ/kg) y el gas natural (49,9 MJ/kg) [20] y la cantidad de energía producida durante la combustión del H₂ es mayor que la liberada por cualquier otro combustible en términos de masa, con un valor calorífico inferior 2,4, 2,8 y 4 veces mayor que el del CH₄, la gasolina y el carbón, respectivamente [363]. Mientras que el H₂ líquido tiene una densidad de 0,07 g/cm³, un factor 10 veces inferior que la gasolina, tiene la ventaja de H₂ almacenar aproximadamente 2,6 veces más energía por unidad de masa que la gasolina, lo que significa que es más eficiente energéticamente [28].

Para su uso final, los combustibles se convierten en varias formas de energía, como la térmica, la mecánica y la eléctrica. Algunos estudios muestran que, en casi todas las aplicaciones, el H₂ puede ser convertido a la forma de energía deseada de forma más eficiente que otros combustibles. La tabla 43 presenta los factores de eficiencia de uso, definidos como la eficiencia de uso de los combustibles fósiles dividida por la eficiencia de uso del H₂, para varias aplicaciones, pudiendo estimar que, en general, el H₂ es un 39% más eficiente que los combustibles fósiles. Esto resulta en una mejor conservación de los recursos energéticos y una mayor eficiencia energética, con el ahorro que esto conlleva [16].

Aplicación	Factor de eficiencia de uso
Energía térmica	
Combustión de llama	1,00
Combustión catalítica	0,80
Generación de vapor	0,80
Energía eléctrica, pilas de combustible	0,54
Transporte de superficie	
Motores de combustión interna	0,82
Pilas de combustible/ motor eléctrico	0,40
Transporte aéreo subsónico	0,84
Transporte aéreo supersónico	0,72
Media ponderada	0,72
Factor de eficiencia de uso del hidrógeno	1,00
Factor de eficiencia de uso de combustibles fósiles	0,72

Tabla 43. Factores de eficiencia de uso, comparativa entre el H₂ y los combustibles fósiles [16]

- **Hidrógeno como vector energético y medio de almacenamiento de energía**

El H₂ se considera un portador de energía no contaminante, inagotable, con una eficiencia energética potencialmente más alta que sus competidores [320] y de coste atractivo para el futuro [29].

H₂ como medio de almacenamiento de energía

Todos los procesos de transformación suponen un gasto energético, cuyos costes son asumibles (al igual que sucede con la electricidad), pero a diferencia de la electricidad, el H₂ es almacenable [524]. Esto supone un valor añadido, ya que puede ser utilizado como un medio de almacenamiento de energía clave para favorecer el empleo de FER mundo [7, 521].



➤ ASPECTOS: MERCADO Y COMERCIALIZACIÓN

○ Mercado objetivo y demanda

El mercado de la economía del H₂ aumentará drásticamente en el futuro debido a la innovación y difusión de la tecnología, que puede ofrecer una gran cantidad de puestos de trabajo y estimular el desarrollo industrial y de servicios en la cadena de suministro [2].

Los principales mercados futuros de H₂ dependerán principalmente de los siguientes factores [28]:

- el coste futuro del H₂;
- el ritmo de los avances de las diversas tecnologías que utilizan el H₂;
- las posibles restricciones a largo plazo de los GEI; y
- el coste de los sistemas energéticos competidores.

○ Competidores

La principal razón por la que se ha motivado el impulso hacia una economía del H₂ es la búsqueda de una alternativa para sustituir a los combustibles fósiles [33] que, por tanto, son sus competidores directos. En este sentido, está claro que los combustibles fósiles y derivados están plenamente implantados y predominan en los mercados, desde la generación de energía hasta su uso como combustibles para el transporte. El H₂, por su parte, tiene plena capacidad para sustituirlos, con un gran potencial para la reducción de los daños medioambientales y el consumo de los recursos, por tratarse de una fuente de energía más eficiente, y aumentar la seguridad y estabilidad energética.

Por otro lado, el H₂ debe competir con otras alternativas propuestas, como las energías renovables. En este contexto, el H₂ tiene la capacidad para convertir a un competidor en un aliado, con su potencial para integrar distintos sistemas. La economía del H₂ puede desempeñar un papel importante en el desarrollo sostenible a través del ahorro de energía y la integración de sistemas con energías limpias y renovables, y de manera análoga a la electricidad, actuando como un portador de energía [2]. A largo plazo, una economía del H₂ basada en las energías renovables es una alternativa viable para superar los inconvenientes propios de las FER. El H₂ puede desempeñar un doble papel, tal y como se muestra de manera esquemática en la figura 112 [7]: como combustible para el sector del transporte y como medio de almacenamiento para la generación de electricidad para las FER intermitentes (la energía eólica, los sistemas fotovoltaicos, etc.) contribuyendo así de manera significativa al uso generalizado de las tecnologías de energía renovable, con un aumento en la proporción de cobertura de la demanda de energía y en el transporte, con el beneficio medioambiental que esto conlleva.

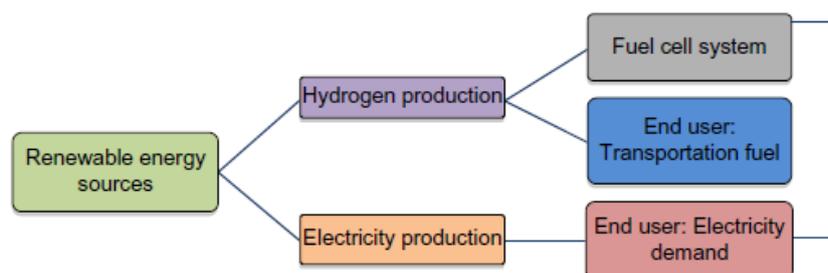


Figura 112. Usos integrados de las fuentes de energía renovable y el hidrógeno [7]



➤ ASPECTOS: SOCIAL, POLÍTICO, FINANCIERO Y NORMATIVO

○ Seguridad

• Combustible seguro

El H₂ es un combustible cuya producción es segura [377]. Si además, tenemos en cuenta los riesgos de incendio y la toxicidad, se convierte en el combustible más seguro [16]. En general, el H₂ y su principal producto de combustión, el agua o el vapor de agua, no son tóxicos, aunque a través de la combustión del H₂ en el aire en condiciones de alta temperatura se pueden producir emisiones de NO_x [29]. No obstante, siempre será en menor cantidad que en el caso de la combustión de combustibles fósiles. En la tabla 44 se recogen algunas de las características de algunos combustibles, relacionadas con los riesgos de incendio. La tabla 45 compara diversos combustibles en términos de seguridad clasificándolos del 1 al 3, de más a menos seguro, según los elementos tóxicos asociados y el riesgo de incendio. Se puede observar que el H₂ se convierte en el combustible más seguro; mientras que la gasolina es la menos segura y el CH₄ se encuentra entre ambos [16].

Propiedad	Hidrógeno	Metano	Gasolina
Densidad ^a (kg/m ³)	0,084	0,65	4,4
Coeficiente de difusión en el aire ^a (cm ² /s)	0,61	0,16	0,05
Calor específico a presión constante ^a (J/gK)	14,89	2,22	1,2
Límites de inflamabilidad en el aire (vol%)	4-75	5,3-15	1-7,6
Energía de ignición en el aire (mJ)	0,02	0,29	0,24
Temperatura de ignición (°C)	585	540	228-471
Temperatura de la llama en el aire (°C)	2.045	1.875	2.197
Energía de explosión ^b (g TNT/kJ)	0,17	0,19	0,25
Emisividad de llama (%)	17-25	25-33	34-43

^a A temperatura y presión normales, ^b Máximo teórico (real: 10% del teórico)

Tabla 44. Características de algunos combustibles relacionadas con los riesgos de incendio [16]

Características	Ranking de combustibles ^a		
	Hidrógeno	Metano	Gasolina
Toxicidad del combustible	1	2	3
Toxicidad de la combustión (CO, SO _x , NO _x , HC, PM)	1	2	3
Densidad	1	2	3
Coeficiente de difusión	1	2	3
Calor específico	1	2	3
Límite de ignición	3	2	1
Energía de ignición	3	1	2
Temperatura de ignición	1	2	3
Temperatura de llama	2	1	3
Energía de explosión	1	2	3
Emisividad de llama	1	2	3
Factor de seguridad	1,00	0,80	0,53

^a 1, más seguro; 3, menos seguro

Tabla 45. Clasificación de combustibles en términos de seguridad [16]



- Seguridad de suministro

La gran diversidad de alternativas para la producción de H_2 contribuye de manera significativa en la diversificación del sistema de suministro de energía y en garantizar la seguridad del suministro del combustible [30] y de energía y un mayor acceso a la misma [524]. Esto supone una ventaja frente a sus competidores. Por un lado, frente a los combustibles fósiles y derivados, cuyos recursos se están agotando y que, además, se ubican en una alta proporción en países inestables desde el punto de vista socio-político y de los que tenemos una gran dependencia. Por otro lado, en la competición con FER como la energía solar o la eólica, aporta una mayor estabilidad, por no depender tan intensamente de factores que no se pueden controlar como las fluctuaciones en la climatología.

- Costes del hidrógeno

Aunque en términos de coste estrictamente económico la implantación de una economía del H_2 puede tener un alto precio debido a la falta de determinadas infraestructuras, cada vez se pone más en valor el coste ambiental y de seguridad de suministro, haciendo que el H_2 resulte competitivo [29].

Los costes del H_2 se pueden ajustar siguiendo diversas líneas. Por un lado, gracias a su versatilidad. La variedad de fuentes y procesos aplicables para su producción y la amplia gama de usos finales, hace que sea posible desarrollar modelos más económicos, desde la producción con recursos locales [524] y el consumo in situ, hasta soluciones integradas y versátiles que compaginan el empleo directo del H_2 para la generación de diversas formas de energía (calor, electricidad...) o para su conversión en otros combustibles como el CH_4 sintético, el NH_3 o el metanol [521]. Por otro lado, las tecnologías del H_2 ganarán una cuota de mercado significativa [524], beneficiándose de economías de escala. Adicionalmente, el coste de las tecnologías, a nivel particular, también se podrá reducir a través de su continua mejora. Por ejemplo, en el caso de las PC tanto para aplicaciones estacionarias como para su empleo en vehículos, su coste se podrá reducir mediante el empleo de nuevos materiales, con menores costes de fabricación y mayor durabilidad y fiabilidad, y la mejora de la eficiencia de carga [2].

- Marco político, normativo y financiero

Existen diversas oportunidades futuras para el H_2 fundamentadas en aspectos políticos, económicos y sociales. Por un lado, ya se ha demostrado que existe el apoyo de los gobiernos y los expertos en energía, a través de la elaboración de proyectos de políticas, regulaciones y leyes que promueven el desarrollo de la economía del H_2 , que ya han entrado en vigor, y programas tecnológicos relativos a la producción, el almacenamiento y el uso del H_2 . De este modo, se pretende implementar el uso de tecnologías como los VPC de H_2 , con el objetivo de lograr un desarrollo sostenible de la economía y la sociedad y promover el ahorro de energía, mejorar la eficiencia de la utilización de la energía, mejorar la seguridad del suministro de energía, proteger el medio ambiente mitigando la contaminación, mejorar la eficiencia de la utilización de los recursos y facilitar el reciclaje e incluso promover el desarrollo social rural [501]. En la actualidad ya existe también una importante cooperación amplia, tanto a nivel nacional, con las empresas, universidades e institutos de investigación para el desarrollo de las tecnologías del H_2 , y a nivel internacional como el caso de China, Estados Unidos, Canadá y la Unión Europea [501].



El H₂ tiene, además, un alto grado de aceptación social, alcanzado a través del conocimiento de sus múltiples ventajas y la divulgación de experiencias de otros casos de estudio. En países como Japón, Estados Unidos y algunos en Europa los gobiernos están haciendo esfuerzos estratégicos para difundir la energía del H₂ y la utilización de las tecnologías asociadas [526].

La mayoría de los países desarrollados han llevado a cabo un plan de desarrollo específico y una hoja de ruta tecnológica detallada para orientar la progresión a fin de materializar la economía del H₂ con menor coste y mayor competitividad en el mercado. Las perspectivas existentes y la hoja de ruta de la década de los años 2.000, revelan la necesidad de promover con éxito el desarrollo de tecnologías para la reducción de costes y la colaboración público-privada. Sin embargo, debido al consenso sobre las oportunidades y retos en la transición a la economía del H₂, las estrategias y políticas de los cuatro principales países competidores (Japón, Estados Unidos, UE y China) son bastante similares, lo que seguramente conducirá a una competencia a largo plazo entre estos países. No obstante, también existen algunas diferencias en sus estrategias, especialmente en la prioridad que se le da a la innovación tecnológica. En conjunto, Japón ha invertido más esfuerzos que los demás, incluyendo la inversión inicial para proyectos de I+D+i, lo que hace que posea la mayoría de las patentes del mundo en este contexto. Por el contrario, la iniciativa del gobierno de los EE.UU. es centrarse en el desarrollo de tecnologías de vanguardia, que implican un alto riesgo, pero que posiblemente traigan muchos más ingresos en el futuro. Según las condiciones nacionales específicas, las visiones de la economía del H₂ también son diversas. Por ejemplo, en EE.UU. se espera que el H₂ se produzca a partir de recursos locales, mientras que Japón se importaría de países políticamente estables donde el H₂ podría producirse a bajo coste a partir de abundantes reservas de combustibles fósiles. Por el contrario, la UE representa una situación compleja pero una estrategia equilibrada entre objetivos e inversiones, mientras que China proporciona un gran mercado para el EE.UU. durante el cambio de la estructura energética. Para hacer realidad la economía del H₂ en la senda prevista y aprovechar sus ventajas para el desarrollo sostenible, no sólo es necesaria la colaboración intersectorial, sino también la comparación y la cooperación internacional [2].

Existen ya estudios concretos en varios países para analizar la viabilidad de la transición hacia la economía del H₂ con su empleo como portador de energía en el sector energético como [22]: el Proyecto Europeo HySociety para la UE, el modelo suizo MARKAL de Suiza, el modelo THESIS del Reino Unido, el marco dinámico de Austria, el modelo de equilibrio general-energía para el hidrógeno de Taiwán (TAIGEM-EH), el modelo Balmorel y el sistema energético de Dinamarca, el modelo basado en escenarios de Alemania o el modelo Markal de Italia.

- **Inversiones e incentivos**

Actualmente ya se están realizando inversiones para favorecer la investigación de las tecnologías del H₂, la implantación de las infraestructuras, etc., aunque está claro que supone un esfuerzo económico importante y se deben dirigir los esfuerzos en unas direcciones concretas. Algunas de las estrategias posibles para incentivar el uso del H₂ a nivel general podrían seguir las vías que se comentan a continuación. Desde el punto de vista del desarrollo de la tecnología para favorecer las oportunidades del H₂, existen diversas áreas en las que se debería hacer hincapié, como [519]:



- para el caso de los VPC, intensificar la I+D+i para conseguir avances en la reducción de costes de las PC y mejorar la durabilidad de los materiales, así como en los sistemas de almacenamiento de H₂ a bordo;
- en el caso de la generación distribuida de H₂, incrementar la I+D+i en el reformado de gas natural a pequeña escala, en la electrólisis y en nuevos conceptos para la producción de H₂ distribuido;
- realizar el análisis de la infraestructura, incrementando y acelerando los esfuerzos en el modelado y análisis de sistemas para la entrega de H₂, con el objetivo de desarrollar opciones y ayudar a guiar la I+D+i en el desarrollo de infraestructuras a gran escala;
- acelerar el desarrollo y la evaluación temprana de la viabilidad de sistemas para la CAC a gran escala a integrar a los sistemas de producción de H₂ a partir de fuentes con contenido de C, y
- aumentar el énfasis en el desarrollo de tecnologías energéticas libres de CO₂, como la energía eólica, de creciente importancia en el período de transición del H₂ y, especialmente, a largo plazo, e intensificar la investigación fundamental y a nivel de experimentación en relación a la producción de H₂ mediante procesos fotobiológicos, fotoelectroquímicos, o con energía nuclear.

A nivel técnico-económico, las estrategias a largo plazo se centrarán en el desarrollo de motores eléctricos impulsados por PC, junto con el establecimiento de tecnologías renovables maduras y la estabilización de la economía. Las PC de H₂ requieren enormes inversiones para el desarrollo de nuevos motores, la producción de H₂ a gran escala y la construcción de infraestructura de distribución. No obstante, se puede esperar que el H₂ esté disponible a precios razonables en el futuro, y, por lo tanto, pueda competir con la gasolina o el diésel [24].

A nivel global de infraestructuras, a corto plazo, existen oportunidades y estrategias para impulsar hacia el uso generalizado del H₂ con distintos enfoques [24, 521]:

- construir sobre la infraestructura existente como, por ejemplo, millones de kilómetros de tuberías de gas natural y tecnologías convencionales como los motores de combustión; desarrollar tecnologías compatibles con la utilización de la infraestructura actual para una distribución eficiente del H₂, así como utilizar los motores disponibles con modificaciones marginales;
- convertir los puertos industriales en los centros neurálgicos para el escalado del uso del H₂ limpio;
- ampliar el transporte de H₂ a través de flotas, redes de mercancías y corredores; y
- poner en marcha las primeras rutas de transporte internacional del comercio de H₂.

Más a largo plazo, es vital la cooperación internacional para acelerar la presencia de un H₂ versátil y limpio en todo el mundo, de todos los agentes implicados (gobiernos, empresas...) a través de varias vías [521]:

- estimular la demanda comercial de H₂ limpio;
- abordar los riesgos de inversión de los pioneros;
- apoyar la I+D para reducir los costes;
- eliminar las barreras reglamentarias innecesarias y armonizar las normas;
- participar en el ámbito internacional y hacer un seguimiento de los progresos, y
- centrarse en oportunidades clave para aumentar aún más el impulso en la próxima década, estableciendo puntos logísticos y rutas y medios de transporte.



3.1.4.2. FACTORES INTERNOS

Los factores internos de la gasificación con agua supercrítica de residuos aceitosos para obtención de H_2 vienen dados por los aspectos intrínsecos de la propia tecnología con dos enfoques: por un lado, su papel como proceso de tratamiento de residuos, y por otro, su capacidad para convertirlos en un producto de alto valor como es el H_2 . A continuación se realiza un análisis identificando las debilidades de esta alternativa y sus fortalezas.

FORTALEZAS DE LA GASC DE RESIDUOS ACEITOSOS PARA PRODUCCIÓN DE H_2

➤ ASPECTO: AMBIENTAL

Una de las razones por las que destaca el proceso de GASC frente a otros para la producción de H_2 es porque se considera seguro, no tóxico y respetuoso con el medio ambiente [320].

- **Emisiones y subproductos tóxicos**

En los procesos de GASC tanto el contenido de CO [24] como el de CO_2 es bajo en el producto resultante y, además, este último se separa fácilmente [25], lo cual hace que la GASC resulte ventajosa con respecto a otros procesos convencionales como la gasificación del carbón o el reformado con vapor del gas natural para la producción de H_2 [491]. Además, el contenido de NO_x o SO_x es prácticamente nulo [339].

Es posible someter al poco CO formado a etapas de reformado posteriores para producir H_2 adicional y se pueden usar tecnologías para separar de manera sencilla el CO_2 , por su alta solubilidad en agua [318], mediante separadores con adsorción por oscilaciones de presión [339] y secuestro para su almacenamiento [23, 313, 334].

La cantidad de residuos generada en el proceso de GASC es mucho menor que en otros procesos convencionales. Compuestos minerales, metálicos, o gases indeseados como el H_2S o el NH_3 (con alta solubilidad en el agua a presión) permanecen en la fase líquida y, por tanto, se pueden separar, obteniendo un gas limpio en el que no quedan gases inertes disueltos [23, 334].

- **Consumo de recursos y contaminación**

Emplear el proceso de GASC para el tratamiento de residuos tiene un doble objetivo: reducir la contaminación asociada a los residuos aceitosos y, además, valorizarlos energéticamente mediante su conversión en H_2 , reduciendo el consumo de recursos naturales para la producción de energía y obteniendo un vector energético con diversos beneficios ambientales.

Si se recuperan y gestionan adecuadamente los subproductos generados, como los compuestos inorgánicos que precipitan, por ejemplo, separando y concentrando las sales que se encuentran en el efluente líquido, se pueden gestionar adecuadamente y ser empleados para la producción de químicos de valor como fertilizantes [24, 312, 326], reduciendo el consumo de recursos naturales.



➤ ASPECTO: INFRAESTRUCTURA Y TECNOLOGÍA

○ Eficiencia y coste

• **Versatilidad**

El proceso de GASC es flexible y aplicado sobre residuos permite cumplir simultáneamente dos objetivos: la descontaminación y la recuperación de energía [339], y la versatilidad en términos de productos obtenidos y aplicaciones posibles que otros procesos como los termoquímicos convencionales (pirólisis, gasificación) o los procesos biológicos [8]. Permite obtener un producto gaseoso con alto contenido de H₂ o de CH₄, siendo posible regular la selectividad de los productos mediante la variación de las condiciones de operación y el uso de catalizadores [23, 310, 334]. Algunos investigadores, como Cao et al. [491] han señalado que, a juzgar por la situación actual de la investigación, la GASC de alta temperatura para producir H₂ posee mejores oportunidades que la GASC de baja temperatura para producir CH₄.

• **Materias a gasificar**

El proceso de GASC se puede aplicar sobre una amplia gama de materias primas [24], como distintos tipos de biomasa [340], incluyendo una gran variedad de residuos orgánicos e incluso mezclas [8], o corrientes de alimentación de hidrocarburos oxigenados o de combustibles fósiles líquidos [24].

El agua puede actuar como un disolvente polar, semipolar o no polar mediante variaciones de densidad y temperatura, que condicionan la constante dieléctrica. La capacidad del agua supercrítica para disolver las especies de HC, que son las materias primas típicas para la producción de H₂, ayuda a reducir las barreras de transferencia de masa inherentes a los sistemas de reacción multifásica en los procesos de reformado convencionales. De este modo, el ASC hace que sea posible convertir distintos tipos de HC en productos como el H₂ [24].

El proceso de GASC permite tratar directamente materias con alto contenido de agua (por encima del 50% [363]) que, en los residuos acuosos, puede alcanzar más de un 80% [24, 312, 337] o incluso del 90% [42, 343, 375], consiguiendo su conversión en un gas, incluso de H₂ puro [336] y haciendo que resulte viable la valorización energética de gran variedad de residuos húmedos [408, 438]. Además de un alto grado de humedad, el proceso de GASC admite altos contenidos de materia orgánica en la corriente a tratar [39], siendo capaz de descomponerla gracias a las propiedades del ASC [8], por lo que admite residuos aceitosos de distinta naturaleza.

• **Condiciones de operación**

El papel que juega el ASC gracias a propiedades físicas y químicas como una baja viscosidad, una alta difusividad o una baja constante dieléctrica, con alta capacidad para disolver gases y sustancias orgánicas [420], hace que los procesos hidrotérmicos posean diversas ventajas frente a otros como los termoquímicos [307] destacando, de manera particular, la GASC [24], como se ve a continuación.

Eficiencia térmica y energética

- Temperatura y presión

El proceso de GASC se lleva a cabo en condiciones de presión y temperatura elevadas, en las que el agua supera su punto crítico, pero permite que las reacciones se puedan efectuar a temperaturas menores que



otros procesos termoquímicos convencionales como la gasificación [316], incluida la gasificación con vapor [31], o los procesos industriales de reformado y de oxidación parcial de HC, que tienen lugar por encima de los 1.000 °C [339, 397], alcanzando una mayor eficiencia de gasificación, rendimiento de H₂ [373, 396] y eficiencia térmica [4]. El hecho de que el agua esté presurizada evita que se produzca su evaporación, optimizando los requerimientos de aporte de calor [326].

- ASC y transferencia de calor

Una de las principales ventajas del proceso de GASC frente a otros tratamientos comunes para obtención de energía y combustibles, como la gasificación convencional o la pirólisis, es su aptitud para tratar de manera directa materias con alto contenido de humedad (como efluentes residuales líquidos), ya que el ASC no sólo actúa como medio de reacción, sino también como reactivo activo y disolvente de materia orgánica [4, 27, 310, 312]. De este modo, se pueden tratar residuos húmedos que no se consideran adecuados para ser sometidos a otros procesos como la incineración [316] al requerir pretratamientos de secado [335, 362, 363], de gran consumo energético y de difícil recuperación de la energía [340], como los procesos de vaporización asociados a la pirólisis o la gasificación convencional (que requieren contenidos de humedad por debajo de 10 wt% [337], con un consumo energético aproximado de 2,4 MJ/kg en condiciones atmosféricas [23, 334]) o la destilación en los procesos bioquímicos [24, 326, 370].

Esta ventaja supone un ahorro de energía [312] que deriva en un gran aumento en la eficiencia térmica del proceso [8] y, por tanto, en la eficiencia energética global de la conversión [339, 346, 362]. La GASC tiene ventajas significativas en términos de eficiencia de utilización del calor (definida como la relación entre el poder calorífico superior del producto del proceso y la energía de las corrientes de entrada) sobre otros procesos de conversión, particularmente cuando el contenido de humedad de la materia prima es superior al 30% en peso, tal y como se representa en la figura 113 en relación a la conversión de biomasa, ya que no requiere un secado previo y el proceso tiene lugar en tiempos de residencia mucho más cortos (unos pocos minutos) [6, 366].

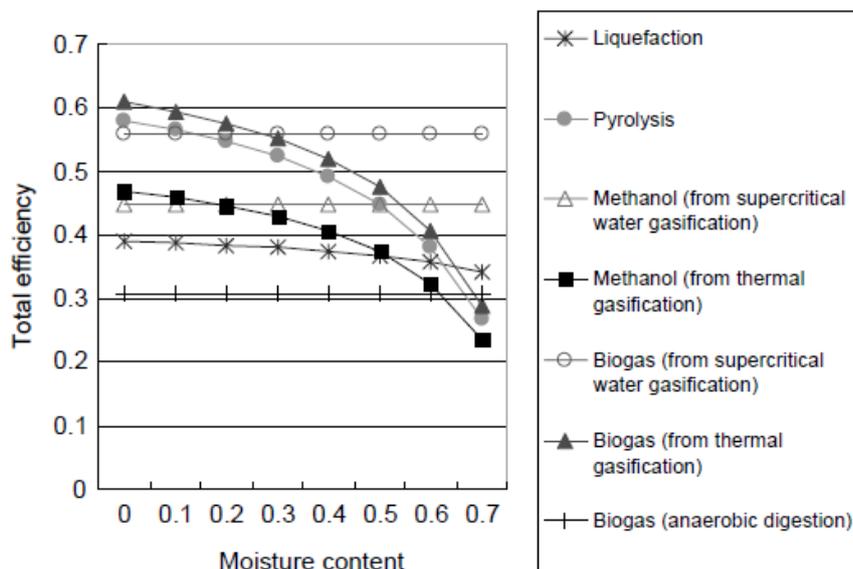


Figura 113. Eficiencia de utilización del calor total según el grado de humedad para diversos tratamientos [6, 366]



- Eficiencia energética

Las condiciones de eficiencia energética se pueden mejorar mediante el empleo de equipos de recuperación de calor o equipos que suministren la energía in situ, aprovechando los productos de la GASC o, de manera complementaria, fuentes de energía renovables.

- Post-tratamiento

El gas resultante de la GASC está presurizado, lo cual implica un ahorro de energía en procesos adicionales de compresión del gas para su almacenamiento y transporte o su uso final [26, 304, 312, 336, 340, 375].

Tiempo y rendimiento del proceso

Las reacciones de GASC se completan en tiempos de residencia cortos [24], consiguiendo acortar los tiempos de proceso con respecto a otras tecnologías convencionales [316], alcanzando, además, incluso una conversión completa en procesos de una sola fase [8], debido a la ausencia de límites de transferencia de masa entre fases (por la mayor difusividad y menor viscosidad del ACS [31] y su alta difusividad [186, 320, 488]). En condiciones supercríticas, se puede conseguir una reacción homogénea ya que la mayoría de los compuestos orgánicos se pueden disolver debido a la baja constante dieléctrica del agua [339]. Los gases típicos presentes en los procesos de GASC, incluyendo alcanos, CO, H₂, CO₂ u O₂, son completamente miscibles en ASC, favoreciendo las reacciones monofásicas [24]. Así, las materias húmedas se convierten a través de cinéticas extremadamente rápidas en un gas de alta calidad, mezcla de H₂ y CH₄ [316, 438].

Grado de conversión y selectividad de los productos

El grado de conversión de la materia que se puede alcanzar mediante GASC está condicionado por el grado de humedad de la corriente de alimentación en una medida mucho menor que en el caso de los procesos termoquímicos convencionales, lo cual hace que resulte más ventajoso [39, 326, 340, 348]. De hecho, el ASC tiene unas propiedades de descomposición hidrolítica y de disolución de los compuestos intermedios que hace que se maximice el rendimiento del gas a temperaturas relativamente más bajas que otros procesos termoquímicos [312, 337], incluyendo los procesos convencionales de reformado industrial [373, 396]. La reducción de las limitaciones de transferencia de masa y las reacciones monofásicas favorecen que tenga lugar la reacción de gasificación [24], siendo posible alcanzar mayores rendimientos de los productos mediante GASC con respecto a otros procesos de obtención de energía y combustibles [316]. Así, por ejemplo, se puede conseguir una alta eficiencia de gasificación [42], con un alto grado de conversión [310] o hasta la conversión total de la materia tratada (incluso para las materias con alto contenido de humedad [531]) en un producto gaseoso, mejorando los resultados obtenidos en otros procesos como la digestión anaerobia o la fermentación [23, 334]. También es posible materializar una selectividad mejorada para obtención de un gas con una alta proporción de H₂ [335, 362], de una manera más fácil que en otros procesos como la electrolisis y la fotólisis del H₂O o los procesos térmicos [320].

Catalizadores

De manera opcional, el proceso de GASC se podría complementar con el uso de catalizadores para favorecer la industrialización del proceso mediante las siguientes mejoras [6, 27, 304, 336, 375]: mayores rendimientos de gas y mayor proporción de H₂ resultante, en condiciones de temperatura más bajas y por



tanto, con mayor eficiencia energética y menores problemas de corrosión; y para inhibir la formación de subproductos como cenizas y alquitranes, previniendo así problemas de atascamiento y corrosión.

Además, para alargar la vida útil de los catalizadores heterogéneos, a veces se puede llevar a cabo un pretratamiento de la materia de alimentación en una unidad de desulfuración o de adsorción para eliminar los compuestos de S y N, además de controlar el ratio de calentamiento y las variables de operación para evitar la formación de productos que provoquen su colmatación [24].

- **Producto resultante**

El proceso de GASC permite obtener un producto de alto poder calorífico a partir de residuos con alto contenido de humedad de bajo valor calorífico [23, 334].

Producto gaseoso: H₂

A través del proceso de GASC se obtienen altos rendimientos de H₂ [335], superiores a los obtenidos con otros procesos como la gasificación convencional [42], alcanzando una alta fracción molar de H₂ en el producto gaseoso obtenido [362]. Incluso para las materias con alto contenido de humedad se pueden alcanzar altos ratios volumétricos de H₂ (50%) [336, 531].

El H₂ se puede producir en equilibrio termodinámico gracias a las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso, dando lugar a mayores rendimientos de conversión y una mayor proporción de H₂ en la fase de gas formado [304], incluso para el caso de mezclas de residuos líquidos orgánicos [336]. El ASC se emplea como reactivo en la gasificación e incluso la propia agua se descompone en H₂, aumentando el rendimiento de H₂ [315].

- Temperatura y presión

El proceso puede tener lugar en diferentes rangos de temperatura: habitualmente 350-500 °C en la GASC catalítica de baja temperatura y 500-800 °C en la GASC de alta temperatura; ofreciendo la posibilidad de obtener un producto diferente dependiendo de las condiciones de temperatura y las rutas de conversión, cuya comercialización es viable [8].

Además, el proceso de GASC se lleva a cabo en condiciones de alta presión y el producto gaseoso resultante está disponible ya presurizado, lo cual supone que sea adecuado para una amplia gama de usos posteriores, incluyendo su uso directo [313, 371] o su almacenamiento directo para transporte a usos posteriores [24], simplificando las posibles etapas adicionales de acondicionamiento como la captura de carbono o la purificación mediante tecnologías de absorción por variaciones de presión [339].

- Composición

La GASC permite obtener un combustible gaseoso de mejor calidad que otros procesos como la gasificación convencional, a menor temperatura [27] y, además, resulta más sencilla la separación de los productos y la purificación del producto final [31, 39].

Por un lado, el H₂ y el CH₄ se separan fácilmente porque su solubilidad disminuye rápidamente con la temperatura [39]. Además, la proporción de CO en el producto gaseoso es baja para tratarse de un proceso de una sola etapa [4, 362], de hecho, es mucho menor que en otros procesos [25], aspecto



importante ya que el CO es un compuesto difícil de separar [31]. Por su parte, es posible conseguir con simples variaciones de la presión y la temperatura la separación del CO₂ que se pueda haber formado [25, 340], más soluble en agua a alta presión que el H₂ y el CH₄ [312]. En cuanto a NO_x o SO_x el contenido en el gas final es prácticamente nulo [339]. Por otro lado, los compuestos inorgánicos permanecen disueltos en la fase líquida y las partículas sólidas y los productos orgánicos líquidos salen del sistema con la fase acuosa, evitando problemas de corrosión en fases posteriores de empleo del gas [337]. Por lo tanto, el gas resultante de la GASC es limpio (bajo contenido de carbono y alquitrán) [39, 488] y es viable obtener como resultado del proceso H₂ puro [25], que además se encuentra a alta presión.

- Aplicaciones

El gas resultante de la GASC posee buenas características como combustible, debido al alto contenido de H₂ e HC ligeros [310], y puede tener una alta pureza, lo que hace que se puede emplear en diversas aplicaciones como la generación de energía, aplicaciones de movilidad o incluso el procesamiento de materiales, de manera directa (en motores o turbinas de gas) [313], con tratamientos adicionales sencillos [39, 378, 530] o tecnologías convencionales como la conversión en combustibles líquidos mediante tecnologías como Fischer-Tropsch o fermentación del gas de síntesis, o incluso mezclado con otros combustibles como el gas natural convencional [313].

Subproductos

Algunos de los subproductos proceden de la formación de compuestos intermedios derivados de la propia materia a gasificar o del uso de algunos catalizadores, como es el caso de las sales, que son productos indeseados de las reacciones del proceso de GASC.

- Sales

Algunas especies inorgánicas presentes en la materia prima o añadidas al proceso, como las sales alcalinas, pueden tener un efecto catalizador positivo que ayudan a aumentar el rendimiento de hidrógeno [24, 312].

- Cenizas y alquitrán

Las propiedades de descomposición y disolución del ASC hacen que sea muy baja la formación de productos intermedios indeseados como las cenizas o los alquitranes con respecto a otros procesos como la gasificación convencional, y, además, a temperaturas más bajas [24, 312, 316, 335, 337], lo cual hace que sea una de las principales ventajas [27]. El ASC puede disolver los compuestos orgánicos, a diferencia del agua o el vapor, del mismo modo que los precursores del alquitrán y el C (principalmente HC aromáticos policíclicos) [488] al inhibir las reacciones de polimerización [4, 338]. Gracias a la solubilidad de los HC en ASC se puede evitar la formación de escorias, con un gran peso en la producción de H₂ a partir de HC pesados como el diésel [396, 397]. Desde el punto de vista termodinámico, se puede producir un gas rico en H₂ sin la formación de C, mejorando el funcionamiento de los procesos, sin interrupciones y sin desactivación del catalizador, en su caso [24, 320], y evitando los problemas que causan los sólidos residuales en los reactores continuos [304, 375].



Un calentamiento rápido de la materia a gasificar puede reducir la formación de coque o cenizas y de alquitranes [6, 340, 383, 401], y las temperaturas de operación altas, por encima de los 700 °C, también favorecen una menor formación de alquitranes, resultando en una mayor eficiencia de gasificación [313, 532]. Otra opción para suprimir la formación de char y de alquitranes es emplear catalizadores [23], pudiendo añadir también disolventes orgánicos que, al disolverlos, eviten su adhesión a los equipos [27].

- **Infraestructuras y tecnologías disponible**

- **Características de las tecnologías**

Se están desarrollando nuevos equipos y procesos que permiten solucionar o minimizar problemas como el atascamiento y la corrosión de los equipos y alcanzar una alta eficiencia térmica [6, 27].

Reactor

- Tamaño

En el proceso de GASC se pueden emplear reactores y equipos complementarios más compactos que en los procesos de reformado convencionales, ya que las reacciones son rápidas, de una fase y homogéneas, con baja formación de C, suprimiendo la necesidad de integrar etapas y equipos adicionales para transformar el C en H₂, y además tienen lugar en condiciones de alta presión, en las que el agua tiene mayor densidad, aumentando en un mejor rendimiento espacio-tiempo [396, 397], lo que permite que todo el proceso tenga lugar en un único reactor [25] y, además, de menor volumen [304, 336, 375]. En los procesos de reacciones de intercambio agua-gas a bajas temperaturas con catálisis el volumen del reactor es del orden de seis veces superior a los procesos supercríticos a altas temperaturas [24].

- Configuración

Para el tratamiento de residuos reales, el uso de reactores de flujo puede ser el más adecuado en las condiciones de alta presión y temperatura, ya que favorecen la transferencia de calor uniforme, una mejor conversión por unidad de volumen y admiten una alta carga de catalizador [8].

Si se adopta una configuración del sistema que permita operar en continuo, es posible mejorar el balance energético, ya que durante la operación solo se consumiría la energía necesaria para mantener las condiciones de temperatura y presión, suprimiendo el gran consumo energético que se produce en cada puesta en marcha. Este equilibrio se puede optimizar, además, mediante el empleo de reactores con mejoras en las condiciones en la transferencia de calor o el empleo de intercambiadores de calor [5]. Además, se están desarrollando nuevas configuraciones y tipologías de reactor de funcionamiento en continuo, como los de lecho fluidizado, que ayudan a evitar problemas de atascamiento por causas como la precipitación de sales, y separadores de sales específicos [6, 339, 340, 362, 368, 383] y también se pueden emplear condiciones de retromezcla, que ayudan a obtener mayores grados de conversión a partir de concentraciones de residuos mayores [312].

- Materiales

Se están empleando y desarrollando materiales más resistentes a las condiciones de proceso y a fenómenos como la corrosión, desde acero inoxidable hasta aleaciones basadas en Ni, o novedosos materiales cerámicos.



- Corrosión

Están en desarrollo soluciones para evitar los problemas de corrosión en los procesos de GASC como [27, 317, 323, 339, 340]: el uso de materiales resistentes a la corrosión (como acero inoxidable o aleaciones basadas en Ni); la adición de compuestos que inhiban la corrosión como algunos catalizadores no metálicos; configuraciones del reactor como el tipo vórtice o el uso de recubrimientos y fluidos protectores que minimizan el contacto de los reactivos y especies corrosivas con la superficie del reactor; o someter a un pretratamiento a las corrientes de alimentación. Además, mediante la experimentación con otros procesos hidrotérmicos como la oxidación en agua supercrítica se han desarrollado soluciones para paliar algunos fenómenos de corrosión que pueden ser implementadas en las tecnologías de GASC [337].

- Efecto catalizador del material

Algunos materiales empleados para construir el reactor pueden provocar un efecto catalizador mejorando el resultado del proceso, que incluso puede suplir la necesidad de catalizadores heterogéneos [24] y por ello, a veces, se incluyen en el grupo de “metales de transición”, que aceleran las reacciones [320] y pueden mejorar la selectividad hacia el H₂.

Alimentación del sistema

La corriente de alimentación se introduce en el sistema mediante bombas de alta presión. Este proceso resulta más sencillo para el caso de las materias con alto grado de humedad.

Aporte de energía

En general, la energía se suministra al proceso en forma de energía eléctrica y térmica (mayor esta última por las características de compresibilidad y capacidad térmica de agua) mediante el uso de bombas de alta presión y calentadores [375].

Separación / recuperación de productos

La separación de las sales de la materia prima se puede producir como salmuera o por precipitación como partículas. Parte de las sales se separan durante la fase de calentamiento de la materia prima y pueden ser retiradas antes de entrar en el gasificador, evitando problemas posteriores [486].

Una ventaja de la GASC frente a otros procesos de gasificación es que los posibles compuestos carbonosos y alquitranados que se hayan formado permanecen en la fase líquida, que se separa automáticamente de la fase gaseosa [313]. Para la recuperación del gas y la separación del H₂, en particular, del CO₂, se pueden emplear separadores de alta presión o de baja presión [339], o adoptar otras soluciones como utilizar agua adicional para adsorber el CO₂ [313], incluso mezclar el gas con agua subcrítica para disolver el CO₂, o emplear membranas de aluminio [375].

Para despresurizar el efluente, tras pasar por el intercambiador de calor, se pueden utilizar reguladores de contrapresión convencionales, aunque resulta aconsejable colocar un filtro metálico antes del regulador para evitar posibles daños causados por compuestos sólidos como el char. También se pueden emplear tubos capilares eficaces para el flujo de efluentes con partículas [313].



- **Disponibilidad de infraestructura y posibilidades de integración**

Integración de fuentes de energía

En la actualidad, está adquiriendo importancia en el campo de la investigación en los procesos de GASC la posible integración de los sistemas de recuperación de energía renovable. Ya se están desarrollando algunos sistemas en los que el suministro de energía se efectúa a partir de energía solar o directamente el reactor tiene la capacidad de absorber la energía del sol [27, 362].

Integración de tecnologías

La GASC en sí misma es una tecnología que integra un tratamiento de residuos y de obtención de productos de alto valor energético. A su vez, se puede combinar con otros equipos y procesos.

- Integración de tecnologías de GASC

Para optimizar el proceso en términos de rendimiento de gasificación y necesidades energéticas se puede combinar en uso de reactores de agitación continua (como los CSTR) con reactores tubulares para completar el proceso de GASC [312].

- Integración de tratamientos de residuos

Además del pretratamiento de secado previo de la materia, también se pueden eliminar etapas previas comunes en procesos de reformado como la desulfuración, importante para la vida útil del catalizador, en su caso [24].

Para facilitar la alimentación de residuos con alto contenido de materia seca o lodos difíciles de bombear, a veces se recurre a pretratamientos que dependen de la naturaleza de la materia prima y las características de la planta de GASC, como triturar la materia para reducir el tamaño de las partículas [340]; incrementar la viscosidad de los lodos [339]; o emplear procesos de licuefacción o de conversión química, como algunos tratamientos hidrotérmicos [312], que, además, se han de llevar a cabo en unas condiciones óptimas de temperatura [313], y pueden mejorar el posterior proceso de GASC.

Cualquier técnica de procesamiento a escala comercial tendrá que tratar con una gama mucho más amplia de materias primas, lo que significa que deben usar tecnologías capaces de adaptarse a ellas. Una posibilidad es crear sinergias y ciclos cerrados en lo que ya se está extendiendo bajo el concepto “biorrefinería”, para la conversión en productos de alto valor o combustibles a escala comercial con menores costes a través de la integración de la gasificación hidrotérmica con otros procesos como la pirólisis [8] u otros procesos biológicos, adecuados también para residuos húmedos, como fase previa a la GASC [337]. El proceso de GASC es susceptible de ser integrado tanto en las biorrefinerías dirigidas a la obtención de energía y biocombustibles (en las que, además, se generan subproductos que pueden ser empleados para la fabricación de productos químicos, materiales, alimentos...); como en las biorrefinerías orientadas a la obtención de productos, empleando los productos secundarios para producir vectores energéticos intermedios como el H₂, tanto para usos internos como para su distribución en el mercado. La tecnología de GASC puede tener un papel destacado en dos tipos de biorrefinerías cuyos componentes y procesos se resumen a modo de esquema y tabla, principalmente [91]:



- la biorrefinería del aceite vegetal y otros lípidos (figura 114, tabla 46), donde la tecnología de GASC puede emplearse para obtener otros biocombustibles a partir de aceites, como el H₂, bien para la generación de energía o para su empleo en los tratamientos de hidrogenación para el procesado de aceites para la obtención de biocarburantes como el biodiésel; y
- y la biorrefinería del gas de síntesis (figura 115, tabla 47), donde puede sustituir a algunas de las tecnologías empleadas en la actualidad para la obtención de gases combustibles o H₂ de manera más eficiente.

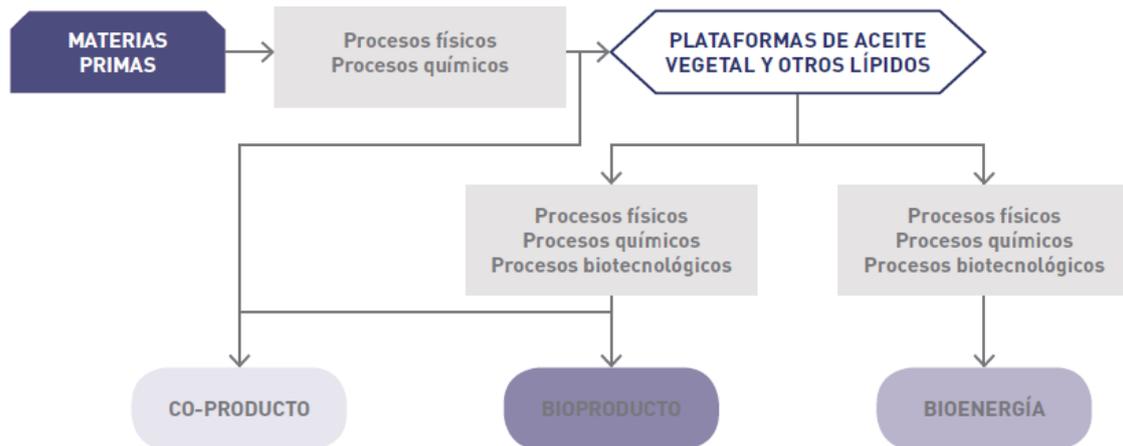


Figura 114. Representación esquemática de una biorrefinería de aceite vegetal y otros lípidos [91]

Materias primas	Procesos primarios	Procesos secundarios	Building blocks	Bioproductos	Bioenergía
Cultivos oleaginosos y residuos industriales Cultivo de algas Residuos industriales (grasas) Residuos urbanos (aceites usados)	Procesos físicos: molienda, prensado, filtración, extracción Procesos químicos: refinado	Procesos físicos: centrifugación, cristalización, destilación, extracción, tratamiento con ultrasonidos Procesos químicos: craqueo, epoxidación, esterificación, hidrogenación, hidrólisis, isomerización, oxidación, reacciones en disolventes eutécticos, reacciones en líquidos iónicos, polimerización, transesterificación Procesos biotecnológicos: esterificación enzimática, fermentación, hidrólisis enzimática	Ácidos y ésteres grasos Alcoholes grasos Dioles Epictorhidrina Glicerol	Ácidos grasos, alcoholes y sus derivados Ácidos dicarboxílicos: ácido sebáico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido azelóico, ceras líquidas Acetales, 1,3 propanodiol, 3-hidroxipropional, ácido acrílico y propileno, éteres y ésteres Alimentos Antioxidantes Biodisolventes Dioles, alfa-limoneno, dodecilsulfonatos Emulsionantes y biolubricantes Ésteres grasos y derivados Fitoesteroles y fitoesteranos Glicerol y derivados Monómeros para biopolímeros (diácidos, diésteres, dioles, etc.) Polímeros (poliamidas, poliésteres, poliuretanos) Vitaminas. Proteínas y aminoácidos	Biocombustibles líquidos: biodiésel (FAME y FAEE), hidrobiodiésel (aceite vegetal hidrotratado -HVO-) y bioqueroseno (ésteres y ácidos grasos hidrotratados -HEFA-) Calor Electricidad

Tabla 46. Descripción de los componentes de una biorrefinería de aceite vegetal y otros lípidos [91]

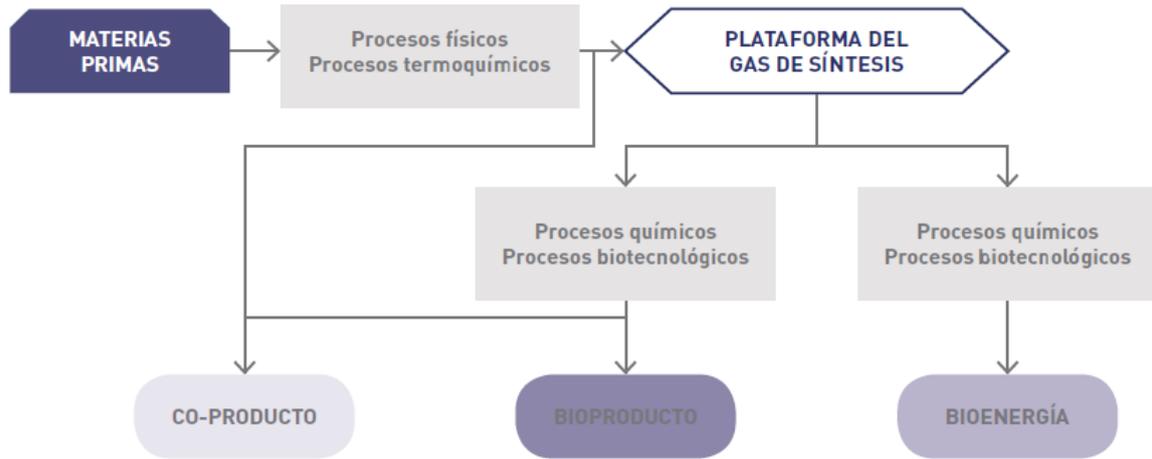


Figura 115. Representación esquemática de una biorrefinería de gas de síntesis [91]

Materias primas	Procesos primarios	Procesos secundarios	Building blocks	Bioproductos	Bioenergía
Cultivos lignocelulósicos Aprovechamientos y residuos forestales Residuos industriales Residuos urbanos	Procesos físicos: extracción, filtración, molienda, prensado Procesos termoquímicos: gasificación	Procesos químicos: Hidrogenación, síntesis de Fischer- Tropsch Procesos biotecnológicos: fermentación	Gas de síntesis	Ácido acético Ácido butírico Ceras CO ₂ Dimetiléter (DME) Gases C1-C5 Hidrógeno	Biocombustibles líquidos: bioalcoholes como el bioetanol, bio-oils, BtL, Bio-DME, bioqueroseno Calor Electricidad

Tabla 47. Descripción de los componentes de una biorrefinería de gas de síntesis [91]

- Integración de tecnologías para aporte y recuperación de energía

Oxidación con agua supercrítica u oxidación parcial

Para compensar la demanda energética de la GASC por su carácter endotérmico, se puede combinar esta tecnología con otras exotérmicas, como la oxidación con agua supercrítica (OASC), bien en diferentes reactores o incluso combinando la GASC con procesos de oxidación parcial [27].

Intercambiadores de calor

El diseño global del sistema con un intercambiador de calor eficiente aumentará notablemente la eficiencia energética total de del proceso de GASC [24]. Afortunadamente, existen equipos de intercambio de calor a alta presión compactos y de alta eficiencia [337]. Además, como el agua está presurizada, el aumento de temperatura no provoca su evaporación, de manera que se optimiza la necesidad de calentamiento durante el proceso [326] y el rendimiento del intercambiador.

En la figura 116 se muestra un esquema tipo de sistema de GASC en el que se integra un intercambiador de calor para calentar el agua de alimentación (5) y un precalentador (6), como el sistema experimental continuo a escala de laboratorio desarrollado en el State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering (SKLMF, Universidad de Xian), donde:



(1) tanque de agua; (2) bomba de agua precalentada; (3) bomba de alimentación; (4) bomba de lavado; (5) enfriador e intercambiador; (6) precalentador; (7) mezclador; (8) reactor; (9) alimentador; (10) tanque de alimentación; (11) filtro; (12) regulador de contrapresión; (13) separación gas-líquido; (14) contador de gas; y (15) transductor de presión [339].

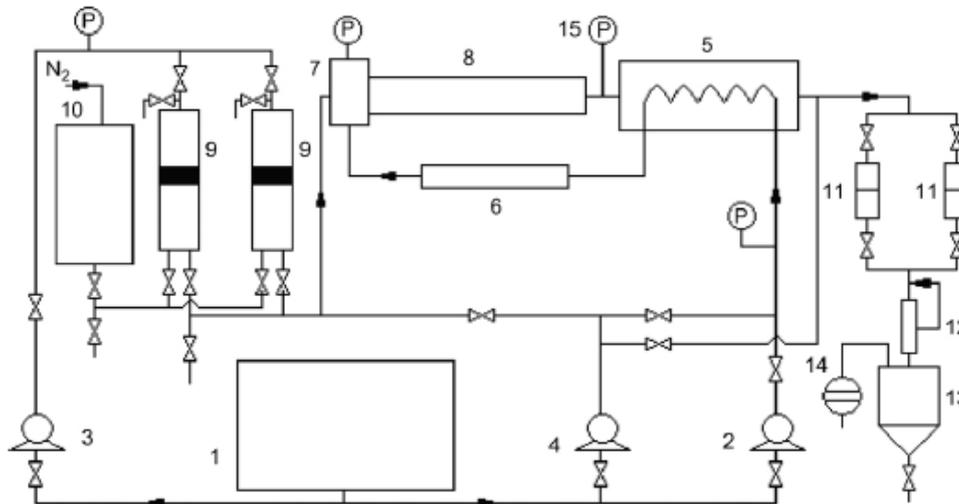


Figura 116. Diagrama esquemático de un sistema de GASC continuo [339]

Ciclos combinados y cogeneraciones

El sistema de GASC puede ser integrado en instalaciones de mayor tamaño, de manera que se pueda mejorar la gestión de la energía: por un lado, el calor que necesita la GASC puede ser generado en otra parte de la instalación y por otro, el producto resultante de la GASC se puede utilizar para generar energía [337]. Con el objetivo de reducir los costes de energía derivados del aporte de energía externa se puede introducir el gas de síntesis resultante en algún tipo de sistema de combustión para aprovechar la energía térmica y generar electricidad [27, 339]. La reacción de GASC se podría sostener energéticamente, por ejemplo, mediante la combustión de parte del gas, si se adopta una concentración mínima de materia en la alimentación de 15-25 %, o también se podría acoplar directamente el reactor a pilas de combustible de alta temperatura [337, 359].

- **Grado de desarrollo e implantación, escala, modelos productivos**

Se han realizado importantes avances tecnológicos a distintas escalas, desde minireactores de capilares de cuarzo y equipos a escala de laboratorio hasta plantas piloto totalmente automatizadas [313]. El éxito en la demostración, los buenos resultados de evaluación ecológica y los prometedores resultados de eficiencia energética hacen que el proceso de GASC sea interesante para su aplicación técnica [312].

Se trata de un proceso versátil, con una tecnología compacta, modular y escalable, adaptable según la disponibilidad de materias a tratar y de la calidad del producto objetivo. Por ello, se puede implantar en distintos modelos productivos, desde plantas exclusivamente de GASC para la producción de H_2 y/o energía en sistemas de generación centralizada, hasta pequeñas plantas dimensionadas para el aprovechamiento de los recursos locales asociados a pequeñas instalaciones o productores de residuos,



con la conversión de efluentes residuales líquidos en H_2 in situ [24], o para su integración en grandes industrias generadoras de residuos y/o demandantes de H_2 o energía en sus procesos.

➤ ASPECTOS: MERCADO Y COMERCIALIZACIÓN

En el presente estudio se contempla el proceso de GASC para la conversión de residuos aceitosos en H_2 . Por este motivo, se establecen varios mercados objetivo y tipos de competidores:

- Procesos de tratamiento de residuos

La GASC tiene un enfoque innovador, permitiendo no solo la destrucción de los residuos, eliminando su contaminación asociada, sino también convirtiéndolos en un producto de alto valor como H_2 , por lo que puede tener una posición ventajosa frente a los procesos que tan solo eliminan los residuos.

- Fuentes y procesos de producción de H_2

La producción de H_2 a partir de residuos ayuda a la reducción del consumo de fuentes de origen fósil, que a día de hoy son las más empleadas para generar H_2 , reduciendo la sobreexplotación de los recursos naturales, que se están agotando, y la contaminación asociada. Dentro del mercado del H_2 la GASC compite con diversos procesos convencionales ya bien establecidos, y otros procesos innovadores que pueden resultar más baratos. La GASC puede tener una posición favorable ya que permite tratar residuos con alto grado de humedad sin secado previo y la conversión casi total de la materia en un gas de H_2 que se puede emplear directamente, sin etapas adicionales de acondicionamiento. La GASC ya está considerada por muchos investigadores como el método más prometedor de producción de H_2 a partir de materias como la biomasa [320].

- GASC para producción de CH_4 frente a H_2

En función de las condiciones del proceso la GASC permite obtener CH_4 o H_2 . Aunque ya se ha indicado, conviene recordar en este punto que existen estudios, como el de Cao et al. [491], en los que se posiciona la GASC de alta temperatura para producir H_2 con mejores oportunidades que la GASC de baja temperatura para producir CH_4 . También puede ser una oportunidad la integración de ambas opciones, ajustando las condiciones de operación en los sistemas de GASC, en función de la demanda de los mercados.

➤ ASPECTOS: SOCIAL, POLÍTICO, FINANCIERO Y NORMATIVO

- Seguridad

Los posibles riesgos del proceso de GASC se pueden minimizar o eliminar mediante un diseño adecuado de los equipos, desde la selección del material hasta las condiciones de operación en función de la materia a tratar, para evitar la formación de partículas que puedan producir atascamiento, así como contar con técnicos y operadores especializados. En algunas ocasiones se ha señalado que es recomendable realizar un análisis de riesgos para garantizar unas condiciones adecuadas de seguridad y salud, contemplando acciones preventivas y correctivas [3].



El hecho de emplear residuos para su conversión en H₂ implica que se emplea un recurso que se genera en grandes cantidades y en gran diversidad de ubicaciones, y que, en particular, para el caso de las industrias, suele estar cuantificado y, por tanto, el proceso se dimensiona para adaptarse a la cantidad de materia disponible. Los aceites residuales se generan en sectores heterogéneos y en cantidades y ubicaciones variadas. En el caso de España, las mayores cantidades de residuos aceitosos proceden de los talleres y la industria, aunque también se generan en cantidades variables en otros sectores como: el transporte, el comercio, la hostelería o la agricultura; como se muestra en la figura 117 y en la tabla 48 cuantificando los datos recopilados por el Sistema de Gestión de Aceites Industriales usados en España (SIGAUS) [51].

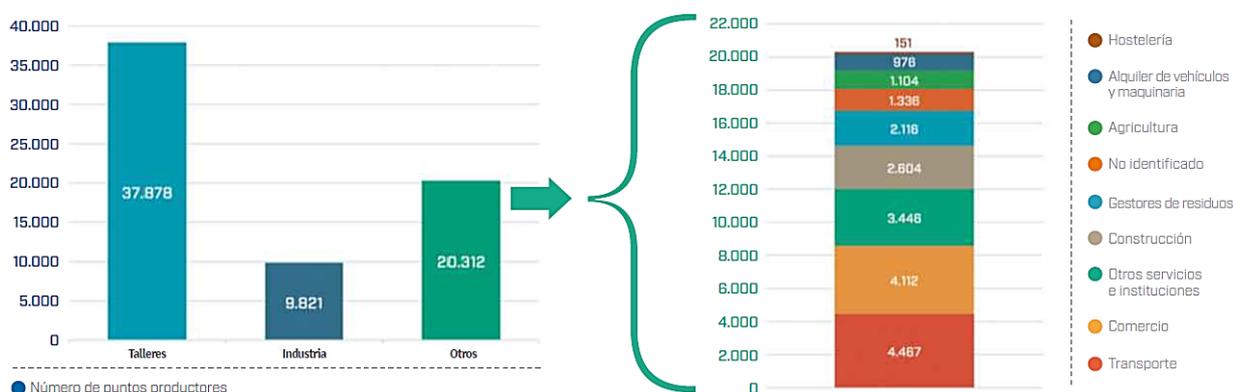


Figura 117. Número de productores de aceites usados en 2016 recogidos por SIGAUS [51]

Ejemplos de actividades económicas incluidas en el grupo "Otros"	
Transporte	Empresas de logística, grúas, flotas de autobuses, taxis, sociedades cooperativas de transporte, terminales marítimas, ferroviarias y aeroportuarias.
Comercio	Estaciones y áreas de servicio, empresas auxiliares a la agricultura, la construcción o la mecánica del automóvil, madera, jardinería y actividades agrarias o de servicios registradas con código de actividad comercial.
Otros servicios e instituciones	Centros militares, infraestructuras, agencias y entidades públicas, ayuntamientos, mancomunidades, diputaciones, Administración central y autonómicas, asociaciones y fundaciones, cuerpos de seguridad y emergencias, confederaciones hidrográficas, desaladoras, hospitales, limpieza, servicios funerarios, centros formativos, autoescuelas, UTE.
Construcción	Canteras, excavaciones, áridos, instaladores, ascensores, pavimentos y asfaltos, perforaciones, demoliciones, piscinas, obra civil, autopistas, inmobiliarias...
Gestores de residuos	Gestores de aceites usados locales no vinculados a SIGAUS, chatarreros, recuperaciones y reciclajes, desguaces, mantenimiento industrial, empresas públicas, puntos limpios, consorcios de residuos.
Agricultura	Explotaciones, distribución de productos alimentarios, cooperativas, servicios forestales, maquinaria y otros servicios asociados a la agricultura.
Alquiler de vehículos y maquinaria	Alquiler de maquinaria de obra, agrícola y servicios a la industria.
Hostelería	Hoteles, residencias, campings, clubs náuticos, campos de golf o instalaciones turísticas.

Tabla 48. Ejemplos de actividades económicas incluidas en el grupo "otros" de la figura 117 SIGAUS [51]

Por otro lado, para garantizar el suministro del H₂ gas mediante el proceso de GASC se recomienda, como en cualquier otro proceso, comprobar el correcto funcionamiento del sistema regularmente y tener repuestos de los equipos implicados [3].

○ **Marco político y normativo**

La GASC de residuos aceitosos para producción de H₂ se puede ver beneficiada por las nuevas políticas y planes que persiguen la gestión adecuada de las cantidades crecientes de residuos, mediante tecnologías que permitan la recuperación de productos de alto valor y la integración en los sistemas energéticos basados en fuentes de energía alternativas, como el H₂, para sustituir a los combustibles fósiles.



En España ya existen sistemas integrados de gestión como el Sistema De Gestión De Aceites Industriales Usados En España (SIGAUS) o el Sistema Integrado De Gestión Productores Independientes (SIGPI), que se encargan de la recogida y gestión de los aceites residuales procedentes de talleres, industrial, puntos limpios de recogida de residuos urbanos, etc. para su tratamiento, siendo una de las opciones empleadas la generación de energía. SIGAUS, por ejemplo, desde 2.007 hasta la actualidad ya ha alcanzado una cantidad de aproximadamente 1.820.000 t de aceites usados recogidos, de los cuales se han valorizado energéticamente unas 560.000 t, alcanzando unos 6.100 GWh de energía generada.

- **Costes del hidrógeno, inversiones e incentivos**

Para la gestión y tratamiento de aceites usados en España la legislación (Real Decreto 679/2006, de 2 de junio, por el que se regula la gestión de los aceites industriales usados) [57] regula los procedimientos de financiación e incentivos, incluyendo una serie de cánones y la existencia de Sistemas Integrados de Gestión, para poder soportar los costes de la recogida de los aceites residuales allí donde se generan o se acumulan, como puntos limpios, incluso en los municipios más alejados.

Asimismo, los gobiernos han invertido enormes fondos y han hecho grandes esfuerzos en la investigación de la producción de H₂ y, entre las diversas opciones, la GASC está considerada por muchos investigadores como el método más prometedor de producción de H₂ a partir de materias como la biomasa [320], lo cual puede impulsar la aplicación del proceso sobre diversos tipos de residuos, como los aceitosos. Dentro de las alternativas para el tratamiento y la valorización energética de los residuos, el proceso de GASC es rápido y permite obtener altos rendimientos de varios órdenes de magnitud superiores a otros procesos de procesado de materia orgánica, como los termoquímicos o los biológicos, a partir de una amplia variedad de materias que se convierten en una mezcla gaseosa con una composición de buena calidad, resultando en un proceso de coste menor [8]. El coste del H₂ producido mediante GASC de biomasa ya se estima mucho menor que mediante procesos como pirólisis o sistemas de electrolisis con energía solar o eólica [26].

- Coste de la materia prima y pretratamientos

El hecho de que se puedan emplear corrientes residuales, como las industriales, de bajo valor hacen que pueda resultar viable económicamente su transformación mediante GASC a alta temperatura [313]. Las materias con alto grado de humedad se pueden tratar directamente mediante GASC, suprimiendo los costes de energía asociados a etapas previas de secado asociadas a otros procesos convencionales como la gasificación termoquímica o la pirólisis [26, 27, 310, 312].

- Coste de inversión

Mediante la optimización del proceso se puede emplear un reactor compacto de pequeño volumen, reduciendo el coste de inversión del sistema. Además, la inversión en equipos como intercambiadores de calor es rentable ya que supone un gran ahorro en los costes de operación.

- Coste de operación

Para reducir los costes de operación se pueden limitar los costes de energía mediante la integración de equipos de recuperación de calor o unidades de aprovechamiento del gas. Además, la eficiencia térmica



se puede ajustar en función de la temperatura y la proporción del ASC. Una de las alternativas que se están desarrollando para reducir los costes energéticos del proceso es emplear sistemas complementarios basados en energía solar [27].

- Coste de acondicionamiento

El proceso de GASC permite tratar residuos líquidos, cuyo manejo y almacenamiento puede resultar más sencillo que el del H_2 , y, por tanto, se puede optimizar el proceso de producción para suprimir costes asociados a altos volúmenes de almacenamiento o acondicionamiento (como licuefacción) del H_2 [24].

La corriente gaseosa resultante de la GASC sale del sistema en unas condiciones de alta presión que permiten ahorrar costes de compresión o presurización [8, 24] y de separación del CO_2 [340] y purificación del gas [337]. El producto generado puede ser usado directamente o almacenado, sin acondicionamiento adicional para su trasiego y aplicación posterior, a diferencia de otros procesos de producción de H_2 como la gasificación de la biomasa o el reformado de vapor de los HC [397], y los procesos de separación resultan más sencillos y menos costosos que otros como la destilación o la extracción [320].

- Coste final del H_2

La versatilidad de la GASC de residuos y la adaptabilidad a distintos modelos productivos permite reducir el coste final del H_2 mediante la optimización de las HSC.

DEBILIDADES DE LA GASC DE RESIDUOS ACEITOSOS PARA PRODUCCIÓN DE H_2

El proceso de GASC se lleva a cabo en unas condiciones exigentes de presión y temperatura, y puede ser aplicado sobre diversas materias complejas, que hacen que sea necesario solucionar diversas barreras relacionadas con problemas de atascamiento o de alimentación del sistema para poder mantener unas condiciones de operación continuas y estables en equipos suficientemente resistentes, y para optimizar el consumo energético y evitar la formación o separar algunos subproductos, para conseguir hacer viable el proceso obteniendo altos rendimientos a partir de materias en altas concentraciones y como producto final un gas de alto valor energético [312, 339].

- ASPECTO: AMBIENTAL

- **Emisiones y subproductos tóxicos**

Para evitar que se formen subproductos tóxicos se requiere llevar a cabo el proceso en unas condiciones de temperatura y presión elevadas, que hacen que el consumo energético sea alto. Es necesario seleccionar las fuentes de energía primarias empleadas para el suministro de la energía, de modo que, si se pretende desarrollar un proceso de producción de H_2 libre de CO_2 , se deberán emplear solamente FER o energía nuclear, que en ocasiones puede suponer una limitación en su aplicación [375].

- **Consumo de recursos y contaminación**

En los procesos de GASC se consume una cantidad de agua y energía que se debe optimizar para que el proceso resulte sostenible.



➤ ASPECTO: INFRAESTRUCTURA Y TECNOLOGÍA

○ Eficiencia y coste

• **Versatilidad**

Algunas variables de operación como la temperatura, la presión, la concentración de la alimentación, el tiempo de residencia y el catalizador, en su caso, desempeñan un papel crucial para maximizar el rendimiento de H_2 [313] y aún es necesaria su optimización para alcanzar mayores eficiencias de gasificación y eficiencias térmicas empleando distintos residuos, en mayores concentraciones, en condiciones de presión y temperatura relativamente moderadas para para desarrollar un proceso económico y poder comercializar las plantas [24, 315, 339].

• **Materias a gasificar**

El sistema de GASC es apto para tratar una gran variedad de residuos, pero se ha de conocer cuál es el rendimiento mínimo de la materia prima necesaria para garantizar una relación sostenida de la cadena de suministro en la configuración y la logística de la cadena completa [42], como la HSC. En la mayoría de las ocasiones el proceso se ha aplicado para el tratamiento de biomasa y desechos, por lo que no se conoce con tanto detalle el comportamiento del proceso con residuos aceitosos específicamente.

• **Condiciones de operación**

Eficiencia térmica y energética

- Temperatura y presión

El proceso de GASC se lleva a cabo en unas condiciones de alta temperatura y presión para que el agua alcance su estado supercrítico, y si se pretende maximizar el rendimiento de H_2 , las condiciones de temperatura deben ser aún más altas (si no se recurre al empleo de catalizadores), lo que hace que el consumo energético sea elevado [24, 320, 335], en particular, en la puesta en marcha [27].

- ASC y transferencia de calor

En las tecnologías de GASC es necesario calentar una gran cantidad de agua [39]. La capacidad calorífica del agua es bastante alta y, por tanto, se requiere una gran cantidad de energía para el calentamiento de la corriente de alimentación, de hecho, el calor necesario para alcanzar unos $600\text{ }^\circ\text{C}$ si la proporción de agua superior al 80 % puede ser superior al contenido energético de la materia a tratar [27, 337] y, por tanto, es necesario suplir este balance energético de una manera económica [313].

- Eficiencia energética

El proceso de GASC es endotérmico en su conjunto y, por ello, no puede mantener la temperatura mínima que la reacción necesita de manera autosuficiente [320, 375], sino que necesita aporte de calor a partir de una fuente externa [24]. Uno de los principales retos de la GASC para que resulte viable en aplicaciones industriales es poder conseguir un alto grado de eficiencia térmica [6] mediante la integración de sistemas que permitan recuperar la energía, bien reciclando el agua que se recircula para alimentar de nuevo el



sistema o mediante la recuperación de calor en equipos de intercambio [23] o la utilización del calor en otros procesos de generación de energía [27, 375].

Tiempo y rendimiento del proceso

En la GASC de residuos complejos aún no existen datos cinéticos totalmente precisos y fiables que definan los mecanismos de descomposición [8, 326]. Se deben dedicar más esfuerzos al estudio de las vías y cinéticas de reacción [362, 438], especialmente al análisis cualitativo y cuantitativo de los productos intermedios y finales, mediante la elaboración de modelos cinéticos que describan el proceso completo, para la optimización del proceso y el diseño de las plantas de GASC [312, 339, 345]. Los mecanismos y cinéticas de reacción están influidos en gran medida por la temperatura y la estabilidad térmica de la mezcla y fuertemente condicionados por las cinéticas químicas dependientes de la composición de la materia prima a tratar, incluso a temperaturas por encima de los 600 °C, y que deben ser determinadas para poder diseñar reactores adecuados para tratar distintos tipos de materias de alimentación. En el caso de la presión la influencia es menor, aunque debe ser la suficiente para mantener el agua en estado supercrítico [42, 312].

Grado de conversión y selectividad de los productos

Es necesario garantizar aspectos como un calentamiento rápido de la alimentación y altas temperaturas de operación, o incluso el empleo de catalizadores, para maximizar el grado de conversión en gases y el rendimiento de H₂.

Catalizadores

Aún se deben realizar estudios para el desarrollo de los catalizadores [438], estudiando cómo influyen en las cinéticas de reacción, ya que a veces puede afectar a la selectividad de las reacciones favoreciendo la formación de CH₄ y no H₂ (como en el caso de algunos catalizadores metálicos como Ni y Ru) [340]. Además, para que sea viable su uso en procesos continuos a gran escala es necesario solucionar algunos de los problemas que acarrear y que han llevado, en ocasiones, a descartar su uso y centrarse en el desarrollo de la GASC sin catálisis a mayor temperatura [24]. Es necesario desarrollar catalizadores y soportes con una buena resistencia estructural y con una alta estabilidad frente a ciertas condiciones de reacción hidrotérmicas en las que se pueden degradar, desgastar u oxidar [312, 326, 334, 340].

En el caso de los catalizadores heterogéneos que se alojan dentro del reactor, se puede producir su desactivación o pérdida de actividad de por causas como la presencia de S o compuestos nitrogenados en la materia de alimentación [24], o la colmatación de su superficie, originada por la precipitación de sales y otros minerales y productos indeseados de la gasificación como cenizas o alquitranes [6, 345, 532].

En cuanto a los catalizadores homogéneos, disueltos y alimentados con los reactivos, en muchas ocasiones se emplean porque mejoran el rendimiento de H₂ en mayor medida que lo heterogéneos, pero pueden contribuir a los problemas de atascamiento y corrosión cuando se usan sales insolubles en ASC. Si además los catalizadores son solubles en agua resulta complejo su reciclado debido a las dificultades para efectuar su recuperación y posterior regeneración, que haría que el proceso resultara más económico [24, 326, 339].



- **Producto resultante**

Producto gaseoso: H₂

Es necesario inhibir las reacciones de metanización para garantizar un rendimiento máximo de H₂. Para que el proceso sea sostenible desde el punto de vista de tratamiento y valorización de los residuos, se debe aumentar la concentración de residuo en la alimentación, pero es necesario evitar la formación de productos que reduzcan la eficiencia de gasificación y la pureza del gas obtenido.

Subproductos

Tanto las características físicas y químicas de la materia prima (contenido de humedad, de ceniza...) como su transporte [345] y la alimentación al sistema de GASC, llevan asociados retos tecnológicos a sumar a los del propio reactor. Los residuos a menudo a menudo contienen altos niveles de impurezas, incluidas las inorgánicas. De hecho, un problema común en los procesos de GASC es la presencia de sales [337] y su precipitación [8, 27], y que puede limitar en gran medida la elección de las materias a tratar mediante el proceso de GASC [5]. Es importante tener en cuenta a presencia de especies iónicas que, además de fenómenos de corrosión, pueden crear problemas asociados a su precipitación como la obstrucción de los equipos o la colmatación de los catalizadores [8, 24, 326].

- Obstrucción de equipos

Uno de los principales retos en los procesos de GASC es poder controlar la formación y precipitación de productos indeseados, que limitan la eficiencia de la gasificación y provocan el taponamiento de los equipos y la obstrucción de los conductos [6, 27], con la desestabilización del reactor y la interrupción del proceso que esto conlleva, dificultando que se pueda llevar a cabo el proceso de GASC en condiciones de operación en continuo y condicionando la viabilidad para su aplicación a escala industrial [5, 313, 339, 375]. Tanto la formación de productos indeseados de la GASC como char (por una gasificación incompleta) o alquitranes (por la pirólisis moléculas orgánicas), como la presencia de compuestos inorgánicos en la corriente de alimentación y la precipitación de las sales, pueden dar lugar a problemas de taponamiento en el sistema [3, 304, 339, 375]. Dependiendo de la composición de la corriente de alimentación pueden existir algunas sales insolubles en ASC que tienden a precipitar. En función de su naturaleza, la geometría del reactor y presencia de catalizadores heterogéneos con lechos sólidos y la dinámica de fluidos, se pueden dar cinéticas que derivan en la formación de cristales grandes. Mientras que las sales alcalinas, como los carbonatos, atraviesan fácilmente los tubos, otras sales no pueden. Si además se produce la mezcla de las sales con los subproductos sólidos, se puede producir el taponamiento de los equipos si el diámetro es pequeño o existe una baja velocidad de flujo [6, 312, 337, 340].

- Ensuciamiento o colmatación de superficies y corrosión

Se puede producir la formación de escorias cuando algunos compuestos carbonosos sólidos y otros componentes de los gases de reacción se funden y condensan en las superficies [8]. Se han de buscar soluciones que eviten el ensuciamiento de las superficies de los equipos y la colmatación de los poros de los catalizadores, provocando su desactivación, causadas por la presencia de elementos como Si, K, Ca, Cl, S y, hasta cierto punto, P [8, 23, 326]. Los productos que se depositan en los equipos pueden provocar también su corrosión.



○ **Infraestructuras y tecnologías disponible**

● **Características de las tecnologías**

Reactor

- Tamaño

Los equipos son compactos, con un volumen reducido, pero es necesario optimizar su diámetro y superficie específica en el escalado.

- Configuración

La configuración del reactor influye en el rendimiento de H₂ y aún es necesario optimizar su diseño para alcanzar mayores eficiencias de gasificación y rendimientos de H₂ a partir de distintas materias primas [24, 313].

- Materiales

Para construir el sistema de GASC es necesario emplear materiales específicos, capaces de soportar las severas condiciones de operación, con elevadas presiones y temperaturas, en un ambiente agresivo, en el que ha resistir fenómenos como la corrosión [23, 312, 326, 334, 335]. Las principales limitaciones asociadas a la compatibilidad del material del reactor y del resto de equipos del sistema y la seguridad en el proceso de GASC son [24, 375]:

- la resistencia mecánica del material y la geometría del reactor para soportar las altas presiones y temperaturas;
- la presencia de H₂ o el envejecimiento del H₂ que, en contacto con los materiales, particularmente los metálicos, puede disminuir su resistencia y estabilidad mecánica y, por tanto, su vida útil; y
- la corrosión.

- Corrosión

La corrosión se considera uno de los problemas más generalizados en los procesos de GASC, que además, supone un factor limitante para la aplicación a escala industrial [6, 27, 337]. Los fenómenos de corrosión se pueden manifestar de diversas formas (corrosión general, intergranular, picado, o rotura por tensión) y las causas por las que se producen son variadas, relacionadas con las condiciones de operación, las características de los reactivos y la composición de la materia prima y los compuestos formados en el proceso (gases, minerales...) y las características de los materiales empleados [6, 24, 317, 532]:

- fragilidad por las condiciones de alta presión del gas de H₂;
- corrosión química por la presencia de componentes ácidos, generados como componentes intermedios o el CO₂ disuelto en el agua; y.
- agrietamiento por corrosión bajo tensión por la presencia de cloruros o álcalis

De cara al futuro se deben realizar más investigaciones, llevando a cabo pruebas de resistencia de los materiales y estudios detallados acerca del control de los fenómenos de corrosión [24, 438, 466], en



condiciones realistas y del comportamiento de las fases y su solubilidad (óxidos y sales) en sistemas acuosos y desarrollar nuevas soluciones [317].

- Efecto catalizador del material

El material que compone el reactor, como el Inconel o el Hastelloy, puede provocar un efecto catalizador en el proceso haciendo que los resultados no se correspondan con las previsiones de diseño [24] y que pueden dar lugar a problemas en el escalado [326].

Alimentación del sistema

Algunos de los problemas en el sistema de GASC pueden estar asociados a la etapa de introducción de la corriente de alimentación en el reactor. En particular, para el caso de los lodos, resulta complejo efectuar su bombeo y elevar la presión hasta las condiciones por encima de los 22 MPa [23, 334], lo cual hace que sea importante la sección del tipo de bombas y válvulas empleadas para evitar que se produzca su atascamiento [337] y puede conllevar una barrera para desarrollar el proceso en condiciones de operación en continuo [6, 339, 435]. Por ello, el lodo residual debe ser acondicionado para constituir un lodo bombeable o una dispersión o solución acuosa, tratando de mantener en la corriente de alimentación la mayor concentración posible para alcanzar altos ratios de calentamiento y altos rendimientos de gasificación [312, 337], incrementando la eficiencia energética y la rentabilidad de la planta [6]. No obstante, cada día existe una mayor disponibilidad de equipos para el bombeo de altos caudales de lodos a una escala superior a la de laboratorio [326].

Aporte de energía

El proceso de GASC es endotérmico en su conjunto y necesita aporte de calor a partir de una fuente externa [24].

Separación / recuperación de productos

Los sistemas de GASC deben contemplar cómo separar las distintas fases producto del proceso y llevar a cabo su recuperación [345]. Los depósitos de partículas sólidas causan problemas de ensuciamiento, atascamiento, por lo que se debe diseñar de manera conjunta con el reactor y el proceso un sistema eficaz de eliminación [23, 334], incluyendo la gestión de los productos sólidos recuperados [326, 345].

- **Disponibilidad de infraestructura y posibilidades de integración**

Integración de fuentes de energía

La producción de H₂ mediante el proceso de GASC se debe ajustar a la disponibilidad y características de las fuentes de energía primarias empleadas, como las fluctuaciones de FER como la solar, o el poder calorífico de materias como la biomasa.

Integración de tecnologías

- Integración de tecnologías de tecnologías de GASC

La integración de varios reactores conlleva una mayor necesidad de espacio, coste y complejidad del proceso.



- Integración de tratamientos de residuos

La necesidad de un tratamiento previo a la alimentación del sistema puede ser crítico para garantizar la operación en continuo del sistema de GASC, evitando atascamientos en los equipos de bombeo y en el resto de equipos del sistema, principalmente el reactor, durante el proceso. Someter a los residuos a un pretratamiento hace que el sistema resulte más complejo y costoso. Si el pretratamiento previsto consiguiera por sí mismo la conversión completa de los residuos con un proceso más barato, como podría ser la licuefacción, podría resultar preferible a la GASC y sustituirla directamente.

- Integración de tecnologías para aporte y recuperación de energía

Oxidación con agua supercrítica u oxidación parcial

La OASC causa la destrucción del residuo, reduciendo la cantidad de materia valorizable, y la oxidación parcial puede reducir el rendimiento final de H_2 si el coeficiente de oxidante supera cierto valor.

Intercambiadores de calor

El uso de un intercambiador de calor que recupere el calor del efluente del proceso para precalentar el agua a mezclar con el residuo a tratar, constituyendo la corriente de alimentación, se ha destacado como una opción fundamental para aumentar la eficiencia del sistema completo en diversas ocasiones [23, 24, 334, 340]. La eficiencia de transferencia de calor entre los fluidos de salida y entrada del sistema condiciona en gran medida la eficiencia total energética y exergética [339] y, por tanto, la eficiencia del intercambiador de calor es crucial para el rendimiento global del sistema [337]. La eficiencia del proceso aumenta con el poder calorífico de la alimentación, que es mayor para concentraciones de materia mayor y depende de su composición [24], pero el intercambiador debe tener suficiente capacidad para calentar rápidamente la alimentación para evitar que aparezcan problemas durante la operación como la obstrucción o colmatación de los equipos causada por una conversión inefectiva de la materia en gases [6, 23, 334]. Resulta adecuado que el calentamiento de la alimentación se efectúe en una sección de calentamiento previa al reactor hasta al menos $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero puede resultar necesario mantener el equipo de intercambio de calor limpio para evitar que se produzcan en dicho equipo problemas de atascamiento [313], aunque también se puede emplear solamente para precalentar el agua, como en la planta piloto VERENA, para su mezcla con la materia a gasificar a la entrada del reactor, que deberá tener un alto contenido de materia seca para que el calentamiento sea rápido [312, 337, 367].

Ciclos combinados y cogeneraciones

Es necesario realizar un diseño global que ajuste el consumo energético del equipo de GASC a las características de la instalación en la que se contemple su integración y/o adecuar las características del gas producido a las tecnologías de aplicación in situ.

• **Grado de desarrollo e implantación, escala, modelos productivos**

La GASC se encuentra, con carácter general, en fase de investigación y desarrollo, y aún se debe realizar una mejora tecnológica para lograr unas condiciones adecuadas de operación en continuo, evitando fenómenos como el atascamiento o la corrosión de los equipos, así como realizar demostraciones en



plantas piloto de cara a realizar el escalado de la tecnología para su implementación a escala industrial y su comercialización [312, 335, 362].

Los sistemas de GASC son escalables y su uso es apto para distintas aplicaciones y tamaños de planta. La energía que requiere la tecnología para llevar a cabo el proceso de GASC aumenta con la temperatura, pero, por otro lado, la pérdida relativa de energía disminuye con el volumen, por lo que es necesario encontrar un equilibrio en el dimensionamiento de la planta [337]. Pueden existir diferencias entre los sistemas a escala de laboratorio y las plantas semiindustriales o industriales por diversos motivos como [5]: el paso de condiciones discontinuas a continuas, la necesidad de empleo de sistemas auxiliares, o las variaciones en el rendimiento y eficiencia de equipos como intercambiadores de calor.

Además del estudio en plantas piloto, son necesarios los estudios de modelización y análisis [27]. Por un lado, existen algunos tipos de estudios centrados en la mejora de una etapa del proceso o de algún equipo, como los modelos de dinámica de fluidos computacional para la mejora del diseño del reactor para aumentar la eficiencia de la gasificación y del proceso [345, 483]. Se deben emplear más esfuerzos en el diseño y la optimización del proceso en su conjunto [438] mediante el empleo de simulaciones con software para el escalado del proceso, para poder alcanzar mayores eficiencias energéticas y económicas que hagan viable su aplicación técnica [329, 375], considerando aspectos como el proceso de conversión, el intercambio de calor o la separación y acondicionamiento de los productos [312].

De cara a la implementación industrial se considera necesario que los procesos de GASC se puedan llevar a cabo en condiciones de operación continua [6] y el diseño y dimensionamiento de los equipos debería ir acompañado de un análisis de costes para evaluar la rentabilidad del sistema de GASC [304, 359].

➤ ASPECTOS: MERCADO Y COMERCIALIZACIÓN

En el análisis de la posición de la GASC para la conversión de residuos aceitosos en H_2 cabe citar los siguientes aspectos relacionados con su posición en el mercado y su comercialización:

- Procesos de tratamiento de residuos

La GASC compite con otros procesos de tratamiento de residuos convencionales que ya disponen de instalaciones, como la incineración. Además, la GASC para el tratamiento de algunos aceites residuales compite con otros tratamientos empleados en las biorrefinerías para la obtención de otros biocombustibles como los biocarburantes para el transporte [91]. En el caso del biodiésel, por ejemplo, que han ido ganando importancia para la sustitución de los combustibles convencionales como el diésel derivado del petróleo, su producción a partir de aceites de cocina usados ya alcanzó un 10% en 2.018 en Europa según Oilworld, tal y como se muestra en la figura 118 [92].

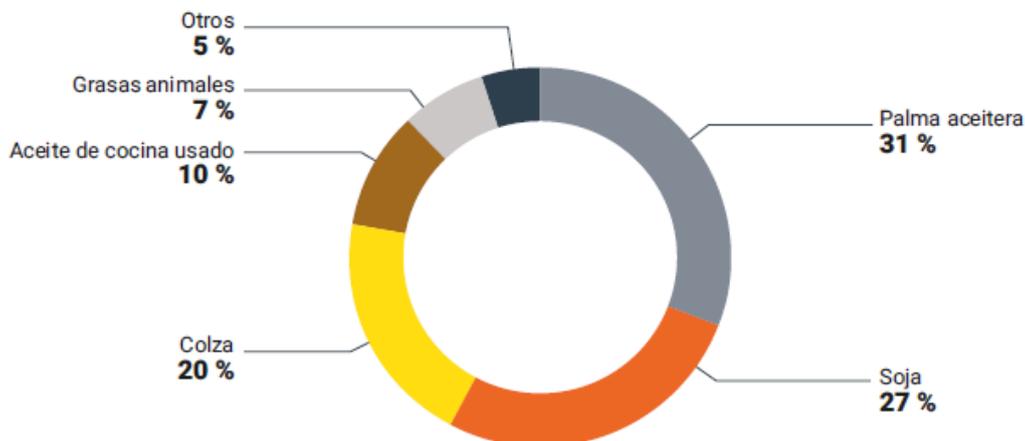


Figura 118. Materias primas usadas para la fabricación de biodiésel en 2018 en Europa [92]

- Fuentes y procesos de producción de H₂

La tecnología de GASC es nueva y aún requiere desarrollo adicional para que resulte viable y competitiva con otras tecnologías de producción de H₂ [313]. La falta de tecnología probada para la producción a gran escala de H₂ a partir de GASC de biomasa o residuos en condiciones energéticas y económicas netas positivas (a causa de los altos costes de inversión y operación) limita su uso comercial actual frente a otros procesos establecidos como el reformado de vapor del gas natural [340] con fuentes de origen fósil, predominantes en la producción de H₂.

- GASC para producción de CH₄ frente a H₂

La GASC es un proceso versátil, que permite obtener un producto gaseoso con una mayor proporción de CH₄ o de H₂. Ya se ha constatado mediante algunos estudios de viabilidad que la GASC resulta más ventajosa en términos de costes del proceso y del producto obtenido, de eficiencia energética y de impacto ambiental que otros procesos competidores como la fermentación de la biomasa o biometanización [348], por lo que, podría recibir una mayor demanda o apoyo el empleo de la tecnología para producción de CH₄ y no H₂.

➤ ASPECTOS: SOCIAL, POLÍTICO, FINANCIERO Y NORMATIVO

○ Seguridad

Durante la puesta en marcha y el funcionamiento de un sistema de GASC con operación continua existen algunos riesgos como: explosión por retención del gas por un posible atascamiento, roturas por alta temperatura o malos olores y ruidos en las bombas de alta presión. El equipo donde más problemas pueden aparecer es el reactor [3].

En función del tipo de residuos aceitosos a tratar, además, puede ser necesaria una gestión específica si contienen compuestos tóxicos (como el caso de los PCBs) que hace que el proceso resulte más complejo.



○ **Marco político y normativo**

Existen incertidumbres en la transición a los nuevos planes ambientales y energéticos para la gestión de los residuos mediante valorización y a los posibles sistemas energéticos basados en H₂. Se trata de enfoques recientes que conllevan cambios en los modelos tradicionales de producción centralizados hacia modelos de producción distribuida.

○ **Costes del hidrógeno, inversiones e incentivos**

La desventaja principal de la GASC corresponde a los altos costes de inversión y de operación.

- Coste de inversión

La tecnología de GASC exige una gran inversión para su aplicación a escala industrial [27], con costes de capital superiores a los de otras tecnologías de gasificación convencional ya establecidas [8].

La necesidad de emplear materiales en el reactor resistentes mecánica y térmicamente a las condiciones de operación y fenómenos como la corrosión hace que se incrementen los costes de inversión de la tecnología de GASC [24, 39, 310, 333, 335, 337, 462, 477].

En ocasiones es necesario someter a un pretratamiento a la materia a gasificar para facilitar su alimentación al sistema y, además, es necesario emplear bombas y válvulas adecuadas para elevar la presión e introducir residuos como lodos con alto contenido de materia seca en el sistema, por lo que el coste del sistema se puede ver notablemente incrementado.

Para la aplicación industrial de la GASC puede ser necesario el empleo de sistemas de recuperación de calor [39]. La necesidad de integrar equipos como intercambiadores de calor eficientes en los sistemas de GASC para aumentar la eficiencia energética y reducir los costes de operación, a su vez, incrementa los costes de capital [326].

- Coste de operación

Los altos costes de operación constituyen la barrera principal en los sistemas de GASC, asociados principalmente a los altos costes energéticos de proceso por las exigentes condiciones de temperatura y presión (aporte y pérdidas de calor, bombeo de la alimentación...) [3, 320, 326, 340], con eficiencias económicas que frenan el desarrollo de la tecnología [375]. La recuperación de calor es un aspecto clave en el diseño de tecnologías escala comercial para que resulten rentables [24].

Para los procesos de GASC con catálisis aún resulta alto el coste de muchos catalizadores [8]. Además, para que el proceso resulte económico, se han de desarrollar nuevos catalizadores duraderos y baratos, resistentes a las condiciones de operación y posibles fenómenos de desactivación y que se puedan reciclar [6, 24, 339].

- Coste final del H₂

El coste final del H₂ resulta mayor que otras tecnologías convencionales como el reformado con vapor del metano. La GASC aún no resulta competitiva [340].



3.1.4.3. DEFINICIÓN DE ESTRATEGIAS

En el Anexo I (Tablas del análisis DAFO y definición de estrategias) se han incluido las siguientes tablas:

- Tabla I.1. Factores externos del análisis DAFO: Oportunidades y amenazas del sistema energético (S.E.) del hidrógeno
- Tabla I.2. Factores internos del análisis DAFO: Fortalezas y debilidades de la gasificación con agua supercrítica (GASC) de residuos aceitosos para producción de hidrógeno
- Tabla I.3. Matriz DAFO y definición de estrategias

En base al análisis DAFO realizado se ha evaluado la viabilidad de los modelos diseñados para la integración de la GASC de residuos aceitosos para la producción de H₂ en las cadenas de suministro del H₂ (HSC) y se han establecido estrategias que permiten optimizar los modelos y seleccionar los más adecuados, maximizando su potencial y tratando de minimizar las limitaciones que puedan suponer una barrera para su implantación.

En este sentido se ha establecido que las estrategias más viables a corto plazo son:

- Modelos productivos de generación distribuida en los que los residuos aceitosos generados se transforman directamente, o con algún tratamiento intermedio en caso de contener sustancias tóxicas, mediante la tecnología de GASC en un gas presurizado con alto contenido de H₂ a emplear in situ. Con la supresión de etapas intermedias de acondicionamiento y transporte del H₂, incluso de almacenamiento si se usa de manera directa, se suplen las carencias en las infraestructuras del H₂ y se optimiza la eficiencia del sistema y se reducen los costes totales.

En función del sector de origen de los residuos aceitosos la GASC de residuos se puede integrar en modelos de generación distribuida en:

- Industrias: cogeneraciones con producción de calor mediante combustión de H₂ y producción de electricidad con tecnologías como turbinas de H₂, o incluso turbinas de gas convencionales, o pilas de combustible para aplicaciones estacionarias; o uso del H₂ en aplicaciones materiales en procesos químicos que emplean H₂ con una fase de acondicionamiento previo.
- Energía: ciclos combinados con el empleo del H₂ resultante de la GASC de residuos aceitosos en turbinas o pilas de combustible para aplicaciones estacionarias.
- Servicios, comercios, de ámbito municipal: transformación de residuos aceitosos generados en instalaciones como hospitales, hoteles, restaurantes, etc. o en el ámbito doméstico, en H₂ y su aprovechamiento para producción de energía mediante microturbinas o pilas de combustible para aplicaciones estacionarias a pequeña escala e incluso con capacidad de reserva de energía.
- Transporte y automoción: aprovechamiento en el sector de la automoción de los residuos generados en el sector del transporte, convirtiendo los residuos recogidos en talleres, concesionarios... en H₂ para consumo propio de energía o uso en los vehículos propios; y/o transformación de residuos aceitosos como aguas de sentina generadas en el sector marítimo para la propulsión de barcos mediante motores de combustión interna de H₂ o convencionales o pilas de combustible para aplicaciones de transporte.



- Para optimizar la eficiencia energética de la etapa de producción y de la HSC completa se establecen las siguientes estrategias:
 - Emplear la tecnología de GASC de manera conjunta con sistemas de recuperación de calor mediante la recirculación del agua de salida de proceso para su uso de nuevo y emplear intercambiadores de calor eficientes que permitan aprovechar el calor residual del efluente para calentar la corriente de alimentación.
 - Aportar energía para iniciar el proceso y mantenerlo mediante fuentes externas de las siguientes características:
 - Energía procedente de la misma instalación donde se encuentra la tecnología de GASC (en ciclos combinados...) o generada con parte del gas resultante del proceso de GASC.
 - Fuentes de energía renovables (por ejemplo, energía solar)

En base a estos modelos, y con el desarrollo y la mejora de la eficiencia de la GASC y el resto de infraestructuras y tecnologías del H₂ se podrá ampliar la escala de aplicación práctica y se podrá materializar la integración entre los diferentes sectores (industria-energía-transporte-servicios) consiguiendo avanzar en la transición hacia la mejora ambiental y energética mediante la valorización de los residuos y el uso extendido del H₂ en todos los sectores de la economía para la sustitución de los combustibles fósiles. Esto quedará materializado bajo el concepto “biorrefinería” que pretende crear sinergias entre los distintos sectores, creando ciclos cerrados en los que se aprovechan en unos sectores corrientes que se consideran residuos en otros. Para este caso concreto, se establece:

- Modelos de generación centralizados a través del uso de sistemas integrados de gestión de residuos que se encarguen de la recogida de los aceites residuales para su uso en biorrefinerías, donde se pueden someter al proceso de GASC para producir H₂ susceptible ser empleado en aplicaciones de generación energía tipo WtE o aplicaciones materiales in situ, o para la comercialización del H₂ para ser empleado, por ejemplo, como combustible para el transporte o la generación de energía en otras instalaciones.

3.1.5. MODELOS DE INTEGRACIÓN DE LA GASC DE RESIDUOS PARA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

3.1.5.1. MODELOS DEFINIDOS

Para la definición de los modelos y la asignación de códigos se han contemplado las opciones que se resumen a continuación en las tablas 49, 50, 51 y 52.

MODELOS PRODUCTIVOS	
GD	Generación Distribuida
GC	Generación Centralizada
Cog.	Cogeneración
CC	Ciclo combinado

Tabla 49. Modelos productivos



SECTORES: GENERACIÓN/TRATAMIENTO DE RESIDUOS - USO DE H ₂ - USO DE OTRAS FORMAS DE ENERGÍA							
SECTORES				Residuos aceitosos	Uso H ₂ - aplicaciones	Otras formas de energía/productos	
T	TRANSPORTE	TT	T. TERRESTRE	Coches, motos, autobuses...	Aceites de automoción (lubricantes, para engranajes...)	Movilidad	Combustibles Electricidad (v. elect.)
		TM	T. MARÍTIMO	Embarcaciones	Aguas de sentina Lodos aceitosos	Movilidad Energía (aux., reserva)	Combustibles
		TA	T. AÉREO	Aviones	Aceites de motores...	Movilidad Energía (aux., reserva)	Combustibles
A	AUTOMOCIÓN	AT	A. TALLERES	Talleres mecánicos, concesionarios, desguaces...	Aceites de automoción (lubricantes, para engranajes...)	Energía Movilidad	Electricidad Combustibles
I	INDUSTRIA	IM	I. METALURGIA	I. del acero, del hierro, del cobre...	Aceites lubricantes, de mecanizado, de refrigeración...	Energía Procesos	Electricidad Combustibles Aceites y otros químicos
		IA	I. ALIMENTARIA	I. procesado de aceites comestibles...	Aceites vegetales y animales..., residuos de preparación de aceites comestibles	Energía Procesos	Electricidad Combustibles Aceites y otros químicos
		IP	I. PETROLEO Y GAS	I. petroquímica, I. del gas natural - síntesis de combustibles...	Aguas con restos de aceites minerales y sintéticos Lodos aceitosos	Energía Procesos	Electricidad Combustibles Aceites y otros químicos
		IT	I. TEXTIL	I. del cuero...	Aceites de tratamiento de cueros y pieles...	Energía Procesos	Electricidad Combustibles Aceites y otros químicos
		IH2	Otras I. que consumen H ₂	I. química (fertilizantes...), farmacéutica, cosmética, electrónica...		Procesos	Electricidad Combustibles



SECTORES: GENERACIÓN/TRATAMIENTO DE RESIDUOS - USO DE H ₂ - USO DE OTRAS FORMAS DE ENERGÍA							
SECTORES				Residuos aceitosos	Uso H ₂ - aplicaciones	Otras formas de energía/productos	
E	ENERGÍA	EC	E. CONVENCIONAL	centrales energéticas convencionales: centrales térmicas de combustibles fósiles, centrales de biomasa, centrales de FER (e. solar...), etc.	Aceites de máquinas, aguas de refrigeración con restos de aceites, aceites del procesado de combustibles...	Energía	Electricidad Combustibles
		EH2	E. DE H ₂	centrales energéticas de H ₂	Aceites de máquinas, aguas de refrigeración con restos de aceites, aceites del procesado de combustibles...	Energía	Electricidad Combustibles
BR	BIOREFINERÍAS	BRP	BR. DE PRODUCTOS	biorrefinerías para producción de químicos, materiales, alimentos	Aceites residuales del procesado de alimentos, elaboración de jabones...	Energía Procesos	Electricidad Combustibles Aceites y otros químicos
		BRE	BR. DE ENERGÍA Y BIOCOMBUSTIBLES	biorrefinerías para producción de energía (calor, electricidad...) y biocombustibles	Aceites residuales biomasa oleaginosas, del procesado de biocombustibles (biodiésel)... Aceites de máquinas, refrigeración...	Energía Procesos	Electricidad Combustibles Aceites y otros químicos
SM	SERVICIOS ÁMBITO MUNICIPAL	SM	SERVICIOS, COMERCIOS, DOMÉSTICO	Hostelería, restaurantes, hospitales, centros educativos...	Aceites de cocina Aceites de máquinas, refrigeración...	Energía	Electricidad Combustibles
GR	GESTORES RESIDUOS	GR	GR AUTORIZADOS	GR autorizados			Electricidad Combustibles
IR	INSTALACIONES RESIDUOS (DEPOSICIÓN/TRATAMIENTO)	ITA	IT ACEITES	Instalaciones de tratamiento de aceites residuales: reciclado, regeneración, recuperación...	Aceites residuales no recuperables	Energía	Electricidad Combustibles
		EDAR	EDAR	Estación depuradora de aguas residuales	Aguas y lodos con contenido de aceites de separación	Energía	Electricidad Combustibles
		EDARI	EDARI	Estación depuradora de aguas residuales industriales	Aguas y lodos con contenido de aceites de separación	Energía	Electricidad Combustibles
		PL	PUNTOS LIMPIOS	Puntos limpios municipales Puntos logísticos - puertos, aeropuertos...		Energía	Electricidad Combustibles

Tabla 50. Sectores/agentes señalados en los modelos: generación de residuos aceitosos y consumo de H₂ o formas de energía o productos finales



APLICACIONES Y TECNOLOGÍAS DE USO DEL H ₂			
Aplicación H ₂		Tecnologías de uso final del H ₂	
GE	Generación de energía	TB	Turbina
		MTB	Microturbina
		PCE	Pila de combustible aplicaciones estacionarias
Mov.	Movilidad	MCI	Motor combustión interna
		PCT	Pila de combustible aplicaciones transporte
Proc.	Procesos	Hidrog.	Procesos químicos en los que se emplea H ₂ , como hidrogenación

Tabla 51. Aplicaciones y tecnologías de uso del H₂

INFRAESTRUCTURAS DEL H ₂				
Acondicionamiento H ₂ según producción y uso final	Acondicionamiento H ₂ según almacenamiento y transporte	Almacenamiento H ₂	Transporte H ₂	Suministro H ₂
separación fases - Gas alto contenido H ₂	presurización	H ₂ gas (comprimido)	- tubería - camiones de tubos	Suministro directo a usuario final o Estaciones de servicio (ESH)
purificación - H ₂ puro	licuefacción	H ₂ líquido	- camiones cisterna - barcos	
	adsorción de materiales (hidruros metálicos, etc.)	H ₂ "sólido"	camiones	

Tabla 52. Infraestructuras del H₂

Los modelos elaborados para cada sector de origen de generación de residuos aceitosos y la integración del proceso de GASC de dichos residuos para la producción de H₂ y su uso se recogen en el Anexo II. Los modelos de integración de la GASC de residuos aceitosos en cadenas de suministro de H₂ están recopilados en:

- Modelo para el sector del transporte terrestre (TT)
- Modelo para el sector del transporte marítimo (TM)
- Modelo para el sector de la industria (I)
- Modelo para el sector de la energía (E)
- Modelo para el sector municipal (SM): servicios, comercio, doméstico



3.1.5.2. MODELO SELECCIONADO

Como resultado del estudio se establece que los modelos que resultan más viables a corto plazo para la integración de la GASC de residuos aceitosos para producción de H₂ en sus cadenas de valor son aquellos en los que el H₂ se produce en las ubicaciones donde se generan los residuos o en instalaciones de gestión y almacenamiento de residuos próximos, donde el H₂ se consume in situ para su conversión en otras formas de energía (como electricidad y calor) o productos (como combustibles), que a su vez, se consumen in situ o se distribuyen a los sectores de demanda final a través de las infraestructuras ya existentes. De este modo, se reduce la necesidad de infraestructuras de gestión y tratamiento de residuos y de H₂ a gran escala y se mejora la eficiencia de la etapa de producción del H₂ (a través del proceso de GASC) y de la HSC completa, ya que el gas resultante tiene unas condiciones de presión y composición que lo hacen apto para su uso directo, eliminando etapas intermedias de acondicionamiento.

En la figura 119 se recogen de manera esquemática los modelos tipo seleccionados para integración de la GASC de residuos aceitosos en las cadenas de valor del H₂.

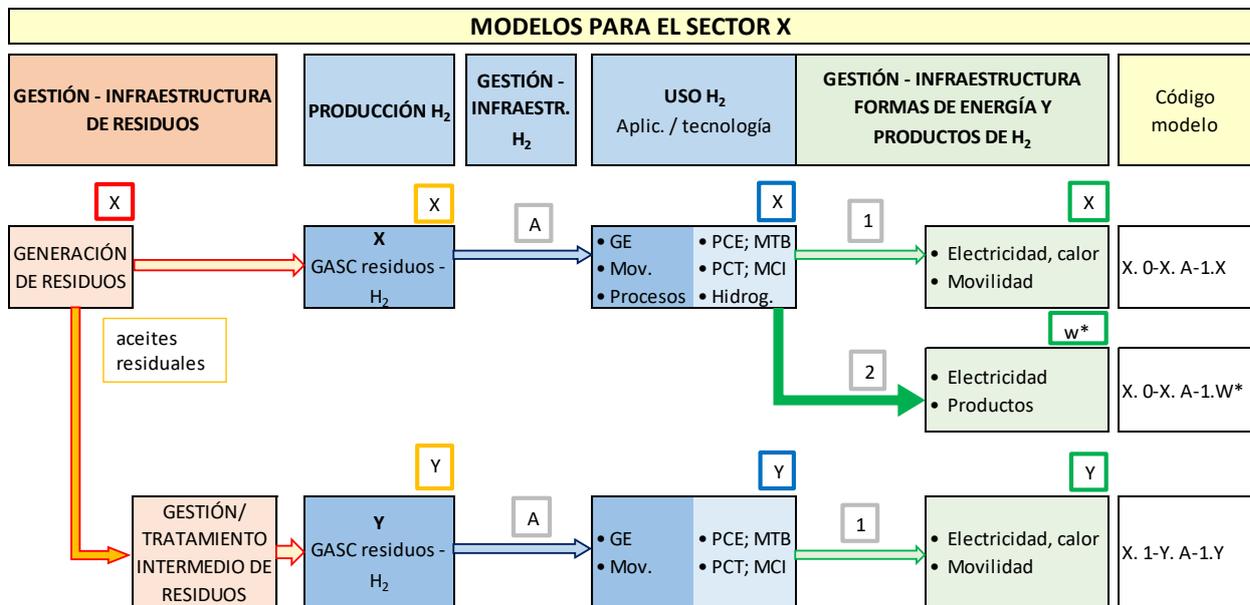


Figura 119. Modelos tipo seleccionados para integración de la GASC de residuos aceitosos en las cadenas de valor del H₂



(3) GASIFICACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA DE ACEITES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

(3.2) MODELIZACIÓN, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE GASC



ÍNDICE

3.2.	MODELIZACIÓN, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE GASC.....	377
3.2.1.	OBJETIVOS, MATERIALES Y MÉTODOS	377
3.2.1.1.	OBJETIVOS	377
3.2.1.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	377
3.2.1.2.1.	BASES DE DISEÑO DEL SISTEMA DE GASC	377
3.2.1.2.2.	MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN MEDIANTE USO DE SOFTWARE	384
3.2.2.	DISEÑO DEL SISTEMA Y MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN DEL PROCESO.....	406
3.2.2.1.	DISEÑO Y MODELO DEL SISTEMA.....	406
3.2.2.2.	ESCENARIOS DE SIMULACIÓN	411
3.2.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	413
3.2.3.1.	ANÁLISIS TERMODINÁMICO	413
	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	414
	INFLUENCIA DE LA PRESIÓN	420
	INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL RESIDUO	423
	INTERACCIÓN ENTRE PARÁMETROS Y CONDICIONES ÓPTIMAS.....	429
3.2.3.2.	ANÁLISIS ENERGÉTICO.....	436
	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	439
	INFLUENCIA DE LA PRESIÓN	443
	INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL RESIDUO	446
	INTERACCIÓN ENTRE PARÁMETROS Y CONDICIONES ÓPTIMAS.....	451
3.2.4.	SÍNTESIS DE RESULTADOS MÁS RELEVANTES	460



3.2. MODELIZACIÓN, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE GASC

3.2.1. OBJETIVOS, MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1.1. OBJETIVOS

En el apartado 3.1 de la presente memoria se concluyó cual es el modelo que resulta más viable de cara a la integración de la GASC para producción de hidrógeno a partir de residuos aceitosos. El objetivo de este apartado es realizar un diseño en detalle de la tecnología de GASC y del resto de equipos asociados (preparación de la corriente de alimentación, separación de la fase gaseosa, etc.) para a su aplicación real dentro de los sectores potenciales (industria del transporte y automoción, plantas de generación de energía, gestores de residuos, etc.).

Para ello, el trabajo se ha dividido en distintas etapas:

- Diseño y desarrollo de un modelo termodinámico del sistema de GASC e implementación en el software Aspen Plus y determinación de variables de operación para simulación.
- Tratamiento de resultados y análisis de sensibilidad a las variables de operación establecidas para dimensionar los equipos y optimizar las condiciones del proceso con dos enfoques:
 - Análisis termodinámico: evaluación de la influencia de las condiciones de operación en el proceso de conversión del residuo en gases con alto valor energético y, en particular, optimización para maximizar la producción de hidrógeno y la pureza del gas.
 - Análisis energético: estudio del efecto de las condiciones de operación en los requerimientos energéticos del sistema de GASC y diseño de soluciones de recuperación de energía que permitan mejorar la eficiencia energética del proceso.

3.2.1.2. MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1.2.1. BASES DE DISEÑO DEL SISTEMA DE GASC

➤ ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO

Para la aplicación real de la gasificación con agua supercrítica de aceites residuales no resulta suficiente con disponer de un reactor, sino que el proceso completo consta de diferentes etapas de acondicionamiento previo de la alimentación y de adecuación del producto de reacción para su posterior uso. Tal y como se recoge esquemáticamente en la figura 120, se podrían distinguir varias etapas en el diagrama de flujo, de las cuales, el presente estudio se centra en las englobadas dentro del denominado "Sistema de GASC".

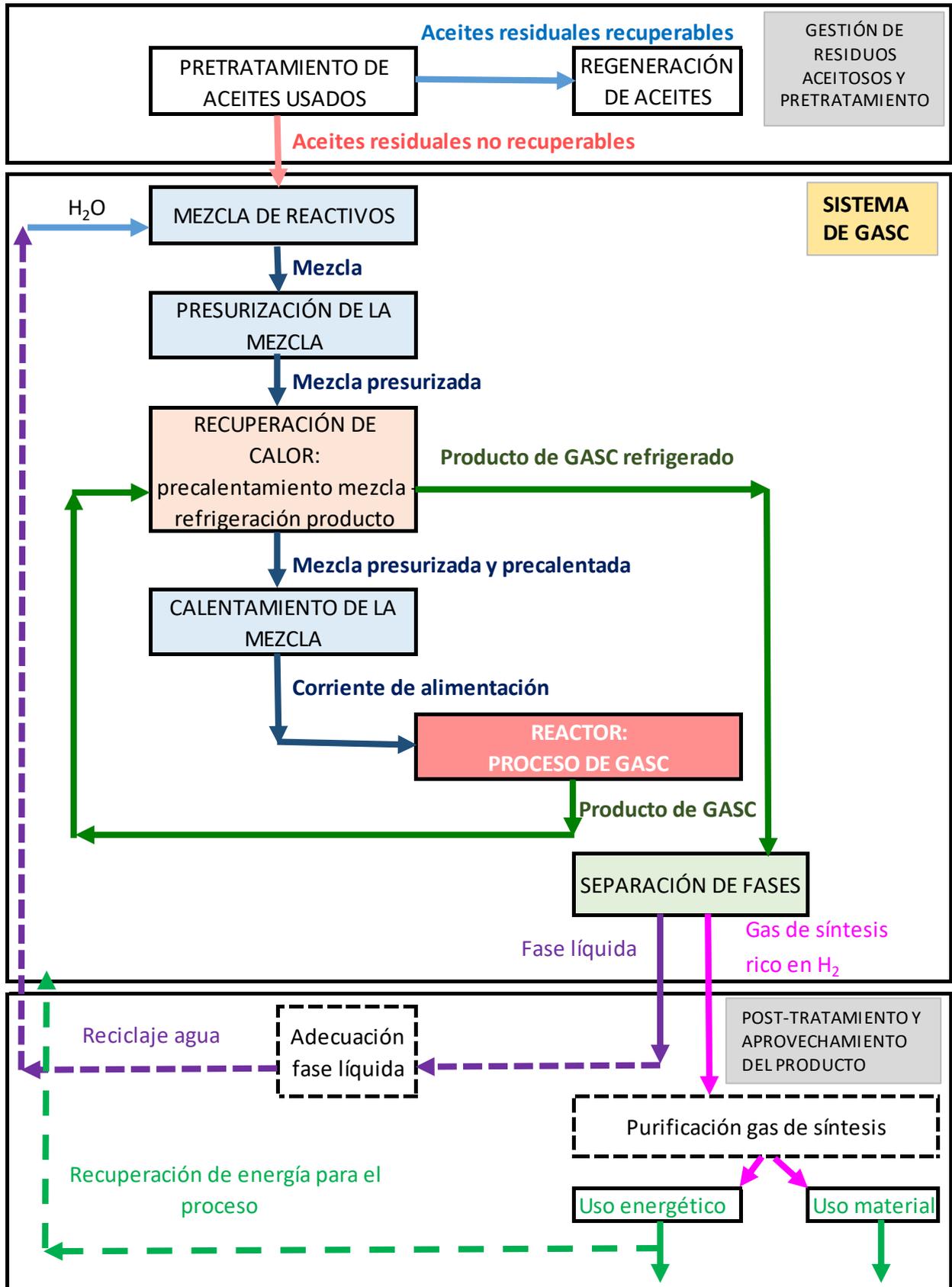


Figura 120. Diagrama de flujo completo de integración de GASC de residuos de aceites con enfoque industrial



- Gestión de residuos y pretratamiento: puesto que este estudio se centra en la valorización de residuos aceitosos, puede ser necesario un pretratamiento como eliminación de aditivos, azufre o metales pesados.
- Sistema de GASC: además del reactor, es necesario disponer de equipos para el calentamiento y la presurización de la corriente de alimentación hasta las condiciones de reacción y para la refrigeración del producto de salida, así como la separación de las fases líquida y gaseosa, incluso sólida. Además, ya que necesario el aporte de energía a partir de una fuente externa para poder llevar a cabo el proceso, se plantea la posibilidad de recuperar el calor de la corriente caliente de salida del reactor para precalentar la de entrada.
- Post-tratamiento y aprovechamiento del producto: separadas las fases líquida y gaseosa, se contemplan dos líneas de productos. La fase líquida se puede adecuar y verter a la red de alcantarillado o ser recirculada para su aprovechamiento de nuevo en el proceso. La fase gaseosa, compuesta por un gas de síntesis rico en H_2 , en función de su pureza y la tecnología de aplicación final se puede emplear directamente con fines energéticos o para aplicaciones materiales o ser sometida a un tratamiento intermedio de purificación a base de tecnologías de absorción, membranas o destilación. En caso de emplear el gas in situ, es posible incluso utilizar parte de la energía generada para cubrir la demanda del resto de equipos, mejorando la eficiencia global del proceso.

➤ CORRIENTE DE ALIMENTACIÓN

➤ ACEITES RESIDUALES: ORIGEN Y CANTIDAD

El objetivo del presente estudio es diseñar un sistema de GASC apto para convertir distintos tipos de residuos aceitosos en un gas con alto contenido de H_2 .

Tal y como se refleja en el estudio del apartado 2.2 de esta memoria, existe una gran variedad de fuentes de origen de residuos aceitosos, desglosados en los siguientes grupos generales:

- Transporte y automoción: aceites de automoción de vehículos de transporte terrestre, aguas de sentina y lodos aceitosos generados en barcos para el transporte marítimo...;
- Industria: aceites residuales minerales o sintéticos lubricantes, de mecanizado, de refrigeración, etc. y lodos aceitosos de la industria de la metalurgia, del petróleo y el gas, de la industria textil, etc.; y aceites residuales de origen vegetal y animal de la industria alimentaria;
- Energía: aceites de máquinas, aguas de refrigeración con restos de aceites, aceites residuales del procesado de combustibles... en centrales de generación de energía;
- Servicios, comercios, doméstico: aceites residuales de máquinas, refrigeración... de instalaciones; y aceites de cocina usados
- Instalaciones de tratamiento de residuos: aceites residuales separados de aguas o lodos residuales de origen urbano o industrial y aceites residuales de procesos de regeneración o recuperación de aceites para su reciclado.



Como resultado del estudio realizado en el apartado 3.1 de esta memoria, se ha establecido como estrategia diseñar un sistema de GASC que permita aprovechar el H_2 producido a partir de los residuos in situ, idealmente, convirtiendo los residuos en la misma instalación donde se generan o se acumulan, o en su caso, aprovechando la infraestructura existente para la gestión y tratamiento de residuos.

Según los datos recopilados por el Sistema de Gestión de Aceites Industriales Usados en España (SIGAUS) [51], en nuestro país los sectores que generan una mayor cantidad de aceites residuales usados son la automoción y la industria, con cantidades que ascendieron en el año 2.016 a 64.631 t y 62.872 t respectivamente, considerando todos aquellos puntos donde se efectuaron operaciones de recogida.

Cabe destacar que la cantidad asociada a cada productor de aceites residuales es dispar. En el caso de la industria, se localizan menos puntos productores (9.821 puntos en 2.016), con mayores cantidades generadas, mientras que en el caso de los talleres (lugar principal de acumulación de los aceites de automoción, desde concesionarios hasta pequeños talleres rurales), existe un mayor número de ubicaciones (37.878 puntos de recogida en 2.016), pero las cantidades son habitualmente más reducidas; de hecho, tal y como se muestra en la figura 121, cada productor del sector industrial genera de media casi 6,5 t de aceites usados, 4 veces más de lo que genera un taller. En el caso de los gestores de residuos, por su actividad, también se generan grandes cantidades, con una media de 11,6 t/año por productor.



Figura 121. Promedio de cantidad de aceites usados generados en la industria y los talleres, año 2016 [51]

En base a estos datos se realiza el estudio del proceso de GASC y el dimensionamiento del sistema en un rango de caudal de aceites residuales de entre 2 y 35 kg/h, mezclados con agua como medio de reacción hasta un caudal total de 100 kg/h, tal y como se detalla en el apartado 3.2.2.2 (Escenarios de simulación).

➤ **TIPO DE ACEITES RESIDUALES SELECCIONADO: LUBRICANTES**

Tanto la industria como la automoción son sectores que tradicionalmente han consumido grandes cantidades de lubricantes, que incluso se consideran un residuo transversal a la economía, ya que es un tipo de producto presente en múltiples actividades económicas y empresariales, que van mucho más allá de la mecánica del automóvil o el sector industrial [51].

Aunque existen distintos tipos de lubricantes: sólidos, como el talco o el grafito; semisólidos, como las grasas o aceites en jabón; o gaseosos, bien gases a presión o aceites lubricantes diluidos con un hidrocarburo para poder ser pulverizados; en la industria, los lubricantes empleados habitualmente son lubricantes líquidos o aceites lubricantes [541, 542]. Estos lubricantes están formados por una base, que le confiere las propiedades de fondo, y una serie de aditivos que adecuan sus propiedades a los requerimientos específicos de la aplicación, incluyendo [542]: mejoradores del índice de viscosidad,



depresores del punto de congelación (o punto de flujo), antioxidantes, inhibidores de la corrosión, dispersantes-detergentes, agentes antiespumantes, o mejoradores de la lubricación. En la tabla 53, elaborada por Afton Chemical para la Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE) en 2.018 [543], se muestra un resumen de los tipos de aditivos y las aplicaciones más comunes.

ADITIVOS	APLICACIÓN						
	MOTOR 4T	TRANSMISIÓN AUTOMÁTICA	ENGRANAJE AUTOMOTRIZ	ENGRANAJE INDUSTRIAL	TURBINA	HIDRAULICO	TRABAJO DE METALES
ANTIOXIDANTES							
ANTIDESGASTE							
EXTREMA PRESIÓN							
MEJORADORES DE INDICE DE VISCOSIDAD							
MODIFICADORES DE FRICCIÓN							
INHIBIDORES DE CORROSIÓN							
ANTIHERRUMBRANTES							
DISPERSANTES							
DETERGENTES							
DEPRESORES DEL PTO. DE FLUIDEZ							
ANTIESPUMANTES							
DEMULSIFICANTES							
EMULSIFICANTES							
BACTERICIDAS							

Tabla 53. Aditivos de lubricantes y aplicaciones más comunes [543]

La proporción entre la base y los aditivos es variable, desde un 75-99% de aceites básicos y un 25-1% de aditivos, con una mayor proporción de aceites básico en los lubricantes industriales, seguidos de las aplicaciones automotrices o del sector marino [543]. Dentro de las características más importantes de los lubricantes se busca un alto índice de viscosidad, es decir, una buena capacidad para mantener constante su viscosidad en un amplio rango de temperaturas, y para ello resulta adecuado emplear bases convencionales con un alto contenido en hidrocarburos saturados (lineales y ramificados) [542].

Las bases lubricantes utilizadas en la formulación de los aceites pueden tener varios orígenes [541, 542, 544]: aceites minerales derivados del refino del petróleo; aceites sintéticos obtenidos a partir de procesos químicos, como ésteres, hidrocarburos sintéticos (poli- α -olefinas, poliisobutenos) y polioxietilenos; aceites vegetales, procedentes de plantas como girasol, colza...; o aceites animales procedentes, por ejemplo, de partes inservibles para la industria cárnica; además de bases lubricantes regeneradas a partir de aceites usados. En el caso de la industria y la automoción, predomina el uso de bases minerales (mezcla de hidrocarburos) y sintéticas, cuya composición varía, siendo más común el uso de compuestos parafínicos en aceites para motor, turbinas, hidráulicos, transmisiones, y engranajes; nafténicos para grasas, fluido para temple de metales, aceite de transformadores y refrigeración; o aromáticos para aceites plastificantes [543].



➤ **COMPUESTO MODELO DE ACEITES RESIDUALES SELECCIONADO: n-decano**

En vista de la diversidad de fuentes que generan aceites residuales y el gran peso de los aceites de lubricación, predominantemente fabricados a partir de aceites minerales y sintéticos de base, y una menor proporción de aditivos, se ha optado por seleccionar un compuesto modelo capaz de representar de una manera adecuada los residuos aceitosos, que permite analizar el proceso de una manera precisa y reproducible.

Se ha seleccionado como compuesto modelo el n-decano. Como ya se citó en el apartado 2.3 de esta memoria, el n-decano ha sido empleado en varias ocasiones como compuesto modelo para hidrocarburos derivados del petróleo.

○ **n-decano como compuesto modelo**

Por un lado, en algunos estudios, como el realizado por Pinkwart et al. [396] se ha constatado la coherencia entre los resultados experimentales obtenidos a partir del n-decano y los compuestos de hidrocarburos de los que servía como modelo, principalmente el combustible diésel, para la obtención de H_2 , en unas condiciones de operación continua a 550 °C de temperatura y una presión de 25MPa, con una fracción de volumen de n-decano constante de 10 vol%, y con variaciones del tiempo de residencia.

Por otro lado, también con el objetivo de obtener H_2 a partir de hidrocarburos, Susanti et al. [319] emplearon como compuestos modelo varios alcanos de cadena larga (C_xH_y), entre los que se incluye el n-decano. Concluyeron que los resultados obtenidos de la experimentación (a 740 °C, 25 MPa, 10 wt% y 60 s) en términos del rendimiento del gas de H_2 fueron muy similares a los valores resultantes del cálculo del rendimiento de equilibrio teórico estimado mediante la minimización de energía libre de Gibbs y la EoS de Peng-Robinson empleando el software Aspen Plus. Comprobaron, además, que variando ciertos parámetros en la experimentación podía aumentar la proporción de H_2 de equilibrio de la gasificación del n-decano, indicando que el cálculo teórico supone una aproximación adecuada e incluso se queda del lado de la seguridad en las expectativas sobre el combustible obtenido.

Teniendo en cuenta la validación de los antecedentes existentes, se ha adoptado una metodología en la que se emplea el cálculo teórico en base al compuesto modelo n-decano como base para el estudio de la gasificación con agua supercrítica de aceites residuales, suponiendo que de ello resulta una aproximación coherente con los resultados de experimentación a partir de los compuestos reales.

○ **Características del n-decano**

El n-decano es un hidrocarburo alifático con 10 átomos de carbono y 22 átomos de hidrógeno de cadena larga y estructura lineal [319]. La fórmula molecular de este alcano es $C_{10}H_{22}$ y fórmula semidesarrollada $CH_3(CH_2)_8CH_3$. Posee 75 isómeros, todos ellos líquidos inflamables. Además, son compuestos no polares, de manera que no se disuelven en agua, del mismo modo que los aceites. Algunas de sus propiedades principales son [544]:

- Nº CAS: 124-18-5; Nº CE: 204-686-4
- Estado físico a 20 °C: líquido
- Punto de ebullición: 174,2 °C



- Punto de fusión: $-29,7\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Densidad: $0,729\text{-}0,730\text{ g/cm}^3$ (a $20\text{-}40\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Viscosidad cinemática: $7\text{ mm}^2/\text{s}$ (a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Presión de vapor: $0,17\text{ kPa}$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Punto de inflamación: $46\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Temperatura de autoignición: $208\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Masa molecular: $142,285\text{ g/mol}$
- Solubilidad en agua: $0,00005\text{ g/l}$

➤ PRODUCTOS DE REACCIÓN

Para el desarrollo del modelo termodinámico es necesario determinar cuáles son los productos de reacción esperados del proceso global de GASC.

En el apartado 2.3 de esta memoria se realizó un análisis de los mecanismos de reacción asociados a al proceso de GASC para compuestos como los hidrocarburos, a partir de los cuales se producen especies como H_2 , CH_4 , CO , CO_2 u otros HC en distintas proporciones. En el presente trabajo el objetivo es estudiar en qué condiciones se maximiza la producción de H_2 . Algunos estudios en los que se recoge el desarrollo de modelos cinéticos que representan el proceso de GASC como el de Huelsman y Savage [385] o Resende y Savage [347] concluyen, a través de la realización de estudios de sensibilidad, que la gasificación directa es la reacción predominante en la formación de H_2 para tiempos de residencia cortos y bajas temperaturas, mientras que la reacción de intercambio agua-gas predomina en la producción de H_2 para tiempos más largos y temperaturas más altas, en las que existe la disponibilidad de CO .

A partir de estudios experimentales a escala de laboratorio, como el de Zhiyong y Xiuyi [56] se comprobó que mediante del proceso de GASC se puede conseguir la conversión completa de residuos aceitosos en H_2 , CH_4 , CO , CO_2 . Además, otros estudios realizados en base a compuestos modelo de hidrocarburos, como el de Alshammari y Hellgardt [490], centrado en el hexadecano, o el de Susanti et al. [319], realizando un estudio teórico y experimental con n-decano, entre otros, señalaron que el producto del proceso contiene principalmente H_2 , CH_4 , CO , CO_2 como gases permanentes, mientras que la presencia de otros hidrocarburos ($\text{C}_2\text{-C}_{15}$) fue prácticamente insignificante, con fracciones molares inferiores a 10^{-4} y, por tanto, se pueden despreciar.

Por tanto, en el presente estudio se han establecido como posibles productos de reacción:

- n-decano: para comprobar que en las condiciones de operación analizadas se produce su conversión total y, por tanto, no tiene presencia en la corriente de salida del reactor;
- H_2 , CH_4 , CO , CO_2 como gases permanentes; y
- H_2O : como principal componente de la fase líquida. Existen diversos estudios en los que se ha demostrado que el H_2O no actúa solo como medio de reacción sino también como reactivo, convirtiéndose en una fuente de aporte de H_2 y O_2 . Por ello, en el presente modelo el H_2O se ha tratado como un reactivo, para que exista una predicción más precisa en términos de composición del gas producido, tal y como señalan en su estudio Goodwin y Rorrer [465], además de realizar



una comparativa entre el caudal de H₂O en la corriente de alimentación y en la corriente de salida del proceso, para estudiar el consumo real durante el proceso.

➤ CONDICIONES DE OPERACIÓN

En los estudios relacionados con procesos de GASC, tal y como se analizó con detalle en el apartado 2.3 de esta memoria, algunas de las variables de operación que se han evaluado con mayor frecuencia son la temperatura y presión de reacción, las características físico-químicas de la materia a gasificar y su concentración en la mezcla con agua como medio de reacción, y por último, el tiempo de residencia de la alimentación en el reactor, con un orden de magnitud de segundos, aunque en muchos estudios se ha señalado que la influencia de su variación tiene un efecto menos acusado que el resto de las variables citadas.

En este estudio se han seleccionado como condiciones de operación objeto de evaluación la temperatura y presión de reacción (siempre suficientes para que el proceso tenga lugar en la región supercrítica) y la concentración de n-decano, como compuesto modelo de los residuos aceitosos, en la corriente de alimentación. Tal y como se justifica más adelante, el proceso se ha modelizado en condiciones de equilibrio químico y termodinámico, sin tener en cuenta cinéticas de reacción con el tiempo, despreciando el efecto del tiempo de residencia en la composición del gas final, aunque sí en los requerimientos energéticos del proceso para poder dimensionar los equipos.

3.2.1.2.2. MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN MEDIANTE USO DE SOFTWARE

➤ SOFTWARE

Para efectuar el desarrollo de modelos que representen el proceso de GASC, o incluso sistemas más complejos donde se integra el reactor, y llevar a cabo la simulación en diferentes escenarios de operación, es cada vez más común emplear programas informáticos que permiten realizar estudios de sensibilidad de los resultados a la evolución de las variables de operación más críticas y optimizar las condiciones del proceso según los objetivos marcados, como pueden ser maximizar el rendimiento de producción de H₂ o la eficiencia energética del proceso.

Mediante la revisión de la bibliografía disponible con este tipo de enfoque, tal y como se recoge en el apartado 2.3 de esta memoria, se ha valorado el empleo de diferentes programas referenciados.

Para la implementación y validación de su modelo termodinámico de equilibrio para el reformado con vapor y GASC de la biomasa Tang y Kitagawa [365] utilizaron LINGO. Voll et al. [479] emplearon el programa GAMS (General Algebraic Modeling System) con el solver CONOPT2 para resolver los problemas de equilibrio termodinámico de su modelo simplificado para la GASC de biomasa. Lee et al. [357] utilizaron los resultados del cálculo de equilibrio teórico realizado en el software STANJAN y de su experimentación con compuestos modelo para elaborar un modelo cinético simplificado centrado en las rutas para producción de H₂ a partir de la biomasa. Goodwin y Rorrer [465] desarrollaron un modelo cinético para la GASC de la biomasa y establecieron unas condiciones de equilibrio para las reacciones de intercambio agua-gas y metanización en función de la temperatura mediante el uso de software CHEMCAD (CHEMSTATION INC) y ajustaron las constantes de reacción a través de la resolución de ecuaciones



diferenciales no lineales por medio de Easy Fit Model. Gassner et al. [497] utilizaron el software BELSIM SA para adaptar el modelo termodinámico de gasificación catalítica con ASC a las características del gas obtenido de la experimentación, en función de su contenido de H_2 y CH_4 , e integrarlo en otros procesos de recuperación de energía mediante generación de calor y electricidad, e incluso estimar una valoración económica. MATLAB fue el software seleccionado por Castello y Fiori [438], para implementar y validar su modelo termodinámico no estequiométrico y por Huelsman y Savage [345, 385] para ajustar su modelo cinético resolviendo de manera iterativa las ecuaciones planteadas y particularizadas a los resultados de experimentación con compuestos modelo de biomasa como el fenol [384] para la minimización de la función objetivo. En el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz, en España, el grupo de investigación de García Jarana [318] ha empleado el software PROSIM PLUS de ingeniería de procesos para realizar balances de materia y energía para el diseño y optimización del proceso con agua supercrítica de distintos compuestos.

Con carácter general, el paquete informático más referenciado en la bibliografía analizada es Aspen Tech, comercializado por la empresa Aspen Technology, Inc., que a su vez consta de distintos subprogramas en la actualidad como Aspen Plus o Aspen Hysys. ASPEN (Advanced System for Process Engineering) es líder en el campo de desarrollo de modelos y simulación de procesos con un enfoque industrial y comercial en diversas industrias: procesamiento de gas y aceites, generación de energía, química y petroquímica, metales y minerales o industria del papel y la pulpa. Posee herramientas de cálculo versátiles, modelos termodinámicos, una amplia base de datos de propiedades de compuestos puros y sustancias químicas, etc. Permite realizar análisis de sensibilidad y optimizar procesos, obtener especificaciones de diseño, analizar posibilidades de ahorro de energía, llevar a cabo un análisis económico, etc. En el ámbito del estudio de la GASC se ha empleado con distintos enfoques, tal y como se detalla a continuación.

- Realización de cálculos del equilibrio termodinámico para diseñar el proceso y dimensionar el sistema de GASC para llevar a cabo la fase experimental y poder comparar resultados.

Este es el caso del estudio realizado, por ejemplo, por Susanti et al. [319], en el que emplearon el software Aspen Plus para estimar el rendimiento teórico de H_2 en condiciones de equilibrio a partir de distintos compuestos modelo de hidrocarburos como el n-decano, comprobando la coherencia con los resultados de experimentación.

También Kruse et al. [352] validaron mediante experimentación los resultados del modelo teórico basado en cálculos termodinámicos realizados en Aspen Plus 11.1 con glucosa como compuesto modelo de la biomasa compuesta por una mezcla de zanahorias y patatas; por su parte, Tushar et al. [489] utilizaron diferentes compuestos modelo para la biomasa basada en biocrudo el módulo RGibbs de Aspen Plus; o Castello [19] con compuestos modelo y biomasa y residuos orgánicos variados, desde glicerol, fenol, microalgas, lodos de depuradora y orujo de uva, hasta serrín de haya, hidrochar, residuos municipales y granos de malta, para la elaboración, calibración y validación de los modelos cinéticos y de equilibrio termodinámico, combinando el uso de Matlab y la simulación en Aspen Plus.

- Elaboración de modelos y estudios específicos del proceso de GASC, realizando un análisis termodinámico para conocer las condiciones en las que se maximiza la producción del gas de síntesis o un gas objetivo, como el H_2 o el CH_4 .



Tushar et al. [488], además de elaborar un modelo cinético para el proceso de GASC con el objetivo de obtener H_2 a partir de biomasa, realizaron la simulación del sistema completo con Aspen Plus y analizaron la influencia de variables de operación como la temperatura, la presión, y la concentración de biomasa en la alimentación en el resultado del proceso bajo parámetros como el rendimiento de H_2 y la eficiencia de gasificación y de conversión de carbono y chequearon las tendencias mediante experimentación con biomasa real [489]. También Huelsman y Savage [345, 385] emplearon el software Aspen Plus para realizar los cálculos de equilibrio cuyas constantes sirvieron como punto de partida para el ajuste de su modelo cinético junto con los ratios obtenidos en su experimentación [384]. La idoneidad del empleo de Aspen Plus para determinar las constantes de equilibrio de reacciones como la de intercambio agua-gas o de metanización para elaborar un modelo cinético de la GASC de biomasa también fue señalada por Resende y Savage [347].

Fiori et al. [359] realizaron un análisis termodinámico mediante la simulación de su sistema de GASC en Aspen Plus para conocer en qué condiciones de temperatura, presión y concentración de biomasa en la alimentación se podía maximizar la producción de H_2 , apuntando incluso hacia un producto gaseoso de pureza suficiente para ser empleado directamente en celdas de combustible.

En algunos estudios, como el realizado por Cao et al. [420, 491], contrastaron con los resultados de experimentación la idoneidad de los resultados de los cálculos teóricos realizados con el software Aspen Plus y las conclusiones del análisis termodinámico, variando las condiciones de temperatura, presión, caudal y concentración de licor negro y residuo de diosgenina en la alimentación, para valorar qué solución resultaba más atractiva: priorizar la selectividad de producción de H_2 o de CH_4 .

Alshammari y Hellgardt [490] emplearon el software Aspen Hysys para estudiar la gasificación hidrotérmica y oxidación parcial del hexadecano como compuesto modelo de hidrocarburos líquidos para optimizar la producción de H_2 mediante un análisis termodinámico contrastado con resultados de otros estudios experimentales.

- Elaboración de modelos y estudios específicos del proceso de GASC, realizando análisis energéticos y/o exergéticos del proceso y de mejora de la eficiencia mediante la integración de GASC en otros procesos de recuperación o generación de energía.

Withag et al. [492] crearon en Aspen Plus un modelo para un sistema que incluía, además del reactor de GASC, el conjunto de equipos para la presurización y calentamiento de corrientes, la separación de las corrientes de salida y diversas opciones como el uso de intercambiadores de calor para la recuperación de energía térmica, la recirculación de la fase líquida de salida para su reciclado, y la purificación del gas de síntesis.

Martínez González et al. [499], por ejemplo, usaron Aspen Hysys para simular procesos integrados de gasificación hidrotérmica para la obtención de H_2 a partir de compuestos modelo de hidrocarburos contenidos en residuos aceitosos, como el decano, empleando modelos cinéticos incluidos en la base de datos del software. Mediante la modificación de variables de operación como la temperatura o la cantidad de oxidante pudieron estimar las necesidades energéticas asociadas a la fase de gasificación y la pureza del producto resultante de cara al empleo posterior del H_2 en procesos de desulfuración. Alshammari y Hellgardt [495] crearon un nuevo modelo y lo simularon empleando el software Aspen Hysys para integrar



el proceso de gasificación hidrotérmica y oxidación parcial del hexadecano como compuesto modelo de hidrocarburos líquidos para optimizar la producción de H_2 en un sistema subterráneo con inyección de oxígeno o de vapor y realizaron un análisis para establecer las condiciones en las que se optimizaba tanto la eficiencia de gasificación como energética.

El trabajo de Gutiérrez Ortiz et al. [494], desarrollado en España, incluye un estudio termodinámico y análisis de sensibilidad a variables como la temperatura y presión de reacción y pureza y concentración del glicerol procedente de la producción de biodiésel en la alimentación, con el objetivo de conocer en qué condiciones se puede maximizar la producción de H_2 . Para ello, emplean el software Aspen Plus, adecuado para estudiar la reacción de reformado con agua supercrítica y la evolución de las propiedades del agua a lo largo de todas las fases, principalmente en la variación de la entalpía y el calor de vaporización, para mejorar la eficiencia energética del proceso mediante el uso de intercambiadores de calor. Tras estudiar qué condiciones resultaban óptimas en el proceso de reformado con agua supercrítica para maximizar la producción de H_2 , Gutiérrez Ortiz et al. [493] utilizaron el software Aspen Plus para realizar un análisis de sensibilidad que permitiera conocer las condiciones óptimas para maximizar la producción energética con el gas de síntesis resultante del proceso en un sistema autosuficiente integrando el proceso de GASC, a través de una evaluación de energía y exergía global y para cada equipo de manera individual. Por su parte, además de estudiar en qué condiciones optimizaba la pureza de H_2 en el gas resultante del proceso de GASC, Fiori et al. [359] realizaron un análisis energético de un sistema integrado de GASC con el uso directo del gas de síntesis resultante o con una etapa de purificación intermedia, estudiando en qué condiciones el proceso resultaba autosuficiente desde el punto de vista energético, tanto la reacción de GASC de manera independiente, como el sistema completo, en base a los resultados obtenidos de la simulación en Aspen Plus. De manera análoga, Cao et al. [496] se basaron en otros estudios preliminares [420, 491] y emplearon el software Aspen Plus con el objetivo de simular el reactor de GASC integrado en un sistema completo para la producción del calor y electricidad a partir del gas de síntesis obtenido de la conversión del residuo (licor negro) de la industria papelera, y poder establecer en qué condiciones resultaba más eficiente desde el punto de vista energético.

En este estudio, se ha seleccionado para realizar la ingeniería del proceso el software Aspen Plus, desarrollado por investigadores del Massachusetts Institute of Technology (MIT), en vista de su uso extendido en el estudio de la GASC y la buena concordancia entre los resultados estimados en la fase de modelización y simulación con los resultados de experimentación. A continuación, se detallan los modelos matemáticos seleccionados para la simulación del proceso en el sistema diseñado en el presente estudio, tanto para los equipos como para las corrientes de fluidos, en las que es necesario determinar las propiedades de los compuestos puros y de las mezclas no ideales, con especial interés en la región supercrítica.



➤ MODELO

➤ MODELO DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

Tras efectuar una exhaustiva revisión de gran número de estudios previos incluidos en la bibliografía, se ha observado cómo en multitud de ellos se concluye que para temperaturas elevadas es posible lograr la conversión total de la materia a tratar en gases permanentes. El valor mínimo de temperatura depende de la naturaleza de la materia en sí [362], pero es común que suceda a partir de los 700 °C, en lo que se conoce como GASC de alta temperatura y, en algunos casos, incluso a partir de los 500 °C. Por este motivo, en el presente estudio se ha empleado para representar el proceso de gasificación con agua supercrítica un modelo de equilibrio termodinámico, en el que se asume que se produce la gasificación completa del residuo en condiciones de equilibrio. Este tipo de modelo sirve para predecir la composición del producto resultante, en el que se espera que predomine la presencia de los gases H₂, CH₄, CO, CO₂, y la eficiencia del proceso desde un punto de vista teórico, para el diseño, evaluación y optimización del sistema.

○ Modelo de equilibrio termodinámico no estequiométrico

Dentro de los modelos de equilibrio termodinámico existen dos enfoques generales: los estequiométricos y los no estequiométricos. Mientras que en los primeros es necesario definir previamente de manera precisa los mecanismos de reacción química, en los segundos es suficiente con determinar qué especies tienen presencia en las corrientes del proceso. Esta última aproximación es especialmente útil cuando no se conocen con precisión los mecanismos de reacción, como es el caso de la GASC, y tiene la ventaja de resultar mucho más flexible y evitar que se puedan llegar a omitir reacciones importantes [319, 438, 478].

En este estudio, se ha optado por emplear un modelo de equilibrio termodinámico no estequiométrico para determinar los límites termodinámicos del proceso, fijando como condiciones de partida distintos valores de temperatura y presión de reacción y concentración del n-decano como compuesto modelo de los aceites residuales en la corriente de alimentación en la mezcla con agua.

Este tipo de modelos no tiene en cuenta cinéticas de reacción, sino que ofrece resultados de una mezcla final producto del proceso derivada de las condiciones de equilibrio. Por este motivo, no se ha evaluado como variable de proceso el tiempo de residencia de la alimentación en el reactor. No obstante, de cara a estudiar los condicionantes energéticos y dimensionar los equipos para su aplicación industrial se han expresado los consumos energéticos o la posible recuperación de energía en términos de potencia (MJ/h).

En el modelo de equilibrio termodinámico no estequiométrico la composición de equilibrio se calcula con una distribución de los productos que permita minimizar el valor de la energía de Gibbs a la salida del reactor.

Esta metodología ha sido empleada con éxito en estudios previos con distintos enfoques.

En el estudio de Alshammari y Hellgardt [490] los autores comprobaron la concordancia de los resultados obtenidos de su análisis termodinámico con resultados de experimentaciones previas, y además, los resultados teóricos fueron similares tanto para el caso de usar en Aspen Hysys un modelo de reactor de equilibrio, para el cual era necesario definir la estequiometría de la reacción, como usando el modelo de reactor RGibss, en el que solamente se definieron las especies esperadas como producto de la reacción



de la gasificación hidrotérmica. En un estudio posterior [495], integraron en Aspen Hysys el reactor modelizado mediante RGibbs en un sistema más complejo subterráneo para completar el estudio evaluando la eficiencia energética y de gasificación.

Susanti et al. [319] emplearon el módulo asociado al modelo de reactor RGibbs en Aspen Plus para la realización de los cálculos termodinámicos con n-decano y otros compuestos modelo de hidrocarburos, entre otros, otros alcanos de cadena larga, obteniendo resultados coherentes con los resultados de experimentación en cuanto a la composición del gas resultante, el rendimiento esperado de cada gas individual y de eficiencia de gasificación de carbono. También usaron esta herramienta Kruse et al. [352] y obtuvieron resultados a partir de glucosa concordantes con la experimentación con biomasa, prediciendo la conversión total de la materia y la fracción de H₂ esperada en la fase gaseosa producida.

Gutiérrez Ortiz et al. [494] emplearon el módulo RGibbs de Aspen Plus para modelizar el proceso de reformado con ASC y calcular la composición del producto resultante y el calor global de reacción, y en su estudio posterior [493] para poder integrar el proceso de GASC en un sistema de generación de energía. Para realizar el análisis termodinámico y energético relacionado con la optimización de la pureza de H₂ del gas resultante de la GASC y su integración en un proceso posterior de generación de energía, Fiori et al. [359] emplearon un modelo para el reactor basado en la minimización de la energía libre de Gibbs con el software Aspen Plus. En este mismo grupo de investigación desarrollaron varios modelos asociados al proceso de GASC de compuestos de biomasa y residuos orgánicos, como en el estudio de Castello y Fiori [438], también empleando la minimización de la energía libre de Gibbs para obtener un modelo de equilibrio termodinámico no estequiométrico. Withag et al. [492] indicaron en su estudio que el empleo del modelo de reactor de Gibbs resultaba adecuado para estimar la composición del gas en condiciones de equilibrio termodinámico con un enfoque del modelo dirigido hacia el estudio de la eficiencia térmica del proceso, considerando la recuperación de la energía térmica en el producto de salida. Mediante el uso del modelo de reactor RGibbs de Aspen Plus también se obtuvieron resultados coherentes con la fase de experimentación de GASC, tanto en el caso del reactor tubular como el de lecho fluidizado, en algunos de los estudios realizados con licor negro y otros residuos de la industria papelera (como diosgenina), como los de Cao et al. [420, 491, 496].

Para poder realizar los cálculos de equilibrio termodinámico del proceso de GASC mediante la minimización de la energía de Gibbs es necesario determinar diferentes propiedades termodinámicas, como los coeficientes de fugacidad, con el objetivo de evaluar la actividad de cada especie en la mezcla en las condiciones de operación [476], además de otras propiedades como la entalpía o entropía de la mezcla [477].

- **Método de propiedades**

El método de propiedades permite calcular propiedades termodinámicas (fugacidad, entalpía, entropía, energía libre de Gibbs y volumen) y de transporte (viscosidad, conductividad térmica, coeficiente de difusión y tensión superficial), tanto de las sustancias puras como también para las mezclas.

En este contexto existen dos enfoques principales: el método de uso de coeficientes de actividad para el fluido o el método de ecuaciones de estado (EoS, Equation of State) para todas las fases [478, 497].



- El método de coeficiente de actividad resulta adecuado a la hora de predecir el comportamiento de los componentes polares fuertes como las mezclas de agua y alcohol, pero son limitados, no son precisos por encima de los 10 bar, por lo que no se suelen emplear en los estudios sobre GASC.
- Por el contrario, las ecuaciones de estado dan lugar a resultados razonables en un rango más amplio de temperatura y de presión, tanto en la región subcrítica como supercrítica del agua, aportando resultados más consistentes desde el punto de vista termodinámico y resultando más sencillos de desarrollar desde la perspectiva computacional [492, 494].

Se trata de una serie de expresiones que describen el comportamiento de los componentes puros y las mezclas en unas determinadas condiciones de temperatura, presión y volumen (T , P , V), incluyendo términos que representan fuerzas de atracción y repulsión entre moléculas y parámetros de interacción de los componentes de las mezclas.

Por tanto, para este estudio se ha considerado más adecuado emplear ecuaciones de estado, tanto para el proceso de GASC como para otras etapas del sistema completo como la separación de las fases líquida y gaseosa.

En la bibliografía se ha referenciado el uso de distintos métodos de propiedades que se han revisado para seleccionar el más adecuado para el presente caso de estudio.

Feng et al. [376] desarrollaron un estudio asociado a la GASC de biomasa y para calcular las propiedades del agua medio de reacción y de la mezcla, tales como la entalpía y la entropía y la energía de Gibbs en la reacción de conversión, empleando la EoS de SAFT. Para la estimación de la composición de equilibrio Kruse et al. [352] utilizaron como método base de propiedades UNIF-DMD (Unifac Modified in Dortmund) a partir de la estimación de propiedades individuales en Aspen Plus. Otros estudios que persiguen realizar una simulación más sencilla utilizan un método base de cálculo de equilibrio ideal, como es el caso del de Tushar et al. [488].

Gutiérrez Ortiz et al. [494] emplearon el módulo RGibbs de Aspen Plus y como método termodinámico emplearon la EoS predictiva Soave-Redliche-Kwong (PSRK) para toda la simulación, evitando desviaciones con el empleo de los métodos UNIFAC e IDEAL en la zona de bajas presiones. En vista de la bondad de este método, lo emplearon de nuevo en su estudio posterior [493] de integración del sistema de GASC para la generación de energía. Alshammari y Hellgardt, además de emplear la EoS de Peng-Robinson en el modelo de reactor de Gibbs de Aspen Hysys [490], también utilizaron la EoS de Soave-Redliche-Kwong (PSRK) para predecir las propiedades termodinámicas de los componentes en la gasificación hidrotérmica de hexadecano considerando la inyección de oxígeno o vapor [495]. En algunos estudios como el de Cao et al. [496] emplean el modelo de minimización de energía de Gibbs y la EoS de Peng-Robinson para el cálculo del equilibrio en el reactor, pero la separación de la fase líquida y gaseosa posterior queda modelizada por el método de propiedades UNIF-DMD (Unifac Modified in Dortmund) con la EoS Soave-Redliche-Kwong (PSRK). En el caso de los modelos termodinámicos elaborados por Lu et al. [367] emplearon el método de propiedades UNIFAC con la EoS Soave-Redliche-Kwong (PSRK) para el equilibrio de fases gas-líquido y optaron por la EoS de Duan para determinar los coeficientes de fugacidad en el equilibrio químico en el reactor con minimización de la energía de Gibbs. Precisamente la EoS de Duan fue la implementada por Yan et al. [478] en la elaboración de un modelo de equilibrio



termodinámico no estequiométrico basado en la minimización de la energía de Gibbs para predecir el comportamiento de la mezcla binaria agua-biomasa en estado supercrítico para evaluar la producción de H_2 , con resultados coherentes con los de otros estudios de experimentación. Withag et al. [492] realizaron una comparativa entre los diversos métodos de propiedades para evaluar la producción de H_2 en el proceso de GASC, incluyendo diversas ecuaciones de estado como Peng-Robinson o Redlich-Kwong (RK) considerando diversas funciones alfa, y concluyeron que el método que mejor se ajustaba a su modelo con compuestos representativos de la biomasa, por sus condicionantes de mezcla, sus características de polaridad y el rango de valores de las variables de operación establecidos, como la temperatura, fue Soave-Redlich-Kwong modificado con la regla de mezcla de Huron-Vidal (SRKMHV2). Gassner et al. [497] en la modelización del proceso de GASC catalítica emplean diversos métodos de propiedades termodinámicas para que se ajustaran con más precisión a las condiciones de operación y a las características de las corrientes: desde varios modelos binarios y coeficientes de actividad para mezclas ternarias por debajo de los 250 °C, hasta la EoS de Duan por encima de los 250 °C para los cálculos de equilibrio vapor-líquido, o la ecuación de Lee-Kesler para evaluar la entalpía.

Para la selección de la EoS a emplear en este estudio, además de tener en cuenta el rango de temperaturas y presiones del proceso, se ha considerado la naturaleza de la materia a gasificar, en este caso, n-decano como compuesto modelo de los aceites residuales. Por este motivo, se ha optado por emplear la EoS de Peng-Robinson. Este método de propiedades es especialmente adecuado en las regiones de altas temperaturas y presiones, como en el caso de las aplicaciones supercríticas de procesado de los hidrocarburos.

Como ya se ha citado, en su estudio Susanti et al. [319] comprobaron la similitud entre los resultados obtenidos de la experimentación con n-decano y los del cálculo realizado con el software Aspen Plus, asumiendo que el proceso se produce en unas condiciones de equilibrio teórico estimado mediante un modelo no estequiométrico de minimización de energía libre de Gibbs y utilizando la EoS de Peng-Robinson, adoptando los coeficientes binarios de interacción de la base de datos de Aspen Plus. Además, existen otros estudios como el de Alshammari y Hellgardt [490], que han corroborado mediante contraste con otros estudios teóricos y experimentales y los resultados de su experimentación [485] la validez de emplear el módulo RGibbs del software Aspen Hysys y la EoS de Peng-Robinson para simular el proceso de gasificación hidrotérmica del hexadecano como compuesto modelo para los hidrocarburos líquidos.

Como antecedente reseñable dentro de los trabajos de desarrollo de modelos utilizando esta metodología es importante citar el realizado por Tang y Kitagawa [365], que precisamente desarrollaron la EoS de Peng-Robinson y la minimización de la energía libre de Gibbs para predecir el comportamiento de la mezcla supercrítica en equilibrio tanto para el reformado como para la GASC de la biomasa, comprobando la idoneidad de los resultados de su equilibrio teórico por comparación con otros resultados experimentales. Voll et al. [479] también elaboraron un modelo termodinámico de equilibrio para la GASC de la biomasa empleando Gibbs y Peng-Robinson (para determinar los coeficientes de fugacidad) pero estableciendo hipótesis adicionales con el objetivo de obtener un modelo más simple y que siempre convergiera para estimar la composición de equilibrio, empleando el software GAMS. Algunos autores como Letellier et al. [476] escogieron para el desarrollo de su modelo de equilibrio para la GASC de la biomasa la EoS de Peng-Robinson para estimar los parámetros de interacción usando las propiedades críticas de los compuestos



puros, ya que consideran que suponen una mejor aproximación que otras como la de Duan, que requiere la definición de una mayor cantidad de parámetros y, por tanto, puede resultar difícil estimar la interacción entre los coeficientes binarios. En un estudio posterior, Marias et al. [477] emplearon también la EoS de Peng-Robinson para estimar la actividad de las especies químicas presentes en la mezcla, así como la entalpía de la mezcla, para el desarrollo de un modelo basado en balances de masa y energía asumiendo el equilibrio termodinámico, de cara a realizar un análisis energético de la GASC de vinazas además del rendimiento de los productos. Goodwin y Rorrer [465] asumieron que se alcanzaba el equilibrio termodinámico, pero para el desarrollo de su modelo cinético para la GASC de la biomasa compensaron las interacciones no ideales entre los reactivos y las especies gaseosas empleando los coeficientes de fugacidad de la mezcla derivados de la EoS de Peng-Robinson y la ley de mezclado de van der Waals. Huelsman y Savage [345, 385], también con el objetivo de desarrollar un modelo cinético para la GASC de la biomasa, emplearon el módulo de reactor de Gibbs de Aspen Plus y la EoS de Peng-Robinson como método de propiedades para el cálculo de las concentraciones de equilibrio y las constantes para la reacción de intercambio agua-gas y comprobaron la concordancia de los resultados del modelo con los resultados de experimentación con fenol [384].

La EoS de Peng-Robinson también ha sido empleada en estudios de modelización de procesos. Castello y Fiori [438], por ejemplo, la seleccionaron por considerarla la más adecuada para determinar los coeficientes de fugacidad en el modelo de equilibrio termodinámico no estequiométrico con equilibrio mediante la minimización de energía de Gibbs y así poder estimar el comportamiento del agua en la región supercrítica. Cao et al. [420, 491, 496], por su parte, completaron los cálculos de equilibrio termodinámico asociados al proceso de GASC mediante la modelización del reactor con el módulo RGibbs de Aspen Plus utilizando la EoS de Peng-Robinson con la función Boston-Mathias y comprobaron su idoneidad por comparativa con los resultados obtenidos de la experimentación con residuos procedentes de la industria papelera como licor negro y diosgenina.

- **Formulación**

Para la realización de los cálculos del modelo de equilibrio termodinámico no estequiométrico se han empleado las ecuaciones que se detallan a continuación, mediante la simulación de cada escenario de operación en el software Aspen Plus haciendo uso del reactor de tipo RGibbs.

Para ello se ha empleado la siguiente nomenclatura:

a	Parámetro de atracción de Peng-Robinson ($\text{Nm}^4/\text{kmol}^2$)
a_m	Parámetro a de la mezcla ($\text{Nm}^4/\text{kmol}^2$)
A	Forma adimensional de a para una mezcla
b	Parámetro de repulsión de Peng-Robinson (m^3/kmol)
b_m	Parámetro b de la mezcla (m^3/kmol)
B	Forma adimensional de b para una mezcla
C_p^{id}	Capacidad calorífica de un gas ideal (J/mol K)
f	Fugacidad
f_w	Función del factor acéntrico
G	Energía de Gibbs (J/mol)



G_i^0	Energía de Gibbs inicial de las especies i (J/mol)
H	Entalpía (kJ/mol)
H_0^{id}	Entalpía del gas ideal en el estado de referencia (kJ/mol)
H^R	Entalpía residual (kJ/mol)
h	Entalpía específica (MJ/kg)
k_{ij}	Coefficiente de interacción binario entre especies i y j
m	Caudal másico (kg/h)
n_i	Número de moles de especies i
n_{iT}	Número máximo posible de número de moles de especies i
P	Presión (bar)
P_{Ci}	Presión crítica de especies i (bar)
P_0	Presión inicial (bar)
Q	Flujo de energía (MJ/h)
S	Entropía (J/mol K)
S_0^{id}	Entropía del gas ideal en el estado de referencia (J/mol K)
S^R	Entropía residual (J/mol K)
R	Constante universal del gas (kJ/kmol K, J/mol K)
T	Temperatura (°C)
T_{Ci}	Temperatura crítica de especies i (°C)
T_0	Temperatura inicial (°C)
V	Volumen del fluido mezcla (m ³)
v	Volumen específico (m ³ /kmol)
V_{Ci}	Volumen crítico de especies i (m ³ /kmol)
x_i	Fracción molar de especies i
Z	Factor de compresibilidad

Símbolos griegos:

β_e	Número de moles totales de elemento e en el sistema
β_{ej}	Número de moles de elemento e en especies j
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad de especies i
μ_i	Potencial químico de especies i (J/mol)
w_i	Factor acéntrico de especies i

La energía de Gibbs (G) del sistema se expresa como la suma del potencial químico de cada componente en el sistema multiplicado por su número de moles de acuerdo con la ecuación 46:

$$G = \sum_i^{i=K} n_i \mu_i \text{ (Ecuación 46)}$$

El potencial químico es función de la temperatura y la presión. En unas condiciones de presión estándar se puede calcular como una función de la entalpía y entropía de formación. Si se expresa el potencial químico en términos de la energía de Gibbs de formación y la fugacidad, la ecuación 46 se puede reescribir como ecuación 47:



$$G = \sum_{i=1}^K n_i \left[RT \left(\ln \left(\frac{\phi_i P}{P_0} \right) + \ln(X_i) \right) + G_i^0(T, P_0) \right] \quad (\text{Ecuación 47})$$

En condiciones de equilibrio, para una temperatura y presión determinada, G tiene un valor global mínimo y n_i debe satisfacer los criterios elementales del balance de masa y de no-negatividad, de acuerdo con las ecuaciones 48 y 49:

$$\sum_i^k \beta_{ei} n_i = \beta_e \quad (e = 1, 2, 3, \dots, M) \quad (\text{Ecuación 48})$$

$$0 \leq n_i \leq n_{iT} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, K) \quad (\text{Ecuación 49})$$

Para caracterizar el comportamiento termodinámico de cada especie en el sistema en la región supercrítica se ha optado por emplear un método de EoS. La EoS seleccionada es la de Peng Robinson, que actúa como vínculo entre la presión y la temperatura del sistema y el volumen molar a través de parámetros basados en las propiedades críticas de las sustancias, como la temperatura crítica (T_C), la presión crítica (P_C) o el factor acéntrico (w). Dicha ecuación es útil para determinar algunas propiedades termodinámicas como la fugacidad, f , que mide la tendencia de un componente a abandonar su fase. ϕ_i es el coeficiente de fugacidad adimensional y actúa como factor de correlación entre la presión parcial del componente i en una mezcla ideal de gases y su presión parcial efectiva en la mezcla real. El equilibrio se alcanza cuando la fugacidad de un componente es igual en todas las fases.

Para los compuestos puros, la EoS de Peng Robinson tienen la forma de la ecuación 50:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2+2v-b^2} \quad (\text{Ecuación 50})$$

donde: a y b son parámetros específicos de cada componente

- a es un parámetro de atracción (ecuación 51)

$$a = \frac{0,45724R^2T_C^2}{P_C} \left[1 + fw \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{0,5} \right]^2 \quad (\text{Ecuación 51})$$

donde:

fw se correlaciona con el factor acéntrico w según la ecuación 52:

$$fw = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2 \quad (\text{Ecuación 52})$$

- b es un parámetro de repulsión (ecuación 53)

$$b = \frac{0,07780 RT_C}{P_C} \quad (\text{Ecuación 53})$$

Para hacer esta ecuación aplicable a una mezcla, se ha seleccionado de regla de mezcla de Van der Waals, comúnmente utilizada con este fin:

donde: a_m y b_m son parámetros dados por una regla de mezclado según las ecuaciones 54 y 58

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (\text{Ecuación 54})$$



con $a_{ij} = (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij})$ (Ecuación 55)

donde:

a_i es un parámetro asociado a cada componente puro, función de la temperatura, las propiedades críticas y el factor acéntrico

k_{ij} es un parámetro de interacción (ecuación 56) donde las k_{ij} son constantes de interacción binaria

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \text{ (Ecuación 56)}$$

El parámetro k_{ij} se ha estimado con los coeficientes viriales secundarios de la mezcla empleados por autores como Tang y Kitagawa [365] o Alshammari y Hellgardt [490] de acuerdo con la expresión de la ecuación 57:

$$k_{ij} = 1 - \frac{8(V_{ci}V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \text{ (Ecuación 57)}$$

El parámetro b de la mezcla, b_m viene dado por una regla de mezclado simple (ecuación 58):

$$b_m = \sum_i x_i b_i \text{ (Ecuación 58)}$$

donde:

b_i es una propiedad específica del componente, no depende de interacciones

La EoS de Peng Robinson se puede expresar como una ecuación polinomial de tercer orden de acuerdo con la ecuación 59 si se introduce el factor de compresibilidad Z como variable independiente:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \text{ (Ecuación 59)}$$

donde:

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \text{ (Ecuación 60)}$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \text{ (Ecuación 61)}$$

El coeficiente de fugacidad parcial para la especie i se puede calcular empleando la ecuación 62, e introduciendo, además de la regla de mezclado, el factor de compresibilidad, se puede determinar el coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla a partir de la expresión de la ecuación 63, y el potencial químico de la especie i mediante la expresión de la ecuación 64.

$$\phi_i = \frac{1}{Z} \exp \left(\frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\frac{\partial P}{\partial n_i} \Big|_{T, V, n_{j(j \neq i)}} - \frac{RT}{V} \right] dV \right) \text{ (Ecuación 62)}$$

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2B\sqrt{2}} * \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right) \text{ (Ecuación 63)}$$

$$\mu_i = RT \left[\ln \left(\frac{\phi_i P}{P_0} \right) + \ln(X_i) + G_i^0(T, P_0) \right] \text{ (Ecuación 64)}$$



Además de la fugacidad, para el análisis termodinámico y energético del proceso se han determinado otras propiedades termodinámicas como la entalpía H y la entropía S . Ambas se determinan con una expresión análoga según las ecuaciones 65 y 66, respectivamente, con tres términos que representan: la entalpía o entropía de formación para alcanzar las condiciones de temperatura y presión de referencia en condiciones ideales; el cambio de entalpía o entropía para alcanzar unas nuevas condiciones de temperatura, aún en condiciones ideales; y la entalpía o entropía residual, que representa el cambio de valor para alcanzar una presión determinada, pasando de unas condiciones ideales a reales, según el modelo termodinámico seleccionado.

$$H = H_0^{id} + \int_{T_0}^T C_p^{id} dT + H^R \quad (\text{Ecuación 65})$$

$$S = S_0^{id} + \int_{T_0}^T C_p^{id} dT - R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + S^R \quad (\text{Ecuación 66})$$

donde:

- C_p^{id} es la capacidad calorífica de un gas ideal
- H_0^{id} es la entalpía de un gas ideal a 25 °C y 1 atm
- H^R es la entalpía residual
- S_0^{id} es la entropía de un gas ideal a 25 °C y 1 atm
- S^R es la entropía residual

Para la estimación de los valores de C_p^{id} , H_0^{id} y S_0^{id} se han empleado los que contiene la base de datos del software Aspen Plus. Para el cálculo de H^R y S^R se pueden utilizar las ecuaciones 67 y 68:

$$H^R = \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv + RT(Z - 1) \quad (\text{Ecuación 67})$$

$$S^R = \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv + R \ln \frac{v}{v_0} \quad (\text{Ecuación 68})$$

Conociendo la entalpía y la entropía la energía de Gibbs se puede calcular de acuerdo con la ecuación 69:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Ecuación 69})$$

➤ ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD Y OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA

➤ ANÁLISIS TERMODINÁMICO

El objetivo del análisis termodinámico es evaluar la influencia de las variables de operación contempladas en la conversión del residuo en gases con alto potencial energético y, en particular, en H_2 .

Para ello, se han establecido una serie de parámetros de evaluación, tal y como se resume en la tabla 54, que permiten obtener conclusiones acerca del efecto de la variación de las condiciones de operación en el resultado del proceso de GASC y realizar una comparativa con los resultados de otros estudios.



PARÁMETROS DEL ANÁLISIS TERMODINÁMICO		
Objetivo valuación	Criterio	Corriente
Cantidad de gas producido	Caudal molar	Gas seco
Cantidad de H ₂ producido	Caudal molar	Gas seco
Proporción de H ₂ en el gas producido - pureza del gas	Fracción molar	Gas seco
Selectividad de H ₂ frente al resto de gases (CH ₄ , CO, CO ₂)	Ratio: fracción molar H ₂ / fracción molar gas de comparación	Gas seco
Rendimiento individual de cada gas producido (H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂)	Ratio: moles del gas individual producido / moles de residuo en alimentación	Gas seco vs residuo alimentación
Eficiencia de gasificación (EG)	Ratio (%): masa de gas producido / masa de residuo en alimentación	Gas seco vs residuo alimentación
Eficiencia de conversión de carbono (ECC)	Ratio (%): moles de átomos de carbono en gas producido / moles de átomos de carbono en residuo en alimentación	Gas seco vs residuo alimentación
Eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH)	Ratio (%): moles de átomos de hidrógeno en gas producido / moles de átomos de hidrógeno en residuo en alimentación	Gas seco vs residuo alimentación

Tabla 54. Parámetros de evaluación para el análisis termodinámico

○ **Cantidad de gas producido, pureza del gas y selectividad de los compuestos**

Para estudiar la cantidad de gas aprovechable producido en el proceso y la cantidad de H₂ obtenido se analiza el caudal molar del gas y del H₂ en base seca, resultante del proceso. Además de conocer la cantidad de gas obtenido es importante conocer su pureza. Para ello, se evalúa la composición de la mezcla de gases en base seca a través de la fracción molar. Comparando la fracción molar o proporción molar del H₂ en el gas frente a la fracción molar de otros gases como el CH₄, se puede establecer qué condiciones de operación poseen una mayor selectividad hacia la producción del H₂ y en qué medida.

Es habitual estudiar la composición del gas resultante a través de la fracción molar del gas en base seca, tal y como hacen en su estudio Susanti et al. [319], que analizaron la proporción de productos obtenida a partir de la conversión de n-decano y comprobaron que la presencia mayoritaria fue de H₂, CH₂, CO y CO₂. En estudios como el Fiori et al. [359] también se realizó un análisis de sensibilidad a la temperatura, presión, concentración y tipo de materia a convertir, pudiendo distinguir en qué condiciones se maximizaba la producción total de gas o de H₂ o la pureza de H₂, según la fracción molar resultante. En su estudio termodinámico, Gutiérrez Ortiz et al. [494] además de estudiar la producción total de cada gas, mediante el caudal molar, y la fracción molar de los gases en la mezcla en base seca en condiciones de equilibrio, también estudiaron en qué condiciones resultaba favorecida la selectividad del H₂ frente a otros

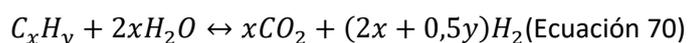


gases estableciendo una relación de acuerdo con la reacción global de reformado con ASC y la fracción molar resultante para cada uno de los gases individuales. En otros estudios como el realizado por Feng et al. [376] evaluaron en qué condiciones se ven favorecidas ciertas distribuciones de productos en la mezcla resultante a través de la estimación de la disminución de la energía de Gibbs de cada componente desde los reactivos hasta los productos, de manera que, un valor menor de energía de Gibbs indica una mayor probabilidad de que aparezca.

- **Rendimiento individual de los gases**

Para conocer el rendimiento individual de cada gas producido (H_2 , CH_4 , CO , CO_2) se realiza una comparación entre los moles de cada gas producido y los moles de residuo en la corriente de alimentación a gasificar.

Este parámetro ha sido empleado por múltiples autores con el objetivo de estudiar en qué condiciones se maximiza el rendimiento de conversión de los residuos en determinados gases. Calzavara et al. [375] señalan que el rendimiento de H_2 , expresado bajo la relación entre los moles de H_2 generados y los moles de materia a gasificar en la corriente de alimentación, representan la máxima cantidad de H_2 que se podría obtener en condiciones de equilibrio de manera análoga a cuando se conoce la estequiometría de la reacción y se realiza un balance de masa. Es decir, cuántos moles de H_2 se obtienen por cada mol de materia, en el caso de su estudio, de biomasa. Gutiérrez Ortiz et al. [494] fijaron como objetivo maximizar la producción de H_2 y para ello, realizaron un análisis termodinámico de los resultados de un modelo de equilibrio no estequiométrico, y determinaron en qué condiciones se optimizaba el rendimiento de H_2 relacionando los moles de H_2 obtenidos con los moles de alimentación, y comparándolo con el resultado de la reacción global de reformado con ASC para el glicerol establecida en otros estudios previos, obteniendo resultados concordantes. Para el caso particular del n-decano, existen estudios como el de Pinkwart et al. [396] en el que expresaron el rendimiento de cada gas como la relación entre los moles de gas producido y los moles de n-decano introducidos en la mezcla. Análogamente, Susanti et al. [319] también expresaron el rendimiento del gas como la relación entre los moles de gas y los moles del compuesto objeto de conversión de alimentación, entre los que se encontraba el n-decano. Además, establecieron como rendimiento máximo teórico de H_2 a partir de n-decano ($C_{10}H_{22}$) un valor de 31, determinado por la reacción global del proceso de GASC, combinando el reformado de vapor y la reacción de intercambio agua-gas representada por la ecuación 70, cuando la totalidad de la materia prima (en el caso de los alcanos de cadena larga) se someten al reformado de vapor y el CO producido se consume para producir H_2 adicional:



Este modo de valorar de manera teórica el rendimiento máximo de H_2 ha sido empleado en más estudios como el de Yan et al. [478], en el que estudiaron la GASC de la glucosa como compuesto modelo de la biomasa, e indicaron que el rendimiento máximo teórico de H_2 debe ser calculado convirtiendo todo el contenido de carbono de la alimentación en CO_2 mediante el aporte de oxígeno por parte del agua, con el consecuente aumento del valor de rendimiento cuando aumenta el ratio molar C/O desde el punto de vista termodinámico.



Alshammari [485], por su parte, trabajó con hexadecano como compuesto modelo y evaluó el rendimiento individual de cada gas, y en particular, de H_2 producto del proceso, relacionando los moles del gas obtenido frente a los moles de hexadecano en la alimentación.

- **Eficiencia de conversión en el proceso de GASC**

Con el objetivo de evaluar la eficiencia del proceso de gasificación en términos de conversión del residuo en gases y el papel del agua como medio de reacción y reactivo en el proceso, se han establecido tres relaciones porcentuales cuyo resultado debe concordar con las condiciones de equilibrio establecidas para la reacción de GASC: la eficiencia de gasificación (EG) o relación entre la masa total de gas producido en base seca y la masa del residuo a gasificar; la eficiencia de conversión de carbono (ECC), o ratio entre la cantidad de átomos de carbono en el gas producido y en el residuo de alimentación; y la eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH) que relaciona la cantidad de átomos de hidrógeno en el gas producido y en el residuo a valorizar.

En muchos estudios de GASC se emplea la eficiencia de gasificación de carbono a modo de balance de carbono debido a las dificultades para obtener un balance de masa cuando se forman productos sólidos que permanecen en el reactor [24]. De hecho, autores como Yan et al. [478] destacan la importancia de predecir la eficiencia de conversión de carbono de cara a la fase de experimentación ya que, en vista de los balances de masa, existen compuestos volátiles que tienden a ser convertidos prácticamente de manera completa en un amplio rango de compuestos, pero el carbono a menudo se gasifica parcialmente durante la gasificación. En cualquier caso, también evalúan la eficiencia de gasificación estableciendo una relación entre la masa de los productos gaseosos y la masa de la glucosa, en su caso, en la corriente de alimentación, para cuantificar el grado de conversión de la materia en gases. En estudios como el del Susanti et al. [319] se estudió la eficiencia de gasificación de carbono como la relación entre los moles de carbono total en los gases producidos y los moles totales de carbono en la alimentación, como el n-decano, estableciendo que la conversión del compuesto en gases es total cuando el porcentaje resultante es igual o superior al 100%. Otros estudios, como el de Tushar et al. [488] o el de Cao et al. [496] también analizan por separado tanto la eficiencia de gasificación, para medir el grado de conversión del residuo en gases, como la eficiencia de conversión de carbono, para medir el grado de conversión del carbono que contiene el residuo en gases permanentes. En trabajos realizados por el del grupo de investigación de Alshammari [485] empleando el hexadecano como compuesto modelo de los hidrocarburos líquidos también distinguen la eficiencia de gasificación, la eficiencia de gasificación de carbono y la eficiencia de gasificación de hidrógeno para comprobar si se produce la conversión total del hexadecano en gas o qué cantidad específica de carbono o hidrógeno respectivamente es convertida en gas. Precisamente Cao et al. [420] referencian la eficiencia de gasificación de carbono y la eficiencia de gasificación de hidrógeno como la relación entre el contenido total de carbono o hidrógeno respectivamente en el producto gaseoso frente al total en la materia a gasificar. Sawai et al. [406] incluso analizan la influencia de la etapa de pretratamiento mediante licuefacción con agua subcrítica en el resultado de su estudio experimental, comparando los moles de átomos de carbono en el producto gaseoso resultante con los moles de átomos de carbono en los lodos introducidos en el sistema para determinar la eficiencia de carbono gas o lo mismo en base de hidrógeno. Otro de los trabajos en los que se usan estas mismas relaciones, pero referidas al



compuesto glucosa es en el de Lee et al. [357], tanto para evaluar los resultados de experimentación como para desarrollar un modelo cinético de la GASC de la biomasa.

Para el cálculo de cada parámetro de evaluación del análisis termodinámico en las distintas condiciones de operación se ha empleado el n-decano como compuesto modelo de los aceites residuales, cuyas propiedades se han caracterizado de acuerdo con la información disponible en la base de datos del software empleado, Aspen Plus. El resto de magnitudes implicadas son resultado de cálculos intermedios en cada escenario de simulación.

➤ **ANÁLISIS ENERGÉTICO**

El objetivo del análisis energético es, por un lado, conocer cuáles son los requerimientos energéticos del sistema de GASC en función de las condiciones de operación, y por otro, diseñar y dimensionar posibles soluciones que permitan maximizar la eficiencia energética del proceso.

Para evaluar el balance energético del sistema se han definido una serie de parámetros de evaluación o control, cuya expresión resumida queda recogida en la tabla 55 y que se detallan a continuación.

PARÁMETROS DEL ANÁLISIS ENERGÉTICO			
Objetivo evaluación	Criterio	Corriente	Equipo
Capacidad de transferencia de calor del fluido caliente	Balance de masa entálpica (Δh) en el refrigerador	Producto vs producto refrigerado	Refrigerador
Capacidad de absorción de calor del fluido frío	Balance de masa entálpica (Δh) en los calentadores	Mezcla fría presurizada vs alimentación reactor	Calentadores
Aprovechamiento de la transferencia de calor del fluido caliente al frío	Balance de masa entálpica (Δh) fluido caliente – Balance de masa entálpica (Δh) fluido frío	Producto caliente vs mezcla fría	
Transferencia de calor en el intercambiador de calor	Potencia del intercambiador de calor	Producto caliente vs mezcla fría	Intercambiador de calor
Calor de calentamiento de la corriente de alimentación	Potencia en el calentador	Mezcla precalentada vs alimentación reactor	Calentador
Calor de reacción	Potencia en el reactor	Alimentación reactor vs producto	Reactor
Cantidad de energía consumida por la bomba	Potencia de la bomba	Mezcla vs mezcla presurizada	Bomba



PARÁMETROS DEL ANÁLISIS ENERGÉTICO			
Objetivo evaluación	Criterio	Corriente	Equipo
Poder calorífico del residuo	PCI residuo (base másica)	Residuo alimentación	
Poder calorífico del gas producido	PCI gas seco (base másica)	Gas seco	
Eficiencia del gas frío (EGF)	Ratio (%): (masa de gas seco * PCI gas seco) / (masa de residuo * PCI residuo)	Gas seco vs residuo alimentación	
Eficiencia global del proceso (EGP)	Ratio (%): flujo saliente de energía / flujo entrante de energía = [(masa de gas seco * PCI gas seco)] / [(masa de residuo * PCI residuo) + Aporte energía externa - Energía recuperada]	Gas seco vs residuo alimentación y corrientes intermedias	Bomba, IC, calentador, reactor

Tabla 55. Parámetros de evaluación para el análisis energético

o **Calentamiento, refrigeración y recuperación de calor**

En este estudio se ha hecho especial hincapié en el empleo de equipos de recuperación de calor, considerando la cesión de calor del fluido caliente de salida del reactor para calentar la corriente fría de entrada en el equipo mediante la instalación de un intercambiador de calor.

Análisis energéticos como el realizado por Castello y Fiori [438] señalan la gran importancia de considerar la integración de intercambiadores de calor capaces de transferir el calor sensible de la corriente resultante del proceso a la corriente de alimentación para mejorar la eficiencia energética del sistema de GASC y hacerlo viable. El estudio realizado por Withag et al. [492] tiene un enfoque muy específico en la evaluación de la eficiencia térmica del proceso completo, y en particular, destaca la gran repercusión que tiene en la mejora de la eficiencia global la eficacia de los intercambiadores de calor, que establece como el ratio entre el calor real transferido por el intercambiador de calor y la máxima transferencia de calor que se puede conseguir del fluido caliente al frío. Este aspecto tiene una influencia aún mayor cuando la cantidad de agua en la alimentación es elevada, o lo que es lo mismo, la concentración de la materia a gasificar es baja, debido a la alta capacidad de transferencia de calor del agua. Lu et al. [367] comprobaron que la eficiencia de recuperación de calor no solo mejora muy notablemente la eficiencia energética global del proceso, sino que además, el hecho de que el aporte de calor para el precalentamiento y el calentamiento de la alimentación proceda del interior del sistema, también mejora muy notablemente la eficiencia exergética, evitando pérdidas de calor e irreversibilidades, y por tanto, es clave optimizar la capacidad de transferencia de calor de las corrientes del sistema y la eficiencia de los equipos. Algunos estudios termodinámicos, como el realizado por Gutiérrez Ortiz et al. [494] recogen un análisis energético basado en las características del agua en el cambio de fase hasta la región supercrítica y dentro de ella, para conocer en qué condiciones se puede optimizar el consumo energético y la capacidad necesaria para los equipos, tratando, a su vez, de maximizar la producción de H₂. Para ello, emplean como magnitud de



referencia la entalpía del agua y evalúan el calor de vaporización asociado a cada cambio de fase. La potencia y eficiencia del intercambiador de calor fue estudiada con mayor detalle en un estudio posterior [493]. También Marias et al. [477] emplearon la evaluación de la entalpía de la mezcla para estimar la energía implicada en el proceso y, en concreto, para determinar la potencial recuperación de calor, a través de la cantidad de energía asociada a las fases de calentamiento y enfriamiento de las corrientes. Análogamente, se emplean como referencia para conocer los requerimientos y energéticos y el potencial de recuperación en el proceso los perfiles temperatura-entalpía en otros estudios como el de Gassner et al. [497].

La modelización matemática de los equipos de calentamiento y enfriamiento incluye balances de materia y energía y cálculos termodinámicos. En cuanto al balance de masa, se contempla que el caudal másico de la corriente de entrada y de salida tienen la misma magnitud, es decir, un valor constante total m , donde i representa las corrientes y j los componentes, tal y como se recoge en la ecuación 71:

$$\sum_{i,j} m_{i,entra}^j = \sum_{i,j} m_{i,sale}^j = m_{entra} = m_{sale} = m \text{ (Ecuación 71)}$$

En el balance de energía que se contempla la expresión de la ecuación 72, que cuantifica el flujo de calor generado o requerido, Q , incluso posibles pérdidas $Q_{pérdidas}$, como función del caudal másico total m y la entalpía específica h en la corriente de salida y de entrada, calculada a partir del calor específico y la entalpía de cambio de fase entre dos condiciones de temperatura.

$$Q = m (h_{salida} - h_{entrada}) + Q_{pérdidas} \text{ (Ecuación 72)}$$

donde:

- m : caudal másico (kg/h)
- h : entalpía específica (MJ/kg)
- Q : flujo de energía (MJ/h)

Para el dimensionamiento de la potencia del equipo intercambiador de calor se ha empleado el flujo total de calor despreciando las pérdidas, es decir, una eficiencia del equipo del 100%, para considerar un caso ideal en el que se recupera una cantidad de calor máxima desde el punto de vista teórico, tal como indican Calzavara et al. [375]. Teniendo en cuenta que el caudal másico considerado en el estudio se mantiene constante, se ha seleccionado como magnitud para cuantificar la capacidad de transferencia de calor de los fluidos la entalpía específica (h). Por tanto, la capacidad de cesión o absorción de calor de un fluido vendrá determinada por el balance de masa entálpica (Δh) de éste entre dos condiciones diferentes de temperatura, entre su estado final e inicial. El potencial de aprovechamiento de la transferencia de calor del fluido caliente al frío vendrá determinado por la diferencia entre la capacidad de cesión de calor del fluido frío entre su estado final e inicial y el consumo de calor del fluido frío ya presurizado para pasar de sus condiciones iniciales de temperatura a una temperatura superior, y se considerará óptimo cuando se igualen o, en todo caso, cuando el primero sea superior en valor absoluto.

Además de recuperar parte de energía térmica asociada al proceso mediante el uso de un intercambiador de calor, puede resultar necesario aportar energía adicional para calentar la alimentación hasta la temperatura requerida en el reactor, por lo que se evalúa también la potencia de un calentador adicional.



- **Energía de reacción y presurización**

Análogamente, resulta necesario evaluar el calor requerido o generado para que se produzca la reacción de GASC, en función de su carácter endotérmico o exotérmico, así como la energía consumida por la bomba para presurizar la mezcla de alimentación hasta alcanzar la presión de operación. Ambos factores se pueden dimensionar también en términos de potencia.

De manera análoga a las características caloríficas para el dimensionamiento de los intercambiadores de calor Gutiérrez Ortiz et al. [493] también estudiaron las necesidades térmicas para calentar los reactivos y que se mantuviera el proceso en el reactor. Fiori et al. [359] hicieron especial énfasis en el análisis energético de la demanda calorífica del proceso de GASC para conocer en qué condiciones la reacción se podía mantener de manera autosuficiente. En otro estudio de este grupo de investigación, en el que desarrollaron un modelo de equilibrio termodinámico para la GASC, Castello y Fiori [438] evaluaron la variación de la energía térmica asociada a la reacción global mediante la comparación de la entalpía del producto a la salida del reactor y la entalpía de los reactivos en función de variables como la temperatura y la concentración de la materia, incluso evaluando la posible adición de un agente oxidante para cambiar la naturaleza de la reacción de endotérmica a exotérmica. Tal y como especifican Feng et al. [376] en su estudio, para el cálculo de la entalpía de reacción se ha considerado que, en el lado de los reactivos la entalpía es la de la mezcla del agua y la materia a gasificar, y en el lado del producto, la de la mezcla del agua y los productos de reacción.

- **Eficiencia energética**

- **Poder calorífico de las corrientes y eficiencia del gas frío (EGF)**

A la hora de determinar las características energéticas de un sistema no se tienen por qué tener en cuenta tan solo el consumo o generación de energía asociado a cada equipo, sino que también puede considerarse el potencial energético de una corriente energética. En este caso, se ha evaluado el poder calorífico del gas resultante del proceso, susceptible de ser empleado para la generación de energía mediante el uso de otras tecnologías que conforman soluciones integradas con el sistema de GASC. Para el cálculo del poder calorífico del gas se ha considerado el valor asociado a los componentes de la mezcla H_2 , CH_4 y CO y se ha despreciado el CO_2 , cada uno de ellos ponderado según su fracción o proporción en la mezcla, X , según la ecuación 73:

$$PCI = X_{H_2} * PCI_{H_2} + X_{CH_4} * PCI_{CH_4} + X_{CO} * PCI_{CO} \text{ (Ecuación 73)}$$

Los valores de poder calorífico superior e inferior empleados en el cálculo proceden de la base de datos del software Aspen Plus y se resumen en la tabla 56 expresados en base másica, molar y volumétrica. La bondad de estos datos ha sido cotejada con otros estudios como el realizado por Cao et al. [496] con Aspen Plus para evaluar la eficiencia de un sistema que integra el proceso de GASC mediante el uso del gas de síntesis resultante para la producción de calor y electricidad en cogeneraciones con alto potencial en la industria papelera; o el elaborado por Barrera et al. [545] en el que emplean el software Aspen Plus para modelizar la gasificación de carbón para la producción de gas de síntesis y realizan un análisis termodinámico y energético del proceso. A su vez, sus datos fueron validados en base al estudio de Waldheim y Nilsson [546], en el que de manera específica se analizan los métodos y datos empleados por



empresas, universidades, etc. implicadas en actividades de gasificación o procesos análogos para estimar el poder calorífico de los gases producidos.

PODER CALORÍFICO INFERIOR											
PCI (base másica) MJ/kg				PCI (base molar) MJ/kmol				PCI (base volumétrica) MJ/m ³			
n-decano	H ₂	CH ₄	CO	n-decano	H ₂	CH ₄	CO	n-decano	H ₂	CH ₄	CO
44601,2	119,9	50,0	10,1	6346,1	241,7	802,7	282,8	459592,0	10,2	34,0	12,0
PODER CALORÍFICO SUPERIOR											
PCS (base másica) MJ/kg				PCS (base molar) MJ/kmol				PCS (base volumétrica) MJ/m ³			
n-decano	H ₂	CH ₄	CO	n-decano	H ₂	CH ₄	CO	n-decano	H ₂	CH ₄	CO
48036,2	141,9	55,6	10,1	6834,8	286,2	891,6	282,8	494987,0	12,1	37,8	12,0

Tabla 56. Poder calorífico del compuesto a valorizar y de los productos del proceso de GASC. Fuente: Base de datos de Aspen Plus

En el estudio en el que Letellier et al. [476] recogen el modelo termodinámico de equilibrio desarrollado para modelizar la GASC de biomasa con alto grado de humedad evalúan tanto la cantidad de fase líquida y gaseosa resultante una vez separadas como el PCI del gas como parámetros para estimar el potencial de uso del gas.

A través de la relación entre el poder calorífico del gas resultante y el poder calorífico del residuo a valorizar energéticamente, ponderados con la masa de cada fluido para considerar la cantidad de energía total disponible en cada corriente, se puede conocer la eficiencia del gas frío (EGF).

Alshammari y Hellgardt [495] cuantificaron la eficiencia de gasificación como el ratio entre la energía contenida en las especies gaseosas producidas y el contenido de energía en el hidrocarburo empleado como materia prima. Para ello, estimaron la relación entre la suma del número de moles de cada producto gaseoso presente en la corriente de salida (H₂, CH₄, CO, CH₃ y C₂H₆) multiplicado por su PCI en kJ/mol y el número de moles de hexadecano introducido en el sistema por su PCI. También Withag et al. [492] estimaron la cantidad de energía presente en la corriente gaseosa producida y en la corriente de alimentación y relacionaron su PCI y el caudal másico de cada corriente de cara a estimar la eficiencia del proceso. En su análisis energético Castello y Fiori [438] estudiaron de manera combinada la evolución del calor de reacción y el poder calorífico del gas resultante, y completaron el concepto de eficiencia energética considerando también la cantidad total de gas producida de manera conjunta con su PCS, para tener en cuenta la cantidad total de energía disponible. Gassner et al. [497] evaluaron la eficiencia de conversión del producto, biomasa en el caso de estudio, relacionando el PCI del gas y el caudal másico obtenido con el PCI y el caudal másico de la biomasa introducida en el sistema, e incluso hablan de eficiencia de conversión en electricidad y calor sustituyendo el numerador por la energía o calor generado respectivamente como resultado del uso del gas de síntesis.



- **Eficiencia global del proceso (EGP)**

El balance energético completo del proceso tiene en cuenta tanto el potencial energético de las corrientes de entrada y salida como los consumos energéticos de los equipos y la capacidad de recuperación de calor dentro del sistema. De modo que la eficiencia global del proceso (EGP) queda caracterizada por el ratio entre los flujos salientes de energía y los flujos entrantes de energía o intrínsecos al sistema, como la posible recuperación de calor. Con carácter general, se ha adoptado un signo positivo para los flujos de que representan un consumo de energía y negativo para los que suponen una cesión o recuperación de energía calorífica.

Estudios como el realizado por Sawai et al. [406], en el que se realiza un balance energético para evaluar el potencial de integración del proceso de GASC para la generación de energía in situ señalan que, no solo es posible generar suficiente energía para que funcione una instalación de tratamiento de agua potable empleando el producto resultante de la GASC de los lodos de depuración, sino que, recuperando además el calor residual es posible incluso obtener energía sobrante. Para llegar a esa conclusión relacionaron la eficiencia energética global y la energía producida por gas, teniendo en cuenta el rendimiento del gas resultante de la GASC y el calor de combustión de cada componente gaseoso.

Algunos estudios como el de Gutiérrez Ortiz et al. [493] no solo consideran de manera individual los requerimientos energéticos y la eficiencia de cada equipo, sino también a nivel global integrando el proceso de GASC, con el objetivo de que el sistema global resulte autosuficiente a la par que se maximice la producción de H_2 . Fiori et al. [359] también estudiaron la eficiencia global del proceso teniendo en cuenta todos los flujos entrantes y salientes, estableciendo relaciones como la energía neta producida empleando el gas resultante de la GASC frente al poder calorífico inferior de la materia en la corriente de alimentación para alcanzar un régimen autosuficiente del sistema. Con el objetivo de maximizar la eficiencia energética global del proceso en el que integraron la gasificación hidrotérmica de hexadecano en el reactor con otros equipos como intercambiadores para la recuperación de calor, Alshammari y Hellgardt [495] establecieron un ratio entre los flujos de energía del sistema y los de entrada asociados a cada equipo, todos expresados en términos de potencia. Withag et al. [492] centran la eficiencia del proceso en su eficiencia térmica, considerando tanto la cantidad de energía del gas producido y de la alimentación convertida, como los requerimientos para la presurización de la alimentación y su calentamiento, considerando la posible combustión de un combustible como CH_4 para generar la energía térmica necesaria, procedente de una fuente externa, o el CH_4 producido en el propio proceso. Cao et al. [496] evalúan la eficiencia energética del sistema completo integrando el proceso de GASC y el uso posterior del gas de síntesis obtenido mediante la recuperación de energía térmica y la generación de energía eléctrica. Para ello, establecen un ratio entre los flujos de energía saliente útil y los flujos entrantes, tanto en términos de potencia de los equipos como de PCI del H_2 purificado y el PCI de las materias combustibles introducidas en el sistema, tanto la materia a gasificar, como el combustible alternativo (como gas natural) de cuya combustión se produce la energía térmica demandada para que se produzca el proceso de GASC, eminentemente endotérmico. Gassner et al. [497] además de la eficiencia de conversión de la biomasa en gas de síntesis, electricidad o calor, como productos finales, evalúan la eficiencia energética y exergética global de todo el proceso relacionando los flujos de energía producidos con los consumidos, tanto en las corrientes de entrada como en términos de electricidad y



calor. Para tratar de buscar una expresión más homogénea, incluso hablan de eficiencia química, estableciendo una equivalencia entre la cantidad de combustible de referencia (gas natural) necesario para generar la cantidad de energía neta estimada. Lu et al. [367] evalúan la eficiencia energética y la eficiencia exergética global del sistema relacionando todos los flujos de energía salientes con los entrantes, asumiendo que la reacción es endotérmica y por tanto el aporte de calor se realiza a través de una fuente externa de calor, pero que también es posible mejorar la eficiencia mediante recuperación de calor. En su caso, además, establecen una relación análoga a la de eficiencia para evaluar el ratio de pérdida de energía y de exergía.

En este estudio se ha empleado para el cálculo de la eficiencia global del proceso la relación entre la cantidad de energía disponible en la corriente gaseosa de salida y la corriente residual de entrada, incluyendo los requerimientos energéticos para su calentamiento o refrigeración y presurización, así como la posible recuperación de energía en el intercambiador de calor.

Tal y como indican en su estudio Calzavara et al. [375] es posible modelizar la eficiencia energética del proceso teniendo en cuenta diversos aspectos termodinámicos, con antecedentes que indican una buena correspondencia en el orden de magnitud entre los resultados de experimentación y los cálculos teóricos realizados basados en el equilibrio termodinámico con la minimización de la energía de Gibbs, teniendo en cuenta tanto balances de masa como balances de energía. Para calcular la eficiencia energética del proceso, estos autores usaron un ratio análogo al empleado en este estudio bajo la ecuación 73:

$$X = \frac{PCI_{H_2+CO}}{PCO_{biomasa\ seca} + Emergía\ externa - Energía\ recuperada} \quad (\text{Ecuación 73})$$

Para tener en cuenta un posible objetivo de pureza máxima de H_2 en el producto gaseoso resultante se podría despreciar el contenido de CH_4 en el gas, ya que posee un PCI notablemente inferior al del H_2 y podría desvirtuar el valor de eficiencia energética. No obstante, para tener una visión más global, en este estudio se ha considerado también el contenido energético asociado a la presencia de CH_4 . Por otro lado, dentro de las posibilidades para la recuperación de energía, contemplan algunas como el empleo de intercambiadores de calor o la recuperación de trabajo mediante el empleo de gas de síntesis generado en una turbina. En el trabajo de Marias et al. [477] también se emplea una expresión análoga para determinar la eficiencia global del proceso, representada bajo la ecuación 74, aunque en este estudio el término de recuperación de energía no se ha asociado al equipo de separación, sino que se realiza en una fase de intercambio de calor previa a la separación de las fases líquida y gaseosa y, por tanto, se substraerá directamente del término de energía requerida para el calentamiento de la corriente de alimentación hasta la temperatura de reacción.

$$\eta = \frac{\dot{m}^{gas,sep} PCI^{gas,sep}}{\dot{m}^0 PCI^0 + \dot{m}^{aire} PCI^{aire} + Q^{reac} - Q^{sep}} \quad (\text{Ecuación 74})$$

3.2.2. DISEÑO DEL SISTEMA Y MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN DEL PROCESO

3.2.2.1. DISEÑO Y MODELO DEL SISTEMA

El modelo del sistema diseñado está compuesto por las corrientes y equipos representados en la figura 122, que incluyen, además del reactor donde tienen lugar las reacciones de GASC, el mezclado y



presurización de las corrientes de alimentación, un sistema de recuperación de calor mediante intercambio de calor y un calentador adicional y un separador de las corrientes líquida y gaseosa producto del proceso.

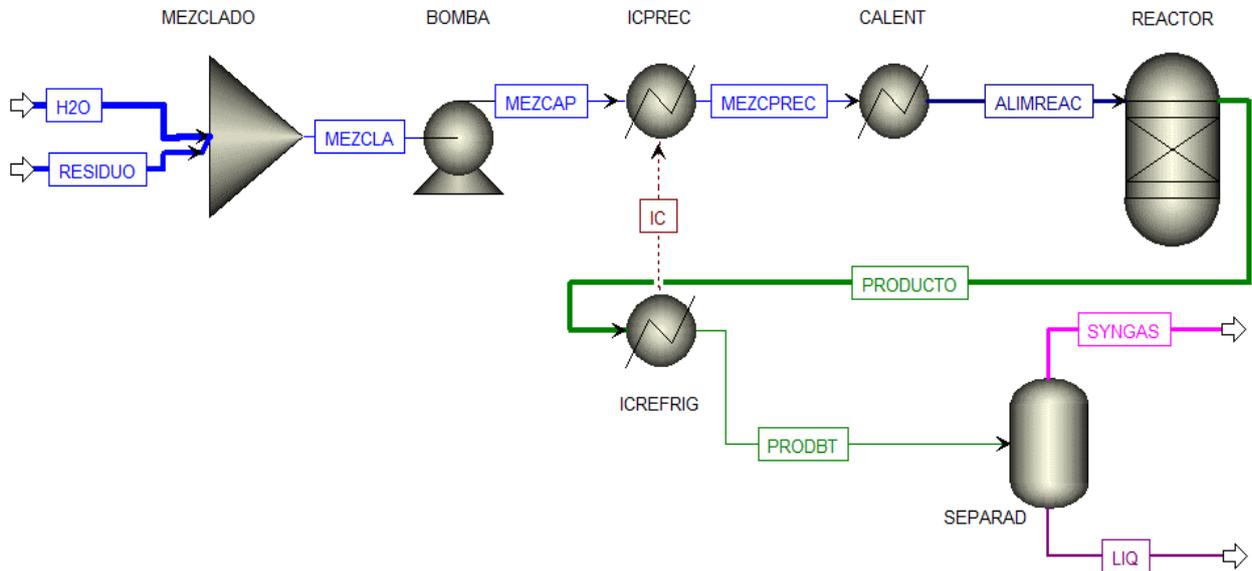


Figura 122. Esquema del sistema completo de gasificación con agua supercrítica

➤ PROCESO DE GASC

Las reacciones propias del proceso de GASC tienen lugar en el equipo “REACTOR” en función de los parámetros de operación fijados. Para modelizar el reactor, se ha empleado el modelo RGibbs de Aspen Plus que representa en el que el proceso tiene lugar en unas condiciones de equilibrio tanto químico como termodinámico.

Se han establecido unas condiciones de operación a temperatura “Treacción” y presión “Preacción” constantes, en régimen estacionario, adoptando la misma temperatura y presión para las corrientes de entrada “ALIMREAC” y salida “PRODUCTO” del reactor, es decir, un proceso isobárico e isotérmico, de modo que el resultado de energía térmica asociado al proceso representa el consumo o generación de calor en la propia reacción y no incluye la energía necesaria para calentar y presurizar la corriente de alimentación hasta alcanzar la región supercrítica. El flujo de energía “Qreacción” puede tener distintos valores, con el siguiente significado:

- un valor positivo representa una demanda de calor por tratarse de una reacción endotérmica, y, por tanto, necesita aporte de calor a partir de una fuente externa;
- un valor negativo representa una reacción exotérmica y, con ello, la generación de calor de reacción; y
- un valor nulo, significa que la reacción se puede llevar a cabo en régimen autotérmico.

➤ MEZCLA Y PRESURIZACIÓN DE LA CORRIENTE DE ALIMENTACIÓN

Las corrientes de alimentación, compuestas por agua “H2O” y el aceite residual “RESIDUO”, representado por el compuesto modelo n-decano, se mezclan en distintas proporciones en el equipo “MEZCLADO”,



según el criterio de concentración del residuo fijado en porcentaje en peso (wt%) constituyendo la corriente "MEZCLA", y se presurizan de manera conjunta, pasando a denominarse mezcla a alta presión "MEZAP", para estudiar la evolución de las características de la alimentación desde las condiciones ambientales hasta que el agua supera su punto crítico y a lo largo de la región supercrítica.

En el modelo se ha supuesto que por debajo el punto crítico la mezcla se efectúa en condiciones ideales. Además, se ha establecido que no se producen pérdidas de presión en los equipos y por defecto se ha considerado una eficiencia de los equipos de factor 1, por lo que se ha establecido como presión de consigna en la salida la bomba "Psalidabomba" la presión a la que se llevará a cabo la reacción de GASC "Preacción".

➤ **CALENTAMIENTO Y REFRIGERACIÓN DE LAS CORRIENTES DEL PROCESO Y RECUPERACIÓN DE CALOR**

En el modelo la corriente de alimentación "ALIMREAC" entra en el reactor en condiciones de presión y temperatura iguales a aquéllas en las que tiene lugar el proceso de GASC y el producto de salida "PRODUCTO" posee los mismos valores de presión y temperatura. Esto conlleva que sea necesario calentar la mezcla previamente a su introducción en el gasificador y la refrigeración del producto de salida para su almacenamiento o uso.

Con el objetivo de mejorar la eficiencia energética del proceso en numerosas ocasiones se ha señalado la importancia de emplear un sistema de recuperación de energía que puede estar basado en diversas alternativas:

- recuperación de calor y energía del sistema a partir del calor que posee el producto de salida del reactor y/o recirculación del agua empleada aún a alta temperatura y presurizada; y/o
- recuperación de energía mediante el empleo de equipos complementarios como turbinas o pilas de combustible que utilizan parte del gas obtenido de la reacción para generar energía utilizable in situ.

En base a su análisis energético Castello y Fiori [438] indican la importancia de integrar en el sistema intercambiadores de calor capaces de transferir el calor sensible del producto de reacción a la corriente de alimentación para mejorar la eficiencia energética del proceso íntegro. Esta posibilidad se incorpora en algunos estudios de desarrollo de modelos y análisis termodinámicos como el realizado por Feng et al. [376] o el de Tushar et al. [488]. De hecho, el potencial de recuperación de calor de la corriente de salida para precalentar la de entrada al reactor y la importancia de la eficiencia de los equipos ha sido evaluada en diversos estudios como el de Lu et al. [367] y Marias et al. [477]. Lu et al. [367] señalan la gran repercusión de la eficiencia de intercambio de calor sobre la eficiencia global del proceso, de energía y de exergía, tanto en equipos como el reactor, como en el intercambiador de calor, precalentador y refrigerador. Además, evalúan la influencia del reciclado de agua y señalan que, en función de la cantidad de CO₂ disuelto, al aumentar el ratio de reciclado de agua puede aumentar la fracción molar de H₂ y por tanto su pureza, pero puede también provocar una reducción en el ratio de recuperación del H₂ en el equilibrio gas-líquido en el separador. Para evitar distorsionar los resultados del proceso de GASC, en este estudio no se ha evaluado la posibilidad de reciclar la corriente líquida tras la separación de las fases.



Existen trabajos en los que se estudia simultáneamente la posibilidad de integrar el proceso de GASC con recuperación de calor de la corriente de salida con intercambiadores de calor y la generación de energía para cubrir los requerimientos energéticos del proceso mediante tecnologías como turbinas o pilas de combustible, como en los estudios de Gutiérrez Ortiz et al. [493] y Fiori et al. [359] o el diseño de un sistema de cogeneración a implementar en la industria papelera de Cao et al. [496], con buenos resultados desde el punto de vista energético. En algunos estudios como el de Calzavara et al. [375] o el de Withag et al. [492], con un enfoque claramente energético, se hace referencia a las tres posibilidades: la instalación de intercambiadores de calor, la generación de energía en equipos de combustión, turbinas, etc., y el reciclado de la corriente de agua de salida, pero, en todo caso, destacan para la mejora de la eficiencia del proceso la primera opción,

En vista de que la instalación de intercambiadores de calor ha sido señalada por diversos autores como una de las medidas más eficaces o la más eficaz en la mejora de la eficiencia energética, con una repercusión de gran calado, en el diseño del sistema de este estudio se ha previsto la recuperación de calor de la corriente de salida del reactor a través del circuito secundario de un intercambiador de calor "ICREFRIG" del que sale el producto a baja temperatura "PRODBT" haciendo efectiva la transferencia de calor a la mezcla presurizada "MEZAP", que atraviesa el circuito primario del intercambiador de calor "ICPREC" para su precalentamiento hasta una cierta temperatura, constituyendo la corriente "MEZPREC".

Para materializarlo, en el modelo se ha empleado una corriente de calor "IC" que representa la máxima capacidad de cesión de calor del producto caliente desde la temperatura de reacción hasta una temperatura fijada de refrigeración "Trefrigeración", para el precalentamiento de la mezcla fría presurizada hasta una temperatura "Tprecalentamiento". Se pueden dar tres supuestos:

- $T_{precalentamiento} < T_{reacción}$: cuando la capacidad de cesión de calor del fluido caliente es menor que el consumo de calor de la mezcla fría para alcanzar $T_{reacción}$, la mezcla fría sale del intercambiador de calor a la temperatura " $T_{precalentamiento}$ ".
Se ha previsto un equipo adicional "CALENT" cuya potencia térmica " $Q_{calentador}$ " tendrá un valor positivo y representará el calor adicional necesario para calentar la mezcla precalentada hasta la consigna " $T_{calentamiento}$ " igual a $T_{reacción}$.
- $T_{precalentamiento} = T_{reacción}$: condiciones de operación en las que la capacidad de cesión de calor del fluido caliente coincide con la demanda de calor de la mezcla fría para alcanzar $T_{reacción}$.
En este caso $Q_{calentador}$ tendrá un valor nulo.
- $T_{precalentamiento} > T_{reacción}$: cuando la demanda de calor de la mezcla fría para alcanzar $T_{reacción}$ es inferior a la capacidad de transferencia de calor del fluido caliente no es necesario el empleo del calentador y el valor negativo de $Q_{calentador}$ representa una recuperación de calor adicional que se puede emplear para su aporte al reactor en caso de tratarse de una reacción endotérmica.

Cabe citar que la recuperación de calor es factible una vez el sistema se encuentre en operación, pero para poder iniciar el proceso y que la mezcla de alimentación alcance la región supercrítica, toda la energía



de calentamiento se debe aportar a partir de una fuente externa, con el alto consumo energético que de ello se deriva.

➤ **SEPARACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN**

Para la modelización de la separación de los productos de reacción se ha seleccionado un separador “SEPARAD” tipo flash de dos fases: líquido-gas. La corriente de entrada en el separador “PRODBT” ya se encuentra a baja temperatura, “Trefrigeración”, tras pasar por el intercambiador de calor, pero aún se encuentra presurizada con un valor “Preacción”. Se ha contemplado el uso de un separador simple, y, por tanto, se ha despreciado su consumo energético, a partir del cual salen dos corrientes:

- Syngas “SYNGAS”: producto gaseoso compuesto por H₂, CH₄, CO y CO₂ en distintas proporciones, presurizado, susceptible de ser purificado en función de sus características y uso objetivo (mediante equipos de absorción por diferencias de presión, membranas...), almacenado, o empleado directamente en equipos como combustores de turbinas o pilas de combustible, aprovechando esta ventaja para reducir los costes de almacenamiento y presurización del gas final.
- Fase líquida “LIQ”: compuesta mayoritariamente por agua, se puede someter a algún tipo de tratamiento, en caso de ser necesario, y sería reciclada mediante su uso de nuevo en el proceso mediante recirculación, o despresurizada y vertida a la red. El reciclaje de esta corriente puede suponer un ahorro energético en la presurización de la corriente de alimentación del sistema.

En las tablas 57 y 58 se resumen las características principales de los equipos y corrientes que conforman el sistema completo de GASC, además de las consignas establecidas para la operación del sistema.

EQUIPOS		
Acrónimo	Representa	Consigna
MEZCLADO	Mezcla de las corrientes de alimentación en una concentración determinada	
BOMBA	Equipo de presurización hasta la presión de reacción	Psalidabomba = Preacción
ICPREC	Circuito primario del intercambiador de calor (IC): precalentamiento de la mezcla fría	Aprovechamiento QIC - hasta alcanzar Tprecalentamiento
CALENT	Calentador desde la temperatura de precalentamiento hasta la temperatura de reacción, en caso de no haber sido alcanzada en el IC	Tcalentamiento = Treacción
REACTOR	Reactor en el que se producen las reacciones del proceso de GASC en condiciones de equilibrio termodinámico	Treacción, Preacción
ICREFRIG	Circuito secundario del intercambiador de calor (IC): refrigeración del producto de reacción caliente	Trefrigeración
SEPARAD	Separación simple de las fases líquida y gaseosa resultantes del proceso de GASC	Separación 2 fases: líquido-gas

Tabla 57. Resumen de equipos del sistema de GASC



CORRIENTES			
Tipo	Acrónimo	Representa	Consigna
Material	H₂O	Agua de reacción	Tagua, Pagua, Qagua
Material	RESIDUO	Aceites residuales representados por n-decano como compuesto modelo	Tresiduo, Presiduo, Qresiduo
Material	MEZCLA	Mezcla de agua y n-decano en una concentración determinada	Concentración de residuo en la mezcla (wt%)
Material	MEZAP	Mezcla a alta presión (AP) a Pbomba	
Material	MEZPREC	Mezcla precalentada mediante el sistema de recuperación de calor a Pbomba y Tprecalentamiento	
Material	ALIMREAC	Alimentación del reactor en condiciones Treacción, Preacción	
Material	PRODUCTO	Producto de GASC en condiciones de Treacción, Preacción: corriente compuesta por H ₂ O, H ₂ , CH ₄ , CO y CO ₂	
Material	PRODBT	Producto de GASC a baja temperatura (BT) a Trefrigeración y Preacción: corriente compuesta por H ₂ O, H ₂ , CH ₄ , CO y CO ₂	
Material	SYNGAS	Fase gaseosa del producto de GASC a baja temperatura (BT) a Trefrigeración y Preacción: corriente compuesta por H ₂ , CH ₄ , CO y CO ₂	
Material	LIQ	Fase líquida del producto de GASC a baja temperatura (BT) a Trefrigeración y Preacción: corriente compuesta por H ₂ O	
Calor	IC	Transferencia de calor del fluido caliente (producto) al fluido frío (mezcla AP) para su precalentamiento	QIC: transferencia de calor del fluido caliente al frío

Tabla 58. Resumen de corrientes del sistema de GASC

3.2.2.2. ESCENARIOS DE SIMULACIÓN

Con el objetivo de realizar el análisis termodinámico y análisis energético del sistema de GASC diseñado, se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad para evaluar la influencia de los parámetros de operación: temperatura, presión y concentración del residuo en la corriente de alimentación.

Para ello, se han fijado algunas condiciones de contorno como la temperatura y la presión de las corrientes de entrada al sistema en condiciones ambientales (25 °C y 1 atm) o la temperatura de refrigeración del producto (25 °C).



Para poder comparar los resultados con otros estudios con enfoque industrial como el realizado por Tushar et al. [488] o de experimentación como el desarrollado en la planta piloto VERENA del Forschungszentrum Karlsruhe (FzK) en Alemania [325], se ha diseñado un sistema con capacidad para gasificar un caudal de alimentación total de 100 kg/h, en que se analiza el efecto de la concentración del residuo en la mezcla, variando su proporción en peso en un rango entre 2 y 35 wt%, es decir, con unos caudales del residuo de entre 2 y 35 kg/h, de acuerdo con la estimación de cantidad de aceites residuales generados en las instalaciones en España del apartado 3.2.1.2.1. Se ha establecido un valor máximo de 35 wt% ya que ha sido señalado como valor a partir del cual disminuye la producción de hidrógeno, como en el caso del análisis termodinámico realizado por Alshammari y Hellgardt [490], que emplearon hexadecano como compuesto modelo de los hidrocarburos líquidos. Además, las corrientes de alimentación con altas concentraciones resultan más difíciles de gasificar [319, 362] y pueden ocasionar problemas de bombeo y atascamiento [340] con la formación de productos indeseados como depósitos de material carbonoso y mineral [23], haciendo que sea necesario el uso de bombas especiales más complejas [378] o un pretratamiento [406, 469].

En cuanto a la temperatura de reacción, en base a los estudios realizados, tal y como se plasma en el apartado 2.3 de esta memoria, es la variable de operación con una mayor influencia en el resultado del proceso, comparado con la concentración y la presión [23], y la selectividad de producción de H_2 frente al CH_4 se ve favorecida en condiciones de reacción a mayor temperatura por tratarse de reacciones fundamentalmente endotérmicas [312, 329]. Por ello, se diseñado un proceso de gasificación con agua supercrítica con un amplio rango de temperatura, pero con valores a partir de 500 °C, para garantizar la producción de H_2 , y hasta un límite superior de 900 °C, para que resulte factible disponer de materiales resistentes a la temperatura de diseño y los costes energéticos, que aumentan notablemente con la temperatura, resulten viables [24, 375].

Para la presión de reacción se ha adoptado un rango de valores entre 230 bar, para superar el punto crítico del agua, y un aumento dentro de la región supercrítica hasta los 320 bar. Este valor se ha limitado por diversos factores: la existencia de estudios en los que se concluyó que la influencia de la presión en aspectos como el rendimiento individual de los gases, la eficiencia de gasificación o el poder calorífico del gas resultante es poco significativa [478, 491], señalado por Zhiyong y Xiuyi [56] y Zhang et al. [99] en sus estudios experimentales de GASC de residuos aceitosos, y diversos trabajos [312, 340, 363] que señalan que a partir de una presión determinada el rendimiento de H_2 (gas objetivo) disminuye; la disponibilidad de materiales resistentes a las condiciones de presión dentro de la región supercrítica [24, 375] y de equipos comerciales con capacidad suficiente para la presurización de la corriente de alimentación [337], que también se puede ver comprometida; y el requerimiento energético que conlleva el salto de presión de diseño.

En la tabla 59 se resume el rango de valores contemplado para cada una de las variables de operación del proceso, así como la corriente o equipo de consigna en el modelo.



CONDICIONES DE OPERACIÓN				
Parámetro	Magnitud	Rango de valores	Equipo consigna	Corriente consigna
Caudal de alimentación	kg/h	100		H2O, RESIDUO
Concentración del residuo en la alimentación	wt% (% en peso)	2-35		H2O, RESIDUO
Temperatura de entrada de corrientes de alimentación	°C	25		H2O, RESIDUO
Presión de entrada de corrientes de alimentación	bar	1,01325		H2O, RESIDUO
Temperatura de reacción	°C	500-900	CALENTADOR REACTOR	
Presión de reacción	bar	230-320	BOMBA REACTOR	
Temperatura de refrigeración	°C	25	ICREFRIG	

Tabla 59. Condiciones de operación estudiadas

Para la realización del estudio de sensibilidad y optimización del proceso se han elaborado diversos casos de estudio para su simulación con todas las combinaciones posibles entre: concentración del residuo con un valor inferior de 2 wt% y entre 5 y 35 wt% con incrementos de 5 wt%, temperatura de operación entre 500 y 900 °C con incrementos de 10 °C y presión de operación entre 230 y 320 bar con incrementos de 10 bar, resultando un total de 3.279 casos evaluados.

3.2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En base al sistema diseñado para la gasificación con agua supercrítica de residuos de aceites para la obtención de un gas con alto contenido en hidrógeno y su modelización y simulación mediante el software Aspen Plus se ha podido obtener una serie de resultados cuyos valores más representativos se recogen y discuten a continuación en base a los parámetros de evaluación fijados, detallados en el apartado 3.2.1.2.2..

3.2.3.1. ANÁLISIS TERMODINÁMICO

El objetivo del análisis termodinámico es evaluar la influencia de las variables de operación contempladas en la conversión del residuo en gases con alto potencial energético y, en particular, en hidrógeno.

Los parámetros de evaluación establecidos se han particularizado para el modelo elaborado para el sistema de GASC tomando como base de comparación los datos asociados a la corriente “RESIDUO”, en función de su concentración en la mezcla de alimentación, y los resultados obtenidos para la corriente “SYNGAS”, tal y como se muestra en la tabla 60.



PARÁMETROS DEL ANÁLISIS TERMODINÁMICO		
Objetivo evaluación	Criterio	Corriente
Cantidad de gas producido	Caudal molar	SYNGAS
Cantidad de H ₂ producido	Caudal molar	SYNGAS
Proporción de H ₂ en el gas producido - pureza del gas	Fracción molar	SYNGAS
Selectividad de H ₂ frente al resto de gases (CH ₄ , CO, CO ₂)	Ratio: fracción molar H ₂ / fracción molar gas de comparación	SYNGAS
Rendimiento individual de cada gas producido (H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂)	Ratio: moles del gas individual producido / moles de residuo en alimentación	SYNGAS vs RESIDUO
Eficiencia de gasificación (EG)	Ratio (%): masa de gas producido / masa de residuo en alimentación	SYNGAS vs RESIDUO
Eficiencia de conversión de carbono (ECC)	Ratio (%): moles de átomos de carbono en gas producido / moles de átomos de carbono en residuo de alimentación	SYNGAS vs RESIDUO
Eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH)	Ratio (%): moles de átomos de hidrógeno en gas producido / moles de átomos de hidrógeno en residuo de alimentación	SYNGAS vs RESIDUO

Tabla 60. Parámetros de evaluación para el análisis termodinámico, particularizados para el modelo

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La variable temperatura ha sido señalada en numerosas ocasiones [23, 312] como el parámetro de operación con mayor influencia en la variación de cantidad de gas resultante del proceso y la proporción de H₂ en la mezcla.

Para analizar su influencia se ha estudiado la evolución de los parámetros de evaluación del análisis termodinámico en unas condiciones de temperatura de reacción entre 500 y 900 °C en distintas condiciones de presión de reacción y concentración de residuo en la mezcla de alimentación. Para ilustrar la discusión de los resultados que se recoge a continuación se plasma a nivel gráfico el valor de los parámetros de control para un caso de referencia con presión de operación 240 bar y concentración del residuo 5 wt%.

- **Cantidad de gas producido, pureza del gas y selectividad de los compuestos**

En términos de producción de gas no solo la cantidad de gas total generado aumenta con la temperatura, sino que la producción de H₂ también sigue esta tendencia. Para el caso reflejado en la figura 123, en el que la corriente de entrada posee una concentración de residuo del 5 wt%, con un caudal asociado de 0,035 kmol/h la producción máxima de gas alcanza un valor máximo de 1,23 kmol/h para la temperatura máxima de 900 °C, coincidiendo con la producción máxima de H₂ de 0,94 kmol/h. En cuanto al resto de gases, mientras que la producción de CO también aumenta con la temperatura, aunque con valores muy inferiores a los del H₂, en el caso del CO₂ su producción disminuye, con una disminución aún más drástica



en la producción de CH_4 hasta un valor de tan solo 0,02 kmol/h. Esto se justifica porque las reacciones de formación de CH_4 tienen unas cinéticas de reacción opuestas a las del H_2 , mientras que un aumento en la temperatura favorece que se produzcan las reacciones endotérmicas que derivan en la producción de H_2 .

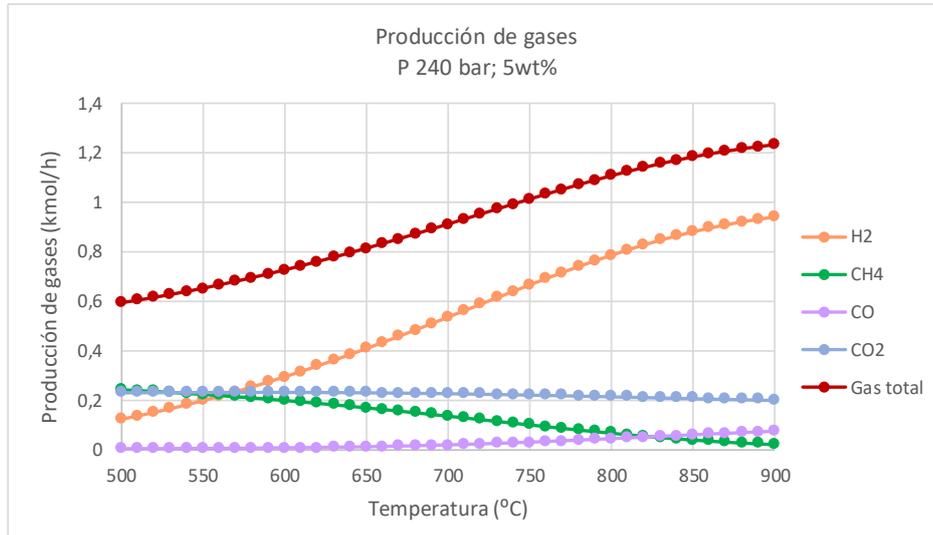


Figura 123. Producción de gases (caudal molar kmol/h) en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 wt%)

En la figura 124 se puede apreciar como varía la composición del gas producido al aumentar la temperatura. Mientras que, para el valor menor de temperatura (500 °C) la fracción molar del CH_4 en la mezcla de gases es de 0,51, es decir, una proporción de casi la mitad del gas total, frente a un 0,26 de fracción molar para el H_2 , al aumentar la temperatura se incrementa progresivamente la pureza de H_2 en la mezcla alcanzando una proporción molar superior al 70%, frente al 1,5% para el CH_4 al emplear una temperatura de operación de 900 °C.

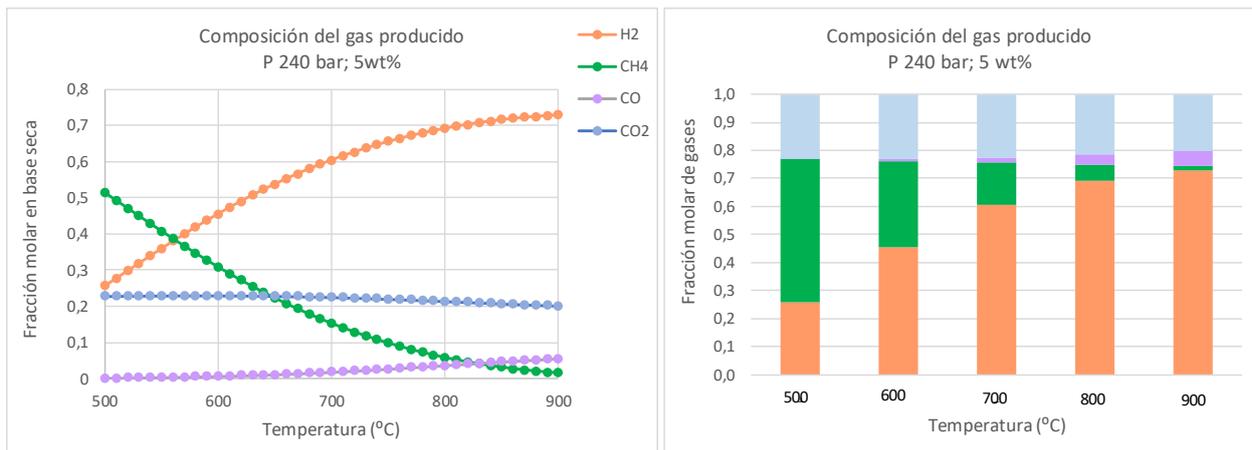


Figura 124. Composición del gas producido (fracción molar del gas en base seca) en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 wt%)

La proporción de los distintos gases en la corriente gaseosa resultado del proceso de GASC del presente estudio concuerdan con los recogidos en el estudio de Susanti et al. [319] con unas condiciones de operación de 740 °C, 25 MPa y 10 wt% de n-decano en la corriente de alimentación. En esas mismas condiciones en este estudio, la fracción molar de cada uno de los gases tiene el siguiente valor: 0,51 de



H₂, 0,24 de CH₄, 0,03 de CO y 0,21 de CO₂. En el estudio realizado por Tushar et al. [488] se observaron tendencias análogas en cuanto a la evolución de la fracción molar de H₂, CH₄, CO y CO₂ en todo el rango de temperatura (500-700 °C) con compuestos modelo de la biomasa. En cuanto a la fracción molar, Gutiérrez Ortiz et al. [494] en su estudio termodinámico con glicerol recogieron las mismas tendencias que para este caso. Esto mismo sucedió con respecto a la producción total de cada gas, a diferencia del CO₂, que en su caso, aumentó con la temperatura hasta aproximadamente los 750 °C. Withag et al. [492] comprobaron que, independientemente del valor de la fracción molar del H₂ en la mezcla gaseosa obtenido, que es mayor para algunas materias que otras (por ejemplo, mayor si se gasifica el metanol que la celulosa), la proporción de H₂ en el gas de síntesis siempre aumenta con la temperatura, ya que a altas temperaturas se ven favorecidas las reacciones endotérmicas, mientras que su presencia disminuirá y dominará la formación a bajas temperaturas, en las que el equilibrio cambia hacia reacciones exotérmicas.

Si evaluamos el ratio que relaciona la proporción del H₂ en la corriente gaseosa en base seca con la presencia del resto de gases (CH₄, CO, CO₂), se puede conocer en qué medida el H₂ gana peso frente al resto de gases en la mezcla, como se refleja en la figura 125. La tendencia en aumento de la línea que relaciona la fracción molar de H₂ con la de CH₄ significa una selectividad mayor en la reacción de GASC hacia la formación del H₂ en lugar de CH₄ al aumentar la temperatura. En el caso del CO, el ratio tiene una pendiente más acusada ya que para temperaturas más bajas apenas hay presencia de CO en el gas, pero al aumentar la temperatura crece la presencia de CO, aunque en menor medida que el H₂.

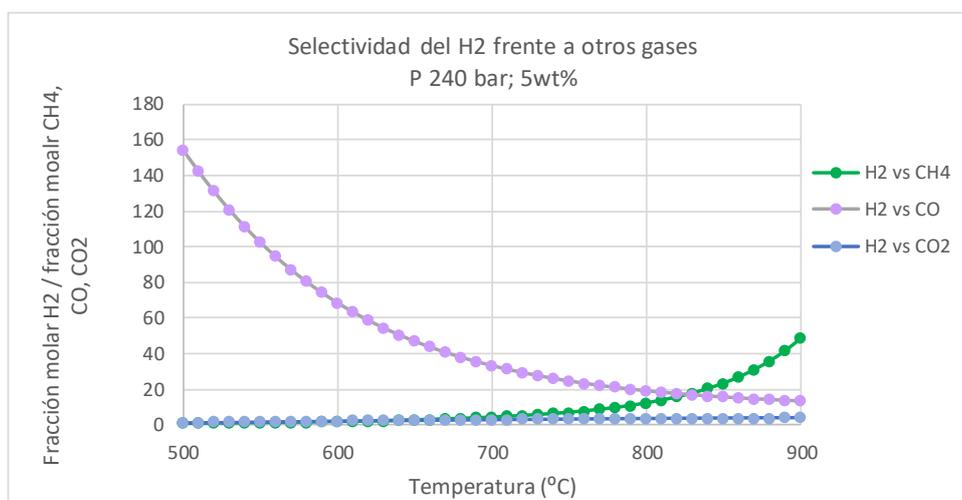


Figura 125. Selectividad del H₂ frente al resto de gases (CH₄, CO, CO₂) en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 wt%)

Runcheng et al. [452] registraron la fracción molar de cada gas en el producto de experimentación de la GASC de residuos oleaginosos y relacionaron los valores obtenidos con el objetivo de conocer la selectividad de formación de los distintos gases. Estos autores observaron que por debajo de 480 °C el incremento de la fracción de H₂ con la temperatura se correspondía, no solo con un descenso en la fracción de CO₂, sino también en la de CO. Señalaron que la disminución de CO se debía a que por debajo de la citada temperatura no se alcanzaba el equilibrio de reacción. Sin embargo, para temperaturas superiores (comparables con el presente estudio), al aumentar la temperatura sí se apreció un aumento en la fracción de CO, mientras que la de CO₂ siguió disminuyendo.



- **Rendimiento individual de los gases**

El rendimiento individual de los gases nos da una idea de cuantos moles de cada gas se producen por cada mol de residuo introducido en el sistema de gasificación. Tal y como se muestra en la figura 126, el rendimiento del H_2 crece fuertemente con la temperatura de modo, que para el caso de referencia se llega a obtener una cantidad de moles de H_2 casi 27 veces superior a los moles de residuo introducidos para la temperatura de operación de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Del mismo modo que pasaba con la producción de gases y la proporción del CH_4 en la mezcla gaseosa, mientras que la presencia del H_2 aumenta con la temperatura, el CH_4 tiene una tendencia totalmente opuesta, disminuyendo hasta un factor de 0,55 para la temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ en el caso de estudio. Por otro lado, la presencia de CO aumenta con la temperatura al igual que el H_2 y la de CO_2 disminuye como el CH_4 , pero con variaciones mucho menos acusadas.

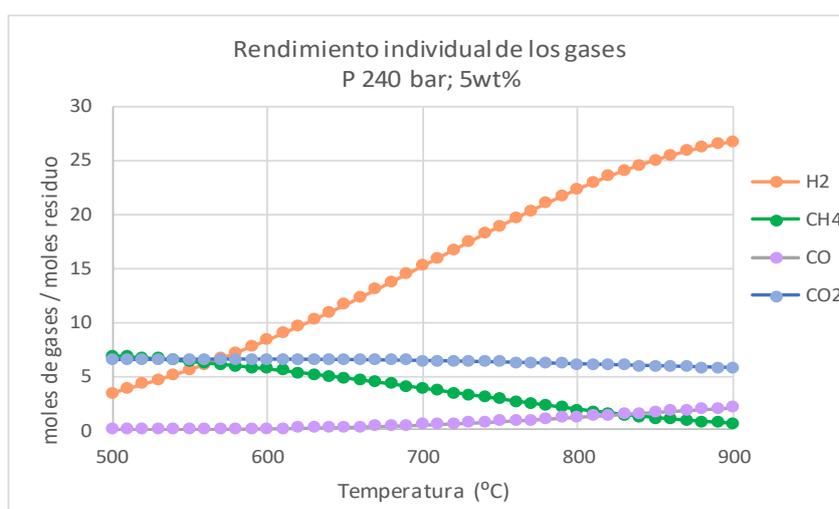


Figura 126. Rendimiento individual de gases H_2 , CH_4 , CO y CO_2 (moles de gas / moles de residuo) en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 wt%)

En su estudio, Susanti et al. [319] también realizaron un análisis de sensibilidad para evaluar la influencia de la variación de la temperatura de reacción. Tal y como se plasma en la tabla 61, los resultados teóricos de rendimiento de gases producidos del presente estudio concuerdan con los resultados de experimentación de la citada referencia. Además de tener un valor similar, muestran las mismas tendencias en términos de aumento o descenso del rendimiento de los gases tomando como base los moles de n-decano introducidos en el sistema, con un incremento notable del rendimiento de H_2 con la temperatura, aunque para la temperatura de estudio no se llega a alcanzar el rendimiento máximo teórico. El rango de temperatura estudiado por Alshammari [485] se limitó a los $700\text{ }^\circ\text{C}$, contrastando los resultados de experimentación y los obtenidos en Aspen Hysys mediante modelización del reactor con minimización de energía de Gibbs y la EoS de Peng-Robinson. En condiciones de equilibrio, las tendencias de los rendimientos individuales de los gases producidos a partir del hexadecano fueron similares a las de este estudio, obteniendo rendimientos de H_2 del mismo orden de magnitud para unas condiciones de presión en el entorno del punto crítico y temperaturas entre 500 y $700\text{ }^\circ\text{C}$. Tras realizar un estudio experimental de GASC de taladrinas, residuos aceitosos industriales en forma de emulsión, García Jarana et al. [377] observaron que los productos de reacción predominantes fueron H_2 , CH_4 y CO_2 en el rango de temperaturas estudiado (450 - $550\text{ }^\circ\text{C}$), y además el rendimiento de los tres productos aumentó con la temperatura al relacionar los moles de cada producto con la concentración inicial en términos de DQO,



en unas condiciones en las que además se adicionó un agente oxidante. Mientras que en el presente estudio el rendimiento de H₂ aumenta en todo el rango de temperatura estudiado, Gutiérrez Ortiz et al. [494] recogen en su estudio un aumento similar desde los 400 °C, pero se mantiene relativamente estable a partir de los 750 °C.

	Efecto de la temperatura			
	740 °C, 25 MPa, 10 wt% y 60 s		650 °C, 25 MPa, 10 wt% y 60 s	
		Ref. [319]		Ref. [319]
Rendimiento individual de gas				
H ₂	10,53	12,03	6,24	3,47
CH ₄	4,96	4,14	6,13	2,33
CO	0,63	0,42	0,21	0,11
CO ₂	4,39	4,91	3,63	1,46
Rendimiento de H ₂ de equilibrio	10,53	10,75	6,24	5,78
Rendimiento de H ₂ máximo teórico		31		31
ECC (%)	99,83	104	99,82	78

Tabla 61. Efecto de la temperatura en: rendimientos de gas individuales, rendimientos de equilibrio teórico estimados por la minimización de energía libre de Gibbs y eficiencia de conversión de carbono, a 740 °C y 650 °C, 25 MPa, 10 wt% y 60 s. Comparativa de los resultados de este estudio con el realizado por Susanti et al. [319]

o **Eficiencia de conversión en el proceso de GASC**

Para evaluar la eficiencia del proceso de gasificación se puede comparar la cantidad de gas producido con la cantidad de residuo en la corriente de alimentación, lo cual da una idea del grado de conversión de la materia en gas. Tal y como se muestra en la figura 127, la eficiencia de gasificación (EG) aumenta con la temperatura para una concentración constante de residuo, de manera que para un caudal másico de residuo de 5 kg/h en la mezcla de alimentación de 100 kg/h la cantidad total de gas producido es de 8,88 kg/h para una temperatura de operación de 500 °C, ascendiendo hasta alcanzar un valor de 15,61 kg/h para la temperatura de 900 °C. También es habitual hablar de la eficiencia del proceso realizando un balance entre los átomos de carbono y/o hidrógeno en el gas resultante con respecto a la cantidad presente en el residuo a gasificar. En este modelo se ha supuesto que la mezcla de n-decano (C₁₀H₂₂) con el agua (H₂O) participa en la reacción de GASC en condiciones de equilibrio resultando al final del sistema una corriente gaseosa compuesta principalmente por H₂, CH₄, CO y CO₂ y una corriente líquida compuesta mayoritariamente por agua. Si observamos el valor de la eficiencia de conversión de carbono (ECC) en la figura 127 se aprecia en el entorno del 100% para todo el rango de temperatura. La eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH) tiene un valor superior al 100% y aumenta en mayor medida con la temperatura. Estos valores de eficiencia significan, por un lado, que el grado de conversión del residuo en gases es total y que, además del aporte de carbono e hidrógeno por parte del residuo para su conversión en gas, también el agua aporta átomos de hidrógeno para la formación del gas H₂ en la mezcla gaseosa resultante del proceso. Este último aspecto se puede corroborar comparando la cantidad de agua que sale del separador, 84,32 kg/h, frente a los 95 kg/h que forman parte de la corriente de alimentación del sistema, y, por lo tanto, existe un consumo de agua que, no solo actúa como medio de reacción sino también como reactivo dentro de la región supercrítica.

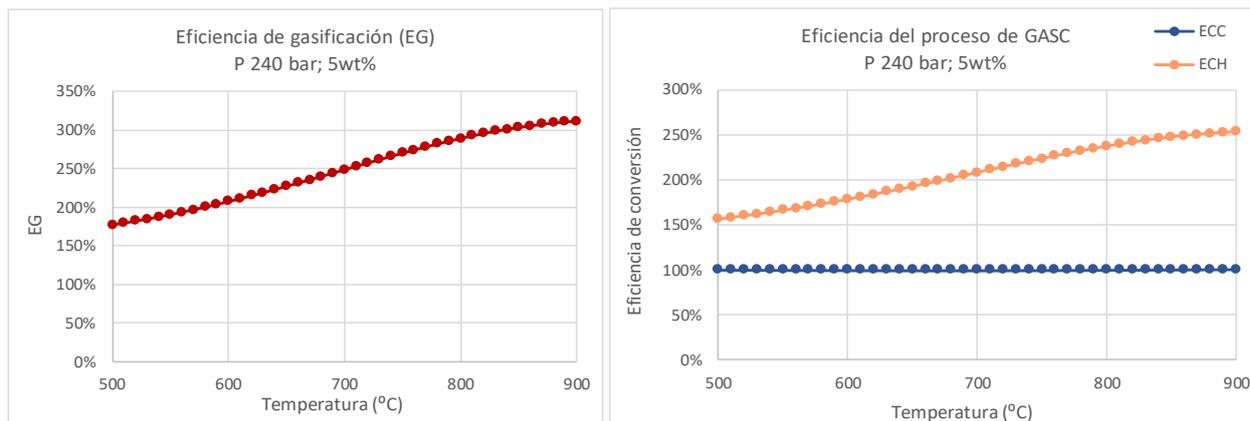


Figura 127. Eficiencia de gasificación (EG) (%), eficiencia de conversión de carbono (ECC) (%) y eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH) en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 wt%)

En la tabla 61, además de los rendimientos de los gases se recogen los resultados obtenidos en la experimentación con n-decano del estudio de Susanti et al. [319], en el que corroboraron que la eficiencia de conversión de carbono o grado de conversión del residuo en gas aumenta con la temperatura, consiguiendo una conversión total del compuesto en gas para altas temperaturas. En base a su estudio experimental con residuos oleaginosos Zhiyong y Xiuyi [56] indicaron que tanto ECC como ECH aumentaron con la temperatura y el tiempo de residencia. Del valor cercano al 100% para la ECC indicaron que se conseguía la gasificación casi completa del residuo aceitosos en H_2 , CH_4 , CO y CO_2 y del valor superior al 100% para la ECH, que parte del H_2 en el gas producido provenía del agua. Runcheng et al. [452] también experimentaron con residuos oleaginosos y señalaron que la ECC aumentó notablemente con la temperatura hasta alcanzar un 99,5% para 580 °C, fundamentalmente porque se redujo la formación de cenizas. Además del incremento de la temperatura, también el incremento de tiempo de residencia logra un mayor grado de conversión de la materia, facilitando que la reacción de gasificación se acerque a las condiciones de equilibrio. En el estudio realizado por Tushar et al. [488], con un caudal total de alimentación de 100 kg/h, como en el presente estudio, también se verificó que ECC aumenta con la temperatura en todo el rango estudiado (500-700 °C), como también lo hace EG, que además llega a superar el 100%, probando el papel crucial del ASC, que incluso se convierte en una fuente de producción de H_2 . Cao et al. [491] señalaron en su estudio de GASC de licor negro que se podía alcanzar la gasificación total en las condiciones de equilibrio y por tanto, obtener una ECG del 100 %, pero al mismo tiempo obtener EG superiores al 100% al elevar la temperatura, lo cual refleja qué cantidad de agua participa en la gasificación. En el estudio con el residuo de diosgenina [420] comprobaron además en la fase de experimentación que tanto la EGC como la EGH, comparando el contenido total de carbono o hidrógeno respectivamente en el gas resultante frente al contenido en la materia a gasificar, aumentaban con la temperatura, teniendo la eficiencia de conversión de hidrógeno incluso un crecimiento más rápido. Alshammari [485] señaló como resultado del estudio teórico y experimental empleando el hexadecano como compuesto modelo de los hidrocarburos líquidos que en las condiciones en las que existe una mayor selectividad hacia la formación de H_2 frente al resto de especies gaseosas, por ejemplo, añadiendo un agente oxidante como peróxido de hidrógeno, también sucede que la ECH es superior a la ECC, e incluso puede superar a la EG total. Marias et al. [477] señalan como tendencia a partir de su modelo termodinámico de equilibrio que, para el caso del residuo de biomasa el ratio entre el flujo de la corriente



gaseosa producida con respecto a los kg de vinazas introducidos en el sistema aumenta inicialmente con la temperatura, pero alcanza un pico en el entorno de los 600 °C, aunque sí puede aumentar en todo el rango de temperatura, desde los 500 hasta los 900 °C si se añade cierta cantidad de aire que actúa como agente oxidante. Esto supone una diferencia con el presente estudio, en el que se ha visto como en todo el rango de temperatura, a mayor valor de temperatura de reacción mayor es la eficiencia de gasificación. El citado pico también coincide con un máximo en el contenido de H₂ en la composición molar del gas, pero la adición del agente oxidante provocaría una disminución de la proporción de H₂ con la temperatura en todo el rango estudiado.

INFLUENCIA DE LA PRESIÓN

De manera análoga al análisis de la influencia de la temperatura de operación en el resultado del proceso, también se ha evaluado el efecto en la variación de la presión, con valores en un rango entre 230 y 320 bar con incrementos de 10 bar. En este caso, para la discusión de los resultados se plasma como caso de referencia aquél con una temperatura de operación aproximadamente en la media del rango estudiado, 750 °C, para evitar desvirtuar los resultados en vista de la gran influencia de la temperatura en el proceso, pero dentro del rango considerado como GASC de alta temperatura, y una concentración del residuo en la mezcla de 5 wt%, para que sea comparable con el caso de referencia recogido para la discusión de la influencia de la temperatura.

En el análisis de los estudios existentes se ha reseñado en diversas ocasiones que la presión no tiene demasiada influencia en el proceso de GASC, como en el estudio termodinámico realizado con glicerol por Gutiérrez Ortiz et al. [494], o que, al contrario que la temperatura, cuyo aumento favorece la producción de H₂, en el caso de la presión a partir de un cierto valor la producción de H₂ disminuye, como señalaron en su estudio experimental con residuos aceitosos Zhiyong y Xiuyi [56] y Zhang et al. [99]. Por su parte, Tushar et al. [488], indicaron que altas presiones pueden favorecer las reacciones iónicas y llegar a inhibir reacciones vía radicales libres. En una primera aproximación, cabe citar que, en general, las tendencias del análisis termodinámico con el aumento de la presión en este modelo son opuestas a las resultantes con el aumento de la temperatura, en términos de producción de gas, particularmente de H₂, y la eficiencia de conversión del residuo. Todo ello se discute a continuación con mayor detalle.

- **Cantidad de gas producido, pureza del gas y selectividad de los compuestos**

La producción total de gas, tal y como se muestra en la figura 128, disminuye al aumentar la presión para unas condiciones de temperatura y concentración constantes, que en el caso de referencia tiene un valor de caudal molar de gas total de 1,02 kmol/h para una presión de 230 bar, poco superior a la presión crítica del agua, y de 0,95 kmol/g, a 320 bar, casi 100 bar por encima del punto crítico del agua, de modo que, aunque se produzca una disminución, ésta es relativamente pequeña. También en la figura 128 se aprecia cómo también disminuye la producción de H₂ con la presión, con una pendiente similar entre un valor superior de 0,68 kmol/h e inferior de 0,58 kmol/h. Esta proporcionalidad hace que la fracción molar del H₂ en la mezcla se mantenga aproximadamente constante con la presión con un valor en el entorno de 0,65 en el caso de referencia, aunque con una pequeña disminución con la presión al mismo tiempo que aumenta la fracción molar del CH₄, como se muestra en la figura 129.

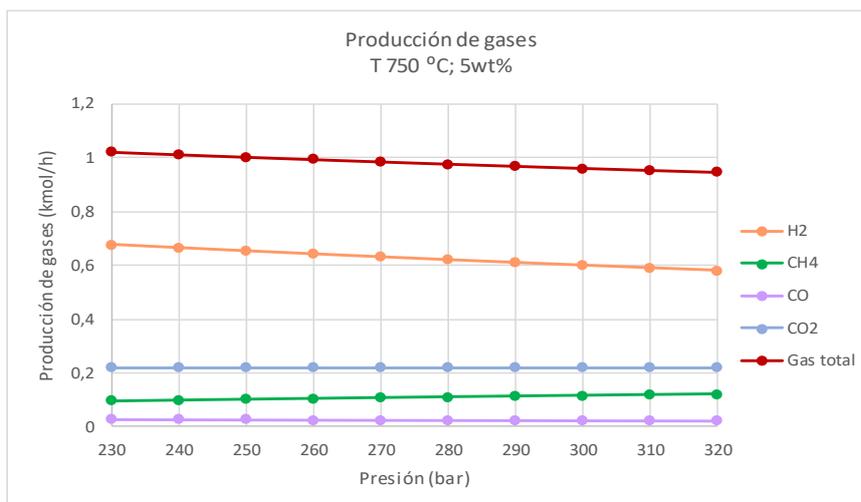


Figura 128. Producción de gases (caudal molar en kmol/h) en función de la presión (T 750 °C, C 5 wt%)

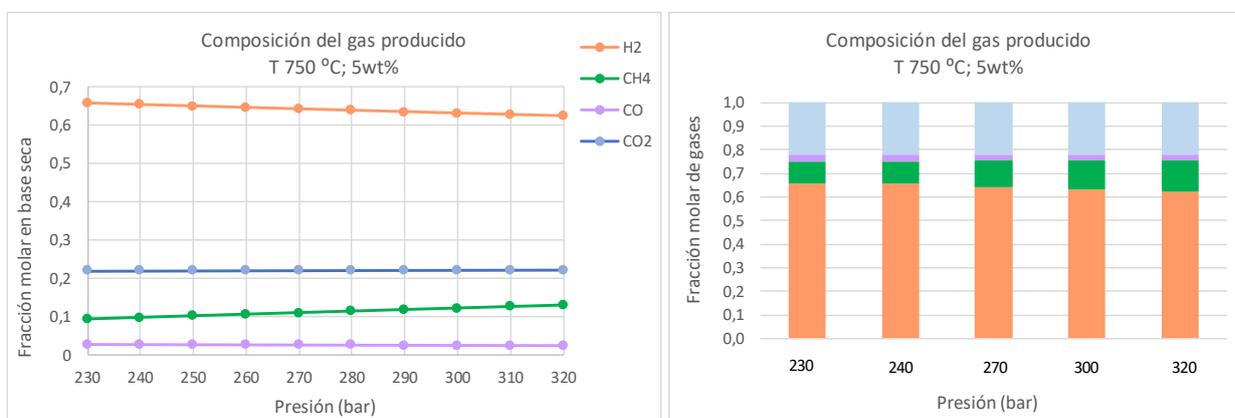


Figura 129. Composición del gas producido (fracción molar del gas en base seca) en función de la presión (T 750 °C, C 5 wt%)

Como resultado de la experimentación realizada con residuos oleaginosos Zhiyong y Xiuyi [56] indicaron que, aunque la presión no tiene una influencia demasiado acusada, un incremento de la presión, puede hacer que se reduzca la fracción molar de H₂ y CO y aumente la de CH₄ debido a que acelera la reacción de metanización en la que se consume H₂ y CO e induce la producción de CH₄. Zhang et al. [447] también apreciaron, experimentando con lodos aceitosos, que al incrementar la presión de 26-42 MPa la fracción molar de H₂ y de CO disminuye, mientras que la de CH₄ aumenta.

La selectividad de producción de H₂ frente a otros gases se muestra en la figura 130. La relación entre la presencia de H₂ en la mezcla de gases en fracción molar con respecto a la de CH₄ tiene una pendiente bastante suave, lo cual representa que la variación en la proporción de H₂ y de CH₄ en la mezcla es similar al cambiar la presión de operación, aunque negativa, es decir, es mayor la pérdida de proporción de H₂ en favor del CH₄ al aumentar la presión.

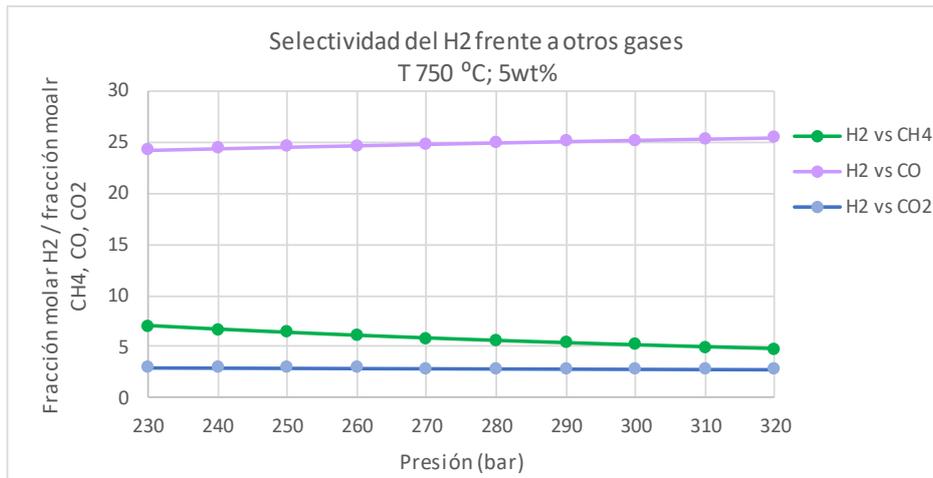


Figura 130. Selectividad del H₂ frente al resto de gases (CH₄, CO, CO₂) en función de la presión (T 750 °C, C 5 wt%)

○ **Rendimiento individual de los gases**

El rendimiento individual de los gases varía con la presión siguiendo diferentes tendencias tal y como se recoge en la figura 131. En el caso particular del H₂, el rendimiento disminuye al aumentar la presión, desde 19,25 moles de H₂ por cada mol de residuo para una presión de 230 bar hasta 16,55 a 320 bar para el caso de referencia. Una tendencia opuesta sigue el CH₄, cuyo rendimiento aumenta al aumentar la presión de 2,73 a 3,45 desde 230 a 320 bar. En el caso del CO y el CO₂ la variación en el rendimiento es más suave, en aumento para el CO y disminución para el CO₂ al aumentar la presión en el rango estudiado.

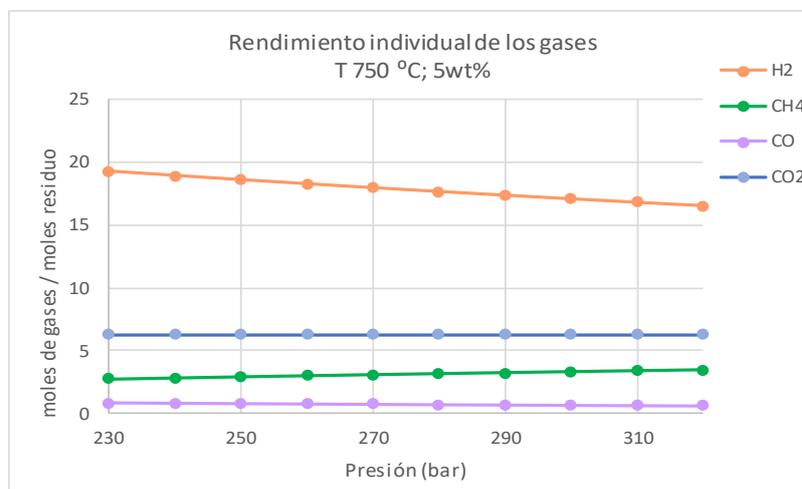


Figura 131. Rendimiento individual de gases H₂, CH₄, CO y CO₂ (moles de gas / moles de residuo) en función de la presión (T 750 °C, C 5 wt%)

Modelos termodinámicos de equilibrio como el elaborado por Tang y Kitagawa [365] para representar la GASC de la biomasa, validados con resultados de experimentación, ya indicaban que la influencia de la presión en el rendimiento de los principales gases producidos es reducida, y desde luego, mucho menor que el efecto de la temperatura.



○ Eficiencia de conversión en el proceso de GASC

Tal y como se plasma en la figura 132, la variación de la eficiencia de gasificación tiene una tendencia descendente al aumentar la presión debido a la disminución de la cantidad de gas producido, que en el caso de referencia disminuye de 13,60 kg/h hasta 12,82 kg/h a partir de la mezcla de alimentación de 100 kg/h con una concentración del residuo de 5 kg/h desde los 230 a los 320 bar de presión. Esta variación de la EG es más suave que en el caso de variar la temperatura de operación. En el caso de la eficiencia de conversión de carbono su valor es prácticamente constante en todo el rango de presión estudiado, con una ligera disminución. De manera análoga a lo que sucede con la EG, la eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH) también disminuye con la presión. En cualquier caso, los valores de eficiencia muestran que la conversión del residuo en gases es total, e incluso existe un consumo de agua en el proceso desde los 95 kg/h introducidos en el sistema hasta un caudal de fase líquida a salida del separador de 87,11 kg/h.

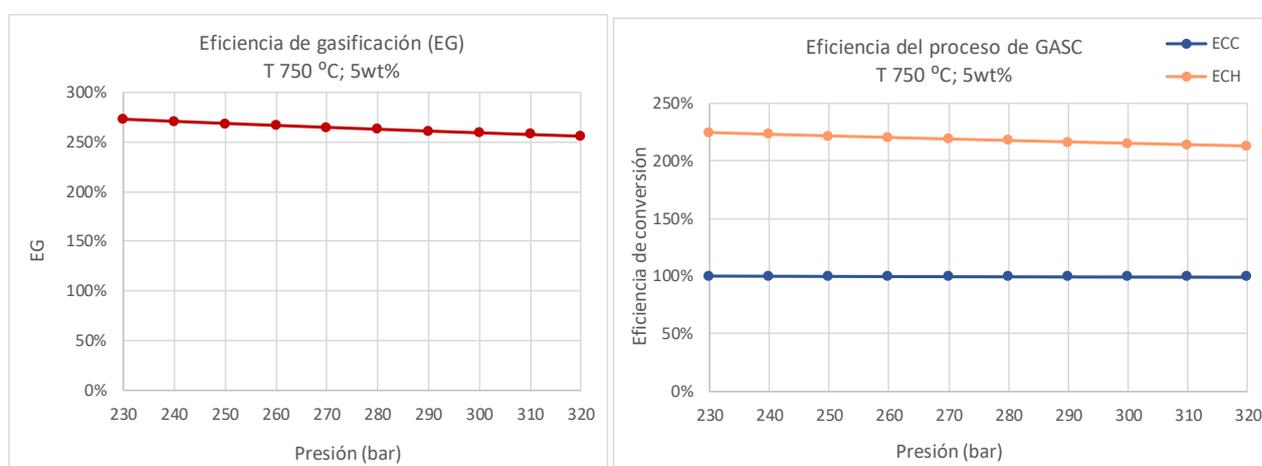


Figura 132. Eficiencia de gasificación (EG) (%), eficiencia de conversión de carbono (ECC) (%) y eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH) en función de la presión (T 750 °C, C 5 wt%)

En el estudio realizado por Tushar et al. [488], con un caudal total de alimentación de 100 kg/h, también se refleja una disminución de EG y ECC con la presión en todo el rango estudiado, desde 23 hasta 48 MPa. Tras realizar un análisis de los resultados de experimentación con residuos oleaginosos Zhiyong y Xiuyi [56] concluyeron que los cambios en la presión entre 25 y 41 MPa no tuvieron una influencia significativa sobre ECC y ECH. Esto mismo fue recogido por en el estudio experimental con lodos aceitosos de Zhang et al. [447] en un rango de presión de 26-42 MPa.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL RESIDUO

En el transcurso del análisis termodinámico realizado, se ha podido observar la gran influencia de la temperatura de operación en el resultado del proceso, mientras que, en el caso de la presión, el efecto de su variación es menos notable. En el caso de la concentración del residuo, su variación también tiene una gran influencia en términos de gas producido y eficiencia de conversión a lo largo del rango estudiado, con una concentración mínima en porcentaje en peso de 2 wt% y con valores entre 5-35 wt% con incrementos de 5 wt%, aunque las tendencias no son tan claramente ascendentes o descendentes para algunos de los parámetros de evaluación. En la discusión de los resultados en este apartado se emplea



como caso de referencia detallado el que posee unas condiciones de temperatura iguales a las del caso de referencia del estudio de la influencia de la presión, de 750 °C (centrado en el rango de análisis 500-900 °C) y una presión de 240 bar, un valor limitado con mejores resultados de producción de H₂, pero suficiente para asegurar que la operación se lleva a cabo en la región supercrítica.

○ **Cantidad de gas producido, pureza del gas y selectividad de los compuestos**

Tanto la producción del gas total como la producción de CH₄ aumentan al aumentar la concentración del residuo en la corriente de alimentación: desde 0,66 a 2,77 kmol/h y 0,007 a 1,68 kmol/h respectivamente para el caso de referencia. En cambio, la producción de H₂ solo aumenta con la concentración de residuo hasta alcanzar un pico en el entorno de 15 - 20 wt% con un valor alrededor de 0,83 kmol/h, para luego disminuir hasta 0,74 kmol/h, con un descenso más suave que aumento inicial. En el caso del contenido CO se produce un aumento con la concentración, aunque con una variación mucho menor, y la cantidad de CO₂ producida se mantiene prácticamente constante o incluso disminuye. Cabe citar que, cuando la temperatura de operación es superior, el pico de concentración en el que se alcanza la producción máxima de H₂ tiene un valor superior, en el entorno de 20-25 wt% por ejemplo en unas condiciones de 900 °C y 240 bar, con un valor de producción de H₂ de 1,65 kmol/h, superior a la producción del resto de gases en todo el rango de temperatura, constatando la importancia de tener en cuenta la interacción entre las distintas variables de operación.

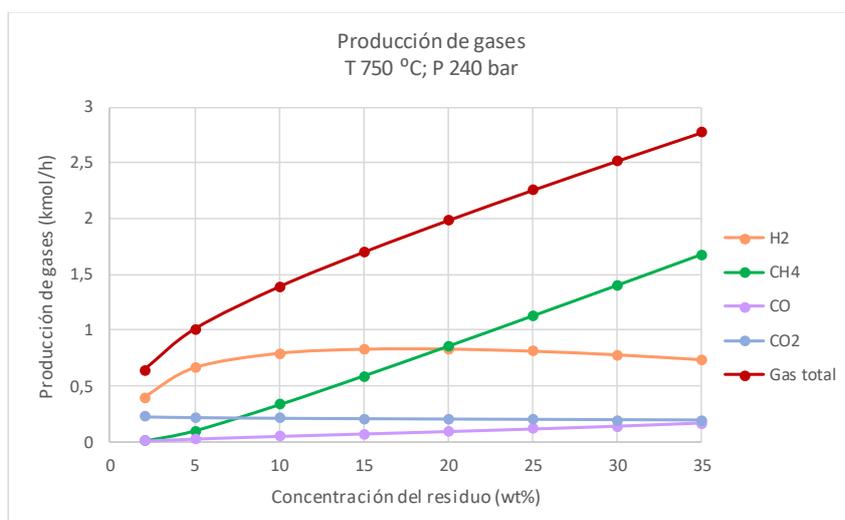


Figura 133. Producción de gases (caudal molar en kmol/h) en función de la concentración del residuo (T 750 °C, P 240 bar)

Las diferencias en términos de composición de la mezcla de gases producto del proceso de GASC, según lo recogido en la figura 134, se basan fundamentalmente en la variación en la proporción de H₂ y CH₄, a diferencia del CO y el CO₂, que mantienen una proporción poco variable en el gas final, con una pequeña ganancia de CO frente a la disminución de CO₂, de manera análoga a lo que sucede al variar la temperatura. Mientras que para concentraciones pequeñas del residuo en la corriente de alimentación predomina la presencia de H₂ en la corriente gaseosa producto, el CH₄ gana peso a medida que la concentración del residuo aumenta. De este modo, la fracción molar del H₂ disminuye con la concentración desde un valor de 0,75 hasta 0,23 para el caso de referencia, y el CH₄ aumenta su fracción molar de 0,013 para la concentración de 2 wt% hasta alcanzar 0,52 para 35 wt%.

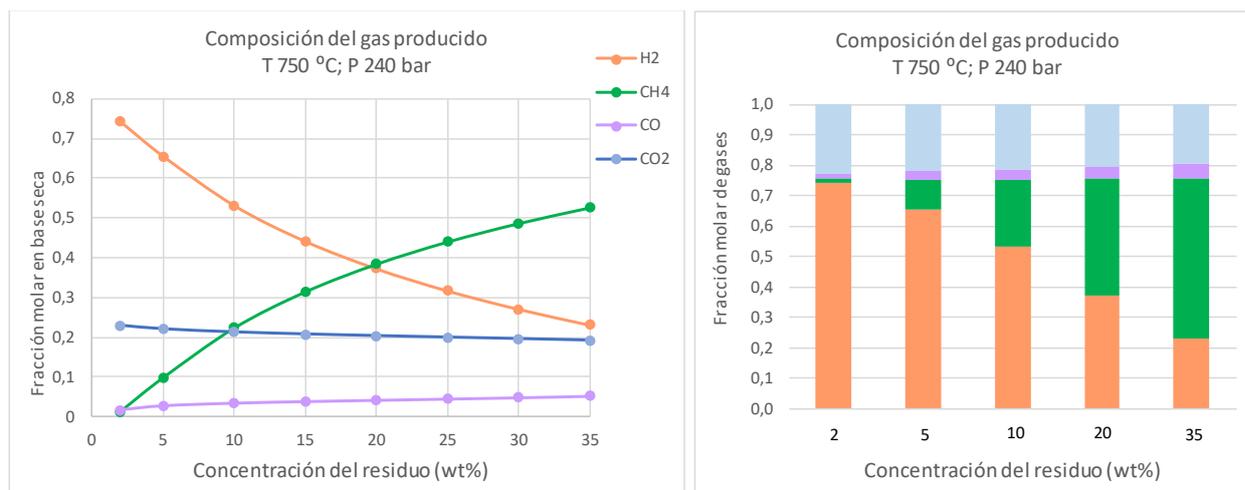


Figura 134. Composición del gas producido (fracción molar del gas en base seca) en función de la concentración del residuo (T 750 °C, P 240 bar)

Tushar et al. [488] apreciaron tendencias análogas en cuanto a la evolución de la fracción molar de H₂, CH₄, CO y CO₂ en todo el rango de concentración de la materia en la corriente de alimentación (5-35 wt%), justificando que un incremento de la concentración de la materia hace que, en condiciones de equilibrio, la menor cantidad de agua restrinja la reacción de intercambio de agua-vapor, a través de la cual se produce H₂, en favor de la reacción de metanización. Esto mismo fue señalado por Gutiérrez Ortiz et al. [494], que obtuvieron en su estudio termodinámico tendencias análogas, en términos de fracción molar de los gases, a las de este estudio en todo el rango de estudio (5-35 wt%). Cabe citar que, a diferencia de este estudio, en el que la producción total de H₂ alcanza un pico en función de la concentración, para el caso del glicerol se apreció un aumento en el caudal molar de H₂ con la concentración en todo el rango, además de producirse también un aumento reseñable de CO₂. En el estudio de Alshammari y Hellgardt [490] realizado con hexadecano como compuesto modelo corroboraron unas tendencias análogas a las de este estudio, con la disminución de la fracción molar de H₂ (desde 0,45 a 0,1 desde 10 a 50 wt% para 700 °C y 250 bar) y CO₂ frente al aumento de CH₄ y CO₂, por la pérdida de proporción de agua en la corriente de alimentación y con ello, una mayor selectividad hacia las reacciones de metanización. Además, en este caso también se halló un umbral de concentración por encima del cual el caudal molar de H₂ producido comienza a disminuir (en el entorno de 35 wt% para el caso de estudio a 700 °C y 250 bar). En estas condiciones se registró una producción molar máxima de 0,140 kmol/h por cada 1 kmol/h de hexadecano.

La figura 135, muestra la disminución de la presencia de H₂ frente al aumento de la producción de otros gases, indicando que, para valores mayores de concentración de residuo, la selectividad del proceso favorece la formación de otros gases como el CH₄ o el CO, con una evolución más acusada para valores de concentración pequeños, desde 2 wt%, con una proporción de H₂ 58 veces superior en fracción molar a la del CH₄, hasta el entorno del 5 wt%.

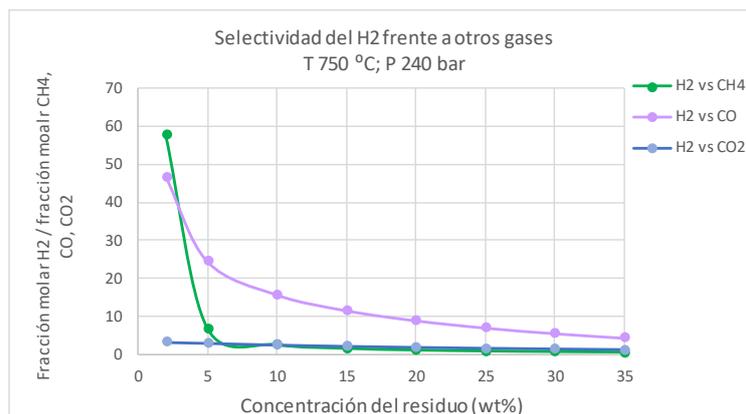


Figura 135. Selectividad del H₂ frente al resto de gases (CH₄, CO, CO₂) en función de la concentración del residuo (T 750 °C, P 240 bar)

Fiori et al. [359] señalaron en su estudio que la producción máxima de H₂ se puede interpretar como la combinación de dos fenómenos que contrastan: por un lado, un incremento en la concentración produce un aumento en la cantidad total de gas producida, pero por otro lado, según los condicionantes termodinámicos, la proporción de H₂ disminuye con la concentración, por lo que se ha de buscar un equilibrio entre priorizar la cantidad total de H₂ producido o la pureza del gas de síntesis, tal y como pasa en el presente estudio.

○ **Rendimiento individual de los gases**

En cuanto al rendimiento individual de los gases, el aumento en la concentración de residuo en la corriente de alimentación resulta desfavorable para el rendimiento del H₂, haciendo que disminuya desde un valor de 28,41 moles por cada mol de residuo en el caso de referencia hasta tan solo 3 para la concentración máxima estudiada, de 35 wt%. La evolución en el rendimiento del CH₄ y del CO₂ es más acusada en el primer tramo de concentración analizado, con tendencias contrarias, con un aumento en el rendimiento del primero y un descenso en el del segundo, mientras que el rendimiento del CO se mantiene en valores prácticamente constantes, con ciertas fluctuaciones a lo largo del rango de concentración estudiado. Todo ello se muestra en la figura 136.

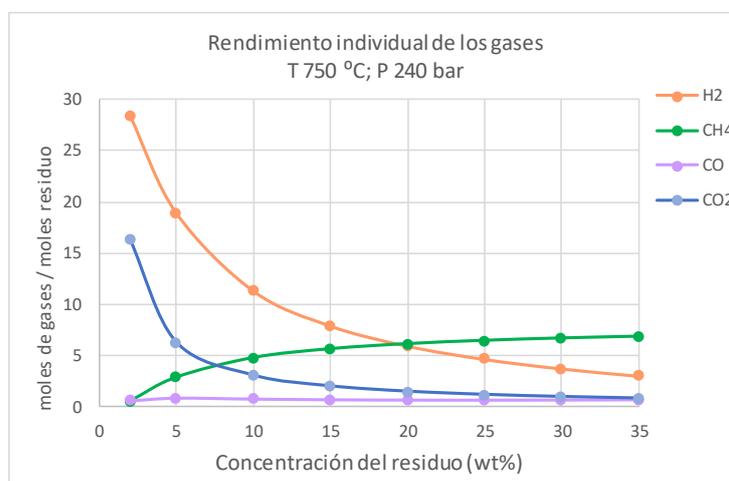


Figura 136. Rendimiento individual de gases H₂, CH₄, CO y CO₂ (moles de gas / moles de residuo) en función de la concentración del residuo (T 750 °C, P 240 bar)



Además de estudiar la influencia de la variación de la temperatura Susanti et al. [319] también experimentaron y realizaron un análisis de sensibilidad para evaluar la influencia de la variación de la concentración del n-decano en la corriente de alimentación. Tal y como se plasma en la tabla 62, los resultados teóricos de rendimiento de gases producidos del presente estudio tienen un valor en el mismo orden de magnitud que los obtenidos en la fase de experimentación de la citada referencia, incluso algo menor para el rendimiento del H₂ y, por tanto, quedando del lado de la seguridad en el estudio teórico. También se observan tendencias análogas, con una disminución del rendimiento de H₂ al aumentar la concentración, al contrario que el rendimiento de CH₄. Goodwin y Rorrer [465] desarrollaron dos modelos cinéticos para la gasificación de la biomasa asumiendo que se alcanzan unas condiciones de equilibrio termodinámico, con una eficiencia de conversión de carbono del 100%, y que, por tanto, la disminución del rendimiento de H₂ de 9,4 a 2,4 moles de H₂ por mol de su compuesto modelo (xilosa) en la mezcla al aumentar la concentración de dicha materia (a 650 °C, 250 bar y 10 segundos de tiempo de residencia) se justifica por el cambio de composición del gas y no porque se produzca una conversión incompleta. A medida que aumenta la concentración de la materia también aumenta la presencia de CH₄ en el gas debido a una disminución de la concentración de agua como resultado de su consumo en la reacción de intercambio agua-gas además del aumento de la relación entre la concentración de H₂ y la concentración de agua.

	Efecto de la concentración			
	740 °C, 25 MPa, 10 wt% y 60 s		740 °C, 25 MPa, 20 wt% y 60 s	
		Ref. [319]		Ref. [319]
Rendimiento individual de gas				
H ₂	10,53	12,03	5,48	7,91
CH ₄	4,96	4,14	6,23	5,01
CO	0,63	0,42	0,58	0,42
CO ₂	4,39	4,91	3,18	4,06
Rendimiento de H ₂ de equilibrio	10,53	10,75	5,48	5,26
Rendimiento de H ₂ máximo teórico		31		31
ECC (%)	99,83	104	99,93	105

Tabla 62. Efecto de la concentración en: rendimientos de gas individuales, rendimientos de equilibrio teórico estimados por la minimización de energía libre de Gibbs y eficiencia de conversión de carbono, a 740 °C, 25 MPa, 10 wt% y 20 wt% y 60 s. Comparativa de los resultados de este estudio con el realizado por Susanti et al. [319]

o **Eficiencia de conversión en el proceso de GASC**

La eficiencia de conversión de carbono (ECC) en el proceso estudiado, en condiciones de equilibrio, se mantiene prácticamente constante en el entorno del 100%, que indica una conversión total del residuo. Por otro lado, tanto la eficiencia de gasificación (EG) como la eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH) disminuyen al aumentar la concentración del residuo en la mezcla. Este hecho refleja que, aunque con la concentración aumenta la producción de gas total, lo hace en una proporción menor que el aumento del caudal de residuo en la corriente de alimentación total (100 kg/h). Así pues, mientras que para un caudal de residuo de 2 kg/h la producción total de gas es de 6,59 kg/h, es decir, un 329 % superior, para un caudal de residuo de 35 kg/g la producción total de gas es de 60,04 kg/h, y, por tanto, la relación desciende a un 172%. De manera análoga, mientras que para un caudal de residuo de 2 kg/h la cantidad de átomos de



carbono es de 0,31 esta misma variable en la corriente gaseosa de salida es de 0,83, y, por tanto, la ECH tiene un valor de 267%. Con el aumento de la concentración del residuo hasta 35 wt% la cantidad de carbono aumenta a 5,45 pero ésta, referida al gas de síntesis, tiene un valor de 8,26 y por tanto la relación desciende a 151%. En la figura 137 se recogen las tendencias expuestas en términos de eficiencia de gasificación.

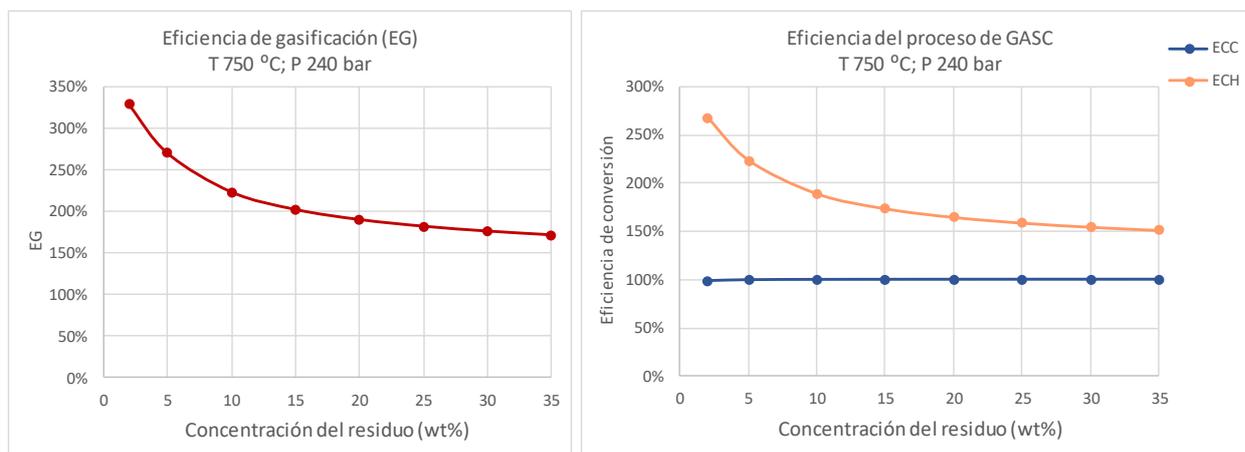


Figura 137. Eficiencia de gasificación (EG) (%), eficiencia de conversión de carbono (ECC) (%) y eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH) en función de la concentración del residuo (T 750 °C, P 240 bar)

En el estudio realizado por Tushar et al. [488], con un caudal total de alimentación de 100 kg/h, también disminuye con la concentración el valor de EG en todo el rango estudiado, desde 5 hasta 35 wt%, en cambio, ECC también disminuye en el estudio con la mezcla de fenol y HMF, pero aumenta en el caso de la glucosa, lo que demuestra que el resultado de la GASC depende fuertemente de la composición de la materia a gasificar. Observando los resultados de eficiencia de conversión de carbono del presente estudio y cotejándolos con la experimentación realizada con n-decano por Susanti et al. [319], como se recoge en la tabla 62, se puede establecer que, para ciertas condiciones de presión y temperatura de reacción dentro de la región supercrítica, incluso con altas concentraciones de residuo en la corriente de alimentación se puede conseguir una conversión total del compuesto en gases. Cao et al. [491] comprobaron que al aumentar la concentración de licor negro en la alimentación, disminuía la EG al reducir la cantidad de agua participando en la gasificación, descendiendo de valores por encima del 200% hasta el entorno del 150% al aumentar la concentración de 0,5 a 50 wt%. En algunos estudios como el de Letellier et al. [476], que contrastan los resultados obtenidos en base a su modelo termodinámico para la biomasa con otros resultados de experimentación, evaluaron la distribución de la concentración inicial de la materia en fase líquida o gaseosa, y comprobaron como, por ejemplo, para el caso del metanol, al aumentar la concentración de 15 a 45 wt% el ratio de gas producido sobre la concentración del residuo aumentaba y además siempre era superior a uno, lo que indica que parte del hidrógeno y del oxígeno del agua se convierten en gases como H_2 , CO y CO_2 . En un estudio posterior, en el que desarrollaron un modelo complementario, Marias et al. [477] estudiaron la evolución del ratio entre el flujo de la corriente gaseosa producida con respecto a los kg de vinazas introducidos en el sistema. Mientras que en la influencia de la temperatura se han encontrado diferencias con los resultados de este estudio, en el caso de la variación de la concentración la tendencia coincide. A lo largo de todo el rango estudiado, 15-50 wt%, el citado ratio aumenta con la concentración, es decir, el potencial de gasificación aumenta con el



contenido orgánico en la corriente de alimentación. En lo que sí difiere es en la composición del gas: mientras que en este estudio se ha visto que la fracción molar de H_2 en el gas en base seca es mayor cuando la proporción de n-decano en la alimentación es menor, Marias et al. reflejan una disminución de H_2 en la composición molar del gas cuando el contenido orgánico disminuye, en favor del CO , al aumentar el ratio oxígeno/carbono disponible.

INTERACCIÓN ENTRE PARÁMETROS Y CONDICIONES ÓPTIMAS

En el análisis realizado hasta ahora se ha discutido la influencia de las variables de operación en los parámetros establecidos para el análisis termodinámico en base a un caso de referencia, modificando el valor de la magnitud en estudio en un rango determinado y fijando el resto de variables del proceso. Aunque, en general, las tendencias concuerdan en todas las condiciones de operación estudiadas, el objeto de este apartado es plasmar cómo todas las variables están interrelacionadas entre sí y pueden condicionar las características del producto resultado de la GASC, así como la eficiencia del proceso. Para analizar los resultados se ha tomado como base la temperatura, en todo el rango evaluado, 500-900 °C; dos condiciones cercanas a los límites de concentración del residuo en la corriente de alimentación estudiados, 5 y 30 wt%, con una presión de referencia de 240 bar; y dos valores de presión extremos analizados, 240 y 320 bar, con una concentración de referencia de 5 wt%, para poder efectuar la comparativa de manera homogénea. El objetivo es detectar, dentro de todos los posibles casos de experimentación, las condiciones óptimas en relación a la eficiencia del proceso de conversión del residuo en un gas combustible y, en particular, la producción de H_2 .

➤ INTERACCIÓN ENTRE PARÁMETROS

○ Cantidad de gas producido, pureza del gas y selectividad de los compuestos

Las figuras 138 y 139, representan la cantidad de gas total y la producción de H_2 específicamente como resultado del proceso de GASC. Por un lado, es importante destacar que, independientemente de en qué proporción, tanto la producción de gas total como de H_2 aumentan al aumentar la temperatura en todo el rango estudiado. En el caso de la concentración del residuo, en el análisis de la influencia de dicha variable se reflejó como, a partir de cierto valor entre 15 y 25 wt% dependiendo del resto de condiciones de operación, la producción de H_2 disminuía para un valor fijo de temperatura. La tendencia ascendente en la figura 138, denota que la temperatura ejerce una influencia mayor en el resultado del proceso, ya que la producción de H_2 continúa aumentando hasta el valor superior del rango de temperatura, aunque aumente la proporción de residuo en la mezcla de entrada. Por otro lado, cabe destacar que la variación en la concentración de n-decano tiene un efecto mayor en la cantidad de gas producido y de H_2 que la presión, cuya variación no supone efectos tan significativos, sobre todo para temperaturas a partir de 700 °C. Por tanto, la producción total de gas alcanza los valores superiores para condiciones de operación de mayor temperatura, menor presión y mayor concentración de residuo. La producción total de H_2 alcanza su máximo valor cuando la temperatura es alta, con concentraciones intermedias o elevadas y bajo valor de la presión.

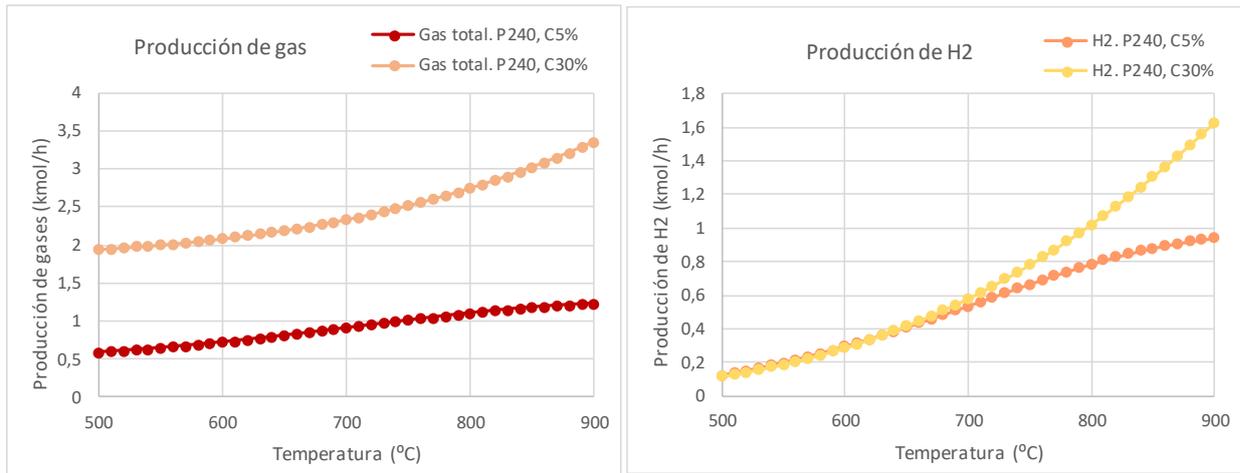


Figura 138. Producción de gases (caudal molar en kmol/h) en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 y 30 wt%)

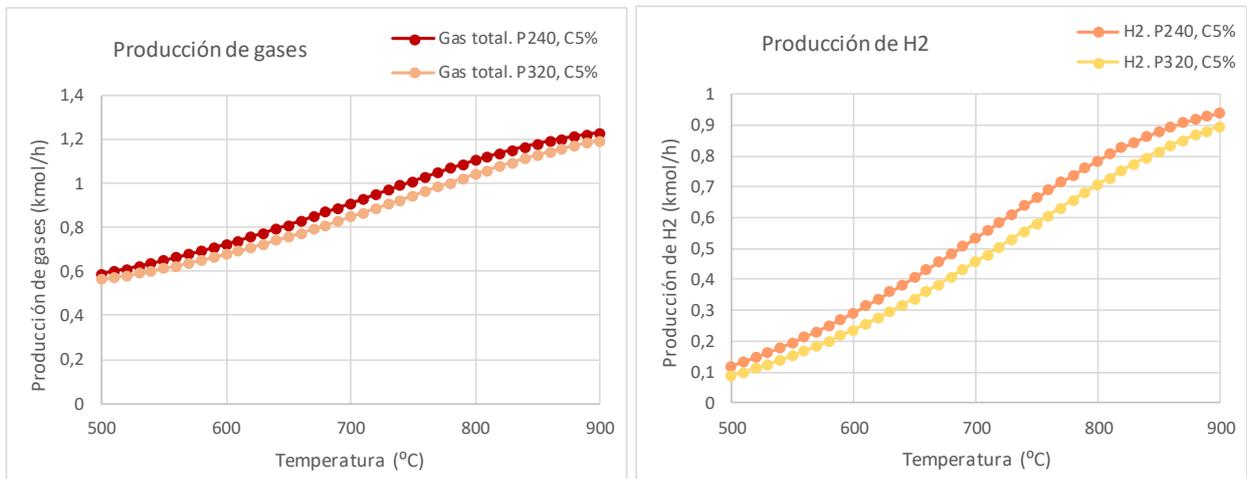


Figura 139. Producción de gases (caudal molar en kmol/h) en función de la temperatura (P 240 y 320 bar, C 5 wt%)

En su trabajo, Fiori et al. [359] concluyeron que, en la mayoría de los casos de estudio, la cantidad total de H_2 aumenta con la concentración de materia a convertir en la alimentación, como también pasa con la temperatura, con un efecto más acusado cuando la concentración es mayor, lo cual concuerda con lo señalado en este estudio, y que el aumento de la presión también causa una disminución en la cantidad total de H_2 obtenida.

Con el objetivo de conocer en qué condiciones de operación se puede obtener una mayor pureza de H_2 en el gas resultante se puede estudiar su presencia en la composición de la mezcla en distintas condiciones. Análogamente a lo que ocurre con la cantidad de gas y de H_2 producido, al aumentar la temperatura aumenta la fracción molar del H_2 en el gas, que se ve mucho más influida por las variaciones en la concentración del residuo de alimentación que por la variación de la presión, como se puede apreciar en las figuras 140 y 141, de manera que, la pureza del H_2 es mayor en condiciones de operación de mayor temperatura, menor presión y menor concentración del residuo en la mezcla de entrada.

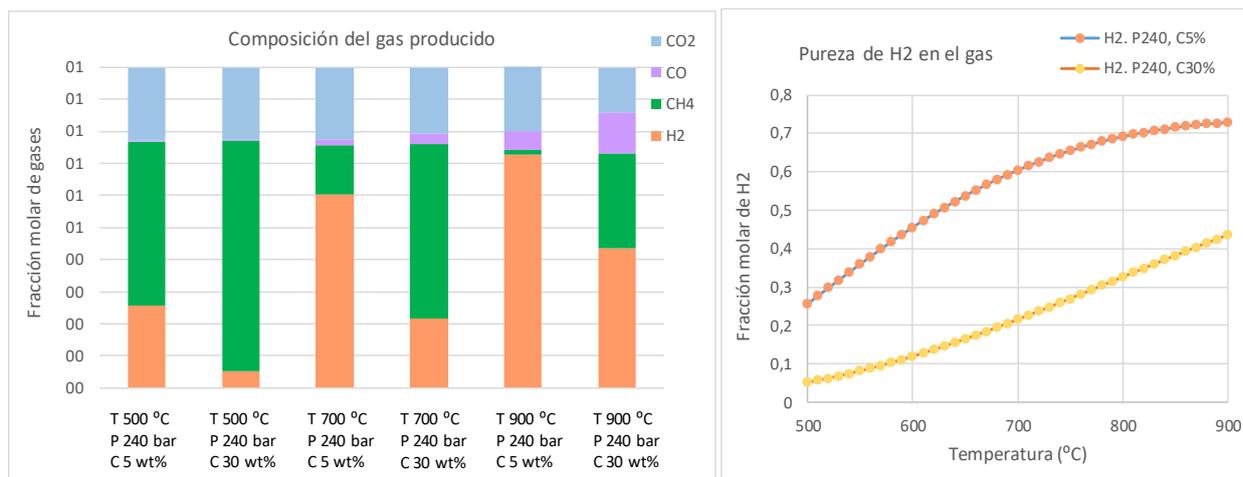


Figura 140. Composición del gas producido (fracción molar del gas en base seca) en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 y 30 wt%)

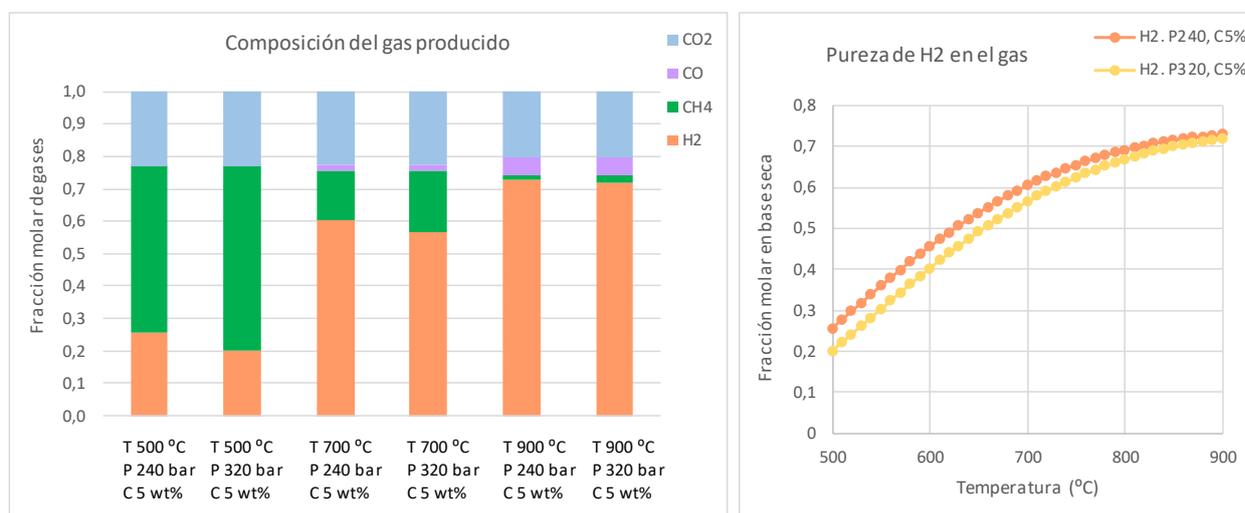


Figura 141. Composición del gas producido (fracción molar del gas en base seca) en función de la temperatura (P 240 y 320 bar, C 5 wt%)

Esto concuerda con los resultados del modelo termodinámico de equilibrio elaborado por Tang y Kitagawa [365] para representar la GASC de la biomasa, validados con resultados de experimentación, que, tras analizar el rendimiento individual de los principales gases y la composición del gas seco a través de su fracción molar, señalaron que la producción de H₂ se ve favorecida en condiciones de alta temperatura, baja presión y baja concentración de la biomasa en la alimentación. Cabe citar de cara al diseño de un proceso que, además de la temperatura, puede influir en la composición del gas el tiempo de residencia. Zhiyong y Xiuyi [56] indicaron como resultado de la experimentación realizada con residuos oleaginosos que la fracción molar de H₂ aumentó con la temperatura hasta alcanzar un pico, superior cuando el tiempo de operación fue mayor y, por tanto, para alcanzar una presencia mayor de H₂ en el gas producido a menores temperaturas resulta más favorable incrementar el tiempo de residencia para evitar que se aceleren las reacciones de metanización (en su estudio, desde los 180 a los 220 s). De manera similar, Zhang et al. [447] señalaron como resultado de su experimentación con lodos aceitosos que la fracción molar de H₂ aumentó hasta un valor pico a 560 °C para el mayor tiempo de residencia estudiado, de 230 s, y de 620 °C para el tiempo de residencia más pequeño, de 200 s.



A lo largo de todo el análisis se han observado sistemáticamente tendencias opuestas en cuanto a la producción de H_2 y CH_4 como resultado del proceso de GASC. Para conocer en qué condiciones es más acusada la selectividad hacia la formación del H_2 frente al CH_4 , la figura 142 refleja la relación entre la fracción molar del H_2 y la del CH_4 en diversos casos de estudio. De nuevo, el aumento de la temperatura siempre lleva asociado un aumento en la citada relación, es decir, un aumento de la proporción del H_2 en la composición del gas producido frente a la de CH_4 , claramente favorecida en condiciones de operación de menor presión y menor concentración del residuo en la mezcla para valores de temperatura a partir de 700 °C.

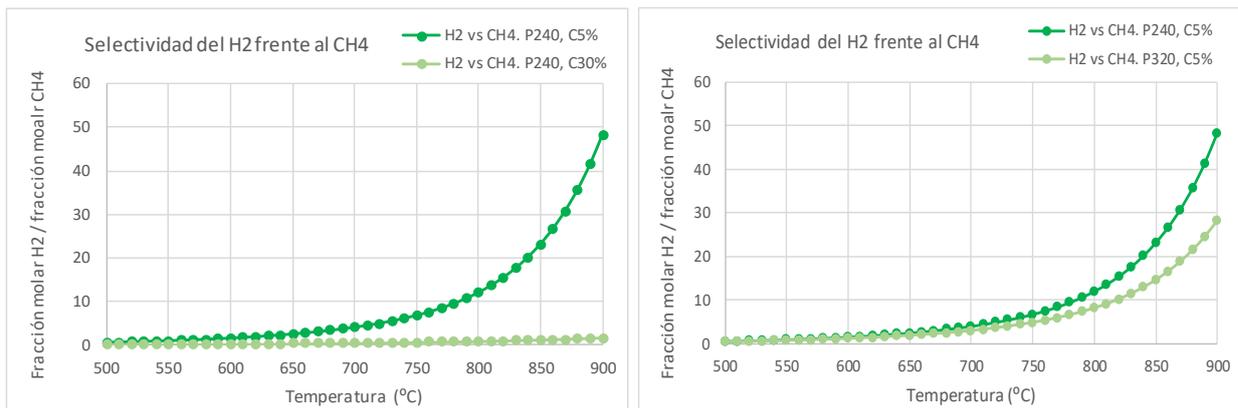


Figura 142. Selectividad del H_2 frente al CH_4 en función de la temperatura: izda. (P 240 bar, C 5 y 30 wt%); dcha. (P 240 y 320 bar, C 5 wt%)

En términos de selectividad de formación de H_2 frente al CH_4 , Gutiérrez Ortiz et al. [494] también señalaron que ésta aumenta con la temperatura y disminuye al aumentar la concentración, mientras que la presión tiene una influencia mucho menor.

○ Rendimiento individual de los gases

Con el rendimiento individual del H_2 sucede algo similar a lo expuesto con respecto a la producción total de H_2 . Mientras que para un valor de temperatura constante se ha visto anteriormente que tanto un aumento de la presión como un aumento en la concentración del residuo provocan una disminución en el rendimiento del H_2 , cuando estas variaciones se efectúan a la par que el aumento de la temperatura es ésta última quien tiene una mayor influencia y hace que, en cualquier caso, el rendimiento del H_2 tenga una tendencia ascendente. De nuevo, como se puede observar en la figura 143, la concentración tiene un efecto bastante más acusado que la presión en la determinación del rendimiento del gas objetivo. Con todo ello, para maximizar el rendimiento individual del H_2 , resultan más adecuadas condiciones de temperatura mayores, con menores presiones y concentraciones del residuo en la mezcla de alimentación.

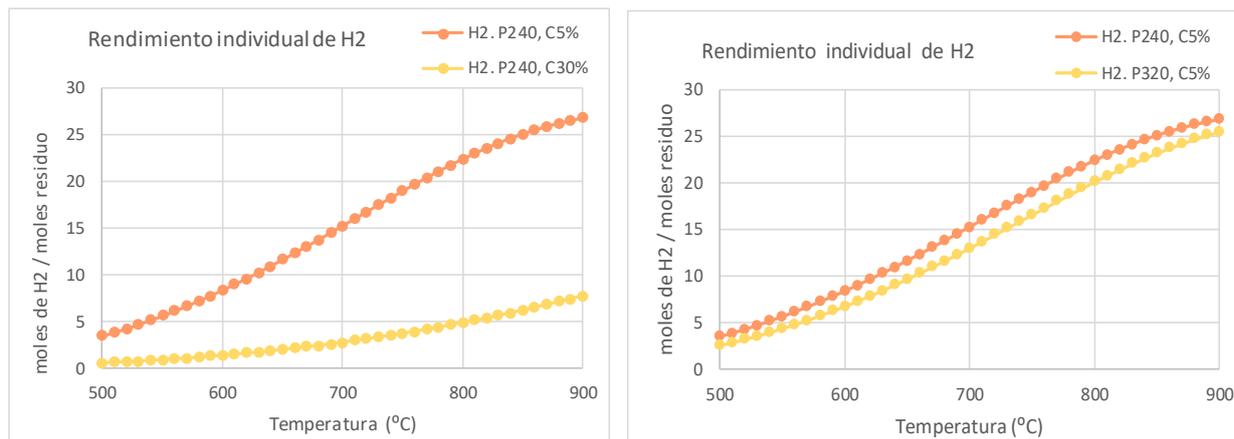


Figura 143. Rendimiento individual de H₂ en función de la temperatura: izda. (P 240 bar, C 5 y 30 wt%); dcha. (P 240 y 320 bar, C 5 wt%)

En el presente estudio, para 550 °C y 25 MPa, el rendimiento de H₂ obtenido en relación de moles de gas por moles de n-decano varía entre 0,69 para la concentración de 35 wt% y 11,58, para la menor concentración, de 2 wt%. En el estudio de Pinkwart et al. [396], con unas condiciones de experimentación de 550 °C, 25 MPa y 10 vol% de n-decano, el rendimiento obtenido fue algo inferior y determinaron que para elevar el rendimiento de H₂ sería necesario aumentar el tiempo de residencia de 10 a 40 s y emplear catalizadores, alcanzando un grado de conversión del n-decano en H₂ y CH₄ de más del 80%. Como conclusión a su estudio termodinámico, Gutiérrez Ortiz et al. [494] también señalaron que las condiciones en las que se maximiza el rendimiento de H₂ fueron las de máxima temperatura (900 °C) y menor concentración de materia (5 wt%), en su caso, glicerol, en la mezcla de alimentación. Cabe citar que, mientras que el mejor resultado obtenido en su estudio fue de 6,66 moles de H₂ por cada mol de glicerol introducido en el sistema, en este estudio este valor ascendió a casi 30 moles de H₂ por cada mol de n-decano. Yan et al. [478] validaron su modelo termodinámico de equilibrio con resultados de experimentación y comprobaron que el rendimiento de H₂ aumenta con la temperatura y que, además, cuanto mayor es la concentración, mayor es la temperatura de operación necesaria si el objetivo es producir H₂. Cuando la concentración es menor, el exceso de agua en la alimentación es mayor y favorece la formación de H₂ y CO₂ y a su vez, este CO₂ reacciona con el agua a través de la reacción de intercambio agua gas y produce más H₂ y CO desde un punto de vista termodinámico. La presión, por su parte, no influye demasiado sobre el rendimiento de los principales gases, aunque un aumento de presión sí puede provocar una disminución en el rendimiento de H₂ en todo el rango de 20 a 35 MPa. También Voll et al. [479] señalaron, a partir de su modelo termodinámico simplificado y su validación con resultados experimentales, que el rendimiento de H₂ en los procesos con agua supercrítica de compuestos modelo de la biomasa se ve favorecido a mayores temperaturas, menores presiones y menor concentración de la materia en la alimentación.

○ **Eficiencia de conversión en el proceso de GASC**

Teniendo en cuenta que los parámetros de eficiencia se han referido a una base determinada por la cantidad de residuo introducido en el sistema, la concentración de residuo tiene un efecto más acusado que la presión en la evolución de los ratios de eficiencia, particularmente en el porcentaje de EG, que una vez más se ve favorecida por el aumento de la temperatura frente a la reducción de la EG asociada al



aumento de la presión y la concentración. El modelo estudiado contempla que la reacción de GASC tiene lugar en condiciones de equilibrio. En este contexto, el valor de ECC en el entorno del 100% da una idea del grado de conversión del residuo, que es total. El valor de ECH también aumenta considerablemente con la temperatura, y lleva implícito que el agua cede átomos de H_2 , comportándose no solo como medio de reacción sino también como reactivo, lo cual se puede constatar comprobando que el caudal de fase líquida saliente del sistema es menor que el caudal de agua de alimentación, indicando un consumo de agua en el proceso. Los mayores valores de eficiencia EG y ECH se han obtenido para condiciones de mayor temperatura, menor presión y menor concentración del residuo en la alimentación, tal y como queda reflejado en las figuras 144 y 145.

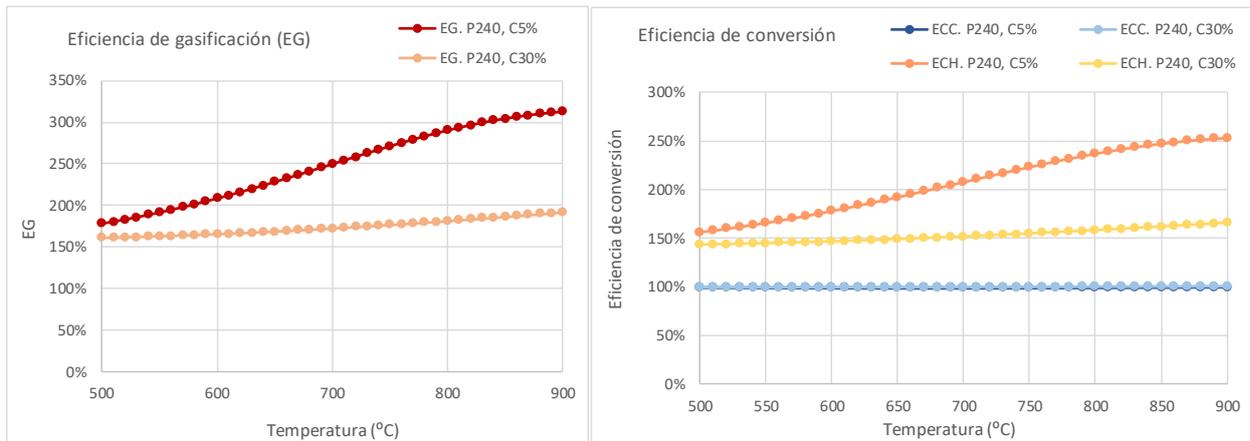


Figura 144. Eficiencia de gasificación (EG) (%), eficiencia de conversión de carbono (ECC) (%) y eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH) en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 y 30 wt%)

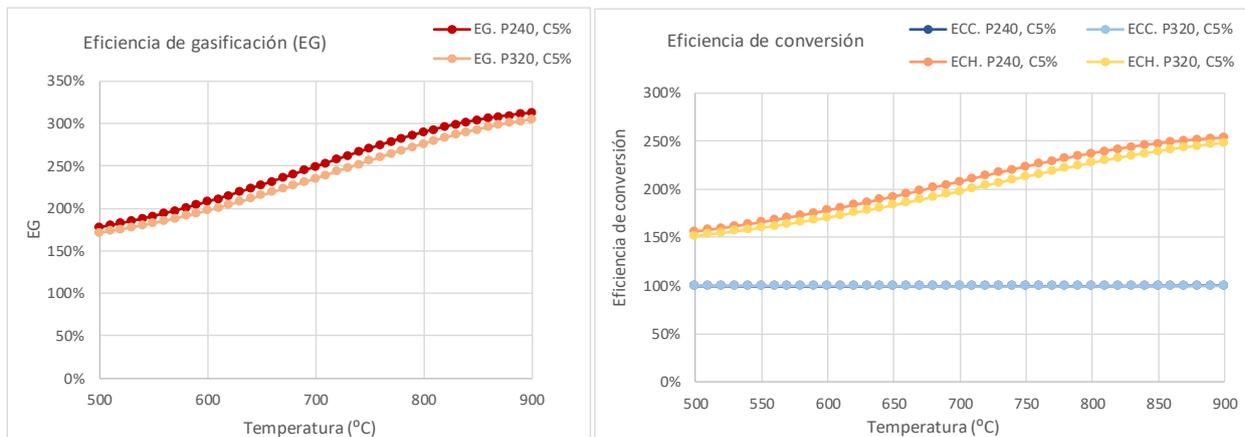


Figura 145. Eficiencia de gasificación (EG) (%), eficiencia de conversión de carbono (ECC) (%) y eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH) en función de la temperatura (P 240 y 320 bar, C 5 wt%)

Yan et al. [478] también señalaron una influencia mucho mayor de la temperatura y la concentración en la EG que la variable presión, que aumenta con la temperatura y disminuye con la concentración. En su estudio de GASC de glucosa obtuvieron una relación de masa de producto gaseoso con respecto a la masa de glucosa en la alimentación superior al 100%, representando una conversión total de la materia y la implicación del ASC como reactivo, convirtiéndose en una fuente de aporte de H_2 .



➤ CONDICIONES ÓPTIMAS

Tras evaluar la influencia de variables de operación (temperatura, presión y concentración del residuo en la corriente de alimentación), y la interacción entre ellas, se resumen en la tabla 63 las condiciones en las que se han obtenido los valores máximos y mínimos para cada uno de los parámetros de evaluación del análisis termodinámico dentro de las condiciones de operación contempladas, resumidas en la tabla 64.

	VARIABLES DE OPERACIÓN		
	C (wt%)	T (°C)	P (bar)
V. superior	35	900	320
V. inferior	2	500	230

Tabla 63. Variables de operación del análisis termodinámico

OBJETIVO EVALUACIÓN	CORRIENTE	VALOR RESULTANTE		CONDICIONES DE OPERACIÓN			
				Qalimnt.	Concentr. residuo	Treacción	Preacción
Cantidad de gas producido	SYNGAS	Ud.	kmol/h	kg/h	wt%	°C	bar
		Max.	4,06	100	35	900	230
		Mín.	0,22	100	2	500	320
Cantidad de H ₂ producido	SYNGAS	Ud.	kmol/h	kg/h	wt%	°C	bar
		Max.	1,61	100	25	900	230
		Mín.	0,08	100	2	500	320
Proporción de H ₂ en el gas producido - pureza del gas	SYNGAS	Ud.		kg/h	wt%	°C	bar
		Max.	0,75	100	2	900	230
		Mín.	0,03	100	35	500	320
Selectividad de H ₂ frente a CH ₄	SYNGAS	Ud.	ratio	kg/h	wt%	°C	bar
		Max.	1283,01	100	2	900	230
		Mín.	0,05	100	35	500	320
Rendimiento individual de H ₂	SYNGAS vs RESIDUO	Ud.	ratio	kg/h	wt%	°C	bar
		Max.	29,89	100	2	900	230
		Mín.	0,35	100	35	500	320
Eficiencia de gasificación (EG)	SYNGAS vs RESIDUO	Ud.	ratio %	kg/h	wt%	°C	bar
		Max.	336,36	100	2	900	230
		Mín.	158,98	100	35	500	320
Eficiencia de conversión de carbono (ECC)	SYNGAS vs RESIDUO	Ud.	ratio %	kg/h	wt%	°C	bar
		Valor	100	100			
Eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH)	SYNGAS vs RESIDUO	Ud.	ratio %	kg/h	wt%	°C	bar
		Max.	272,25	100	2	900	230
		Mín.	142,58	100	35	500	320

Tabla 64. Valores extremos obtenidos para los parámetros de evaluación para el análisis termodinámico



3.2.3.2. ANÁLISIS ENERGÉTICO

El objetivo del análisis energético es, por un lado, conocer cuáles son los requerimientos energéticos del sistema de GASC en función de las condiciones de operación, y por otro, diseñar y dimensionar posibles soluciones que permitan maximizar la eficiencia energética del proceso. Para ello, se realiza la discusión de los resultados obtenidos para los parámetros de evaluación fijados, detallados en el apartado 3.2.1.2.2.

Los parámetros de evaluación establecidos se han particularizado para el modelo elaborado para el sistema de GASC, referidos a las distintas corrientes y equipos que componen el sistema y las condiciones de operación de diseño, tal y como se muestra en la tabla 65, teniendo en cuenta la convención de signos ya detallada en el diseño del modelo.

Cabe aclarar que para el cálculo de la eficiencia global del proceso se ha empleado la ecuación 75, considerando que $Q_{reacción}$ es el calor consumido o generado exclusivamente en la propia reacción de GASC; Q_{IC} no se ha incluido ya que la energía para la refrigeración del fluido caliente coincide con la energía para el precalentamiento de la mezcla fría, de modo que el consumo energético de calentamiento queda anulado mediante la recuperación de calor del fluido caliente que resulta refrigerado; $Q_{calentador}$ es el calor extra que es necesario aportar para que la mezcla precalentada alcance $T_{reacción}$, cuando la capacidad de transferencia del fluido caliente no es suficiente (cuando es negativo, tiene en cuenta la posible recuperación de calor que se puede emplear para sostener la reacción de GASC cuando es endotérmica); y P_{bomba} es la potencia de la bomba que, aunque se suele expresar en términos de potencia eléctrica, se ha incluido para no despreciar el requerimiento energético para presurizar la mezcla hasta $P_{reacción}$.

$$EGP = \frac{m_{gas\ seco} PCI_{gas\ seco}}{m_{residuo} PCI_{residuo} + Q_{reacción} + Q_{calentador} + P_{bomba}} \quad (\text{Ecuación 75})$$



PARÁMETROS DEL ANÁLISIS TERMODINÁMICO				
Objetivo evaluación	Criterio	Corriente	Equipo	Signos
Capacidad de transferencia de calor del fluido caliente desde Treacción hasta Trefrigeración	Balance de masa entálpica (Δh) en el refrigerador	PRODUCTO vs PRODBT	ICREFRIG	(-) cesión de calor
Capacidad de absorción de calor del fluido frío desde TmezclaAP hasta Treacción	Balance de masa entálpica (Δh) en los calentadores	MEZAP vs ALIMREAC	ICPREC CALENT	(+) absorción de calor
Aprovechamiento de la transferencia de calor del fluido caliente al frío	Balance de masa entálpica (Δh) fluido caliente – Balance de masa entálpica (Δh) fluido frío	PRODUCTO vs PRODBT; MEZAP vs ALIMREAC	ICREFRIG ICPREC	
Transferencia de calor en el intercambiador de calor	Potencia del intercambiador de calor	IC	ICREFRIG ICPREC	(-) cesión calor fluido caliente > demanda calor del fluido frío (0) cesión calor fluido caliente = demanda calor del fluido frío (+) cesión calor fluido caliente < demanda calor del fluido frío
Calor de calentamiento de la corriente de alimentación desde Tprecalentamiento a Treacción	Potencia en el calentador	MEZPREC vs ALIMREAC	CALENT	(+) demanda de calor adicional: uso del calentador (0) no se usa el calentador (-) calor sobrante del fluido caliente: no se usa el calentador
Calor de reacción	Potencia en el reactor	ALIMREAC vs PRODUCTO	REACTOR	(+) endotérmico, consumo de calor (0) régimen autotérmico (-) exotérmico, generación de calor



PARÁMETROS DEL ANÁLISIS TERMODINÁMICO				
Objetivo evaluación	Criterio	Corriente	Equipo	Signos
Cantidad de energía consumida por la bomba hasta Preacción	Potencia de la bomba	MEZCLA vs MEZAP	BOMBA	
Poder calorífico del residuo	PCI residuo (base másica)	RESIDUO		
Poder calorífico del gas producido	PCI gas seco (base másica)	SYNGAS		
Eficiencia del gas frío (EGF)	Ratio (%): (masa de gas seco *PCI gas seco) / (masa de residuo*PCI residuo)	SYNGAS vs RESIDUO		
Eficiencia global del proceso (EGP)	Ratio (%): flujo saliente de energía / flujo entrante de energía = [(masa de gas seco *PCI gas seco)] / [(masa de residuo*PCI residuo) + Aporte energía externa - Energía recuperada]	SYNGAS vs RESIDUO	BOMBA, IC, CALENT, REACTOR	

Tabla 65. Parámetros de evaluación para el análisis energético, particularizados para el modelo



INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Como ya se ha visto en el análisis termodinámico, la temperatura es un parámetro de operación con una grandísima influencia en la cantidad de gas resultante del proceso de GASC y la proporción de H_2 en la mezcla. En el presente análisis energético se estudia cómo afecta la variación de la temperatura a los requerimientos energéticos del sistema, principalmente en términos térmicos, y a la eficiencia energética global del proceso.

Para determinar su influencia se ha estudiado la evolución de los parámetros de evaluación del análisis energético en el mismo rango de condiciones de temperatura de reacción que en el análisis termodinámico, es decir, entre 500 y 900 °C, con incrementos de 10 °C, para distintos valores de presión de reacción y concentración de residuo en la mezcla de alimentación. También se adopta como caso de referencia para la discusión de los resultados aquel con una presión de operación de 240 bar y concentración del residuo 5 wt%, para que resulte comparable.

- **Calentamiento, refrigeración y recuperación de calor y energía de reacción y presurización**

La capacidad de cesión de calor del fluido caliente a la salida del reactor depende de las condiciones de temperatura y presión en las que haya tenido lugar el proceso de GASC, y de las condiciones que se hayan establecido a la salida del circuito secundario o de refrigeración del intercambiador de calor. Como ya se ha indicado, se ha supuesto que la corriente "PRODUCTO" tiene unos valores de temperatura y presión de $T_{reacción}$ y $P_{reacción}$ respectivamente, y la corriente "PRODBT" de $T_{refrigeración}$ (fijada a 25 °C) y $P_{reacción}$. Como se puede observar en la figura 146, el balance de masa entálpica (Δh) del fluido caliente entre su estado final e inicial aumenta con la temperatura en valor absoluto, por lo que también aumenta su capacidad de cesión de calor, con un valor máximo de 4,02 MJ/kg para la temperatura de máxima de 900 °C en el caso de referencia. Por su parte, el fluido a calentar "MEZAP", ya presurizado a $P_{reacción}$, entra en el circuito primario del intercambiador de calor a una temperatura algo superior a la temperatura de entrada en el sistema por el cambio de fase que se produce durante el aumento de presión de la mezcla, y absorbe calor para alcanzar una temperatura de salida de $T_{precalentamiento}$ y, en caso de ser ésta inferior a $T_{reacción}$, se aporta calor adicional en un calentador hasta el valor establecido para $T_{reacción}$. De manera análoga a lo explicado para el fluido caliente, el balance de masa entálpica (Δh) del fluido frío aumenta de valor con la temperatura, ya que se incrementa el consumo de calor para elevar su temperatura hasta la temperatura de operación objetivo. Tal y como se puede observar en figura 146, existe una zona, a gran temperatura, en la que la capacidad de cesión de calor del fluido caliente es inferior a la demanda del fluido frío y, por tanto, $T_{precalentamiento}$ es inferior a $T_{reacción}$, con unos 28,60°C de diferencia para la temperatura de reacción de 900 °C y se necesita emplear el calentador para aportar calor adicional y, congruentemente, en la figura 148, " $Q_{calentador}$ " tiene un valor positivo, es decir, existen un requerimiento extra de calor. En el entorno de la temperatura de operación de 630 °C, $Q_{calentador}$ tendrá un valor nulo ya que la capacidad de cesión del calor del fluido caliente coincide con el consumo de calor del fluido frío, y, por tanto, se optimiza el funcionamiento del intercambiador de calor cuyo rendimiento se ha supuesto del 100%. Por debajo de la temperatura de operación señalada la necesidad de calor del fluido frío es inferior a la capacidad de cesión de calor del fluido caliente, por lo



que no se necesita el empleo del calentador para alcanzar $T_{reacción}$ y posible de recuperación del calor sobrante se ha representado con un valor de $Q_{calentador}$ negativo.

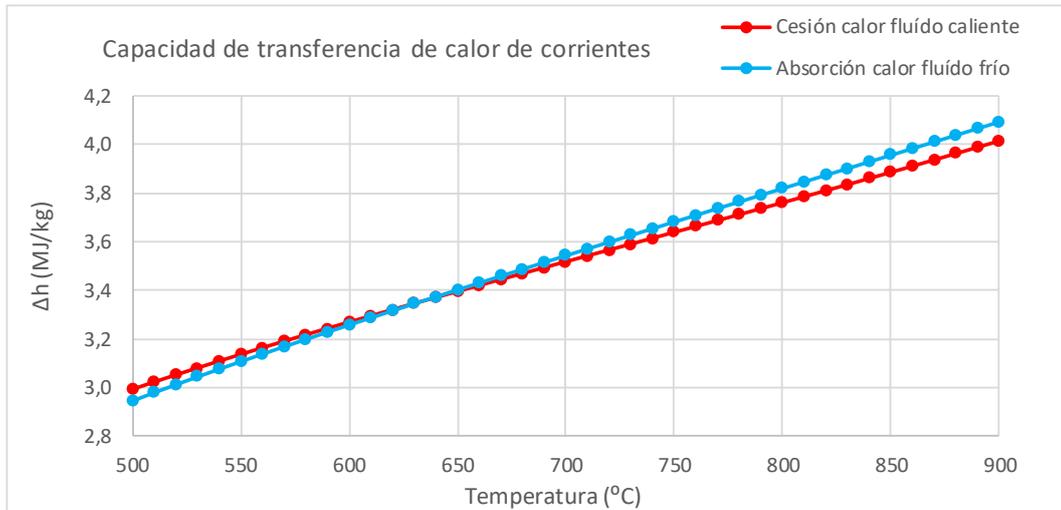


Figura 146. Capacidad de transferencia de calor (balance de masa entálpica Δh en valor absoluto en MJ/kg) del fluido caliente y frío en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 wt%)

En cuanto al calor requerido para que tenga lugar la reacción de GASC, $Q_{reacción}$, en el caso de referencia, con una presión de operación de 240 bar y una concentración del residuo en la corriente de alimentación de 5 wt%, su valor siempre es positivo tal y como se muestra en la figura 147, lo cual significa que, durante el tiempo que dure el proceso de reacción es necesario realizar el aporte de calor a partir de una fuente externa. Esto concuerda con lo señalado en los estudios previos, que señalan que la reacción global del proceso de GASC es endotérmica. El consumo de calor de reacción en el caso de referencia aumenta desde 5,17 MJ/h para la temperatura mínima de 500 °C hasta los 49,87 MJ/h para la temperatura máxima de 900 °C.

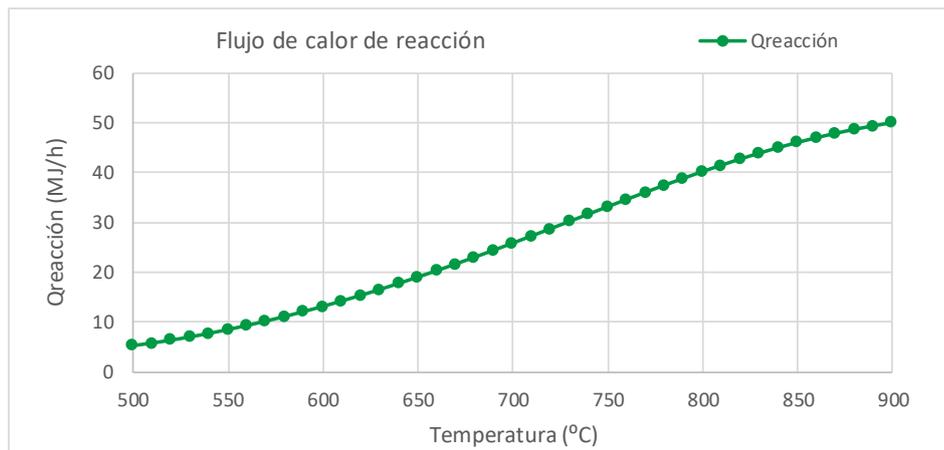


Figura 147. Flujo de calor de reacción (MJ/kg) en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 wt%)

En la figura 148 se representa el valor de potencia correspondiente a los principales equipos del sistema de GASC. La potencia asociada al reactor se corresponde con la figura 147, que representa en consumo de calor para que tenga lugar la reacción. Para el intercambiador de calor, se reflejan valores negativos, puesto que representan una recuperación de calor intrínseca al sistema, cuyo valor concuerda con el ya



citado resultado de balance de masa entálpica (Δh) para el fluido caliente en “ICREFRIG” multiplicado por su caudal másico, fijado en 100 kg/h, en el salto térmico entre Trefrigeración, a la salida del circuito secundario del equipo y Treacción, a la entrada. Como se puede observar, cuanto mayor es la temperatura de operación, mayor es la potencia de diseño necesaria para el intercambiador de calor, ascendiendo hasta 401,66 MJ/h para la temperatura de operación de 900 °C. En el caso de la potencia del calentador, su signo ya se ha explicado junto con la capacidad de transferencia de calor de los fluidos frío y caliente, y el orden de magnitud es mucho más reducido porque para el análisis energético se ha supuesto un estado estacionario en el que se emplea a pleno rendimiento el intercambiador de calor. Por último, para la bomba, el valor de potencia resulta constante ya que en el caso de referencia se han fijado tanto las condiciones de temperatura, presión y concentración de la mezcla a presurizar, como la presión de salida de la bomba, de 240 bar.

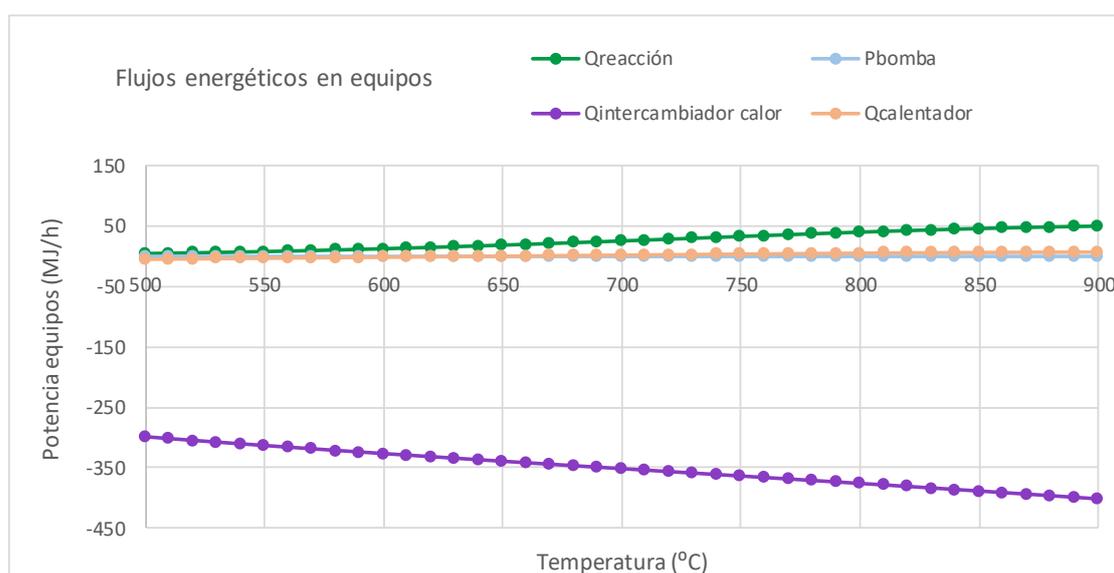


Figura 148. Flujos energéticos en los equipos (MJ/h) en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 wt%)

- **Eficiencia energética**
- **Poder calorífico de las corrientes y eficiencia del gas frío (EGF)**

Con el objetivo de cuantificar el potencial energético del gas resultante del proceso se ha determinado su poder calorífico inferior por unidad de masa en función de su composición en base seca para las condiciones de operación establecidas. Tal y como se muestra en la figura 149 el PCI del gas disminuye con la temperatura. Esto viene motivado porque, como ya se señaló en la evaluación de la influencia de la temperatura en la composición del gas en el análisis termodinámico, cuando la temperatura de reacción es mayor, aumenta notablemente la proporción de H_2 en la mezcla de gases con respecto a la fracción de CH_4 que, por el contrario, tiene un PCI individual superior. De este modo, para el caso de referencia, el PCI del gas resultante desciende de 25,15 MJ/kg a 500 °C hasta 16,84 MJ/kg a 900 °C, frente al PCI del n-decano como compuesto modelo de los aceites residuales, de 44,6 MJ/kg.

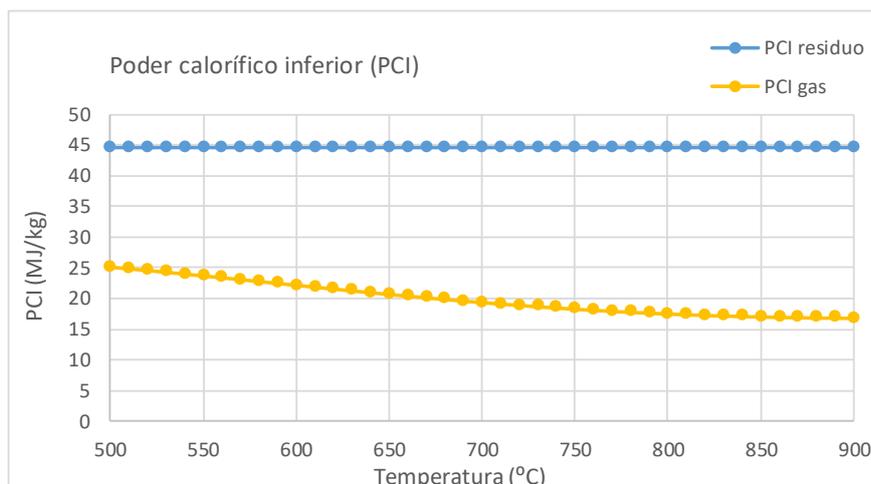


Figura 149. Poder calorífico inferior (PCI en MJ/kg) del residuo y del gas de síntesis en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 wt%)

La figura 150 pretende reflejar la relación entre la cantidad de energía disponible en los fluidos objetivo a la entrada y a la salida del proceso. Para ello, no solo se ha tenido en cuenta el PCI de cada corriente sino también su caudal másico. En el caso de referencia se ha fijado el caudal másico del residuo a 5 kg/h, por lo que su valor se mantiene constante en todo el rango de temperatura estudiado, con un valor de 223,01 MJ/h. En el caso de la cantidad de energía de la corriente gaseosa, tal y como se puede observar en la figura 150, su valor aumenta, a pesar de que en la gráfica anterior se veía como su PCI por unidad de masa disminuye con la temperatura. La razón es que, tal y como se vio en el análisis termodinámico, con el incremento de la temperatura de operación aumenta sustancialmente la cantidad de gas producido y con ello, la eficiencia de gasificación (EG) para una concentración de residuo constante en la corriente de alimentación, de modo que, para el caso de referencia, para la temperatura de 900 °C la cantidad total de gas de síntesis producido es de 15,61 kg/h, que con un PCI de 16,84 MJ/kg da lugar a una cantidad de energía total de 262,90 MJ/h. Relacionando los valores obtenidos para el gas de salida con los asociados a la corriente de entrada se determina la eficiencia del gas frío (EGF), que en este caso aumenta con la temperatura hasta alcanzar un valor de aproximadamente 118%, que representa que la cantidad de energía en el producto del proceso es superior a la del producto objeto de valorización, en este caso, el residuo.

- **Eficiencia global del proceso (EGP)**

Combinando todos los factores anteriores se puede determinar el balance energético completo del proceso, considerando tanto el potencial energético de las corrientes de entrada y salida como los consumos energéticos de los equipos y la capacidad de recuperación de calor dentro del sistema. Para este caso de estudio, a diferencia de la tendencia de la EG y EGF, la eficiencia global del proceso (EGP), que establece el ratio entre los flujos salientes de energía y los flujos entrantes de energía o intrínsecos al sistema, disminuye con la temperatura de 99,5 a 93,4%. Esto viene dado por el gran requerimiento de energía térmica del sistema cuando la temperatura de operación es elevada, que puede afectar negativamente en la eficiencia energética global. Además, hace que el PCI específico del gas disminuya al aumentar la proporción de H_2 frente al CH_4 , sin tener en cuenta que en este estudio el objetivo es maximizar la pureza del gas en términos de H_2 .

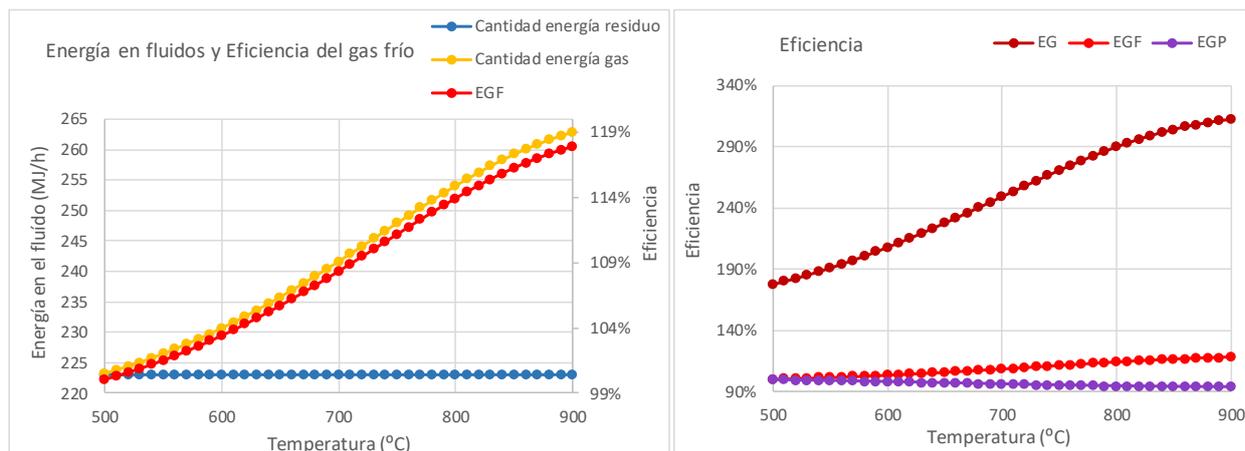


Figura 150. Cantidad de energía disponible (en MJ/h) en el residuo y el gas de síntesis y eficiencia de gasificación (EG), eficiencia del gas frío (EGF) y eficiencia global del proceso (EGP) en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 wt%)

En trabajos como el de Marias et al. [477], asociado a la GASC de vinazas, se refleja como el PCI del gas se mantiene prácticamente constante y, aunque la energía recuperada en el separador aumenta con la temperatura, también aumenta en todo el rango estudiado la energía demandada por el reactor. Con todo ello, con respecto al ratio que relaciona la cantidad de energía contenida en el gas con la cantidad de masa introducida en el sistema, asimilable a la EGP de este estudio, observaron un aumento en el rango de temperatura de operación de entre 500 y 600 °C pero, a partir de los 600 °C, el valor comenzaba a disminuir progresivamente desde aproximadamente el 98% hasta bajar del 80% para una temperatura de 900 °C. Cabe destacar que, en el presente estudio, aunque la evolución de la EGP es negativa a lo largo de todo el rango de temperatura (de 99,5 a 93,4%), el descenso apreciado no es tan acusado como en el citado estudio con el que se compara porque la cantidad de energía en el gas producido aumenta de una manera mucho más notable en todo el rango de temperatura debido a la gran mejora que conlleva el aumento de la temperatura en la producción total de gas.

INFLUENCIA DE LA PRESIÓN

Aunque en el análisis termodinámico se pudo observar que la presión es una variable de operación con una influencia mucho menor que la temperatura de reacción o la concentración del residuo en la cantidad y composición del gas final, se ha evaluado su influencia dentro del análisis energético del proceso de GASC, empleando el mismo rango de operación, con valores entre 230 y 320 bar y considerando incrementos de 10 bar. Del mismo modo, se recoge a continuación su efecto ilustrado con los resultados con un caso de referencia que se corresponde con una temperatura de operación de 750 °C y una proporción del residuo en la corriente de alimentación de 5 wt%.

○ Calentamiento, refrigeración y recuperación de calor y energía de reacción y presurización

La presión condiciona las propiedades termodinámicas de la mezcla de alimentación y la composición del producto resultante a la salida del reactor y, por tanto, también sus características termodinámicas. Tal y como se puede observar en la figura 151, dentro del rango de presión estudiado, la demanda calorífica del fluido frío para alcanzar $T_{reacción}$ es superior a la capacidad de cesión de calor del producto de reacción, por lo que a la salida del circuito primario del intercambiador de calor la temperatura de la



alimentación será $T_{\text{precalentamiento}}$ y es necesario aportar calor adicional en el calentador para alcanzar $T_{\text{reacción}}$ y, por tanto, $Q_{\text{calentador}}$ tendrá un signo positivo, tal y como se muestra en la figura 153. A pesar de ello, la diferencia en los balances de masa entálpica del fluido caliente y el frío en valor absoluto se aminora al aumentar la presión para una misma temperatura de operación, por lo que la recuperación del calor será más eficiente.

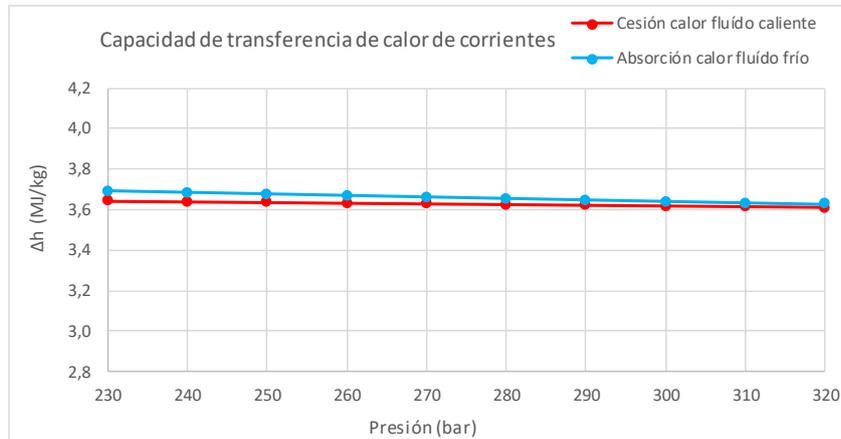


Figura 151. Capacidad de transferencia de calor (balance de masa entálpica Δh en valor absoluto en MJ/kg) del fluido caliente y frío en función de la presión (T 750 °C, C 5 wt%)

En relación al calor requerido para que tenga lugar la reacción de GASC, $Q_{\text{reacción}}$, en el caso de referencia, con una temperatura de operación de 750 °C y una concentración del residuo en la corriente de alimentación de 5 wt%, su valor siempre es positivo tal y como se puede ver en la figura 152, lo cual significa que, durante el tiempo que dure el proceso de reacción es necesario realizar el aporte de calor a partir de una fuente externa. A diferencia de la tendencia observada para el caso de la temperatura, el calor consumido en la reacción de GASC disminuye al aumentar la presión, y, además, lo hace de una manera mucho menos acusada, con un valor de 33,49 MJ/h para $P_{\text{reacción}}$ 230 bar y de 29,75 MJ/h para 320 bar. Por tanto, aunque aumenta la energía de presurización para alcanzar una $P_{\text{reacción}}$ superior, el incremento de la presión reduce el consumo calorífico de reacción.

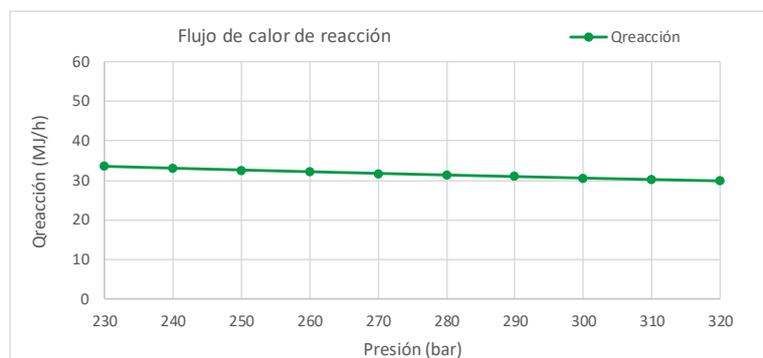


Figura 152. Flujo de calor de reacción (MJ/kg) en función de la presión (T 750 °C, C 5 wt%)

La evolución de valor del balance de masa entálpica de las corrientes a calentar y refrigerar en el intercambiador tiene una pendiente mucho más suave que cuando se varía el parámetro de temperatura. Esto hace que, para una temperatura de operación constante, la potencia requerida para el intercambiador de calor tenga un valor prácticamente igual aunque varíe la presión de operación, que



para el caso de referencia oscila entre 364,29 MJ/h para la Preacción de 230 bar y 360,90 MJ/h para 320 bar, como se puede observar en la figura 153. Este valor disminuye con la presión del mismo modo que disminuía la diferencia en valor absoluto del balance de masa entálpica en los fluidos objeto de refrigeración y calentamiento.

Por otro lado, en este apartado, que pretende estudiar cómo influye la presión en los requerimientos energéticos del proceso, como es lógico la potencia de la bomba a instalar en el sistema aumenta con el valor de Preacción y oscila entre 0,65 MJ/h para 230 bar y 0,91 MJ/h para 320 bar para el caso de referencia.



Figura 153. Flujos energéticos en los equipos (MJ/h) en función de la presión (T 750 °C, C 5 wt%)

- **Eficiencia energética**
- **Poder calorífico de las corrientes y eficiencia del gas frío (EGF)**

Mientras que el PCI del residuo tiene un valor de 44,06 MJ/kg, el PCI del gas producido en base seca aumenta ligeramente con la presión, como se puede ver en la figura 154, entre 18,22 MJ/kg para Preacción 230 bar y 19,05 MJ/kg para 320 bar. Este aumento viene motivado por el incremento en la proporción del CH₄ en la mezcla de gases frente a la presencia de H₂ en la mezcla, como se reflejó en el análisis termodinámico.

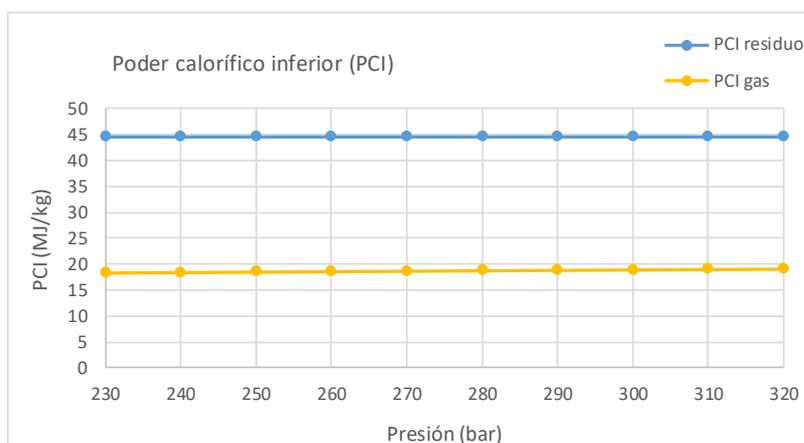


Figura 154. Poder calorífico inferior (PCI en MJ/kg) del residuo y del gas de síntesis en función de la presión (T 750 °C, C 5 wt%)



No solo la evolución del PCI tiene una tendencia opuesta con la variación de la presión frente a la variación de la temperatura, sino que, como se refleja en la figura 155, también sigue un curso contrario la evolución de la cantidad de energía disponible en la corriente gaseosa al final del proceso, y con ello, la eficiencia del gas frío (EGF), para una concentración de residuo constante. Tal y como se pudo ver en el estudio de la influencia de la presión en el análisis termodinámico, el aumento de presión provoca una disminución en la cantidad total de gas producido para un caudal de residuo constante y, por tanto, una disminución de la eficiencia de gasificación (EG). La causa de la disminución de la EGF es que la reducción de la cantidad del gas total producido al aumentar la presión es más acusada que el incremento del valor del PCI del gas en las mismas condiciones.

- **Eficiencia global del proceso (EGP)**

Si se observa la evolución de la eficiencia global del proceso (EGP), el valor aumenta con la presión desde un 94,9% para 230 bar hasta 95,6% bar para 320 bar. Este incremento refleja que, aunque se produzca un aumento en el requerimiento energético para la presurización de la mezcla, en cierto modo el incremento de presión mejora la eficiencia de recuperación de calor entre los fluidos en el intercambiador de calor y disminuye el consumo de calor de reacción de GASC.

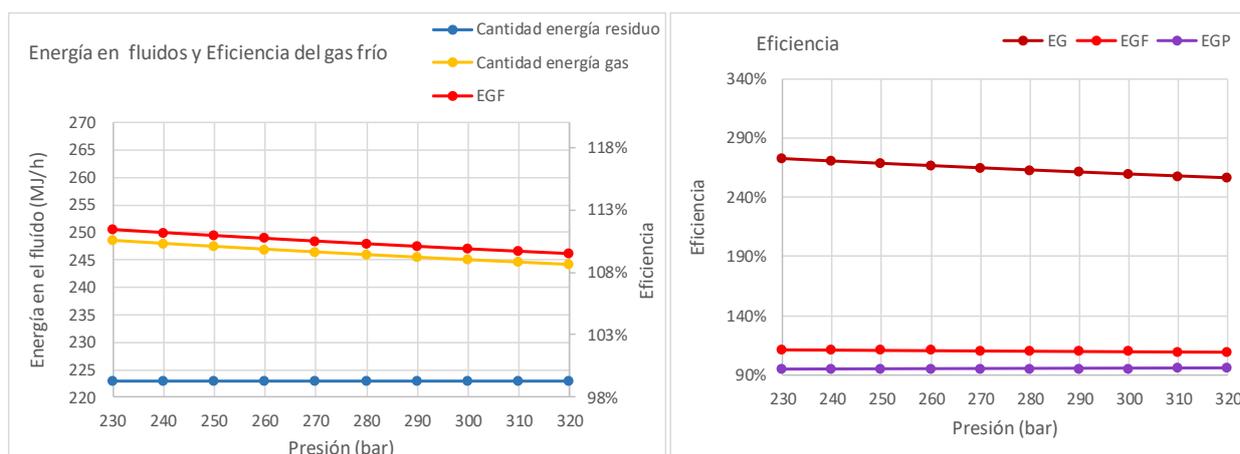


Figura 155. Cantidad de energía disponible (en MJ/h) en el residuo y el gas de síntesis y eficiencia de gasificación (EG), eficiencia del gas frío (EGF) y eficiencia global del proceso (EGP) en función de la presión (T 750 °C, C 5 wt%)

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL RESIDUO

El objetivo de este apartado es evaluar la influencia de la concentración del residuo en la mezcla de alimentación para un caudal total constante de 100 kg/h en los requerimientos energéticos y la eficiencia energética del proceso. Al igual que la temperatura, la presencia de residuo en la mezcla a gasificar condiciona la cantidad total de gas resultante y su composición, pero, además, determina algunas de las propiedades termodinámicas cruciales en el análisis energético como la entalpía, y con ello, la capacidad de transferencia de calor del fluido, así como su calor específico o el calor latente de cambio de fase. Por todo ello, se ha realizado el análisis energético empleando los valores de concentración de todo el rango de simulación, desde una proporción mínima de 2 wt% hasta el valor máximo de 35 wt%. Como caso de referencia se recogen a continuación las gráficas de los resultados correspondientes a una temperatura de operación de 750 °C y una presión de 240 bar, al igual que se hizo en el análisis termodinámico.



○ **Calentamiento, refrigeración y recuperación de calor y energía de reacción y presurización**

En la figura 156 se representa el balance de masa entálpica en valor absoluto del fluido caliente y del frío. La variación en la concentración del residuo en la mezcla fría no solo condiciona su valor de masa entálpica para unas condiciones determinadas de presión y temperatura, sino que de sus propiedades depende la composición del producto de reacción, y con ello, también su masa entálpica. Como se vio en el análisis de la influencia de la temperatura y la presión en la capacidad de transferencia de calor de los fluidos, independientemente de la variación de su valor a lo largo de todo el rango de condiciones de operación estudiadas, el valor del balance de masa entálpica en valor absoluto para el fluido caliente y el frío tenían una evolución similar, manteniendo valores cercanos. En el caso de variar la concentración, para valores reducidos, por debajo del 10 wt% de residuo en la alimentación, también es reducida la diferencia, mientras que para concentraciones por encima del 10 wt% la diferencia se incrementa notablemente, suponiendo que la capacidad de cesión de calor del fluido caliente es notablemente menor que la demanda calorífica del fluido frío y, por tanto, se reduce la capacidad de recuperación de calor en el proceso, y con ello, la eficiencia energética global. Para el caso de referencia, para la concentración máxima de 35 wt% Tprecalentamiento resulta 169 °C inferior a T_{reacción}. Esto hace que se requiera un aporte de calor Q_{calentador} de 53,75 MJ/h en el calentador para poder alcanzar la temperatura de reacción en la corriente de alimentación, como se puede observar en la figura 158.

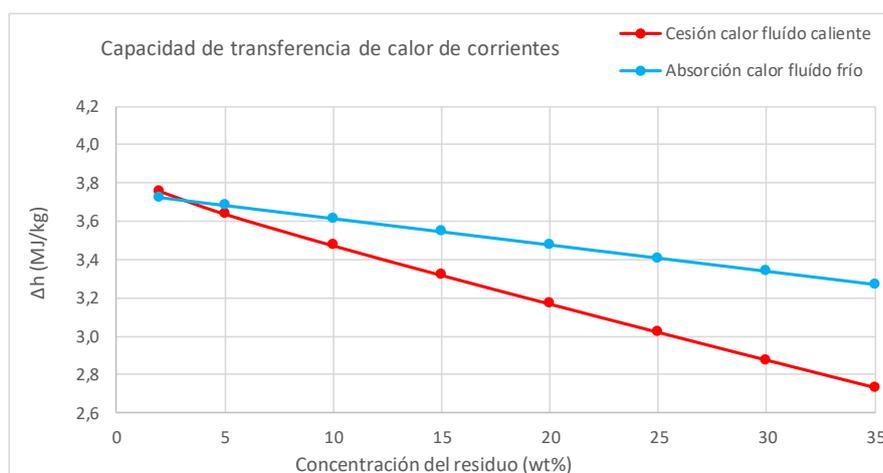


Figura 156. Capacidad de transferencia de calor (balance de masa entálpica Δh en valor absoluto en MJ/kg) del fluido caliente y frío en función de la concentración del residuo (T 750 °C, P 240 bar)

Para que se produzca la reacción global de GASC, de carácter endotérmico, es necesario el aporte de calor a partir de una fuente externa. Como se ha visto anteriormente, la influencia de la temperatura y la presión juegan en sentido contrario, de manera que el incremento de temperatura de reacción conlleva una mayor demanda de calor, y el aumento de la presión reduce ligeramente la demanda de calor. En el caso de la variación de la concentración del residuo en la alimentación, su influencia no tiene una tendencia claramente ascendente o descendente en $Q_{reacción}$, como se aprecia en la figura 157, sino que, para concentraciones reducidas, por debajo del 10 wt% para el caso de referencia (T 750 °C, P 240 bar), el aumento en la concentración requiere un mayor aporte de calor para que se produzca la reacción y, a partir del citado valor de concentración, la demanda calorífica se reduce de manera continua. Cabe citar que el valor de concentración para el que se produce el pico en $Q_{reacción}$ depende de otros factores



como la temperatura, de modo que, mientras que para $T\ 750\ ^\circ\text{C}$ y $P\ 240\ \text{bar}$ $Q_{\text{reacción}}$ alcanza un valor máximo de $37,08\ \text{MJ/h}$ para $10\ \text{wt}\%$, cuando las condiciones de operación son $T\ 900\ ^\circ\text{C}$ y $P\ 240\ \text{bar}$ $Q_{\text{reacción}}$ asciende a $92,66\ \text{MJ/h}$ y corresponde al escenario de simulación con una concentración de $25\ \text{wt}\%$.

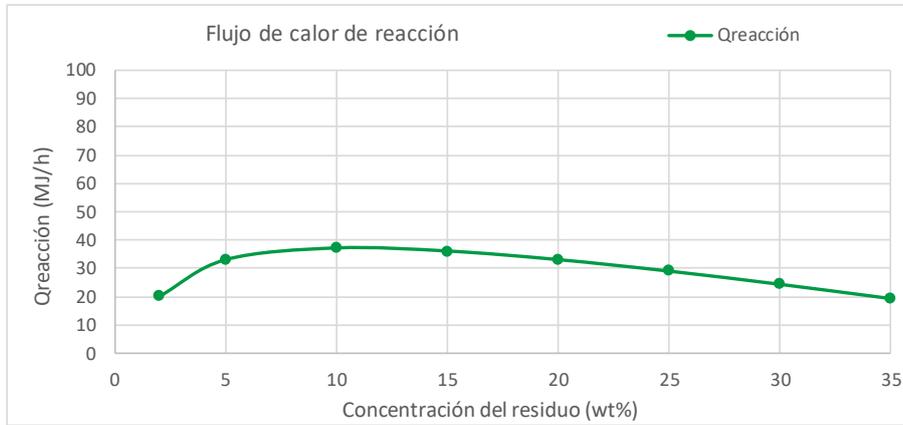


Figura 157. Flujo de calor de reacción (MJ/kg) en función de la concentración del residuo ($T\ 750\ ^\circ\text{C}$, $P\ 240\ \text{bar}$)

Ya se ha citado como se incrementa con la concentración la diferencia entre la capacidad de transferencia de calor del fluido caliente y la demanda de calor del fluido frío para alcanzar $T_{\text{reacción}}$. Esto hace que la capacidad de recuperación de calor disminuya y que $Q_{\text{calentador}}$ aumente con la concentración. Pero también se puede observar en la figura 156 cómo la demanda calorífica del fluido frío para que se eleve su temperatura disminuye al aumentar la concentración del residuo en la mezcla, y por tanto, tal y como se refleja en la figura 158, también es posible disminuir la potencia de diseño del equipo de intercambio de calor de $Q_{\text{intercambiador calor}}$ de $375,85\ \text{MJ/h}$ para $2\ \text{wt}\%$ a $273,31\ \text{MJ/h}$ para $35\ \text{wt}\%$ en el caso de referencia, reduciendo la complejidad técnica y el coste de capital de este equipo.

Por otro lado, a pesar de mantenerse una presión constante de diseño en cada caso de estudio analizado, el aumento en la concentración del residuo conlleva un mayor requerimiento de energía de presurización para alcanzar $P_{\text{reacción}}$, desde $0,67\ \text{MJ/h}$ para $2\ \text{wt}\%$ hasta $0,76\ \text{MJ/h}$ para el caso de referencia.

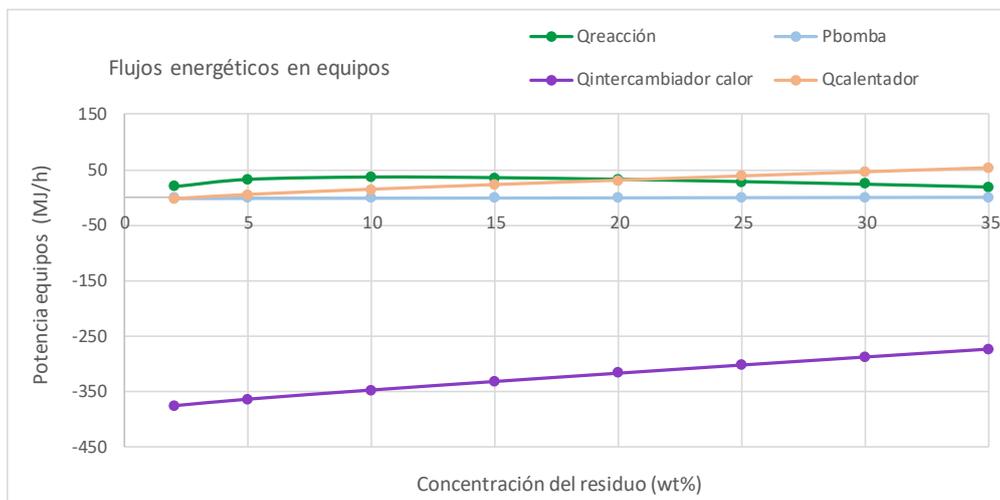


Figura 158. Flujos energéticos en los equipos (MJ/h) en función de la concentración del residuo ($T\ 750\ ^\circ\text{C}$, $P\ 240\ \text{bar}$)



- **Eficiencia energética**
- **Poder calorífico de las corrientes y eficiencia del gas frío (EGF)**

Como ya se ha analizado anteriormente, el aumento de la temperatura, con una concentración de residuo constante, hace que se incremente claramente la cantidad de gas producido y, en particular, la cantidad de H_2 frente al CH_4 , haciendo que se reduzca el PCI del gas en MJ/kg, pero aumente la cantidad de energía disponible en la corriente gaseosa resultante, y con ello, la eficiencia del gas frío (EGF). El aumento en la presión a concentración constante tiene inercias totalmente opuestas, aunque con tendencias más suavizadas. En el caso concreto de la concentración, podemos observar tendencias intermedias entre las protagonizadas por las otras dos variables de operación. Por un lado, como se vio en el análisis termodinámico, un aumento en la concentración hace que la cantidad de gas producido aumente, como en el caso de la temperatura, pero, por el contrario, para valores elevados de concentración, la cantidad de H_2 producido disminuye, aumentando la producción de CH_4 . El aumento de la proporción de CH_4 en la mezcla de gases frente al H_2 hace que el valor del PCI aumente de 15,85 a 26,20 MJ/kg desde la concentración de 2 wt% hasta la de 35 wt%, como se puede observar en la figura 159. A su vez, el aumento en la cantidad de gas producido hace que la cantidad de energía disponible en la corriente gaseosa de salida del sistema se vea incrementada con la concentración del residuo, tal y como se refleja en la figura 160. En esta misma figura se puede observar como la cantidad de energía disponible en el gas de salida aumenta con una pendiente similar a la cantidad de energía en la corriente de residuo introducida en el sistema para su valorización, que se ha tomado como base de comparación, y por tanto, si evaluamos la relación entre ambos flujos energéticos resulta una eficiencia de gas frío (EGF) que desciende con el aumento de la concentración del residuo, aunque, en todo caso, superior al 100%, es decir, con una mayor cantidad de energía disponible en el flujo saliente que en el entrante. Este mismo efecto sucede con la eficiencia de gasificación (EG), que, aunque disminuye con la concentración del residuo, siempre es superior al 100%, representando una conversión total del residuo en gas de alto valor.

- **Eficiencia global del proceso (EGP)**

Hasta ahora se ha analizado como influye la variación de la concentración del residuo en la alimentación a los diversos factores cuya interferencia contempla la eficiencia global del proceso (EGP), tanto la cantidad de energía disponible en las corrientes de entrada y salida como los requerimientos energéticos del sistema para presurizar la mezcla, alcanzar $T_{reacción}$ y poder sostener la reacción de GASC en el tiempo, así como la capacidad de recuperación de calor. La evolución de la EGP no tiene una tendencia clara, sino que oscila a lo largo de todo el rango de concentración estudiado, como se aprecia en la figura 160. Así, por ejemplo, para el caso de referencia (750 °C, 240 bar), para la concentración de 2 wt% la EGP tiene un valor máximo de 97,6%, que disminuye hasta el 95% para la concentración de 5 wt% para posteriormente aumentar hasta alcanzar 96,2% para el valor de concentración de 35 wt%.

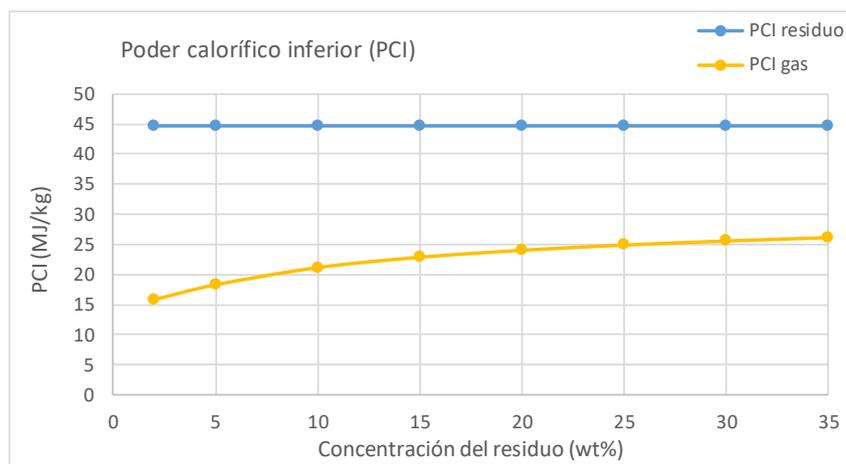


Figura 159. Poder calorífico inferior (PCI en MJ/kg) del residuo y del gas de síntesis en función de la concentración del residuo (T 750 °C, P 240 bar)

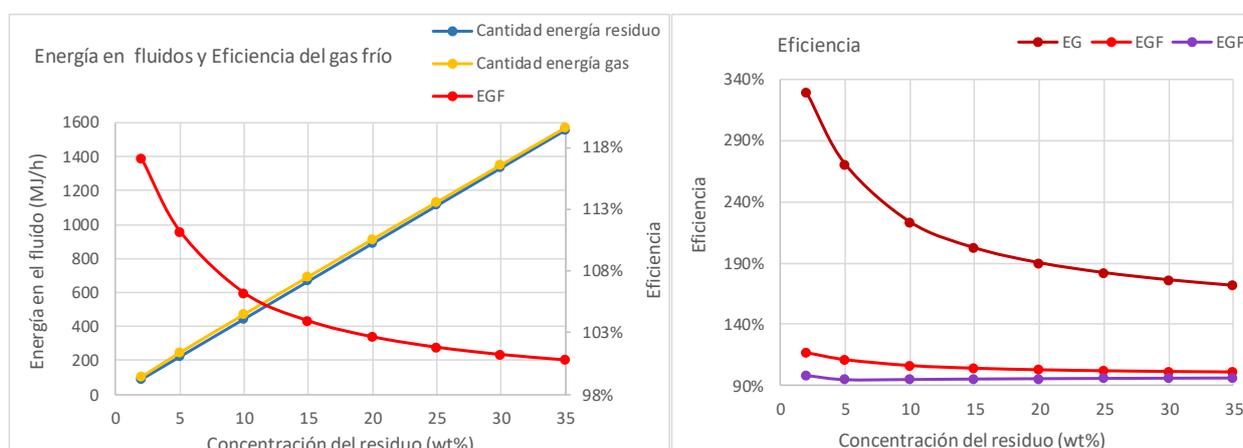


Figura 160. Cantidad de energía disponible (en MJ/h) en el residuo y el gas de síntesis y eficiencia de gasificación (EG), eficiencia del gas frío (EGF) y eficiencia global del proceso (EGP) en función de la concentración del residuo (T 750 °C, P 240 bar)

Marias et al. [477] en su trabajo de estudio de la GASC de vinazas, emplearon una expresión para estimar la eficiencia de gasificación asimilable a la EGP de este estudio, aunque asociaron la recuperación de calor al equipo de separación de fases. En su caso, reflejaron una tendencia que no se corresponde exactamente con la observada en este estudio, ya que indican que la eficiencia aumenta con la concentración en todo el rango estudiado (15-45 wt%). La tendencia observada para la cantidad de energía en el gas producido es análoga, de modo que aumenta con la concentración. En cambio, existen matices, por ejemplo en cuanto a la energía de reacción. Para el caso de las vinazas, no detectan un valor pico de concentración hasta el que la demanda calorífica de reacción aumenta, tal y como sucede en este estudio para valores más reducidos de concentración, sino que asocian de manera general que siempre que el contenido de agua sea mayor en la corriente de alimentación, la demanda energética para alcanzar la temperatura de reacción y que se produzca la reacción, aumenta. Además, estiman que en el separador la capacidad de recuperación de calor aumenta con la concentración, mientras que en el presente estudio la capacidad de transferencia de calor entre la corriente caliente y la fría disminuye con la concentración. Con todos estos condicionantes, para el sistema modelizado de la GASC de vinazas señalaron una clara mejora de la eficiencia del proceso al aumentar la concentración en la alimentación.



INTERACCIÓN ENTRE PARÁMETROS Y CONDICIONES ÓPTIMAS

El objetivo de este apartado es completar el análisis energético anterior, en el que se evalúa la influencia de cada variable de operación en los requerimientos energéticos del proceso y la eficiencia energética del sistema completo, estudiando la relación entre las diversas variables de diseño y buscando las condiciones de operación óptimas desde el punto de vista energético y para mejorar la viabilidad del proceso teniendo como objetivo final la producción del gas H_2 . Para ello, de manera análoga a lo realizado para el análisis termodinámico, se plasman a continuación algunos de los resultados más significativos dentro de todo el rango de valores evaluado, con temperaturas entre 500 y 900 °C y con casos de referencia opuestos: concentración del residuo de 5 y 30 wt% con una presión de referencia de 240 bar y presiones de 240 y 320 bar con una concentración de referencia de 5 wt%.

➤ INTERACCIÓN ENTRE PARÁMETROS

➤ Calentamiento, refrigeración y recuperación de calor

Uno de los aspectos analizados con mayor detalle dentro del presente análisis energético es la capacidad de recuperación de calor en el sistema para unas condiciones determinadas de presión y temperatura de reacción y de concentración del residuo en la corriente de alimentación.

Como se vio en el estudio de la influencia de la temperatura para unas condiciones de presión y concentración constante tanto la capacidad de cesión de calor del fluido caliente desde Treacción hasta Trefrigeración como la demanda calorífica del fluido frío para alcanzar Treacción aumentan con la temperatura. Por el contrario, el aumento de presión para T y C constantes, y el aumento de concentración para T y P constantes, llevaban asociados una disminución en la capacidad de transferencia de calor tanto del fluido caliente como del frío. El hecho de que en las figuras 161 y 162 se mantenga una tendencia ascendente de ambos, en valor absoluto, suponen que la influencia de la temperatura es superior al efecto de la variación de la presión y la concentración, y a su vez, se puede observar una mayor influencia de la variación de la concentración que para el caso de la variación de la presión, donde los resultados correspondientes a simulaciones en los extremos del rango estudiados se mantienen más cercanos. El aumento en la cantidad de gas producido con la temperatura y el incremento de la capacidad de cesión de calor del fluido caliente hacen que se pueda considerar la instalación de equipos intercambiadores de calor de mayor potencia (representado en la gráfica con $Q_{intercambiadorcalor}$ con valor negativo por representar una recuperación de calor). La eficiencia de recuperación de calor será superior en aquellas condiciones en las que la capacidad de cesión de calor del fluido caliente sea superior o igual en valor absoluto al requerimiento de absorción de calor del fluido frío para alcanzar Treacción, en las que el valor de $Q_{calentador}$ se representará con un valor negativo (calor sobrante) o nulo. Como se puede observar en las figuras 161 y 162 esto sucede para valores de temperatura por debajo de un valor de 630 °C para valores reducidos en la concentración del residuo y la presión y de 700 °C para valores reducidos en la concentración del residuo y valores superiores de presión. Si se produce un aumento de la temperatura y de concentración, se produce un aumento significativo en la diferencia entre los balances de masa entálpica del fluido caliente y del frío y es necesario aumentar la potencia térmica del calentador $Q_{calentador}$ para alcanzar Treacción.

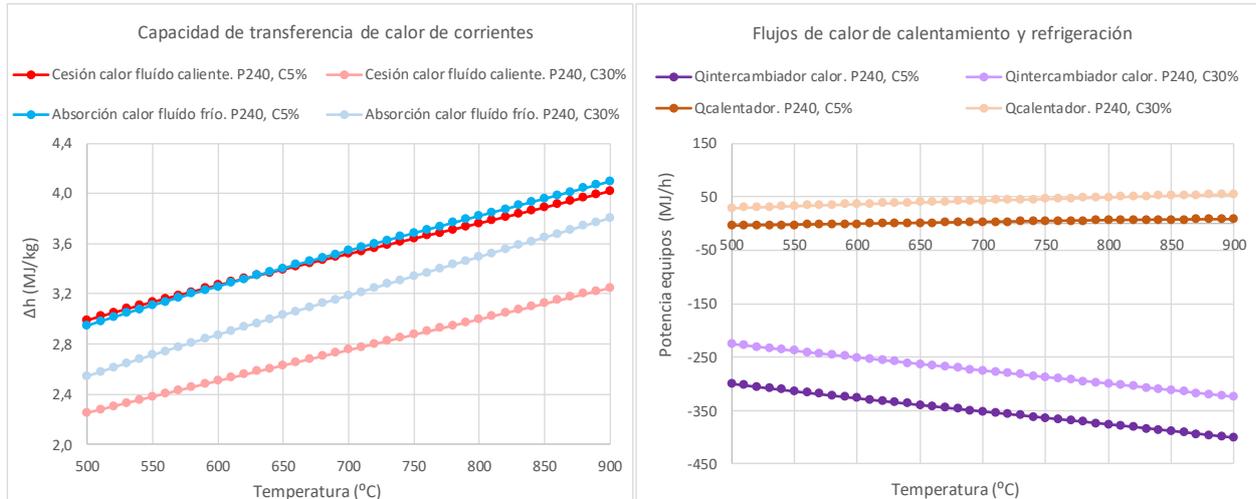


Figura 161. Transferencia de calor para refrigeración del fluido caliente y calentamiento del fluido frío en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 y 30 wt%)

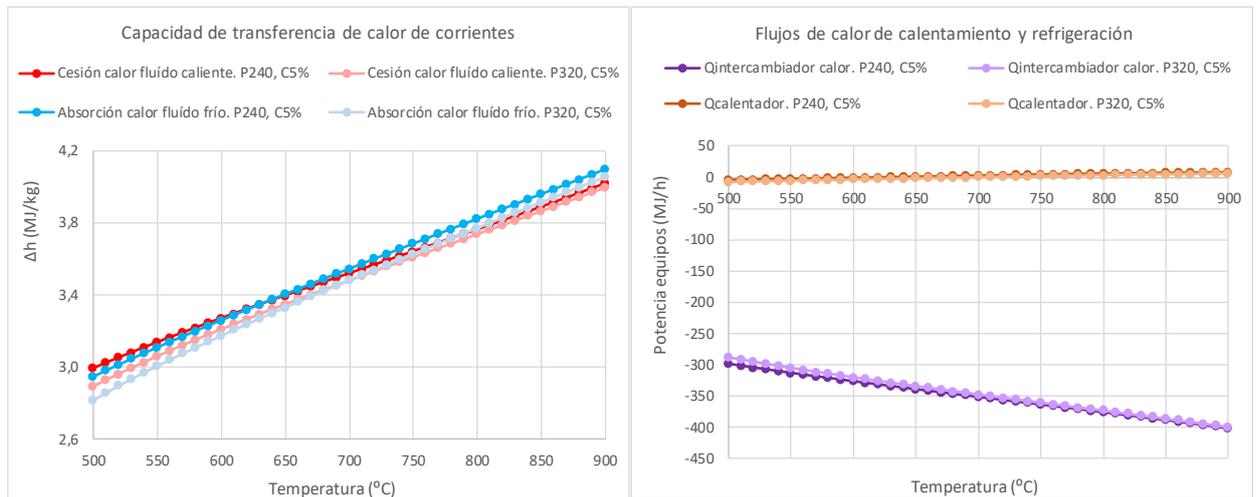


Figura 162. Transferencia de calor para refrigeración del fluido caliente y calentamiento del fluido frío en función de la temperatura (P 240 y 320 bar, C 5 wt%)

○ **Energía de reacción**

Como ya se ha indicado en varias ocasiones, en la mayor parte de los estudios realizados basados en procesos de GASC en distintas condiciones de operación se ha señalado que la reacción global de conversión tiene un carácter eminentemente endotérmico y que, por tanto, requiere el aporte de energía a partir de una fuente externa para que se pueda llevar a cabo el proceso completo. En algunos estudios, en vista del grado en que afecta este aspecto a la eficiencia energética global del proceso, se han valorado distintas posibilidades para reducir la demanda del calor de reacción. Dentro de estas posibilidades en algunos estudios se han planteado algunas como añadir agentes oxidantes para combinar la reacción de GASC con una reacción de oxidación, exotérmica, llegando a un proceso de GASC con oxidación parcial, estudiando cómo afecta esto a la pérdida de poder calorífico del gas de salida. En otros estudios, se han realizado análisis de sensibilidad para detectar en qué condiciones de temperatura, presión y concentración del residuo se puede llegar a producir la reacción de GASC en condiciones exotérmicas. En este estudio también se ha realizado un análisis de sensibilidad y algunos de los resultados más reseñables



se muestran en la figura 163. Por un lado, está claro que el aumento de la temperatura hace que se incremente el requerimiento energético para que tenga lugar la reacción en valor absoluto, aunque se pueda ver reducido al aumentar la presión para una concentración constante. Por otro lado, la concentración del residuo también tiene una influencia muy notable, tanto como que, para valores altos de concentración, el valor de $Q_{reacción}$ para altas temperaturas es notablemente mayor, pero para temperaturas menores se pueden llegar a alcanzar valores nulos de $Q_{reacción}$, es decir, que la reacción se produzca en un régimen autosuficiente, o incluso negativos, es decir, que no se consuma calor de reacción sino que se genere. En la gráfica de la figura 163 esto sucede para la concentración de 30 wt% para una temperatura por debajo de aproximadamente 650 °C.

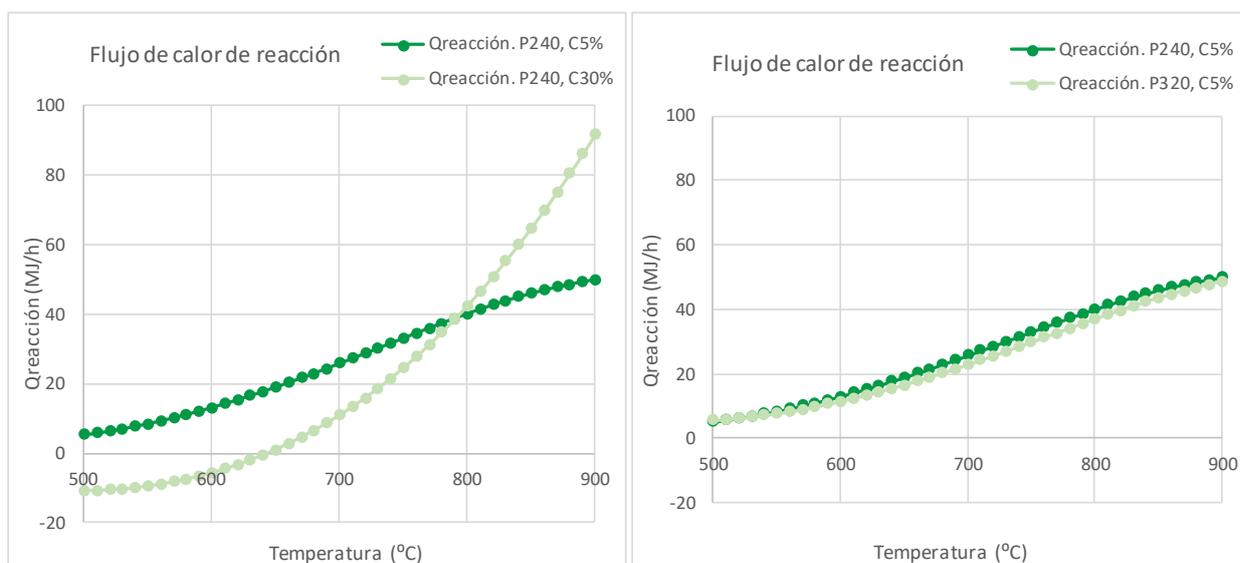


Figura 163. Flujo energético en el reactor (MJ/h) en función de la temperatura: izda. (P 240 y 320 bar, C 5 wt%); dcha.: (P 240 y 320 bar, C 5 wt%)

En su estudio, Fiori et al. [359] también pudieron comprobar que, para la temperatura más alta (900 °C), en la que se optimiza la producción de H_2 , no era posible alcanzar un régimen autotérmico. En cambio, para temperaturas menores, sí es posible alcanzar dicho régimen para ciertos valores de concentración lo que, a su vez, depende en gran medida del tipo de materia a gasificar (glicerol, fenol, microalga, lodo de depuradora, etc.), y que por ejemplo para temperaturas de 700 °C y 300 bar se encuentran en el entorno del 10-20 wt%. Por otro lado, la presión tiene una influencia menos relevante, aunque un aumento de la presión puede reducir el consumo de calor de reacción. Por otro lado, Castello y Fiori [438] comprobaron que, por ejemplo, para una concentración de 10 wt% de microalga y una presión de 250 bar por debajo de los 680 °C la reacción resultaba exotérmica, pero a temperaturas superiores se volvía endotérmica. En cambio, añadiendo una determinada cantidad de oxidante la reacción global podía resultar exotérmica en todo el rango de temperatura. Eso sí, es necesario considerar la pérdida de poder calorífico en el gas resultante debido a la oxidación parcial de los gases. Evaluando la interacción entre la temperatura y la concentración, establecieron que el aumento de la temperatura conlleva un aumento de la demanda energética, pero el aumento en la concentración conduce a una ligera disminución de la demanda de energía de reacción, aunque también apreciaron que para temperaturas más altas el incremento de la concentración supone una mayor demanda energética, tal y como se ha visto en este estudio.



○ **Energía de presurización**

Si analizamos la evolución de la energía requerida para presurizar la corriente de alimentación hasta Preacción, tal y como se plasma en la figura 164, su valor apenas varía con la temperatura, pero sí resulta superior para valores mayores de concentración del residuo, y como es lógico, para valores superiores de presión.

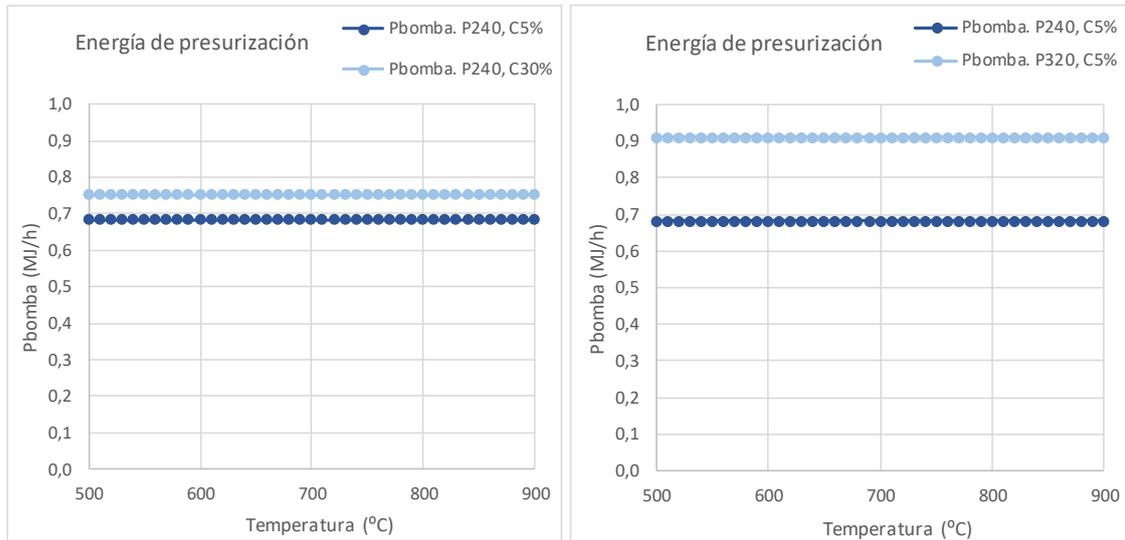


Figura 164. Potencia de la bomba (MJ/h) en función de la temperatura: izda. (P 240 y 320 bar, C 5 wt%); dcha. (P 240 y 320 bar, C 5 wt%)

○ **Eficiencia energética**

● **Poder calorífico de las corrientes y eficiencia del gas frío (EGF)**

La variación de temperatura, presión y concentración del residuo en la alimentación afectan a la composición del gas final, en particular, a la fracción de H₂, CH₄ y CO, haciendo que, para valores superiores de temperatura y menores valores de concentración y presión, con las que se consigue un notable aumento de la pureza de H₂ en el gas, disminuya el valor del poder calorífico inferior de gas, como se representa en la figura 165.

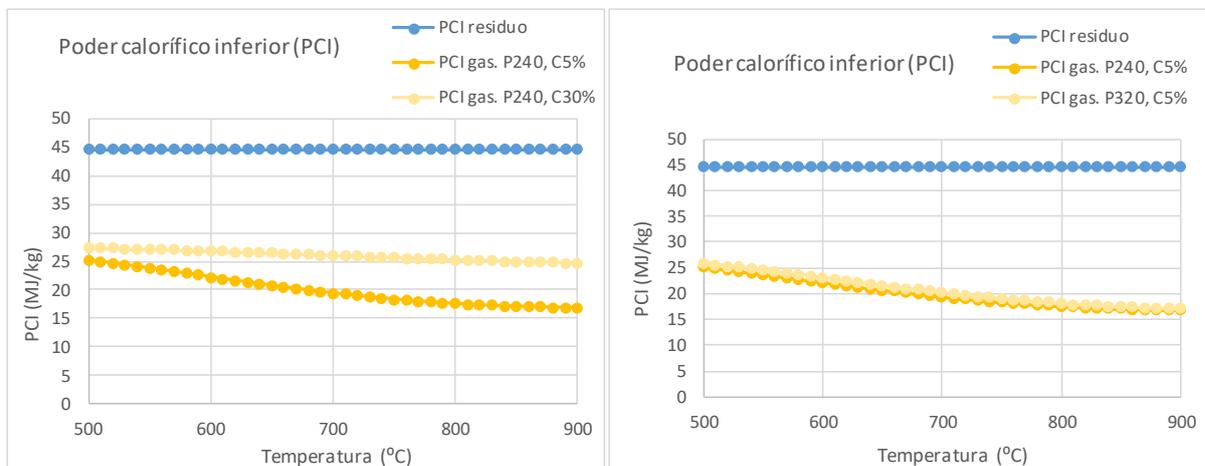


Figura 165. Poder calorífico inferior (PCI en MJ/kg) del residuo y del gas de síntesis en función de la temperatura: izda. (P 240 y C 5 y 30 wt%); dcha. (P 240 y 320 bar, C 5 wt%)



Existen estudios como el de Yan et al. [478] en los que también se justifica la variación del poder calorífico del gas de acuerdo con la fracción molar en la mezcla gaseosa del H_2 y del CH_4 , que evolucionan en sentido opuesto con la temperatura, la concentración y la presión, esta última variable con una influencia mucho menor. De este modo, el PCS del gas disminuye con la temperatura y aumenta con la concentración. En estudios como el realizado por Marias et al. [477] para la GASC de las vinazas se aprecia una variación mucho más acusada de valor de PCI del gas resultante a lo largo del rango estudiado de concentración (15-45 wt% aproximadamente), con un valor inferior de 2 MJ/kg de gas y superior en el entorno de 6,5 MJ/kg de gas, que para el caso de la temperatura, en un rango de 500-900 °C, muestra un ligero aumento al inicio y luego se estabiliza en el entorno de 6,35 MJ/kg de gas. En el presente caso de estudio, el valor del PCI del gas obtenido es superior, entre 15 y 28 MJ/kg y tiene una mayor variación con la temperatura, justificado por una mayor variación en la fracción molar del CH_4 en la mezcla de gases.

A diferencia de lo que sucede para el caso de la presión, tanto un aumento de la temperatura como de la concentración del residuo hacen que la cantidad de gas producido aumente y, además, lo haga en una proporción superior a la disminución en el PCI del gas que se produce con el incremento de temperatura y, por tanto, aumente la cantidad de energía total disponible en la corriente gaseosa de salida del sistema. Este aumento conlleva que se pueda producir un incremento en la eficiencia del gas frío (EGF) ya que la cantidad de energía disponible en la corriente de salida del sistema supera a la que contiene el residuo de alimentación, tal y como se presenta en la figura 166. Esto mismo sucede con la eficiencia de gasificación (EG), que también aumenta por ser superior el caudal gaseoso de salida que el caudal de residuo de alimentación. En cualquier caso, aunque se mantenga una tendencia creciente con la temperatura para los valores de EG y EGF para los distintos valores de concentración evaluados, a presión constante, los valores máximos obtenidos para ambas eficiencias se corresponden con los casos en los que la concentración es menor. En el caso de aumentar la concentración puede suceder incluso que EGF tenga valores por debajo del 100% para temperaturas por debajo de los 700 °C. Asimismo, tal y como se desprende de la figura 167, los mayores valores de EG y EGF se alcanzan para valores de temperatura superior y menores valores de presión cuando la concentración del residuo es constante (y, por tanto, es constante la cantidad de energía disponible en el residuo de alimentación), por ser superior la cantidad total de gas y de la energía que contiene como resultado del proceso de GASC.

Castello y Fiori [438] también obtuvieron de su análisis termodinámico y energético de la GASC de microalgas una conclusión concordante con la de este estudio. A pesar de que una disminución de la concentración y un aumento de la temperatura llevan asociado un menor poder calorífico del gas resultante, bajas concentraciones y altas temperaturas elevan en gran medida el ratio entre la cantidad total del gas resultante y el residuo de entrada, y, por tanto, el efecto se compensa, dando lugar a una mayor producción de energía en el gas resultante por unidad de masa de residuo de alimentación. Cao et al. [491] señalan la importancia de buscar un equilibrio en las condiciones de operación de la GASC para obtener altos valores de eficiencia globales considerando el empleo posterior del gas de síntesis. Por un lado, el aumento de la temperatura y la reducción de la concentración dan lugar a una mayor fracción de H_2 en el gas frente al CH_4 , y, por tanto, mayor pureza de H_2 , pero, por otro lado, el poder calorífico total del gas resultante disminuye, además de resultar en mayores requerimientos energéticos para reducir la



concentración en residuos como la pulpa procedente de la industria papelera y, por tanto, se reduce la eficiencia.

- **Eficiencia global del proceso (EGP)**

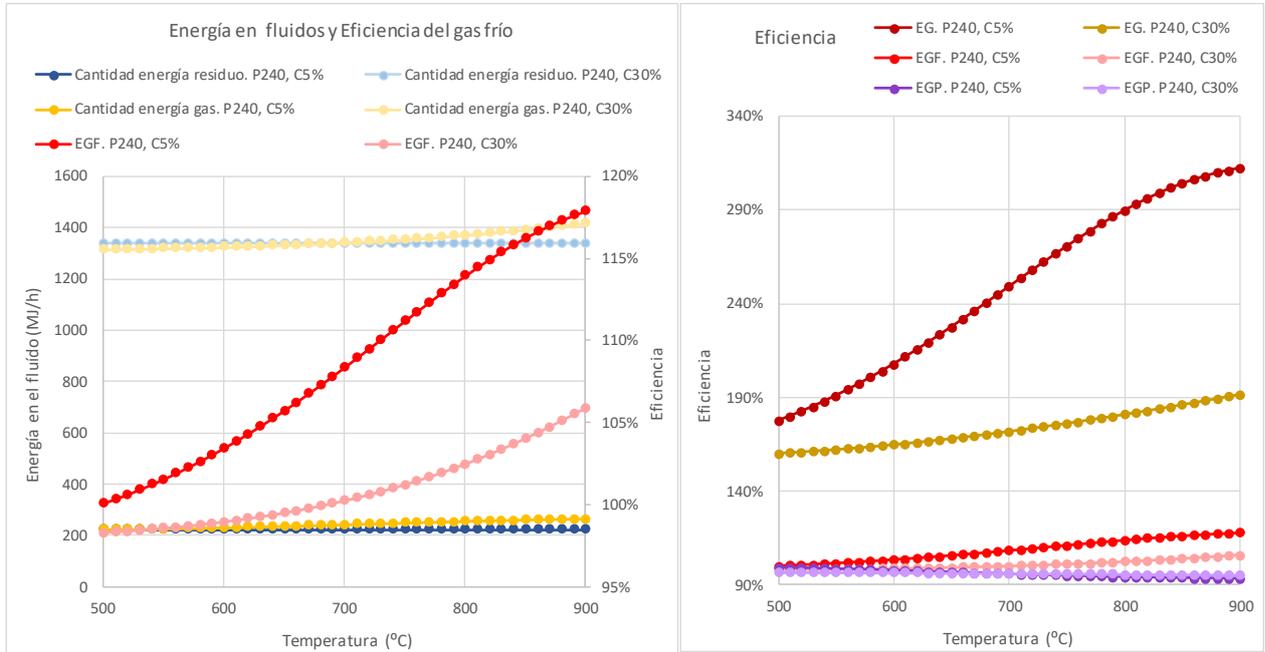


Figura 166. Cantidad de energía disponible (en MJ/h) en el residuo y el gas de síntesis y eficiencia de gasificación (EG), eficiencia del gas frío (EGF) y eficiencia global del proceso (EGP) en función de la temperatura (P 240 bar, C 5 y 30 wt%)

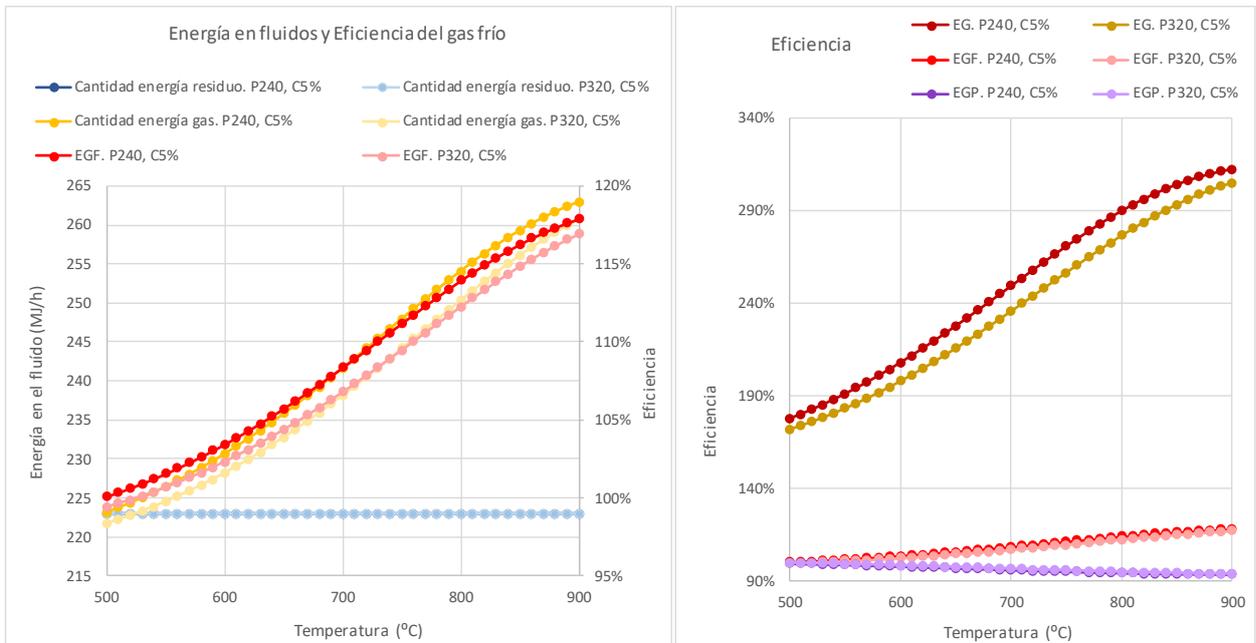


Figura 167. Cantidad de energía disponible (en MJ/h) en el residuo y el gas de síntesis y eficiencia de gasificación (EG), eficiencia del gas frío (EGF) y eficiencia global del proceso (EGP) en función de la temperatura (P 240 y 320 bar, C 5 wt%)



En el caso de la eficiencia global del proceso (EGP), no hay una tendencia clara. Por un lado, como se muestra en la figura 166, el valor de EGP disminuye al aumentar la temperatura independientemente de la presión, con un valor algo superior para una mayor presión de operación, como se refleja en la figura 167. Por otro lado, parece que el valor de EGP disminuye al aumentar la temperatura, pero el efecto de la concentración del residuo hace que el valor de EGP sea superior para concentraciones reducidas a temperaturas por debajo del entorno de los 780 °C, y en cambio, al superar dicho umbral de temperatura, resulten más favorables concentraciones mayores, tal y como se puede ver en la figura 166. Esta fluctuación refleja la importancia de tener en cuenta la interacción entre todas las variables de operación en el proceso de GASC, así como todos los requerimientos energéticos y posibilidades de recuperación de energía de las corrientes de salida y de entrada en el sistema.

➤ CONDICIONES ÓPTIMAS

Se han analizado los resultados y tendencias observadas para evaluar la influencia de variables de operación temperatura, presión y concentración del residuo en la corriente de alimentación, y la interacción entre ellas. En la tabla 66 se resumen las condiciones en las que se han obtenido los valores máximos y mínimos para cada uno de los parámetros de evaluación del análisis energético dentro de las condiciones de operación contempladas, resumidas en la tabla 67.

	VARIABLES DE OPERACIÓN		
	C (wt%)	T (°C)	P (bar)
V. superior	35	900	320
V. inferior	2	500	230

Tabla 66. Variables de operación del análisis energético



OBJETIVO EVALUACIÓN	CORRIENTE	EQUIPO	VALOR RESULTANTE		CONDICIONES DE OPERACIÓN			
					Qaliment.	Concentr. residuo	Treacción	Preacción
Capacidad de transferencia de calor del fluido caliente desde Treacción hasta Trefrigeración	PRODUCTO vs PRODBT	ICREFRIG	Ud.	MJ/kg	kg/h	wt%	°C	bar
			Max.	-4,16	100	2	900	230
			Mín.	-2,08	100	35	500	320
Capacidad de absorción de calor del fluido frío desde TmezclaAP hasta Treacción	MEZAP vs ALIMREAC	ICPREC CALENT	Ud.	MJ/kg	kg/h	wt%	°C	bar
			Max.	4,14	100	2	900	230
			Mín.	2,37	100	35	500	320
Aprovechamiento de la transferencia de calor del fluido caliente al frío	PRODUCTO vs PRODBT; MEZAP vs ALIMREAC	ICREFRIG	Ud.	MJ/kg	kg/h	wt%	°C	bar
			Max.	-0,10	100	2	500	320
		ICPREC	Ópt.	0,00	100	5	690	310
			Mín.	0,63	100	35	900	230
Transferencia de calor en el intercambiador de calor	IC	ICREFRIG	Ud.	MJ/h	kg/h	wt%	°C	bar
			Max.	416,21	100	2	900	230
		ICPREC	Mín.	208,00	100	35	500	320
Calor de calentamiento de la corriente de alimentación desde Tprecalentamiento a Treacción	MEZPREC vs ALIMREAC	CALENT	Ud.	MJ/kg	kg/h	wt%	°C	bar
			Max.	63,10	100	35	900	230
			Ópt.	0,00	100	5	690	310
			Mín.	-9,82	100	2	500	320
Calor de reacción	ALIMREAC vs PRODUCTO	REACTOR	Ud.	MJ/h	kg/h	wt%	°C	bar
			Max.	94,84	100	25	900	230
			Ópt.	0,00	100	30	650	290
			Mín.	-15,46	100	35	500	230



OBJETIVO EVALUACIÓN	CORRIENTE	EQUIPO	CONDICIONES DE OPERACIÓN					
			VALOR RESULTANTE		Qaliment.	Concentr. residuo	Treacción	Preacción
Cantidad de energía consumida por la bomba hasta Preacción	MEZCLA vs MEZAP	BOMBA	Ud.	MJ/h	kg/h	wt%	°C	bar
			Max.	1,02	100	35		320
			Mín.	0,65	100	2		230
Poder calorífico del residuo	RESIDUO		Ud.	MJ/kg	kg/h	wt%	°C	bar
			Valor	44,60	100			
Poder calorífico del gas producido	SYNGAS		Ud.	MJ/kg	kg/h	wt%	°C	bar
			Max.	27,52	100	35	500	320
			Mín.	15,72	100	2	900	230
Eficiencia del gas frío (EGF)	SYNGAS vs RESIDUO		Ud.	ratio %	kg/h			
			Max.	118,58	100	2	900	230
			Mín.	98,1	100	35	500	320
Eficiencia global del proceso (EGP)	SYNGAS vs RESIDUO	BOMBA, IC, CALENT, REACTOR	Ud.	ratio %	kg/h	wt%	°C	bar
			Max.	105,45	100	2	500	320
			Mín.	93,39	100	5	900	230

Tabla 67. Valores extremos obtenidos para los parámetros de evaluación para el análisis energético



3.2.4. SÍNTESIS DE RESULTADOS MÁS RELEVANTES

Dentro del presente estudio se ha realizado la modelización de un sistema completo de gasificación con agua supercrítica, incluyendo no solo el reactor donde se produce la conversión de la corriente de alimentación en otros productos de reacción, sino también los equipos necesarios para la presurización y calentamiento de la corriente de entrada y la refrigeración y separación de los productos de salida, contemplando la instalación de un equipo intercambiador de calor para la recuperación de energía térmica dentro del sistema.

El proceso completo se ha simulado mediante el empleo del software Aspen Plus con el objetivo de realizar un análisis de sensibilidad para conocer la influencia de las variables de operación temperatura y presión de reacción y concentración del residuo en la mezcla de alimentación en el resultado del proceso, y tratar de buscar las condiciones óptimas de cara a maximizar la producción de H_2 y mejorar la eficiencia energética para que el proceso resulte viable. El rango de valores estudiado para cada una de las variables de operación evaluadas se resume en la tabla 68, dando lugar a un total de 3.279 casos de estudio contemplados, manteniendo constante el valor caudal total de alimentación en 100 kg/h.

	VARIABLES DE OPERACIÓN		
	C (wt%)	T (°C)	P (bar)
V. superior	35	900	320
V. inferior	2	500	230
Incremento	5	10	10

Tabla 68. Rango de valores de estudio de las variables de operación (C: concentración del residuo en la mezcla de alimentación, T: temperatura de reacción, P: presión de reacción)

La evaluación del proceso y de las características de los equipos que componen el sistema en función de las variables de operación se ha realizado desde dos puntos de vista: un análisis termodinámico y un análisis energético, estudiando tanto la influencia de la modificación de una de las variables de estudio fijando el resto, como la interacción entre ellas cambiando su valor simultáneamente. A través del tratamiento y discusión de los resultados se pueden obtener una serie de evidencias que se recopilan a continuación.

➤ RESULTADOS MÁS RELEVANTES DEL ANÁLISIS TERMODINÁMICO

En la evaluación de la influencia de las variables de operación dentro del análisis termodinámico se ha podido comprobar que la temperatura es la variable con mayor efecto en la cantidad de gases producidos y en el rendimiento y eficiencia del proceso de GASC, seguida de la concentración y la presión.

Se resumen a continuación los aspectos más relevantes del análisis termodinámico en base a los resultados obtenidos para los distintos parámetros de evaluación.

○ Cantidad de gases producidos

Dentro del análisis termodinámico se ha estudiado la producción de gas total y de cada uno de los gases a nivel individual en valor absoluto, a partir de un caudal para la corriente de alimentación de 100 kg/h con distintas proporciones del residuo en su composición.



- **Cantidad total de gas producido**

Tras evaluar la influencia de cada una de las variables a nivel individual, se ha podido observar como un aumento en la temperatura o en la concentración del residuo resultan en un notable incremento de la producción total del gas, mientras que un incremento en la presión tiene una tendencia contraria, aunque con una influencia mucho menos acusada.

Teniendo en cuenta la interacción entre las distintas variables se ha podido comprobar que un aumento en la temperatura supone un incremento en la producción total de gas en todo caso, cuyos valores máximos se alcanzan para condiciones de operación de mayor temperatura, menor presión y mayor concentración de residuo. Así pues, el mejor valor obtenido fue de 4,06 kmol/h en unas condiciones de operación de concentración y temperatura máxima en el rango estudiado, 35 wt% y 900 °C y presión mínima, 230 bar. Por el contrario, el mínimo valor resultante fue de 0,22 kmol/h en unas condiciones totalmente opuestas, de 2 wt%, 500 °C y 320 bar.

- **Cantidad total de gases individuales producidos, en particular, H₂**

En el caso de la temperatura y la presión, la tendencia en la producción de los gases individuales es clara. Un aumento en la temperatura favorece muy significativamente la producción de H₂, incluso a un ritmo superior que la producción total de gas, cuanto mayor es la temperatura. La producción de CO también aumenta con la temperatura, aunque con una tendencia mucho más suavizada. Por el contrario, al aumentar la temperatura disminuye considerablemente la producción de CH₄ y de CO₂, la de este último menos drásticamente. En el caso de la presión, su aumento provoca una disminución en la producción de H₂ con un ritmo de descenso similar al del gas total. Por su parte, la cantidad de CO disminuye ligeramente con la presión, mientras que la cantidad de CH₄ aumenta y la de CO₂ se mantiene prácticamente constante, o puede sufrir un mínimo aumento. Por su parte, la concentración no tiene un efecto tan claro en términos de producción de H₂. La cantidad de H₂ total generado aumenta con la concentración hasta un pico, que se encuentra en el entorno de 15 - 25 wt%, dependiendo del resto de condiciones de operación (mayor concentración para mayor temperatura de reacción), para luego descender de manera continua. Sí tiene una tendencia más clara la producción del resto de gases: la cantidad de CO y de CH₄ aumentan con la concentración, con un ritmo mucho más acusado éste último, mientras que el CO₂ permanece constante o disminuye.

Del estudio de la interacción entre las distintas variables se ha probado que la temperatura es la variable con mayor influencia, ya que, en todo caso, un aumento en la temperatura siempre favorece la producción de H₂, mientras que la presión apenas influye, aunque si el H₂ es el gas objetivo, resulta más adecuado un valor menor de presión. La concentración ejerce una mayor influencia en un rango de temperatura a partir de los 700 °C, donde, además, se obtienen mayores cantidades de H₂ a partir de corrientes de alimentación con mayor proporción de residuo frente al agua. En este contexto, la producción total de H₂ alcanza su máximo valor cuando la temperatura es alta, con concentraciones de residuo intermedias o elevadas y bajo valor de la presión. Dentro de todos los casos de estudio el máximo valor de producción de H₂ tiene un caudal molar de 1,61 kmol/h y corresponde a unas condiciones de operación de 35 wt%, 900 °C y 230 bar, mientras que el valor mínimo es de 0,08 kmol/h obtenido a partir de 2 wt%, 500 °C y 320 bar.



- **Pureza del gas producido**
- **Composición de la mezcla de gases, proporción de H₂ en el gas producido**

Dentro del presente estudio se ha propuesto como objetivo aprovechar el H₂ resultante del proceso de GASC. Para conocer qué aplicaciones energéticas o materiales son susceptibles de ser consideradas en las etapas posteriores al proceso de producción del gas de síntesis, es necesario conocer su pureza. Para ello, se ha evaluado la composición de la mezcla de gases resultante a partir de distintas condiciones de operación a través de la fracción molar de cada uno de los gases individuales.

Un aumento en la temperatura provoca un notable aumento en la proporción de H₂ en la mezcla, al contrario que para el caso del CH₄, cuya presencia se ve disminuida drásticamente. La evolución en la fracción de CO y CO₂ es mucho más suave, con un ligero aumento del primero y una disminución del segundo. También es ligera la variación de la proporción de CO y CO₂ con la presión, aunque con una tendencia contraria con el aumento de la presión frente al aumento de la temperatura. Para el caso del H₂ y CH₄, la variación de su fracción molar también es mucho menos acusada que para el caso de la temperatura, con una pérdida de presencia del H₂ en favor del CH₄ al aumentar la presión. Las tendencias que siguen el H₂, CH₄, CO y CO₂ al variar la concentración del residuo son análogas en cuanto a disminución o aumento que en el caso de la presión, pero con una influencia mucho más drástica en el caso de la concentración, que hace que el ritmo de variación de la fracción del H₂ y del CH₄ sean mucho más acusados.

De nuevo, estudiando la interacción entre las distintas variables, se ha podido comprobar que la temperatura es la variable de operación con mayor influencia, consiguiendo que la pureza de H₂ siempre aumente al incrementar la temperatura, aunque aumenten la presión y la concentración, que tienen una influencia contraria. De cara a obtener un gas de mayor pureza en H₂ resultan más favorables condiciones de operación de mayor temperatura, menor presión y menor concentración del residuo en la mezcla de entrada. Dentro de todos los escenarios de simulación el mejor valor obtenido corresponde a unas condiciones de operación de 2 wt%, 900 °C y 230 bar, que da lugar a un gas con una fracción molar de H₂ de 0,75. Por el contrario, el valor mínimo es de 0,03 cuando aumenta la concentración a 35 wt% y la presión a 320 bar y la temperatura es la mínima del rango estudiado, 500 °C.

- **Selectividad del H₂ en la reacción de GASC**

A lo largo de todo el análisis se han observado de manera general tendencias opuestas en cuanto a la producción de H₂ y CH₄ como resultado del proceso de GASC. Para conocer en qué condiciones es más acusada la selectividad hacia la formación del H₂ frente al CH₄, se ha evaluado el ratio que establece la relación entre la fracción molar del H₂ y la del CH₄ en la corriente gaseosa en base seca. De este modo, se ha comprobado que el aumento de la temperatura siempre lleva asociado un aumento en la citada relación, es decir, un aumento de la proporción del H₂ en la composición del gas producido frente a la de CH₄, favorecida en condiciones de operación de menor presión y menor concentración del residuo en la mezcla, con una influencia mayor en condiciones de operación por encima de los 700 °C. Así, las condiciones en las que se ha obtenido una mayor relación entre la fracción molar de H₂ frente a la de CH₄ corresponden al valor máximo de temperatura 900 °C y valores mínimos de concentración y presión,



2 wt% y 230 bar. Por el contrario, esta relación se minimiza cuando la temperatura es baja, 500 °C, y aumentan la concentración y la presión a su valor máximo, 35 wt% y 320 bar.

- **Rendimiento individual de los gases**

El modelo utilizado contempla que la reacción de GASC tiene lugar en condiciones de equilibrio, pero es un modelo no-estequiométrico, en el que se han fijado como productos de reacción: H₂, CH₄, CO, CO₂. Con el parámetro de evaluación de rendimiento individual de los gases se pretende establecer una relación entre los moles obtenidos de cada gas individual por cada mol de residuo introducido en el sistema.

La temperatura tiene una gran influencia en el rendimiento individual del H₂ y del CH₄, como ya se ha indicado con anterioridad. Mientras que el rendimiento de H₂ aumenta muy notablemente con la temperatura, con el del CH₄ la tendencia es opuesta. Por su parte, el rendimiento de CO y CO₂ se mantiene relativamente constante hasta temperaturas de alrededor de 700 °C, valor a partir del cual el rendimiento del CO comienza a aumentar y el del CO₂ a disminuir, aunque con tendencias mucho más suavizadas. En el caso de la presión las tendencias son opuestas en términos de disminución o aumento, pero la variación es mucho menor. La variación de la concentración también tiene una influencia muy acusada en el rendimiento de los gases individuales, especialmente por debajo de calores del 15 wt%, haciendo que al aumentar la proporción de residuo en la mezcla de alimentación disminuya el rendimiento del H₂ y de CO₂ y aumente el de CH₄, mientras que el de CO permanece prácticamente constante.

Con el rendimiento individual del H₂ sucede algo similar a lo expuesto con respecto a la producción total de H₂. Mientras que para un valor de temperatura constante tanto un aumento de la presión como un aumento en la concentración del residuo provocan una disminución en el rendimiento del H₂, cuando estas variaciones se efectúan a la par que el aumento de la temperatura, es ésta última quien tiene una mayor influencia y hace que, en cualquier caso, el rendimiento del H₂ tenga una tendencia ascendente, aunque la concentración tiene un efecto bastante más acusado que la presión en la determinación del rendimiento del gas objetivo. Con todo ello, para maximizar el rendimiento individual del H₂, resultan más adecuadas condiciones de temperatura mayores, con menores presiones y menores concentraciones del residuo en la mezcla de alimentación. El máximo rendimiento de H₂ obtenido es de 29,9 moles de H₂ producido por mol de residuo en la alimentación asociado a unas condiciones de operación de 2 wt%, 900 °C y 230 bar. El rendimiento mínimo es de 0,35 para el escenario de simulación de 35 wt%, 500 °C y 320 bar.

- **Eficiencia de conversión en el proceso de GASC**

Para evaluar la eficiencia de gasificación (EG) se ha realizado una comparación entre la cantidad de gas producido y la cantidad de residuo introducido en la corriente de alimentación en términos de caudal másico, lo cual da una idea del grado de conversión de la materia a valorizar en gas. También se ha analizado la eficiencia de conversión del proceso realizando un balance entre los átomos de carbono e hidrógeno en el gas resultante con respecto a la cantidad presente en el residuo a gasificar, representado mediante el compuesto modelo n-decano (C₁₀H₂₂), que participa en la reacción junto con el agua (H₂O) en condiciones de equilibrio, obteniendo como resultado final del proceso una corriente gaseosa



compuesta principalmente por H_2 , CH_4 , CO y CO_2 y una corriente líquida compuesta mayoritariamente por agua.

Siguiendo la misma tendencia que la producción total de gas para una concentración de residuo dada, la eficiencia de gasificación (EG) aumenta con la temperatura y disminuye con la presión, aunque con una tendencia más suavizada. En el caso de la influencia de la concentración, se ha de tener en cuenta que esta variable influye en el valor del parámetro de evaluación por ser la base de comparación. Con carácter general se cumple que la eficiencia de gasificación (EG) disminuye al aumentar la concentración del residuo en la mezcla, lo que significa que es más acusado el ritmo de descenso de la cantidad total de gas producida que la proporción en que aumenta la cantidad de residuo a gasificar. A pesar de la influencia negativa de la presión y la concentración en el parámetro EG, la temperatura vuelve a tener un efecto predominante, conllevando un aumento de este porcentaje siempre que la temperatura aumenta. Los valores obtenidos para la eficiencia de conversión de carbono (ECC) permanecen prácticamente constantes, en el entorno del 100%, lo que constata que el modelo contempla que la reacción se produce en condiciones de equilibrio y se alcanza la conversión total del residuo. La eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH) sigue tendencias análogas a las de EG, aumentando al aumentar la temperatura y disminuyendo con la presión y la concentración del residuo. Los valores de eficiencia por encima del 100% significan, por un lado, que el grado de conversión total del residuo en gases es total y que, además del aporte de carbono e hidrógeno por parte del residuo para su conversión en gas, también el agua aporta átomos de hidrógeno para la formación del gas H_2 en la mezcla gaseosa resultante del proceso, comportándose no solo como medio de reacción sino también como reactivo, lo cual se puede constatar comprobando que el caudal de fase líquida saliente del sistema es menor que el caudal de agua de alimentación, indicando un consumo de agua en el proceso.

Los mayores valores de eficiencia de gasificación (EG) y de la eficiencia de conversión de hidrógeno (ECH) se obtienen en condiciones de mayor temperatura, menor presión y menor concentración del residuo en la alimentación.

Dentro de todos los casos de estudio evaluados, la relación más favorable entre el caudal másico de gas y del residuo es del 336,36% corresponde a unas condiciones de 2 wt%, 900 °C y 230 bar, que coincide con un valor máximo de ECH de 272,25 %. Aún en las condiciones en las que se obtuvieron los menores valores de EG y ECH, de 158,98% y 148,58% respectivamente, en las condiciones más desfavorables de 35 wt%, 500 °C y 320 bar, los valores de eficiencia fueron superiores al 100%, lo que indica un grado de conversión total del residuo.

➤ **RESULTADOS MÁS RELEVANTES DEL ANÁLISIS ENERGÉTICO**

Con carácter general, la temperatura es la variable de operación con mayor repercusión en los requerimientos y eficiencias energéticas en el sistema de GASC, seguido de la concentración del residuo y de la presión, esta última con un efecto notablemente menor salvo en términos de energía de presurización de la corriente de alimentación.

Se resumen a continuación las evidencias obtenidas del análisis energético en base a los resultados obtenidos para los distintos parámetros de evaluación.



- **Calor de reacción**

La reacción global de GASC tiene lugar dentro del reactor. Para estudiar el flujo de calor asociado exclusivamente a la reacción, se ha diseñado el sistema de tal manera que la corriente de alimentación entra en el gasificador en las condiciones de reacción $T_{reacción}$ y $P_{reacción}$ y la corriente de salida sale exactamente en las mismas condiciones, aunque con distinta composición. En la mayor parte de los casos de estudio simulados se ha comprobado que es necesario aportar calor para que se mantenga el proceso en el tiempo. Esto concuerda con el carácter endotérmico de la reacción e implica que para que se produzca la conversión existe un consumo de calor. En general, su valor aumenta con la temperatura, y puede ser relativamente menor para valores superiores de presión. En la evaluación de este parámetro se ha podido constatar la gran influencia de la concentración del residuo. En condiciones de temperatura y presión constantes, el consumo de calor aumenta hasta alcanzar un cierto valor de concentración (mayor para temperaturas de consigna superiores) para luego pasar a disminuir.

Estudiando la interacción entre las distintas variables de operación se ha observado que puede suceder que, para altos valores de concentración, hasta alcanzar una temperatura intermedia en el rango estudiado la reacción global puede llegar a ser autosuficiente o incluso exotérmica, es decir, que se genere calor de reacción. Así, por ejemplo, para una concentración de 30 wt%, una temperatura de 650 °C y una presión de 290 bar, se puede alcanzar un régimen en el que la reacción se mantiene en equilibrio por sí misma. Las condiciones en las que se ha obtenido un mayor valor de generación de calor se corresponden con el valor máximo de concentración (35 wt%) y los valores mínimos de temperatura y presión (500 °C y 230 bar), con un valor de 15,5 MJ/h. Por el contrario, el mayor valor obtenido en términos de consumo de calor de reacción es notablemente superior, de casi 95 MJ/h, para unas condiciones de 25 wt%, 900 °C y 230 bar.

- **Presurización**

Para que la corriente de alimentación pueda entrar en el reactor en las condiciones de presión de operación, $P_{reacción}$, se ha previsto la instalación de una bomba que presurice la mezcla. La energía de presurización consumida aumenta con la concentración del residuo y la presión, desde un valor mínimo de 0,65 MJ/h para aumentar la presión del caudal total de 100 kg/h con una concentración de 2 wt% hasta 230 bar, hasta un valor máximo correspondiente a 35 wt% y 320 bar.

- **Calentamiento y refrigeración**

Análogamente, para que sea posible aumentar la temperatura de la mezcla de entrada en el sistema hasta la temperatura de reacción se han previsto una serie de equipos: un intercambiador de calor en el que se precalienta la mezcla hasta $T_{precalentamiento}$ y simultáneamente se refrigera la corriente de salida del reactor hasta $T_{refrigeración}$, responsable de ceder el calor necesario para el precalentamiento, y un calentador a emplear en caso de que $T_{precalentamiento}$ sea inferior a $T_{reacción}$.

- **Recuperación de energía térmica**

La posible recuperación de energía térmica dentro del sistema depende tanto del caudal másico de los fluidos a calentar y refrigerar y como del balance de masa entálpica entre su estado final e inicial, que determina la capacidad de transferencia de calor de cada corriente. A mayor temperatura de reacción,



mayor es la demanda calorífica del fluido frío para alcanzar Treacción, pero también es mayor la capacidad de cesión de calor por parte del fluido caliente. Se ha podido observar que, si la concentración del residuo es baja, es posible calentar el fluido frío hasta Treacción empleando solo el equipo de intercambio de calor, es decir, absorbiendo solamente el calor que cede el fluido caliente en su refrigeración, sin necesidad de utilizar un calentador adicional. Cuando la concentración del residuo es mínima, 2 wt%, y la presión es máxima, 320 bar, esto se cumple en todo el rango de temperatura analizado. A medida que aumenta la concentración del residuo, esto solo se cumple por debajo de ciertos valores de temperatura, por ejemplo, de 700 °C para 5 wt% y 320 bar o 630 °C para 5 wt% y 230 bar. Para concentraciones de residuo en el entorno del 10 wt% tan solo es posible cuando se emplean altos valores de presión y hasta valores de Treacción reducidos. Por encima del 15 wt% ya no existe esa posibilidad dentro del rango de presiones y temperaturas estudiado y, por tanto, siempre será necesario emplear un calentador adicional.

- **Potencia del intercambiador de calor**

Cabe citar que, aunque solo es posible recuperar la totalidad de la energía térmica que posee el fluido de salida cuando el sistema ya se encuentra en operación y que, por tanto, lo ideal es tratar de mantener unas condiciones de operación continuas en el tiempo, este aspecto supone una mejora crucial en la eficiencia energética del proceso.

Por otra parte, aunque el coste energético se vea reducido al emplear un sistema de recuperación de calor, es necesario tener en cuenta que la potencia del equipo intercambiador de calor ha de ser mayor cuanto más alta sea Treacción, con valores del entorno de 415 MJ/h para unas condiciones de operación de máxima temperatura (900 °C) y mínima concentración (2 wt%) y, por tanto, mayor será el coste de inversión de dicho equipo. El menor valor de potencia contemplado para el intercambiador de calor es de aproximadamente 210 MJ/h y se corresponde con unas condiciones de temperatura mínima (500 °C) y concentración máxima (35 wt%).

- **Potencia del calentador**

Dentro de los casos de estudio en los que es necesario emplear un calentador adicional para aumentar la temperatura de la corriente de alimentación desde Tprecalentamiento, a la salida del intercambiador de calor, hasta Treacción, a la entrada del reactor, la mayor potencia térmica requerida se corresponde con el caso de máxima temperatura de reacción (900 °C) y máxima concentración del residuo (35 wt%), alcanzando un valor de 63 MJ/h.

- **Eficiencia energética**

- **Poder calorífico de las corrientes y eficiencia del gas frío (EGF)**

El poder calorífico inferior del gas de salida depende directamente de la composición del gas. Como se ha visto en el análisis termodinámico, valores superiores de temperatura y valores menores de presión y concentración hacen que aumente la proporción de H₂ en el gas frente a la presencia de CH₄. Teniendo en cuenta que el PCI individual del H₂ es inferior al del CH₄, esto repercute provocando una disminución del valor del PCI del gas total, desde un valor máximo de 27,5 MJ/kg para 35 wt%, 500 °C y 320 bar hasta 15,7 MJ/kg para 2 wt%, 900 °C y 230 bar.



Por otro lado, para comparar el potencial energético de las corrientes de salida y de entrada en el sistema se ha relacionado la energía total disponible en cada una, es decir, se ha tenido en cuenta tanto su poder calorífico como su caudal total, obteniendo el valor del parámetro eficiencia del gas frío (EGF). Se ha comprobado que, a pesar de existir condiciones en las que el PCI disminuye, es posible aumentar la energía disponible en el fluido de salida consiguiendo un incremento en la producción de gas, más favorable en condiciones de operación de alta temperatura, baja presión y baja concentración del residuo. En estas mismas condiciones se obtienen los mayores valores de EG y EGF. El valor máximo de EGF alcanza un valor de 118,6% para la concentración de residuo y presión mínima, 2 wt% y 230 bar, y la temperatura máxima 900 °C. El valor mínimo de EGF se obtiene en las mismas condiciones que la mínima EG y tiene un valor del 98,1 %, correspondiéndose con unas condiciones de operación de concentración y presión máxima 35 wt% y 320 bar y temperatura mínima, 500 °C, en las que la cantidad de energía total del gas de salida resulta inferior a la del residuo de entrada.

- **Eficiencia global del proceso (EGP)**

El parámetro de eficiencia global del proceso (EGP) establece una relación entre los flujos de energía de salida y de entrada en el sistema, contemplando tanto la energía disponible en las corrientes como los consumos energéticos y la recuperación de calor dentro del propio sistema. En el análisis de la evolución del valor de EGP se ha visto que no hay una tendencia clara. Con carácter general, el valor de EGP disminuye con la temperatura, aunque con valores algo superiores para mayores presiones de operación cuando la concentración es constante. La concentración ejerce una mayor influencia que la presión, de manera que, mientras que para temperaturas por debajo de un valor en el entorno de los 780 °C los valores de EGP son superiores cuando la concentración del residuo es menor, por encima de dicho umbral de temperatura resultan más favorables concentraciones mayores para obtener valores superiores de EGP. Esta fluctuación refleja la importancia de tener en cuenta la interacción entre todas las variables de operación en el proceso de GASC, así como todos los requerimientos energéticos y posibilidades de recuperación de energía de las corrientes de salida y de entrada en el sistema. Dentro de todos los casos de estudio analizados, el máximo valor obtenido para la EGP es 105,5% y coincide con las condiciones de menor concentración y temperatura (2 wt% y 500 °C) y mayor presión (320 bar). El valor mínimo es de 93,4%, y está asociado a unas condiciones bajas de concentración, con 5 wt%, y unas condiciones extremas de temperatura y presión de 900 °C y 230 bar, respectivamente.

- **RESULTADOS MÁS RELEVANTES GLOBALES DEL ESTUDIO**

Los resultados obtenidos del análisis termodinámico y del análisis energético dan muestra de la gran importancia de considerar la interacción de todas las variables de operación evaluadas a la hora de diseñar el proceso de GASC y dimensionar los equipos que componen el sistema, dentro de las cuales la temperatura es la variable que ejerce una mayor influencia seguida de la concentración del residuo en la corriente de alimentación, y finalmente la presión, cuya variación dentro de la región supercrítica del agua tiene un efecto menos significativo.

La elaboración de un modelo que representa el sistema completo de GASC incluyendo los equipos de acondicionamiento de corrientes y de recuperación de calor, además del reactor en el que tiene lugar el proceso de conversión, junto con la simulación del proceso en distintos escenarios de operación mediante



el uso del software Aspen Plus, permiten optimizar el funcionamiento del sistema con el objetivo de buscar un equilibrio entre maximizar el rendimiento de producción de H_2 y obtener valores de eficiencia que permitan que la GASC resulte viable.

En este contexto, se puede establecer que las condiciones de operación en las que la temperatura de reacción es mayor y la concentración del residuo en la alimentación es menor, sin necesidad de emplear condiciones de presión muy superiores al punto crítico del agua, se obtienen mejores resultados en términos de rendimiento individual de H_2 , pureza de H_2 del gas y eficiencia de gasificación. Ahora bien, unas condiciones elevadas de temperatura no solo suponen una exigencia mayor en cuanto al diseño de los equipos, como la selección de materiales capaces de resistir las extremas condiciones en las que tiene lugar el proceso de GASC, sino también consumos energéticos notablemente mayores y por tanto, resulta fundamental integrar equipos de recuperación de energía como intercambiadores de calor, que a su vez, deben ser optimizados con gran nivel de precisión para poder obtener resultados aceptables de eficiencia energética.



(4) CONCLUSIONES



ÍNDICE

4. CONCLUSIONES	469
-----------------------	-----



4. CONCLUSIONES

Como solución innovadora ante los problemas medioambientales y energéticos existentes relacionados con el creciente consumo de recursos y de energía, la gestión y el tratamiento de los residuos y la necesidad de búsqueda de sustitutos para los combustibles fósiles, en la presente Tesis Doctoral se ha desarrollado un sistema de gasificación con agua supercrítica (GASC) para la valorización energética de residuos aceitosos mediante su transformación en un gas con alto contenido de H_2 , que se postula como el vector energético del futuro, ofreciendo una alternativa prometedora y un ejemplo claro en la transición hacia modelos de “Economía Circular”, a los que cada día se da mayor prioridad.

Por un lado, del estudio de viabilidad se ha podido concluir que se trata de un sistema con diversas ventajas ambientales, político-económicas y sociales, con un gran potencial para reducir impactos como los provocados por los residuos mal gestionados, la sobreexplotación de los recursos o las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO_2 , paliando su emisión tanto en el proceso de GASC como en el uso posterior del gas de síntesis resultante. Este sistema también ofrece una alta garantía de suministro y una mayor seguridad energética por existir una gran disponibilidad de los residuos, no solo en cantidad, sino también en ubicación, al ser generado en una amplia gama de sectores, favoreciendo la disminución de la dependencia de fuentes de energía como los combustibles fósiles. Además, se trata de una solución versátil, siendo modular, escalable y adaptable a diversos modelos productivos, con una alta capacidad de integración de sectores, desde aquellos que son el origen de residuos aceitosos hasta aquellos en los que se produce el uso final del gas de síntesis y las formas de energía resultantes, conformando distintas cadenas de suministro viables en la transición a una “Economía del Hidrógeno”.

Las estrategias más viables a corto plazo para maximizar el grado de conversión de los residuos en formas finales de energía y optimizar la eficiencia y el coste de las cadenas de suministro completas, corresponden a la adopción de modelos de generación distribuida en los que el gas de síntesis rico en H_2 se produce en la misma ubicación donde se originan los residuos aceitosos o en instalaciones de gestión y almacenamiento de residuos próximos, donde, además, el H_2 se utiliza in situ para su conversión en otras formas de energía (como electricidad y calor) o productos (como combustibles) que, a su vez, se consumen in situ o se distribuyen a los sectores de demanda final a través de infraestructuras ya existentes. De este modo, se reduce la necesidad de infraestructuras de gestión y tratamiento de residuos y de H_2 a gran escala y se mejora la eficiencia de la etapa de producción del H_2 a través del proceso de GASC y de la cadena de valor completa, ya que el gas resultante tiene unas condiciones de presión y composición que lo hacen apto para su uso directo, eliminando etapas intermedias de acondicionamiento. En función del sector de origen de los residuos aceitosos la GASC de residuos se puede integrar en modelos de generación distribuida en:

- Industrias: cogeneraciones con producción de calor mediante combustión de H_2 y producción de electricidad con tecnologías como turbinas de H_2 , o incluso turbinas de gas convencionales, o pilas de combustible para aplicaciones estacionarias; o uso del H_2 en aplicaciones materiales en procesos químicos que emplean H_2 con una fase de acondicionamiento previo.
- Energía: ciclos combinados con el empleo del H_2 resultante de la GASC de residuos aceitosos en turbinas o pilas de combustible para aplicaciones estacionarias.



- Servicios, comercios, de ámbito municipal: transformación de residuos aceitosos generados en instalaciones como hospitales, hoteles, restaurantes, etc. o en el ámbito doméstico, en H_2 y su aprovechamiento para producción de energía mediante microturbinas o pilas de combustible para aplicaciones estacionarias a pequeña escala e incluso con capacidad de reserva de energía.
- Transporte y automoción: aprovechamiento en el sector de la automoción de los residuos generados en el sector del transporte, convirtiendo los residuos recogidos en talleres, concesionarios, etc. en H_2 para consumo propio de energía o uso en los vehículos propios; y/o transformación de residuos aceitosos como aguas de sentina generadas en el sector marítimo para la propulsión de barcos mediante motores de combustión interna de H_2 o convencionales o pilas de combustible para aplicaciones de transporte.

En particular, para optimizar la eficiencia energética de la etapa de producción y de la cadena de suministro completa se establece que las estrategias más viables pasan por emplear la tecnología de GASC de manera conjunta con sistemas de recuperación de calor que permitan aprovechar el calor residual del efluente y/o el aporte de energía demandada por el proceso a partir de la generada en la misma instalación donde se encuentra la tecnología de GASC (por ejemplo, en cogeneraciones), incluso con el empleo parcial del gas resultante del proceso, o a partir de fuentes de energía renovables como energía solar.

Las estrategias a largo plazo deben tender a modelos de integración de todos los sectores (industria-energía-transporte-servicios) a una escala de aplicación práctica mayor, creando sinergias entre ellos con ciclos cerrados en los que se aprovechan en unos sectores corrientes que consideradas como residuos en otros. En este sentido, tienen cabida también los modelos de generación centralizada en los que existan sistemas integrados de gestión de residuos que se encarguen de la recogida de los aceites residuales para su uso en biorrefinerías, donde se pueden someter al proceso de GASC para producir H_2 susceptible ser empleado en aplicaciones de generación energía (WtE) o aplicaciones materiales in situ, o para la comercialización del H_2 para ser empleado, por ejemplo, como combustible para el transporte o la generación de energía en otras instalaciones.

Por otro lado, a través de la modelización del proceso de GASC mediante un modelo de equilibrio termodinámico no estequiométrico con minimización de energía de Gibbs empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson para caracterizar las propiedades termodinámicas de las corrientes, incluyendo toda la región supercrítica, con una corriente de alimentación compuesta por agua y n-decano como compuesto modelo de aceites, y la implementación del modelo en el software Aspen Plus, se ha constatado que el producto resultante del proceso está compuesto por agua y H_2 , CH_4 , CO y CO_2 como gases permanentes predominantes, apreciando tendencias opuestas en la presencia del H_2 y el CH_4 .

El rango estudiado para las variables de operación, 500-900 °C para la temperatura de reacción, 230-320 bar para la presión de reacción y 2-35 wt% para la concentración del residuo en la corriente de alimentación, se considera suficientemente representativo de un proceso realista en vista de los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros de evaluación fijados a través de la simulación en el software Aspen Plus. Se ha demostrado a través de un estudio de sensibilidad termodinámico y energético, la gran importancia de considerar la interacción de todas las variables de operación evaluadas



a la hora de diseñar y optimizar el proceso de GASC y dimensionar los equipos que componen el sistema maximizando la eficiencia energética, dentro de las cuales, la temperatura es la variable que ejerce una mayor influencia seguida de la concentración del residuo en la corriente de alimentación, y finalmente la presión, cuya variación dentro de la región supercrítica del agua tiene un efecto mucho menos reseñable. Se resumen a continuación las conclusiones más relevantes.

- Con carácter general, aumentar la temperatura y mantener en valores reducidos la presión, favorece la producción total de gas, y en particular, de H_2 , así como la obtención de un mejor rendimiento individual de H_2 , de pureza de H_2 del gas y de eficiencia de gasificación (EG) y de conversión de hidrógeno (ECH). En cambio, mientras que para maximizar el rendimiento individual de H_2 , la pureza de H_2 del gas y la EG y ECH resultan más favorables valores menores de concentración del residuo, la cantidad total de H_2 se ve más influenciada por la concentración para temperaturas por encima de los 700 °C y aumenta con la concentración hasta un cierto valor en el entorno de 15 - 25 wt% (mayor cuando la temperatura es más alta). Por tanto, de cara a la aplicación posterior del gas objetivo, es necesario determinar cuál es la prioridad: si maximizar la cantidad total absoluta de H_2 producido u obtener una cantidad menor de gas, pero con mayor pureza de H_2 , y con unos valores de rendimiento y eficiencia del proceso superiores.
- La mayor pureza en H_2 obtenida para el gas corresponde a una fracción molar máxima de 0,75, alcanzada en unas condiciones de operación de 2 wt%, 900 °C y 230 bar. En estas mismas condiciones se obtiene el máximo rendimiento individual de H_2 con una producción de 29,9 moles de H_2 por mol de residuo en la alimentación, cerca del valor máximo teórico en equilibrio de 31. Cuando disminuye la temperatura y aumentan la presión y la concentración del residuo la fracción molar puede descender hasta tan solo un 0,03 y el rendimiento de H_2 a 0,35, con una mayor selectividad de formación de CH_4 frente al H_2 , por lo que se debe recurrir a la GASC de alta temperatura siempre que se pretenda emplear el gas de síntesis en aplicaciones con tecnologías que requieran alta pureza en H_2 , como algunas pilas de combustible.
- Los valores de eficiencia de gasificación (EG), eficiencia de conversión de carbono (ECC) y eficiencia de conversión de (ECH), superiores al 100%, demuestran que se produce la conversión total del residuo en gases permanentes y que el agua actúa como fuente de átomos de hidrógeno para la formación del gas H_2 en la mezcla gaseosa resultante del proceso, comportándose no solo como medio de reacción sino también como reactivo, lo cual se ha podido constatar comprobando que el caudal de fase líquida saliente del sistema es menor que el caudal de agua de alimentación, indicando un consumo de agua en el proceso.
- La reacción global de GASC tiene lugar dentro del reactor, con un carácter eminentemente endotérmico y, por tanto, requiere aporte de calor a partir de una fuente externa. El consumo de energía en el proceso aumenta con la temperatura, disminuye ligeramente con la presión y aumenta hasta un cierto valor de concentración para luego disminuir. Estudiando la interacción entre las distintas variables de operación se ha comprobado que el proceso puede llegar a ser autosuficiente térmicamente o incluso exotérmico, es decir, que se genere calor de reacción, para valores altos de concentración (a partir de 30 wt%) y hasta temperaturas intermedias en el rango estudiado (aproximadamente 650 °C).



- Para analizar la viabilidad y eficiencia de cara a una aplicación real, se considera fundamental estudiar un sistema completo compuesto, además de por el reactor donde tiene lugar la reacción de GASC, por equipos auxiliares como una bomba y un calentador para la presurización y calentamiento de la mezcla de alimentación, y un equipo separador para recuperar las fases líquida y gaseosa producto del proceso de manera independiente para su gestión y uso posterior. Unas condiciones elevadas de temperatura no solo suponen una exigencia mayor en cuanto al diseño de los equipos, como la selección de materiales capaces de resistir las extremas condiciones en las que tiene lugar el proceso de GASC, sino también consumos energéticos notablemente mayores. Se ha demostrado la gran mejora que supone en la eficiencia energética la incorporación de un intercambiador de calor que permita precalentar la corriente de alimentación y refrigerar la corriente de salida de manera simultánea, aprovechando la transferencia de calor entre ambos fluidos para recuperar su energía térmica, por lo que se debe tender a sistemas con unas condiciones de operación continuas en el tiempo. Si la concentración del residuo en la alimentación es baja, es posible calentar el fluido frío hasta la temperatura de reacción empleando solo el equipo de intercambio de calor. Cuando la concentración del residuo es mínima, 2 wt%, y la presión es máxima, 320 bar, esto se cumple en todo el rango de temperatura analizado (500-900 °C). A medida que aumenta la concentración del residuo, esto solo se cumple por debajo de ciertos valores de temperatura y por encima del 15 wt% ya no existe esa posibilidad dentro del rango de presiones y temperaturas estudiado y, por tanto, siempre será necesario emplear un calentador adicional.
- El poder calorífico inferior (PCI) del gas de salida está condicionado principalmente por la presencia de los gases predominantes: H_2 y CH_4 , con tendencias opuestas. El PCI individual del H_2 es inferior al del CH_4 , por lo que el mayor valor de PCI 27,5 MJ/kg, coincide con las condiciones en las que la proporción de H_2 es mínima. Por el contrario, el máximo valor de eficiencia del gas frío (EGF), que relaciona la cantidad de energía total disponible en la corriente de salida con la de entrada del sistema, se alcanza en condiciones de operación de alta temperatura, baja presión y baja concentración del residuo, lo cual significa que es superior el aumento en la relación entre la cantidad de gas producido con respecto al caudal de materia a gasificar que la disminución que se produce en el PCI específico.
- El parámetro de eficiencia global del proceso (EGP) establece una relación entre los flujos de energía de salida y de entrada en el sistema, contemplando tanto la energía disponible en las corrientes como los consumos energéticos y la recuperación de calor dentro del propio sistema. En el análisis de la evolución del valor de EGP se ha visto que no hay una tendencia clara. Con carácter general, el valor de EGP disminuye con la temperatura, aunque con valores algo superiores para mayores presiones de operación cuando la concentración es constante. Si se modifica la concentración, manteniendo temperaturas por debajo de un valor en el entorno de los 780 °C, los valores de EGP son superiores cuando la concentración del residuo es menor; por encima de dicho umbral de temperatura, resultan más favorables concentraciones mayores para obtener valores superiores de EGP.



Como líneas futuras de estudio, a modo de continuación del trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral, sería de enorme interés fabricar un prototipo que permita cotejar los resultados experimentales de someter a un proceso de gasificación con agua supercrítica a diversos tipos de residuos aceitosos reales con los resultados teóricos obtenidos en este estudio. El éxito en esta posterior fase de experimentación supondría la validación de la tecnología y un avance en el nivel de madurez tecnológica de esta aplicación, sirviendo como base para abordar el escalado de la tecnología para su implantación a nivel industrial.



REFERENCIAS



REFERENCIAS

- [1] R. Vardanega, J. M. Prado, y M. A. A. Meireles, «Adding value to agri-food residues by means of supercritical technology», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 96, pp. 217-227, 2015.
- [2] Y. Dou, L. Sun, J. Ren, y L. Dong, «“Opportunities and Future Challenges in Hydrogen Economy for Sustainable Development”», en *Hydrogen Economy: Supply Chain, Life Cycle Analysis and Energy Transition for Sustainability*, Elsevier Ltd, 2017, pp. 277-305.
- [3] E. Adar, M. Ince, B. Karatop, y M. S. Bilgili, «The risk analysis by failure mode and effect analysis (FMEA) and fuzzy-FMEA of supercritical water gasification system used in the sewage sludge treatment», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, n.º 1, pp. 1261-1268, 2017.
- [4] E. J. García Jarana, M. B.; Sánchez-Oneto, J.; Portela Miguklez, J. R.; Nebot Sanz, E.; Martínez de la Ossa, «Generación de hidrógeno a partir de biomasa mediante gasificación en agua supercrítica (GASC)», *Ing. Química*, vol. 33, nº 4, pp. 30-36, 2008.
- [5] M. Głębowski y W. Szewczyk, «Waste treatment with supercritical water», *Fibres Text. East. Eur.*, vol. 22, n.º 4, pp. 132-137, 2014.
- [6] O. Yakaboylu, J. Harinck, K. G. Smit, y W. de Jong, «Supercritical water gasification of biomass: A literature and technology overview», *Energies*, vol. 8, n.º 2, pp. 859-894, 2015.
- [7] H. Dagdougui, R. Sacile, C. Bersani, y A. Ouammi, «Hydrogen Production and Current Technologies», en *Hydrogen Infrastructure for Energy Applications*, 2018, pp. 7-21.
- [8] B. F. Tapah, «Processing of organic waste by Catalytic Supercritical Water Gasification», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Birmingham, 2013. Disponible en: <https://etheses.bham.ac.uk/id/eprint/4752/> (febrero de 2021).
- [9] J. Pinedo Alonso, «Evaluación de riesgos en suelos afectados por hidrocarburos de petróleo Risk assessment applied to soils affected by petroleum», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Cantabria, 2014. Disponible en: <https://www.tesisenred.net/handle/10803/133094#page=1> (febrero de 2021).
- [10] G. de España, *Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados*. BOE num. 181, 2011, pp. 85650-85705.
- [11] L. Yu y M. Han, «A review of treating oily wastewater», *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. 1913-1922, 2017.
- [12] S. Jamaly, A. Giwa, y S. W. Hasan, «Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities», *J. Environ. Sci.*, vol.37, pp. 1-16, 2015.
- [13] J. Rubio, M. L. Souza, y R. W. Smith, «Overview of flotation as a wastewater treatment technique», *Miner. Eng.*, vol. 15, pp. 139-155, 2002.
- [14] T. M. M. Doraisamy, K. Ekambaram, P. Joseph, N. Dhanasekaran, «Recent advances in the treatment of oily waste water», *JCHPS*, vol. 4, n.º 4, pp. 280-281, 2014.
- [15] L. Hui, W. Yan, W. Juan, y L. Zhongming, «A Review: Recent Advances in Oily Wastewater Treatment», *Recent Innov. Chem. Eng.*, vol. 7, pp. 17-24, 2014.
- [16] T. N. Veziroğlu y S. Şahin, «21st Century’s energy: Hydrogen energy system», *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, n.º 7, pp. 1820-1831, 2008.
- [17] R. S. Cherry, «A hydrogen utopia?», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, n.º 2, pp. 125-129, 2004.



- [18] H. Balat y E. Kirtay, «Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, n.º 14, pp. 7416-7426, 2010.
- [19] D. Castello, «Supercritical Water Gasification of Biomass», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Trento, 2013. Disponible en: <http://eprints-phd.biblio.unitn.it/965/> (febrero de 2021).
- [20] M. Mahishi, «Theoretical and experimental investigation of hydrogen production by gasification of biomass», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Florida, 2006. Disponible en <https://ufdc.ufl.edu/UFE0017422/00001> (febrero de 2021).
- [21] G. Maggio y G. Cacciola, «When will oil, natural gas, and coal peak?», *Fuel*, vol. 98, pp. 111-123, 2012.
- [22] S. E. Hosseini y M. A. Wahid, «Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 850-866, 2016.
- [23] B. Potic, «Gasification of Biomass in Supercritical Water», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Twente, 2006. Disponible en: <https://www.utwente.nl/en/tnw/spt/publications/pdfs/2006%20Biljana%20Potic.pdf> (febrero de 2021).
- [24] R. F. Susanti, J. Kim, y K. Yoo, «Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production: Current Status and Prospective of High-Temperature Operation», en *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*, Elsevier B.V., 2014, pp. 111-137.
- [25] N. Martín Sánchez, «Obtención de Hidrógeno mediante gasificación de sólidos carbonosos con vapor y agua supercrítica», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Salamanca, 2014. Disponible en: <https://gredos.usal.es/handle/10366/124568> (febrero de 2021).
- [26] S. E. Hosseini, M. A. Wahid, M. M. Jamil, A. A. M. Azli, y M. F. Misbah, «A review on biomass-based hydrogen production for renewable energy supply», *Int. J. Energy Res*, vol. 39, pp. 1597-1615, 2015.
- [27] P. Casademont, M. B. Garcia-Jarana, J. Sanchez-Oneto, J. R. Portela, y E. J. M. De La Ossa, «Supercritical water gasification: A patents review», *Rev. Chem. Eng.*, vol. 33, n.º 3, pp. 237-261, 2017.
- [28] M. Balat, «Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, n.º 15, pp. 4013-4029, 2008.
- [29] R. M. Navarro, M. A. Peña, y J. L. G. Fierro, «Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass», *Chem. Rev.*, vol. 107, n.º 10, pp. 3952-3991, 2007.
- [30] H. Dagdougui, R. Sacile, C. Bersani, y A. Ouammi, «Network Planning of Hydrogen Supply Chain», en *Hydrogen Infrastructure for Energy Applications*, 2018, pp. 95-125.
- [31] N. Martin-Sanchez, M. J. Sanchez-Montero, C. Izquierdo, y F. Salvador, «Improving the production of hydrogen from the gasification of carbonaceous solids using supercritical water until 1000 bar», *Fuel*, vol. 208, pp. 558-565, 2017.
- [32] R. C. Saxena, D. Seal, S. Kumar, y H. B. Goyal, «Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, n.º 7, pp. 1909-1927, 2008.
- [33] M. Momirlan y T. Veziroğlu, «Recent directions of world hydrogen production», *Renew. Sustain. energy Rev.*, vol. 3, n.º 2, pp. 219-231, 1999.



- [34] A. Manzardo, J. Ren, S. Toniolo, y A. Scipioni, *Critical Factors and Cause-Effect Analysis for Enhancing the Sustainability of Hydrogen Supply Chain*. Elsevier Ltd, 2017.
- [35] O. N. Fedyaeva, V. R. Antipenko, y A. A. Vostrikov, «Heavy oil upgrading at oxidation of activated carbon by supercritical water-oxygen fluid», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 126, pp. 55-64, 2017.
- [36] E. Kirtay, «Recent advances in production of hydrogen from biomass», *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, n.º 4, pp. 1778-1789, 2011.
- [37] C. N. Hamelinck y A. P. C. Faaij, «Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass», *J. Power Sources*, vol. 111, n.º 1, pp. 1-22, 2002.
- [38] E. A. Youssef, «Supercritical water gasification of biomass & biomass model compounds», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Ontario Occidental (UWO), 2011. Disponible en: <https://ir.lib.uwo.ca/etd/295/> (febrero de 2021).
- [39] E. Purkarová, K. Ciahotný, M. Šváb, S. Skoblia, L. Zoderová, y Z. Beňo, «Supercritical water gasification of isopropyl alcohol on vertical continuous apparatus: process conditions», *Paliva*, vol. 9, n.º 4, pp. 126-131, 2016.
- [40] K. Maniatis y E. Millich, «Energy from biomass and waste: The contribution of utility scale biomass gasification plants», *Biomass and Bioenergy*, vol. 15, n.º 3, pp. 195-200, 1998.
- [41] M. K. Hrnčič, G. Kravanja, y Ž. Knez, «Hydrothermal treatment of biomass for energy and chemicals», *Energy*, vol. 116, pp. 1312-1322, 2016.
- [42] D. Lachos-Perez, A.B. Brown, A. Mudhoo, J. Martínez, M.T. Timko, M.A. Rostagno y T. Forster-Carneiro, «Applications of subcritical and supercritical water conditions for extraction, hydrolysis, gasification, and carbonization of biomass: A critical review», *Biofuel Res. J.*, vol. 4, n.º 2, pp. 611-626, 2017.
- [43] A. Petrillo, F. De Felice, E. Jannelli, y M. Minutillo, «Life Cycle Cost Analysis of Hydrogen Energy Technologies», en *Hydrogen Economy: Supply Chain, Life Cycle Analysis and Energy Transition for Sustainability*, Elsevier Ltd, 2017, pp. 121-138.
- [44] F. Ahmadun, A. Pendashteh, y L. Chuah, «Review of technologies for oil and gas produced water treatment», *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, pp. 530-551, 2009.
- [45] M. Karhu, «Treatment and characterisation of oily wastewaters», Acta Univ. Oul, C539, 107 p., Universidad de Oulu (Finlandia), 2015. Disponible en: <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9789526208817.pdf> (febrero de 2021).
- [46] L. Peng, M. Bao, Q. Wang, F. Wang, y H. Su, «The anaerobic digestion of biologically and physicochemically pretreated oily wastewater», *Bioresour. Technol.*, vol. 151, pp. 236-243, 2014.
- [47] A. Salahi, I. Noshadi, R. Badrnezhad, B. Kanjilal, y T. Mohammadi, «Nano-porous membrane process for oily wastewater treatment: Optimization using response surface methodology», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, n.º 3, pp. 4-11, 2013.
- [48] A. Al-futaisi, A. Jamrah, B. Yaghi, y R. Taha, «Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman», *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, pp. 557-564, 2007.
- [49] C. Machín-Ramírez, A. I. Okoh, D. Morales, K. Mayolo-Deloisa, R. Quintero, y M. R. Trejo-Hernández, «Slurry-phase biodegradation of weathered oily sludge waste», *Chemosphere*, vol. 70, n.º 4, pp. 737-744, 2008.
- [50] G. Chen y G. He, «Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 31, n.º 1, pp. 83-89, 2003.



- [51] Sistema Integral de Gestión de Aceites Usados (SIGAUS), «El Aceite Industrial Usado en España», España, 2016. Disponible en: https://www.sigaus.es/documents/20147/164545/mapaLogistico2016_Flipbook_3.pdf (febrero de 2021).
- [52] J. Coca, G. Gemma, y J. M. Benito, «Treatment of oily wastewater», en *Water Purification and Management*, S. S. M. B.V, Ed. 2011, pp. 1-55.
- [53] S. G. Pouloupoulos, E. C. Voutsas, H. P. Grigoropoulou, y C. J. Philippopoulos, «Stripping as a pretreatment process of industrial oily wastewater», *J. Hazard. Mater.*, vol. 117, pp. 135-139, 2005.
- [54] S. B. Hou, X. M. Xuan, J. P. Jia, y Y. L. Wang, «Status Quo of Research and Application of the Oily Wastewater Treatment Technology», *Shanghai Chem. Ind.*, vol. 9, pp. 11-14, 2003.
- [55] J. M. Benito, G. Ríos, C. Pazos, y J. Coca, «Method for the separation of emulsified oil from water: a state-of-the art review», en *Trends in Chemical Engineering*, vol. 4, R. Trends., Ed. 1998, pp. 203-231.
- [56] Y. Zhiyong y T. Xiuyi, «Hydrogen generation from oily wastewater via supercritical water gasification (SCWG)», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 23, pp. 44-49, 2015.
- [57] Gobierno de España, *Real Decreto 679/2006, de 2 de junio, por el que se regula la gestión de los aceites industriales usados*. BOE num.132, 2006, pp. 21061-21070.
- [58] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. Gobierno de España, *Orden ARM/795/2011, de 31 de marzo, por la que se modifica el Anexo III del Real Decreto 679/2006, de 2 de junio, por el que se regula la gestión de los aceites industriales usados*. BOE num. 83, 2011, pp. 36168-36169.
- [59] La Comisión de Las Comunidades Europeas, *Reglamento (CE) n.º 948/2009 de la Comisión, de 30 de septiembre de 2009, por el que se modifica el anexo I del Reglamento (CEE) n.º 2658/87*. Diario Oficial de la Unión Europea 31.10.2009, 2009.
- [60] El Consejo de las Comunidades Europeas, *Reglamento (CEE) n.º 2658/87 del Consejo, de 23 de julio de 1987, relativo a la Nomenclatura Arancelaria y Estadística y al Arancel Aduanero Común*. Diario Oficial de las Comunidades Europeas 7.9.87, 1987.
- [61] Ministerio de Medio Ambiente. Gobierno de España, *Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos*. BOE num. 43, 2002, pp. 6494-6515.
- [62] Z. I. Khatib, S. Oil, y P. Co, «Handling, Treatment , and Disposal of Produced Water in the Offshore Oil Industry», *Soc. Pet. Eng. Inc.*, SPE-48992-MS paper, pp. 1-8, 1998.
- [63] M. Um, S. Yoon, C. Lee, K. Chung, y J. Kim, «Flux enhancement with gas injection in crossflow ultrafiltration of oily wastewater», *Wat. Res.*, vol. 35, n.º 17, pp. 4095-4101, 2001.
- [64] R. Moosai y R. A. Dawe, «Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 33, pp. 303-314, 2003.
- [65] X. Li, J. Liu, Y. Wang, C. Wang, y X. Zhou, «Separation of Oil from Wastewater by Column Flotation», *J. China Univ. Min. Technol.*, vol. 17, n.º 4, pp. 546-551, 2007.
- [66] J. John, M. Bhattacharya, y P. C. Raynor, «Emulsions containing vegetable oils for cutting fluid application», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng.*, vol. 237, pp. 141-150, 2004.



- [67] S. J. Zimmerman, J.B.; Clarens, A.F.; Hayes, K.F.; Skerlos, «Design of Hard Water Stable Emulsifier Systems for Petroleum- and Bio-based Semi-synthetic Metalworking Fluids», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n.º 23, pp. 5278-5288, 2003.
- [68] M. Benito, G. Ríos, E. Ortea, E. Fernández, A. Cambiella, C. Pazos y J. Coca, «Design and construction of a modular pilot plant for the treatment of oil-containing wastewaters», *Desalination*, vol. 147, pp. 5-10, 2002.
- [69] J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, E. Nebot, y E. Martínez de la Ossa, «Hydrothermal oxidation: Application to the treatment of different cutting fluid wastes», *J. Hazard. Mater.*, vol. 144, pp. 639-644, 2007.
- [70] J. R. Portela, J. López, E. Nebot, y E. Mart, «Elimination of cutting oil wastes by promoted hydrothermal oxidation», *J. Hazard. Mater.*, vol. 88, pp. 95-106, 2001.
- [71] N. L. Nemerow y A. Dasgupta, *Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos*. Ed. Díaz de Santos, 848 p., 1998.
- [72] S. Jiménez, M. M. Micó, M. Arnaldos, F. Medina, y S. Contreras, «State of the Art of Produced Water Treatment», *Chemosphere*, vol. 192, pp. 196-208, 2018.
- [73] Q. Li, C. Kang, y C. Zhang, «Waste water produced from an oilfield and continuous treatment with an oil-degrading bacterium», *Process Biochem.*, vol. 40, pp. 873-877, 2005.
- [74] E. T. Igunnu y G. Z. Chen, «Produced water treatment technologies», *Int. J. Low-Carbon Technol.*, vol. 0, pp. 1-21, 2012.
- [75] C. Guo, Y. Chen, J. Chen, X. Wang, C. Zhang, J. Wang, W. Cui y Z. Zhang, «Bioresource Technology Combined hydrolysis acidification and bio-contact oxidation system with air-lift tubes and activated carbon bioreactor for oilfield wastewater treatment», *Bioresour. Technol.*, vol. 169, pp. 630-636, 2014.
- [76] M. L. Hami, M. A. Al-hashimi, y M. M. Al-doori, «Effect of activated carbon on BOD and COD removal in a dissolved air flotation unit treating refinery wastewater», *Desalination*, vol. 216, pp. 116-122, 2007.
- [77] S. H. D. B.R. Hansen, «Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 72, pp. 176–188, 1994.
- [78] X. Zhao, Y. Wang, Z. Ye, A. G. L. Borthwick, y J. Ni, «Oil field wastewater treatment in Biological Aerated Filter by immobilized microorganisms», *Process Biochem.*, vol. 41, pp. 1475-1483, 2006.
- [79] M. Lu, Z. Zhang, W. Yu, y W. Zhu, «International Biodeterioration & Biodegradation Biological treatment of oilfield-produced water: A field pilot study», *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 63, n.º 3, pp. 316-321, 2009.
- [80] G. Liu, Z. Ye, K. Tong, y Y. Zhang, «Biotreatment of heavy oil wastewater by combined upflow anaerobic sludge blanket and immobilized biological aerated filter in a pilot-scale test», *Biochem. Eng. J.*, vol. 72, pp. 48-53, 2013.
- [81] R. T. Duraisamy, A. H. Beni, y A. Henni, «State of the Art Treatment of Produced Water, Water Treatment», en *Water Treatment*, 2013, pp. 199-222.
- [82] Y. S. Li, L. Yan, C. B. Xiang, y L. J. Hong, «Treatment of oily wastewater by organic – inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes», *Desalination*, vol. 196, pp. 76-83, 2006.
- [83] G. Li, S. Guo, y F. Li, «Treatment of oilfield produced water by anaerobic process coupled with micro-electrolysis», *J. Environ. Sci.*, vol. 22, n.º 12, pp. 1875-1882, 2010.



- [84] H. Ma y B. Wang, «Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection», *J. Hazard. Mater.*, vol. 132, n.º 2-3, pp. 237-243, 2006.
- [85] J. D. Arthur, B. G. Langhus, y C. Patel, «Technical Summary of Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies», All Consulting LLC, Ed., pp. 1-53, 2005.
- [86] M. Nasiri, I. Jafari, y B. Parniankhoy, «Oil and Gas Produced Water Management: A Review of Treatment Technologies, Challenges and Opportunities», *Chem. Eng. Commun.*, vol. 204, n.º 8, pp. 990-1005, 2017.
- [87] A. L. Ahmad, S. Sumathi, y B. H. Hameed, «Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC», *Chem. Eng. J.*, vol. 118, pp. 99-105, 2006.
- [88] I. S. Arvanitoyannis, A. Kassaveti, y S. Stefanatos, «Olive oil waste treatment: A comparative and critical presentation of methods, advantages disadvantages», *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 47, n.º 3, pp. 187-229, 2007.
- [89] F. L. Hua, Y. F. Tsang, Y. J. Wang, S. Y. Chan, H. Chua, y S. N. Sin, «Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment», *Chem. Eng. J.*, vol. 128, pp. 169-175, 2007.
- [90] L. Wu, G. Ge y J. Wan, «Biodegradation of oil wastewater by free and immobilized *Yarrowia lipolytica* W29», *J. Environ. Sci.*, vol. 21, n.º 2, pp. 237-242, 2009.
- [91] BioPlat., SusChem., y Ministerio de Economía Industria y Competitividad, «Manual sobre Biorrefinerías en España», 2017. Disponible en: <http://blog.bioplat.org/wp-content/uploads/2017/09/Manual-sobre-Biorrefiner%C3%ADas-en-Espan%C3%A9a-Feb-2017.pdf> (febrero de 2021).
- [92] R. Soley, «Bioenergía en España: ¿Es realmente una alternativa?», Ecologistas en Acción, Ed., 2019. Disponible en: <https://www.ecologistasenaccion.org/wp-content/uploads/2019/12/informe-bioenergia-en-espana.pdf> (febrero de 2021).
- [93] M. Tomaszewska, A. Orecki, y K. Karakulski, «Treatment of bilge water using a combination of ultrafiltration and reverse osmosis», *Desalination*, vol. 185, pp. 203-212, 2005.
- [94] M. Han, J. Zhang, W. Chu, J. Chen, y G. Zhou, «Research Progress and prospects of marine Oily wastewater treatment: A review», *Water (Switzerland)*, vol. 11, n.º 12, pp. 1-29, 2019.
- [95] L. Jing, B. Chen, y B. Zhang, «Modeling of UV-Induced Photodegradation of Naphthalene in Marine Oily Wastewater by Artificial Neural Networks», *Water Air Soil Pollut.*, vol. 225:1906, 2014.
- [96] C. McLaughlin, D. Falatko, R. Danesi, y R. Albert, «Characterizing shipboard bilgewater effluent before and after treatment», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, n.º 8, pp. 5637-5652, 2014.
- [97] G. Hu, J. Li, y G. Zeng, «Recent Development in the Treatment of Oily Sludge from Petroleum Industry – A Review», *J. Hazard. Mater.*, vol. 261, pp. 470-490, 2013.
- [98] B. Islam, «Petroleum Sludge, its Treatment and Disposal: A Review», *Int. J. Chem. Sci.*, vol. 13, n.º 4, pp. 1584-1602, 2015.
- [99] L. Zhang, Y. Zhang, y T. Zhao, «Gasification of petrochemical sludge in supercritical water», *Proc. Inst. Civ. Eng. Water Manag.*, vol. 169, n.º 6, pp. 285-290, 2015.
- [100] L. J. da Silva, F. Chaves Alves, y F. P. de França, «Waste Management & Research petroleum refineries», *Waste Manag. Res.*, vol. 30, n.º 10, pp. 1016-1030, 2012.
- [101] B. Nicolaisen, «Developments in membrane technology for water treatment», *Desalination*, vol. 153, pp. 355-360, 2002.



- [102] S. Hayat e I. Ahmad, «Effect of long-term application of oil refinery wastewater on soil health with special reference to microbiological characteristics», *Bioresour. Technol.*, vol. 84, pp. 159-163, 2002.
- [103] A. Demirbas, H. S. Bamufleh, G. Edris, y W. M. Alalayah, «Treatment of contaminated wastewater», *Pet. Sci. Technol.*, vol. 35, n.º 9, pp. 883-889, 2017.
- [104] A. M. A. Pintor, V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho, y R. A. R. Boaventura, «Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review», *Chem. Eng. J.*, vol. 297, pp. 229-255, 2016.
- [105] M. V. Sarfaraz, E. Ahmadpour, A. Salahi, F. Rekabdar, y B. Mirza, «Experimental investigation and modeling hybrid nano-porous membrane process for industrial oily wastewater treatment», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, pp. 1642-1651, 2012.
- [106] D. H. Doyle y A. B. Brown, «Produced Water Treatment and Hydrocarbon Removal with Organoclay», *Soc. Pet. Eng. Inc.*, SPE-63100-MS paper, 1995.
- [107] M. Barrufet, D. Burnett, y B. Mareth, «Modeling and operation of oil removal and desalting oilfield brines with modular units», *SPE Annu. Tech. Conf. Proc.*, SPE-95647-MS paper, 2005.
- [108] A. L. Ahmad, S. Sumathi, y B. H. Hameed, «Chitosan: A natural biopolymer for the adsorption of residue oil from oily wastewater», *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 22, n.º 1, pp. 75-88, 2004.
- [109] H. H. Sokker, N. M. El-Sawy, M. A. Hassan, y B. E. El-Anadouli, «Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization», *J. Hazard. Mater.*, vol. 190, n.º 1-3, pp. 359-365, 2011.
- [110] M. S. Carvalho, M. D. Clarisse, E. F. Lucas, C. C. R. Barbosa, y L. C. F. Barbosa, «Evaluation of the polymeric materials (DVB copolymers) for produced water treatment», *Soc. Pet. Eng. - Abu Dhabi Int. Pet. Exhib. Conf. 2002, ADIPEC 2002*, vol. c, pp. 1-4, 2002.
- [111] S. Kwon, E. J. Sullivan, L. Katz, K. Kinney, y R. Bowman, «Pilot scale test of a produced water-treatment system for initial removal of organic compounds», *Proc. - SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, vol. 5, pp. 3499-3515, 2008.
- [112] Colorado School of Mines, «An Integrated Framework for Treatment and Management of Produced Water», 2009. Disponible en: <https://www.mines.edu/aqwatec/wp-content/uploads/sites/175/2019/02/An-Integrated-Framework-for-Treatment-and-Management-of-Produced-Water.pdf> (febrero de 2021).
- [113] S. Ibrahim, S. Wang, y H. M. Ang, «Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw», *Biochem. Eng. J.*, vol. 49, n.º 1, pp. 78-83, 2010.
- [114] M. A. Abdullah, A. U. Rahmah, y Z. Man, «Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian Ceiba pentandra (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent», *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, n.º 1-3, pp. 683-691, 2010.
- [115] M. Q. Zhao, J. Q. Huang, Q. Zhang, W. L. Luo, y F. Wei, «Improvement of oil adsorption performance by a sponge-like natural vermiculite-carbon nanotube hybrid», *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, n.º 1, pp. 1-7, 2011.
- [116] Z. Chu, Y. Feng, y S. Seeger, «Oil/water separation with selective superantwetting/superwetting surface materials», *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, n.º 8, pp. 2328-2338, 2015.
- [117] Z. Xue, S. Wang, L. Lin, L. Chen, M. Liu, L. Feng y L. Jiang, «A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation», *Adv. Mater.*, vol. 23, n.º 37, pp. 4270-4273, 2011.



- [118] W. Ngarmkam, C. Sirisathitkul, y C. Phalakornkule, «Magnetic composite prepared from palm shell-based carbon and application for recovery of residual oil from POME», *J. Environ. Manage.*, vol. 92, n.º 3, pp. 472-479, 2011.
- [119] M. J. Plebon, M. Saad y S. Fraser, «Advances in produced water oiling utilizing a recently developed technology which removes recovers dispersed oil in produced water 2 microns and larger», EARTH Canada Corporation, Montreal, Quebec, Canada, 2004.
- [120] N. T. Cervin, C. Aulin, P. T. Larsson, y L. Wågberg, «Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids», *Cellulose*, vol. 19, n.º 2, pp. 401-410, 2012.
- [121] N. Otadi, A. H. Hassani, A. H. Javid, y F. F. Khiabani, «Oily compounds removal in wastewater treatment system of pars oil refinery to improve its efficiency in a lab scale pilot», *J. Water Chem. Technol.*, vol. 32, n.º 6, pp. 370-377, 2010.
- [122] J. Saththasivam, K. Loganathan, y S. Sarp, «An overview of oil e water separation using gas fl otation systems», *Chemosphere*, vol. 144, pp. 671-680, 2016.
- [123] G. Gutiérrez, A. Lobo, D. Allende, A. Cambiella, C. Pazos, J. M. Benito, «Influence of Coagulant Salt Addition on the Treatment of Oil-in-Water Emulsions by Centrifugation, Ultrafiltration, and Vacuum Evaporation», *Sep. Sci. Technol.*, vol. 43, n.º 7, pp. 1884-1895, 2008.
- [124] A. Cambiella, J. M. Benito, C. Pazos, y J. Coca, «Centrifugal separation efficiency in the treatment of waste emulsified oils», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 84, pp. 69-79, 2006.
- [125] S. Liu, X. Zhao, X. Dong, B. Miao, y W. Du, «Treatment of produced water from polymer flooding process using a new type of air sparged hydrocyclone», *2005 SPE Asia Pacific Heal. Saf. Environ. Conf. Exhib. - Proc.*, pp. 49-52, 2005.
- [126] W. M. G. T. van den Broek, R. Plat, y M. J. van der Zande, «Comparison of plate separator, centrifuge and hydrocyclone», *Proc. Int. Oil Gas Conf. Exhib. China, IOGCEC*, vol. 1, pp. 391-398, 1998.
- [127] B. L. Knudsen, M. Hjelsvold, T. K. Frost, M. B. E. Svarstad, P. G. Grini, C. F. Willumsen y H. Torvik , «Meeting the zero discharge challenge for produced water», *Int. Conf. Heal. Saf. Environ. Oil Gas Explor. Prod.*, SME-86671-MS paper, pp. 525-530, 2004.
- [128] A. Srinivasan, T. Viraraghavan, y K. T. W. Ng, «Coalescence/Filtration of an Oil-In-Water Emulsion in an Immobilized *Mucor rouxii* Biomass Bed», *Sep. Sci. Technol.*, vol. 47, n.º 16, pp. 2241-2249, 2012.
- [129] Z. Cha, C. Lin, C. Cheng, y P. K. A. Hong, «Chemosphere Removal of oil and oil sheen from produced water by pressure-assisted ozonation and sand filtration», *Chemosphere*, vol. 78, n.º 5, pp. 583-590, 2010.
- [130] S. Liu, X. Dong, X. Zhao, Z. Zhang, y W. Du, «Treatment of ASP produced water with hydrophilic fibre ball filtration», *Proc. Int. Offshore Polar Eng. Conf.*, pp. 612-616, 2005.
- [131] P. Painmanakul, P. Sastaravet, S. Lersjintanakarn, y S. Khaodhiar, «Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF) process», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 88, pp. 693-702, 2010.
- [132] G. F. Bennett y N. K. Shamas, «Separation of Oil from Wastewater by Air Flotation», en *Handbook of Environmental Engineering*, vol. 12, 2010, pp. 85-119.
- [133] F. Tang, S.F., Liu, «Treatment of Oily Waste Water in Polymer Flooding by Using Air-flotation Technique», *J. Oil Gas Technol.*, vol. 28, n.º 4, pp. 131-133, 2006.



- [134] I. A. Crossley y M. T. Valade, «A review of the technological developments of dissolved air flotation», *J. Water Supply Res. Technol.*, vol. 55, pp. 479-491, 2006.
- [135] G. Z. Kyzas y K. A. Matis, «Electroflotation process: A review», *J. Mol. Liq.*, vol. 220, pp. 657-664, 2016.
- [136] A. Sonune y R. Ghate, «Developments in wastewater treatment methods», *Desalination*, vol. 167, n.º 1-3, pp. 55-63, 2004.
- [137] C. Song, T. Wang, Y. Pan, y J. Qiu, «Preparation of coal-based microfiltration carbon membrane and application in oily wastewater treatment», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 51, pp. 80-84, 2006.
- [138] S. R. H. Abadi, M. R. Sebzari, M. Hemati, F. Rekabdary T. Mohammadi, «Ceramic membrane performance in micro filtration of oily wastewater», *Desalination*, vol. 265, pp. 222-228, 2011.
- [139] A. G. Lin, P. Y. Liu, G. Liuy G. Zhang, «Progress of membrane separation technique in oil-bearing water treatment in oil fields», *Ind. Water Treat.*, vol. 26, pp. 5-8, 2006.
- [140] S. Judd y B. Jefferson, *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*. Elsevier Science, Ed., 2003.
- [141] J. Zhong, X. Sun, y C. Wang, «Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 32, pp. 93-98, 2003.
- [142] S. S. Madaeni, H. A. Monfared, V. Vatanpour, A. A. Shamsabadi, E. Salehi, P. Daraehi, S. Laki y S. M. Khatami, «Coke removal from petrochemical oily wastewater using γ -Al₂O₃ based ceramic micro filtration membrane », *Desalination*, vol. 293, pp. 87-93, 2012.
- [143] Y. Zhang, P. Cui, T. Du, L. Shan, y Y. Wang, «Development of a sulfated Y-doped nonstoichiometric zirconia/polysulfone composite membrane for treatment of wastewater containing oil», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 70, n.º 2, pp. 153-159, 2009.
- [144] J. Cui, X. Zhang, H. Liu, S. Liu, y K. L. Yeung, «Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water», *J. Memb. Sci.*, vol. 325, n.º 1, pp. 420-426, 2008.
- [145] S. S. Madaeni, «The application of membrane technology for water disinfection», *Water Res.*, vol. 33, n.º 2, pp. 301-308, 1999.
- [146] M. S. H. Bader, «Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations», *Desalination*, vol. 208, pp. 159-168, 2007.
- [147] A. Zaidi, K. Simms, y S. Kak, «The use of micro/ultrafiltration for the removal of oil and suspended solids from oilfield brines», *Wat. Sci. Tech.*, vol. 25, n.º 10, pp. 163-176, 1992.
- [148] H. Hosseinzadeh y S. Mohammadi, «Synthesis of a novel hydrogel nanocomposite coated on cotton fabric for water-oil separation», *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 225, n.º 9: 2115, 2014.
- [149] P. Mittal, S. Jana, y K. Mohanty, «Synthesis of low-cost hydrophilic ceramic – polymeric composite membrane for treatment of oily wastewater», *Desalination*, vol. 282, pp. 54-62, 2011.
- [150] N. Liu, J. Lu, A. Li, y R. Lee, «Factors determining the reverse osmosis performance of zeolite membranes on produced water purification», *Proc. - SPE Int. Symp. Oilf. Chem.*, SPE-106168-MS paper, pp. 399-405, 2007.
- [151] T. Yang, Z. F. Ma, y Q. Y. Yang, «Formation and performance of Kaolin/MnO₂ bi-layer composite dynamic membrane for oily wastewater treatment: Effect of solution conditions», *Desalination*, vol. 270, n.º 1-3, pp. 50-56, 2011.



- [152] G. Johnson y B. Culkin, «VSEP Treatment of Produced Water for Beneficial Use A Summary of Options Available for the Beneficial Use of Oilfield Produced Water using Membrane Treatment», 2004. Disponible en: <https://www.vsep.com/pdf/Beneficial-Use-of-Produced-Water.pdf> (febrero de 2015).
- [153] C. S. Lee, J. Robinson, y M. F. Chong, «A review on application of flocculants in wastewater treatment», *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 92, n.º 6, pp. 489-508, 2014.
- [154] Y. Zeng, C. Yang, J. Zhang, y W. Pu, «Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation», *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, n.º 3, pp. 991-996, 2007.
- [155] Ş. Demirci, B. Erdogan, y R. Ozcimder, «Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids», *Water Res.*, vol. 32, n.º 11, pp. 3495-3499, 1998.
- [156] Z. S. Lin, «Coagulation Assay Oily Wastewater Treatment Technology», Tesis de Máster inédita, Universidad Tecnológica de Dalian (China), 2004. Disponible en: <https://www.dissertationtopic.net/down/1247334> (febrero de 2021).
- [157] L. N. Cong, Y. L. Liu y B. Hao, « Synthesis and application of PAZSC in oily wastewater treatment», *Chem Eng*, vol. 1, pp. 5-9, 2011.
- [158] F. S. Zhou, M. F. Zhao, W. X. Ni, Y. S. Dang, C. S. Pu, y F. J. Lu, «Inorganic polymeric flocculent FMA for purifying oilfield produced water: preparation and uses», *Oilf. Chem*, vol. 17, pp. 256-259, 2000.
- [159] P. E. Tsang y C. J. Martin, «Economic evaluation of treating oilfield produced water for potable use», en *Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, Bakersfield, USA*, 2004, pp. 16-18.
- [160] R. Funston, R. Ganesh, L. Y. C. Leong, K. J. Consultants, y N. S. Road, «Evaluation of Technical and Economic Feasibility of Treating Oilfield Produced Water to Create a “New” Water Resource», Produced Water, Colorado Spring, Colorado , 2002.
- [161] G. F. Doran, F. H. Carini, D. A. Fruth, J. A. Drago, y L. Y. C. Leong, «Evaluation of technologies to treat oil field produced water to drinking water or reuse quality», en *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 1997, SPE-38830-MS Paper, pp. 811-822.
- [162] M. Houcine, «Solution for Heavy Metals Decontamination in Produced Water/Case Study in Southern Tunisia», en *International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*, 2002, SPE-74003_MS paper, pp. 853-858.
- [163] S. Deng, G. Yu, Z. Jiang, R. Zhang, y Y. P. Ting, «Destabilization of oil droplets in produced water from ASP flooding», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 252, n.º 2-3, pp. 113-119, 2005.
- [164] S. Yuan, M. Tong, y G. Wu, «Destabilization of emulsions by natural minerals», *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, n.º 3, pp. 1882-1885, 2011.
- [165] P. Cañizares, J. García-Gómez, F. Martínez, y M. A. Rodrigo, «Evaluation of a simple batch distillation process for treating wastes from metalworking industries», *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 79, n.º 5, pp. 533-539, 2004.
- [166] M. Belkacem, H. Matamoros, C. Cabassud, Y. Aurelle, y J. Cotteret, «New results in metal working wastewater treatment using membrane technology», *J. Memb. Sci.*, vol. 106, n.º 3, pp. 195-205, 1995.
- [167] D. A. Clifford, «Ion Exchange and Inorganic Adsorption», en *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*, 5ª Ed., McGraw-Hill Ed., pp. 9.1-9.91, 1999.



- [168] N. Nadav, «Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin», *Desalination*, vol. 124, n.º 1-3, pp. 131-135, 1999.
- [169] L. N.A. Water Systems, «Opus successfully desalinates oilfield-produced water», *Membrane Tech.*, vol. 4, pp. 8, 2008.
- [170] C. Murray-Gulde, J. E. Heatley, T. Karanfil, J. H. Rodgers, y J. E. Myers, «Performance of a hybrid reverse osmosis-constructed wetland treatment system for brackish oil field produced water», *Water Res.*, vol. 37, n.º 3, pp. 705-713, 2003.
- [171] A. N. M. Systems, «Macro-porous polymer extraction for offshore produced water removes dissolved and dispersed hydrocarbons», *Business Briefing: Exploration & Production: The Oil & Gas Review*, pp. 1-4, 2004.
- [172] D. Meijer y C. Madin, «Removal of dissolved and dispersed hydrocarbons from oil and gas produced water with Macro Porous Polymer Extraction technology to reduce toxicity and allow water reuse», *APPEA J.*, vol. 50, n.º 1, p. 637, 2010.
- [173] H. M. Pars y D. T. Meijer, «Removal of dissolved hydrocarbons from production water by Macro Porous Polymer Extraction (MPPE)», en *Society of Petroleum Engineers - SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production 1998*, SPE-46577-MS Paper, 1998.
- [174] P. G. Grini, M. Hjelsvold, y S. Johnsen, «Choosing Produced Water Treatment Technologies Based on Environmental Impact Reduction», en *Society of Petroleum Engineers -SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*, SPE-74002-MS Paper, 2002.
- [175] J. McFarlane, W. B. Ridenour, H. Luo, R. D. Hunt, D. W. DePaoli, y R. X. Ren, «Room temperature ionic liquids for separating organics from produced water», *Sep. Sci. Technol.*, vol. 40, n.º 6, pp. 1245-1265, 2005.
- [176] C. P. Huang, C. Dong, y Z. Tang, «Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment», *Waste Manag.*, vol. 13, n.º 5-7, pp. 361-377, 1993.
- [177] M. I. Litter, «Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment», en *Environ. Photochem. Part II. The handbook of environmental Chemistry* vol. 2M, , Springer, Ed., pp. 325-366, 2005.
- [178] M. A. Oturan y J. J. Aaron, «Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review», *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n.º 23, pp. 2577-2641, 2014.
- [179] J. Yang, L. Hong, Y. H. Liu, J. W. Guo, y L. F. Lin, «Treatment of oilfield fracturing wastewater by a sequential combination of flocculation, Fenton oxidation and SBR process», *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 35, n.º 22, pp. 2878-2884, 2014.
- [180] K. T. Klasson, C. Tsouris, S. A. Jones, M. D. Dinsmore, A. B. Walker, D. W. DePaoli, S. Yiacoumi, V. Vithayaveroj, R. M. Counce y S. M. Robinson., *Ozone Treatment of Soluble Organics in Produced Water*, n.º January. 2002. Informe Técnico inédito. Disponible en: <https://info.ornl.gov/sites/publications/Files/Pub57138.pdf> (febrero de 2021).
- [181] C. J. Philippopoulos y S. G. Pouloupoulos, «Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide», *J. Hazard. Mater.*, vol. 98, n.º 1-3, pp. 201-210, 2003.
- [182] J. R. Portela, E. Nebot, y E. Martínez De La Ossa, «Generalized kinetic models for supercritical water oxidation of cutting oil wastes», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 21, n.º 2, pp. 135-145, 2001.



- [183] H. Wakayama, Y. Fukushima, y N. Yamasaki, «Wet oxidation of waste oil», *Trans. Mater. Res. Soc.*, vol. 18, pp. 775-778, 1994.
- [184] J. López Bernal, J. R. Portela Miguélez, E. Nebot Sanz, y E. Martínez De La Ossa, «Wet air oxidation of oily wastes generated aboard ships: Kinetic modeling», *J. Hazard. Mater.*, vol. 67, n.º 1, pp. 61-73, 1999.
- [185] V. Vadillo, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, y E. J. Martínez, «Supercritical Water Oxidation for Wastewater Destruction with Energy Recovery», *Supercrit. Fluid Technol. Energy Environ. Appl.*, Elsevier, Ed., 2014.
- [186] P. Kritzer y E. Dinjus, «An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts», *Chem. Eng. J.*, vol. 83, n.º 3, pp. 207-214, 2001.
- [187] M. B. García Jarana y M. Belén, «Estudio de los procesos de oxidación y gasificación en agua supercrítica aplicado al tratamiento de vertidos industriales», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Cádiz, 2009. Disponible en: <https://rodin.uca.es/xmlui/handle/10498/15772> (febrero de 2021).
- [188] K. Kim, K. Kim, S. H. Son, J. Cho, y Y. C. Kim, «Supercritical water oxidation of transformer oil contaminated with PCBs - A road to commercial plant from bench-scale facility», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 58, n.º 1, pp. 121-130, 2011.
- [189] S. I. Kawasaki, T. Oe, N. Anjoh, T. Nakamori, A. Suzuki, y K. Arai, «Practical supercritical water reactor for destruction of high concentration polychlorinated biphenyls (PCB) and dioxin waste streams», *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 84, n.º 4 B, pp. 317-324, 2006.
- [190] V. Marulanda y G. Bolaños, «Supercritical water oxidation of a heavily PCB-contaminated mineral transformer oil: Laboratory-scale data and economic assessment», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 54, n.º 2, pp. 258-265, 2010.
- [191] W. Shoucheng, «Supercritical water oxidation of oily wastewater», *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 17, n.º 2, pp. 339-342, 2014.
- [192] B. Cui, F. Cui, G. Jing, S. Xu, W. Huo, y S. Liu, «Oxidation of oily sludge in supercritical water», *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, pp. 511-517, 2009.
- [193] M. R. G. Santos, M. O. F. Goulart, J. Tonholo, y C. L. P. S. Zanta, «The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater», *Chemosphere*, vol. 64, pp. 393-399, 2006.
- [194] M. T. M. Koper, «Combining experiment and theory for understanding electrocatalysis», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 574, n.º 2, pp. 375-386, 2005.
- [195] K. Ngamlardpokin, S. Kumjadpai, P. Chatanon, U. Tungmanee, S. Chuenchuanom, P. Jaruwat, P. Lertsathitphongs y M. Hunsom, «Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study», *J. Environ. Manage.*, vol. 92, n.º 10, pp. 2454-2460, 2011.
- [196] M. H. El-Naas, S. Al-Zuhair, A. Al-Lobaney, y S. Makhlof, «Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater», *J. Environ. Manage.*, vol. 91, n.º 1, pp. 180-185, 2009.
- [197] S. Ahmadi, E. Sardari, H. R. Javadian, R. Katal, y M. V. Sefti, «Removal of oil from biodiesel wastewater by electrocoagulation method», *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, n.º 3, pp. 634-641, 2013.
- [198] X. Xu y X. Zhu, «Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process», *Chemosphere*, vol. 56, n.º 10, pp. 889-894, 2004.
- [199] X. Chen, G. Chen, y P. L. Yue, «Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation», *Sep. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 65-76, 2000.



- [200] Y. O. Fouad, «Separation of cottonseed oil from oil-water emulsions using electrocoagulation technique», *Alexandria Eng. J.*, vol. 53, n.º 1, pp. 199-204, 2014.
- [201] M. Tir y N. Moulai-mostefa, «Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method», *J. Hazard. Mater.*, vol. 158, pp. 107-115, 2008.
- [202] E. S. Z. El-Ashtoukhy, Y. A. El-Taweel, O. Abdelwahab, y E. M. Nassef, «Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor», *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, n.º 1, pp. 1534-1550, 2013.
- [203] O. Abdelwahab, N. K. Amin, y E. S. Z. El-Ashtoukhy, «Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater», *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, n.º 2-3, pp. 711-716, 2009.
- [204] S. O. Giwa, S. Ertunç, H. Hapoglu, S. Ertunc, y M. Alpbaz, «Electrocoagulation Treatment of Turbid Petrochemical Wastewater», *Int. J. Adv. Sci. Technol.*, vol. 5, n.º 5, pp. 23-32, 2012.
- [205] Y. Li, F. Wang, G. Zhou, y Y. Ni, «Aniline degradation by electrocatalytic oxidation», *Chemosphere*, vol. 53, n.º 10, pp. 1229-1234, 2003.
- [206] J. H. B. Rocha, M. M. S. Gomes, N. S. Fernandes, D. R. Da Silva, y C. A. Martínez-Huitle, «Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry», *Fuel Process. Technol.*, vol. 96, pp. 80-87, 2012.
- [207] E. V. dos Santos, S. F. M. Sena, D. R. da Silva, S. Ferro, A. De Battisti, y C. A. Martínez-Huitle, «Scale-up of electrochemical oxidation system for treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, n.º 14, pp. 8466-8475, 2014.
- [208] B. K. Körbahti y K. Artut, «Electrochemical oil/water demulsification and purification of bilge water using Pt/Ir electrodes», *Desalination*, vol. 258, n.º 1-3, pp. 219-228, 2010.
- [209] L. Dallbauman y T. Sirivedhin, «Reclamation of produced water for beneficial use», *Sep. Sci. Technol.*, vol. 40, n.º 1-3, pp. 185-200, 2005.
- [210] E. Bessa, J. Sant' Anna, y M. Dezotti, «Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 29, n.º 2, pp. 125-134, 2001.
- [211] G. Li, T. An, J. Chen, G. Sheng, J. Fu, F. Chen, S. Zhang y H. Zhao, «Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions», *J. Hazard. Mater.*, vol. 138, n.º 2, pp. 392-400, 2006.
- [212] L. Yan, H. Ma, B. Wang, Y. Wang, y Y. Chen, «Electrochemical treatment of petroleum refinery wastewater with three-dimensional multi-phase electrode», *Desalination*, vol. 276, n.º 1-3, pp. 397-402, 2011.
- [213] C. L. Yang, «Electrochemical coagulation for oily water demulsification», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 54, n.º 3, pp. 388-395, 2007.
- [214] Y. Yavuz, A. S. Kopalal, y Ü. Bak, «Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods», *Desalination*, vol. 258, pp. 201-205, 2010.
- [215] G. Li, T. An, X. Nie, G. Sheng, X. Zeng, J. Fu, Z. Lin y E. Y. Zeng, «Mutagenicity assessment of produced water during photoelectrocatalytic degradation», *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 26, n.º 3, pp. 416-423, 2007.
- [216] W. Scholz y W. M. Fuchs, «Treatment of oil contaminated wastewater in a membrane bioreactor», *Wat. Res.*, vol. 34, n.º 14, pp. 3621-3629, 2000.



- [217] H. Li, C. Tian, y Y. Xie, «Research and application of biological technology on oily wastewater treatment», *Saf. Heal. Environ.*, vol. 6, n.º 8, pp. 27-29, 2006.
- [218] M. Kriipsalu, M. Marques, D. R. Nammari, y W. Hogland, «Bio-treatment of oily sludge : The contribution of amendment material to the content of target contaminants , and the biodegradation dynamics», *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, pp. 616-622, 2007.
- [219] A. R. Pendashteh, L. C. Abdullah, A. Fakhru’L-Razi, S. S. Madaeni, Z. Zainal Abidin, y D. R. Awang Biak, «Evaluation of membrane bioreactor for hypersaline oily wastewater treatment», *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 90, n.º 1, pp. 45-55, 2012.
- [220] A. H. Beyer, L. L. Palmer, y J. Stock, «Biological Oxidation of Dissolved Compounds in Oilfield-Produced Water By a Pilot Aerated Lagoon.»., *J. Pet. Technol.*, vol. 31, n.º 2, pp. 241-245, 1979.
- [221] P. Baldoni-Andrey, N. Lesage, B. Segues, P. Pedenaud, y P. L. Dehaene, «Impact of high salinity of produced water on the technical feasibility of biotreatment for E&P onshore applications», *8th SPE Int. Conf. Heal. Saf. Environ. Oil Gas Explor. Prod. 2006*, SPE-98751-MS Paper, vol. 2, pp. 889-893, 2006.
- [222] G. Tchobanoglous, F. Burton, y H. D. Stensel, *Wastewater engineering: An Overview*, 4th ed. McGraw-Hill Inc., 2003.
- [223] J. R. Gallagher, «Anaerobic Biological Treatment of Produced Water (FC-26-98FT40320-23)», International Atomic Energy Agency (IAEA). Environmental Sciences, 2001. Disponible en: <https://www.osti.gov/servlets/purl/791058> (febrero de 2021).
- [224] C. Zheng, L. Zhao, X. Zhou, Z. Fu, y A. Li, «Treatment Technologies for Organic Wastewater», en *Water Treatment*, W. Elshorbagy y R. Chowdhury (Eds.), 2013.
- [225] D. Hidalgo, J. M. Martín-Marroquín, y E. Sastre, «Single-Phase and Two-Phase Anaerobic Co-Digestion of Residues from the Treatment Process of Waste Vegetable Oil and Pig Manure», *Bioenergy Res.*, vol. 7, n.º 2, pp. 670-680, 2014.
- [226] S. O. Rastegar, S. M. Mousavi, S. A. Shojaosadati, y S. Sheibani, «Optimization of petroleum refinery effluent treatment in a UASB reactor using response surface methodology», *J. Hazard. Mater.*, vol. 197, pp. 26-32, 2011.
- [227] R. K. Hommel, «Formation and physiological role of biosurfactants produced by hydrocarbon-utilizing microorganisms - Biosurfactants in hydrocarbon utilization», *Biodegradation*, vol. 1, n.º 2-3, pp. 107-119, 1990.
- [228] Y. Yu y S. Hwang, «Augmentation of secondary organics for enhanced pretreatment of thermomechanical pulping wastewater in biological acidogenesis», *Process Biochem.*, vol. 38, n.º 10, pp. 1489-1495, 2003.
- [229] D. Keenan y A. Sabelnikov, «Biological Augmentation Eliminates Grease and Oil in Bakery Wastewater», *Water Environ. R.*, vol. 72, n.º 2, pp. 141-146, 2000.
- [230] A. Al Mahruki, B. Alloway, y H. Patzelt, «The use of reed-bed technology for treating oil-production waters in the Sultanate of Oman», *8th SPE Int. Conf. Heal. Saf. Environ. Oil Gas Explor. Prod.* SPE-98548-MS Paper, vol. 2, pp. 507-512, 2006.
- [231] W. Nopcharoenkul, P. Netsakulnee, y O. Pinyakong, «Diesel oil removal by immobilized *Pseudoxanthomonas* sp. RN402», *Biodegradation*, vol. 24, n.º 3, pp. 387-397, 2013.
- [232] J. Chanthamalee, T. Wongchitphimon, y E. Luepromchai, «Treatment of oily bilge water from small fishing vessels by puf-immobilized *gordonia* sp. JC11», *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 224, n.º 7, pp. 1-13, 2013.



- [233] N. S. Dumore y M. Mukhopadhyay, «Removal of oil and grease using immobilized triacylglycerin lipase», *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 68, pp. 65-70, 2012.
- [234] S. Shokrollahzadeh, F. Azizmohseni, F. Golmohammad, H. Shokouhi, y F. Khademhaghighat, «Biodegradation potential and bacterial diversity of a petrochemical wastewater treatment plant in Iran», *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n.º 14, pp. 6127-6133, 2008.
- [235] C. E. Santo, V. J. P. Vilar, A. Bhatnagar, E. Kumar, C. M. S. Botelho, y R. A. R. Boaventura, «Biological treatment by activated sludge of petroleum refinery wastewaters», *Desalin. Water Treat.*, vol. 51, n.º 34-36, pp. 6641-6654, 2013.
- [236] H. Y. Ng, S. L. Ong, y W. J. Ng, «Effects of sodium chloride on the performance of a sequencing batch reactor», *J. Environ. Eng.*, vol. 131, n.º 11, pp. 1557-1564, 2005.
- [237] N. Khondee, S. Tathong, O. Pinyakong, S. Powtongsook, T. Chatchupong, C. Ruangchainikom y E. Luepromchai, «Airlift bioreactor containing chitosan-immobilized *Sphingobium* sp. P2 for treatment of lubricants in wastewater», *J. Hazard. Mater.*, vol. 213-214, pp. 466-473, 2012.
- [238] C. J. G. Jou y G. C. Huang, «A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed film bioreactor», *Adv. Environ. Res.*, vol. 7, n.º 2, pp. 463-469, 2003.
- [239] W. Heins y D. Peterson, «Use of evaporation for heavy oil produced water treatment», *J. Can. Pet. Technol.* vol. 44, n.º 1, , 2005.
- [240] R. Lefebvre, Olivier; Moletta, «Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review», *Water Res.*, vol. 40, n.º 20, pp. 3671-3682, 2006.
- [241] G. Gutiérrez, J. M. Benito, J. Coca, y C. Pazos, «Vacuum evaporation of waste oil-in-water emulsions from a copper metalworking industry», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, n.º 4, pp. 2100-2106, 2009.
- [242] G. Gutiérrez, Á. Cambiella, J. M. Benito, C. Pazos, y J. Coca, «The effect of additives on the treatment of oil-in-water emulsions by vacuum evaporation», *J. Hazard. Mater.*, vol. 144, n.º 3, pp. 649-654, 2007.
- [243] L. Yan, H. Ma, B. Wang, W. Mao, y Y. Chen, «Advanced purification of petroleum refinery wastewater by catalytic vacuum distillation», *J. Hazard. Mater.*, vol. 178, n.º 1-3, pp. 1120-1124, 2010.
- [244] M. Darwish, N. Asfour, y A.- Najem, «Energy consumption in equivalent work by different desalination methods: case study for Kuwait», *Desalination*, vol. 152, pp. 83-92, 2002.
- [245] I. C. Karagiannis y P. G. Soldatos, «Water desalination cost literature: review and assessment», *Desalination*, vol. 223, n.º 1-3, pp. 448-456, 2008.
- [246] A. S. Nafey, H. E. S. Fath, y A. A. Mabrouk, «Thermo-economic investigation of multi effect evaporation (MEE) and hybrid multi effect evaporation-multi stage flash (MEE-MSF) systems», *Desalination*, vol. 201, n.º 1-3, pp. 241-254, 2006.
- [247] J. A. Sorensen, J. Boysen, y T. Larson, «Field Application of the Freeze/Thaw Evaporation (FTE®) Process for the Treatment of Natural Gas Produced Water in Wyoming», National Technical Information Service, U.S., 2002. Disponible en: <https://www.osti.gov/servlets/purl/822934> (febrero de 2021)
- [248] J. Coca-Prados, J. Gutiérrez, G. Benito, «Treatment of oily wastewater by membrane hybrid processes», en *Economic Sustainability and Environmental Protection in Mediterranean Countries through Clean Manufacturing Methods. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Springer, Dordrecht, Springer, Ed. 2013, pp. 35-61.*



- [249] D. B. Burnett, «Potential for beneficial use of oil and gas produced water», *Glob. Pet. Institute, Texas Water Resour. Inst.*, pp. 1–11, 2004.
- [250] A. Salahi, R. Badrnezhad, M. Abbasi, y T. Mohammadi, «Treatment Oily wastewater treatment using a hybrid UF / RO system», *Desalin. Water*, vol. 28, n.º 1-3, pp. 75-82, 2011.
- [251] K. Masoudnia, A. Raisi, A. Aroujalian, y M. Fathizadeh, «A hybrid microfiltration / ultrafiltration membrane process for treatment of oily wastewater», *Desalin. Water Treat.*, vol. 55, n.º 4, pp. 901-912, 2014.
- [252] K. Karakulski y A. W. Morawski, «Recovery of process water from spent emulsions generated in copper cable factory», *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, n.º 2-3, pp. 1667-1671, 2011.
- [253] M. Abbasi y A. Taheri, «Effect of Coagulant Agents on Oily Wastewater Treatment Performance Using Mullite Ceramic MF Membranes: Experimental and Modeling Studies», *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 21, n.º 11, pp. 1251-1259, 2013.
- [254] F. Tao, P. F. Pilger, C. A. Dyke, y H. J. Delhommer, «Reducing aqueous boron concentrations with reverse osmosis membranes operating at a high pH», Patente de Estados Unidos No. 5,250,185, 1993.
- [255] J. De Vicente, D. J. Klingenberg, y R. Hidalgo-Alvarez, «Magnetorheological fluids: A review», *Soft Matter*, vol. 7, n.º 8, pp. 3701-3710, 2011.
- [256] H. Al-Zoubi, S. Al-Thyabat, y L. Al-Khatib, «A hybrid flotation – membrane process for wastewater treatment: an overview», *Desalin. Water Treat.*, vol. 7, n.º 1-3, pp. 60-70, 2009.
- [257] R. Ghidossi, D. Veyret, J. L. Scotto, T. Jalabert, y P. Moulin, «Ferry oily wastewater treatment», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 64, n.º 3, pp. 296-303, 2009.
- [258] B. Yang, G. Chen, y G. Chen, «Submerged membrane bioreactor in treatment of simulated restaurant wastewater», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 88, pp. 184-190, 2012.
- [259] X. Qiao, Z. Zhang, J. Yu, y X. Ye, «Performance characteristics of a hybrid membrane pilot-scale plant for oilfield-produced wastewater», *Desalination*, vol. 225, n.º 1-3, pp. 113-122, 2008.
- [260] M. Çakmakce, N. Kayaalp, y I. Koyuncu, «Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes», *Desalination*, vol. 222, n.º 1-3, pp. 176-186, 2008.
- [261] M. M. Rahman y M. H. Al-malack, «Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF – MBR) when treating refinery wastewater», *Desalination*, vol. 191, pp. 16-26, 2006.
- [262] S. Soltani, D. Mowla, M. Vossoughi, y M. Hesampour, «Experimental investigation of oily water treatment by membrane bioreactor», *Desalination*, vol. 250, n.º 2, pp. 598-600, 2010.
- [263] W. Guo, H. H. Ngo, S. Vigneswaran, W. Xing, y P. Goteti, «A novel sponge-submerged membrane bioreactor (SSMBR) for wastewater treatment and reuse», *Sep. Sci. Technol.*, vol. 43, n.º 2, pp. 273-285, 2008.
- [264] C. Sun, T. O. Leiknes, J. Weitzenböck, y B. Thorstensen, «Development of a biofilm-MBR for shipboard wastewater treatment: The effect of process configuration», *Desalination*, vol. 250, n.º 2, pp. 745-750, 2010.
- [265] S. R. P. Shariati, B. Bonakdarpour, N. Zare, y F. Z. Ashtiani, «The effect of hydraulic retention time on the performance and fouling characteristics of membrane sequencing batch reactors used for the treatment of synthetic petroleum refinery wastewater», *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n.º 17, pp. 7692-7699, 2011.



- [266] C. S. Ong, W. J. Lau, P. S. Goh, B. C. Ng, y A. F. Ismail, «Investigation of submerged membrane photocatalytic reactor (sMPR) operating parameters during oily wastewater treatment process», *Desalination*, vol. 353, pp. 48-56, 2014.
- [267] Y. Yang, H. Wang, J. Li, B. He, T. Wang, y S. Liao, «Novel Functionalized Nano-TiO₂ Loading Electrocatalytic Membrane for Oily Wastewater Treatment», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n.º 12, pp. 6815-6821, 2012.
- [268] B. L. Pangarkar, M. G. Sane, S. B. Parjane, y M. Guddad, «Treatment Status of membrane distillation for water and wastewater treatment — A review», *Desalin. Water*, vol. 52, pp. 5199-5218, 2013.
- [269] P. C. Chen y Z. K. Xu, «Mineral-coated polymer membranes with superhydrophilicity and underwater superoleophobicity for effective oil/water separation», *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1-6, 2013.
- [270] H. C. Yang, J. K. Pi, K. J. Lia, H. Huang, Q. Y. Wu, X. J. Huang y Z. K. Xu, «Silica-decorated polypropylene microfiltration membranes with a mussel-inspired intermediate layer for oil-in-water emulsion separation», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n.º 15, pp. 12566-12572, 2014.
- [271] X. Zhu, H. E. Loo, y R. Bai, «A novel membrane showing both hydrophilic and oleophobic surface properties and its non-fouling performances for potential water treatment applications», *J. Memb. Sci.*, vol. 436, pp. 47-56, 2013.
- [272] Y. Li, L. Yang, T. Zhu, J. Yang, y X. Ruan, «Biosurfactants as alternatives to chemosynthetic surfactants in controlling bubble behavior in the flotation process», *J. Surfactants Deterg.*, vol. 16, n.º 3, pp. 409-419, 2013.
- [273] A. A. Al-shamrani, A. James, y H. Xiao, «Separation of oil from water by dissolved air flotation», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 209, pp. 15-26, 2002.
- [274] A. I. Zouboulis y A. Avranas, «Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng.*, vol. 172, pp. 153-161, 2000.
- [275] M. Santander, R. T. Rodrigues, y J. Rubio, «Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 375, n.º 1-3, pp. 237-244, 2011.
- [276] C. E. Santo, V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho, A. Bhatnagar, E. Kumar, y R. A. R. Boaventura, «Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant», *Chem. Eng. J.*, vol. 183, pp. 117-123, 2012.
- [277] C. Rattanapan, A. Sawain, T. Suksaroj, y C. Suksaroj, «Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes», *Desalination*, vol. 280, n.º 1-3, pp. 370-377, 2011.
- [278] T. Wang, «Improve the efficiency of the sewage settling tank degreasing with flotation», *Oil-gasf. Surf. Eng.*, vol. 26, n.º 7, pp. 26-27, 2007.
- [279] F. H. Al-Ani, «Treatment of Oily Wastewater Produced From Old Processing Plant of North Oil Company», *J. Eng. Sci.*, vol. 19, n.º 1, pp. 23-34, 2012.
- [280] H. Wu, S. Wang, H. Kong, T. Liu, y M. Xia, «Performance of combined process of anoxic baffled reactor-biological contact oxidation treating printing and dyeing wastewater», *Bioresour. Technol.*, vol. 98, n.º 7, pp. 1501-1504, 2007.
- [281] K. Tong, Y. Zhang, G. Liu, Z. Ye, y P. K. Chu, «International Biodeterioration & Biodegradation Treatment of heavy oil wastewater by a conventional activated sludge process coupled with an immobilized biological filter», *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 84, pp. 65-71, 2013.



- [282] S. Sirianuntapiboon y O. Ungkaprasatcha, «Removal of Pb 2 + and Ni 2 + by bio-sludge in sequencing batch reactor (SBR) and granular activated carbon-SBR (GAC-SBR) systems», *Bioresour. Technol.*, vol. 98, pp. 2749-2757, 2007.
- [283] L. M. Jackson y J. E. Myers, «Design and Construction of Pilot Wetlands for Produced-Water Treatment», *Proc. - SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, SPE-84587-MS Paper, pp. 5421-5429, 2003.
- [284] Y. Peng, H. Hou, S. Wang, Y. Cui, y Y. Zhiguo, «Nitrogen and phosphorus removal in pilot-scale anaerobic-anoxic oxidation ditch system», *J. Environ. Sci.*, vol. 20, n.º 4, pp. 398-403, 2008.
- [285] J. A. Siles, M. C. Gutiérrez, M. A. Martín, y A. Martín, «Physical-chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing», *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n.º 10, pp. 6348-6351, 2011.
- [286] J. B. de Heredia Alonso, J. Torregrosa Antón, J. García Rodríguez, M.P. Ramos Viseas y J. R. Domínguez Vargas, «Tratamiento biológico aerobio de alpechín depurado previamente con ozono», *Grasas y Aceites*, vol. 51, n.º 5, pp. 332-339, 2000.
- [287] N. Z. Al-Mutairi, F. A. Al-Sharifi y S. B. Al-Shammari, «Evaluation study of a slaughterhouse wastewater treatment plant including contact-assisted activated sludge and DAF», *Desalination*, vol. 225, n.º 1-3, pp. 167-175, 2008.
- [288] F. Gregory y J. Gerlach, «Removal of hydrocarbons, mercury and arsenic from oil-field produced water». Patente de Estados Unidos No. 6,117,333, 2000.
- [289] W. G. Bian, X. Y. Lui, y C. Y. Tian, «Method for treating oily wastewater through ozone and electrochemical synergistic oxidization». Patente de China No. CN103086478, 2013.
- [290] P. Jaruwat, S. Kongjao, y M. Hunsom, «Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment», *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, n.º 3, pp. 531-537, 2010.
- [291] N. M. Mostefa y M. Tir, «Coupling flocculation with electroflotation for waste oil / water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions», *Desalination*, vol. 161, pp. 115-121, 2004.
- [292] L. Wang, S. Z. Wang, Q. M. Zhang, L. H. Shen, y B. Q. Duan, «Reaction mechanism and kinetics of oil-bearing sewage disposal by supercritical water oxidation», *J. Xi'an Jiaotong Univ.*, vol. 40, n.º 1, pp. 115-119, 2006.
- [293] F. Qu, «Integrated oily mud wastewater pipe bundle coagulation and separation reactor». Patente de China No. CN102583674, 2013.
- [294] X. Jiang, Y. Zhang, y Y. Wu, «Device for Purifying Oily Wastewater». Patente de Estados Unidos No. 20130062272, 2013.
- [295] J. X. Kang, L. Lu, W. Zhan, B. Li, D. S. Li, Y. Z. Ren y D. Q. Liu, «Photocatalytic pretreatment of oily wastewater from the restaurant by a vacuum ultraviolet/TiO₂ system», *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, n.º 1, pp. 849-854, 2011.
- [296] E. Sekman, S. Top, E. Uslu, G. Varank, y M. S. Bilgili, «Treatment of oily wastewater from port waste reception facilities by electrocoagulation», *Int. J. Environ. Res.*, vol. 5, n.º 4, pp. 1079-1086, 2011.
- [297] M. Adams, I. Campbell, y P. K. J. Robertson, «Novel photocatalytic reactor development for removal of hydrocarbons from water», *Int. J. Photoenergy*, vol. 2008, 2008.
- [298] M. Y. Zhu, «Movable oily wastewater electrochemical treatment device». Patente de China No. CN202201770U, 2012.



- [299] T. Wang, H. Zhou, Y. Bi e Y. Tang, «Application and Evaluation of Electrochemical Pollution-free Treatment Techniques of the Oily Sewages», *Technology Supervision in Petroleum Industry*, vol. 1, pp. 18-20, 2007.
- [300] L. J. Stack, P. A. Carney, H. B. Malone y T. K. Wessels, «Factors influencing the ultrasonic separation of oil-in-water emulsions», *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 12, n.º 3, pp. 153-160, 2005.
- [301] R. F. B. Becker, «Produced and process water recycling using two highly efficient systems to make distilled water», en *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE-63166-MS Paper, pp. 1-10, 2000.
- [302] A. M. Helal, «Hybridization - A new trend in desalination», *Desalin. Water Treat.*, vol. 3, n.º 1-3, pp. 120-135, 2009.
- [303] F. Mahbub, M. N. A. Hawlader, y A. S. Mujumdar, «Combined water and power plant (CWPP) - A novel desalination technology», *Desalin. Water Treat.*, vol. 5, n.º 1-3, pp. 172-177, 2009.
- [304] W. He, G. Li, L. Kong, H. Wang, J. Huang, y J. Xu, «Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes», *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 52, n.º 5, pp. 691-699, 2008.
- [305] S. W. Ho, K. K. Cheung, y W. C. Fund, «Sustainable wastewater treatment – ways to achieve energy neutrality», *HKIE Trans.*, vol. 21, n.º 4, pp. 240-252, 2014.
- [306] P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, y E. E. Brock, «Reactions at supercritical conditions: Applications and fundamentals», *AIChE J.*, vol. 41, n.º 7, pp. 1723-1778, 1995.
- [307] P. E. Savage, «A perspective on catalysis in sub- and supercritical water», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, n.º 3, pp. 407-414, 2009.
- [308] G. Brunner, «Supercritical process technology related to energy and future directions - An introduction», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 96, pp. 11-20, 2015.
- [309] K. Arai, R. L. Smith, y T. M. Aida, «Decentralized chemical processes with supercritical fluid technology for sustainable society», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, n.º 3, pp. 628-636, 2009.
- [310] K. G. Bogolitsyn, A. A. Krasikova, y M. A. Gusakova, «Supercritical fluid technologies for the advanced processing of plant raw materials», *Russ. J. Phys. Chem. B*, vol. 10, n.º 7, pp. 1048-1052, 2016.
- [311] A. Kruse y H. Vogel, «Heterogeneous catalysis in supercritical media: 2. Near-critical and supercritical water», *Chem. Eng. Technol.*, vol. 31, n.º 9, pp. 1241-1245, 2008.
- [312] A. Kruse y F. Karlsruhe, «Supercritical water gasification», *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, vol. 2, pp. 415-437, 2008.
- [313] Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, W. P. M. van Swaaij, B. van de Beld, D. C. Elliot, G. G. Neuenschwander, A. Kruse y M. J. Antal Jr, «Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects», *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, n.º 4, pp. 269-292, 2005.
- [314] G. Brunner, «Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, n.º 3, pp. 373-381, 2009.
- [315] I. Okajima y T. Sako, «Energy Conversion of Biomass and Recycling of Waste Plastics Using Supercritical Fluid, Subcritical Fluid and High-Pressure Superheated Steam», en *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*, Elsevier B.V., 2014, pp. 249-267.
- [316] I. Okajima y T. Sako, «Energy conversion of biomass with supercritical and subcritical water using large-scale plants», *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 117, n.º 1, pp. 1-9, 2014.



- [317] P. Kritzer, «Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: A review», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 29, n.º 1-2, pp. 1-29, 2004.
- [318] M. B. García Jarana, «Estudio de los procesos de oxidación y gasificación en agua supercrítica aplicado al tratamiento de vertidos industriales», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Cádiz, 2009. Disponible en: <https://rodin.uca.es/xmlui/handle/10498/15772> (febrero de 2021).
- [319] R. F. Susanti, L. W. Dianningrum, T. Yum, Y. Kim, Y. W. Lee, y J. Kim, «High-yield hydrogen production by supercritical water gasification of various feedstocks: Alcohols, glucose, glycerol and long-chain alkanes», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, n.º 10, pp. 1834-1844, 2014.
- [320] Y. Guo, S. Z. Wang, D. H. Xu, Y. M. Gong, H. H. Ma, y X. Y. Tang, «Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, n.º 1, pp. 334-343, 2010.
- [321] A. Kruse y E. Dinjus, «Hot compressed water as reaction medium and reactant. 2. Degradation reactions», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 41, n.º 3, pp. 361-379, 2007.
- [322] W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, y C. Mas, «Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 22, n.º 1, pp. 37-53, 2002.
- [323] P. A. Marrone y G. T. Hong, «Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 51, n.º 2, pp. 83-103, 2009.
- [324] J. W. Tester, P. A. Webley, y H. R. Holgate, «Revised global kinetic measurements of ammonia oxidation in supercritical water», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, pp. 236-239, 1993.
- [325] N. Boukis, U. Galla, H. Müller, y E. Dinjus, «Biomass gasification in supercritical water. Experimental progress achieved with the Verena pilot plant», *Proc. 15th Eur. Biomass Conf. Exhib.*, pp. 1013-1016, 2007.
- [326] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Fröling, M. J. Antal, y J. W. Tester, «Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies», *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, n.º 1, pp. 32-65, 2008.
- [327] T. Adschiri, «Biomass Conversion in Supercritical Water», en *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*, Elsevier B.V., 2014, pp. 89-98.
- [328] Y. Matsumura, M. Sasaki, K. Okuda, S. Takami, S. Ohara, M. Umetsu y T. Adschiri, «Supercritical water treatment of biomass for energy and material recovery», *Combust. Sci. Technol.*, vol. 178, n.º 1-3, pp. 509-536, 2006.
- [329] M. B. García-Jarana, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, y E. J. Martínez de la Ossa, «Supercritical Water Gasification of Organic Wastes for Energy Generation», en *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*, Elsevier, B. V., 2014, pp. 191-200.
- [330] Y. Zhao, W. Lu, J. Chen, X. Zhang, y H. Wang, «Research progress on hydrothermal dissolution and hydrolysis of lignocellulose and lignocellulosic waste», *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 8, n.º 2, pp. 151-161, 2014.
- [331] M. T. Timko, A. F. Ghoniem, y W. H. Green, «Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 96, pp. 114-123, 2015.
- [332] I. Pavlovič, Ž. Knez, y M. Škerget, «Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub- and supercritical water: A review of fundamentals, mechanisms, and state of research», *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, n.º 34, pp. 8003-8025, 2013.



- [333] T. Yoshida, Y. Oshima, y Y. Matsumura, «Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water», *Biomass and Bioenergy*, vol. 26, n.º 1, pp. 71-78, 2004.
- [334] G. van Rossum, B. Potic, S. R. A. Kersten, y W. P. M. van Swaaij, «Catalytic gasification of dry and wet biomass», *Catal. Today*, vol. 145, n.º 1-2, pp. 10-18, 2009.
- [335] V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M. J. Memon, M. Shah, E. J. Anthony y P. S. Fenell, «An overview of advances in biomass gasification», *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n.º 10, pp. 2939-2977, 2016.
- [336] L. Kong, G. Li, B. Zhang, W. He, y H. Wang, «Hydrogen production from biomass wastes by hydrothermal gasification», *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 30, n.º 13, pp. 1166-1178, 2008.
- [337] A. Kruse, «Hydrothermal biomass gasification», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, n.º 3, pp. 391-399, 2009.
- [338] G. Caputo, P. Rubio, A. Palumbo, F. Scargiali, F. Grisafi, y A. Brucato, «Valorization of waste solvents through supercritical water gasification», *Chem. Eng. Trans.*, vol. 57, pp. 1537-1542, 2017.
- [339] L. Guo, C. Cao, y Y. Lu, «Supercritical Water Gasification of Biomass and Organic Wastes», en *Biomass*, InTech., n.º 9, M. N. B. Momba, Ed. 2010, pp. 165-182.
- [340] S. N. Reddy, S. Nanda, A. K. Dalai, y J. A. Kozinski, «Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 13, pp. 6912-6926, 2014.
- [341] J. B. Gadhe y R. B. Gupta, «Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water: Catalysis by in-situ-generated copper nanoparticles», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, n.º 13, pp. 2374-2381, 2007.
- [342] M. Yusman, «Hydrothermal gasification of organic waste», en *Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science 2007*, 2007, pp. 634-637.
- [343] I. Behnia, Z. Yuan, P. Charpentier, y C. Xu, «Supercritical Water Gasification of Aqueous Fraction of Pyrolysis Oil in the Presence of a Ni-Ru Catalyst», *AIChE J.*, vol. 00, pp. 1-8, 2016.
- [344] E. Gasafi, M. Y. Reinecke, A. Kruse, y L. Schebek, «Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production», *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, n.º 12, pp. 1085-1096, 2008.
- [345] C. M. Huelsman, «Phenol Gasification in Supercritical Water: Chemistry, Byproducts, and Toxic Impacts», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Michigan, 2014. Disponible en: https://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/handle/2027.42/107077/huelsman_1.pdf?sequence=1 (febrero de 2021).
- [346] D. Lachos-Perez, J. M. Prado, P. Torres-Mayanga, T. Forster-Carneiro, y M. A. A. Meireles, «Supercritical Water Gasification of Biomass for Hydrogen Production: Variable of the Process», *Food Public Heal.*, vol. 6, n.º 3, pp. 92-101, 2015.
- [347] F. L. P. Resende y P. E. Savage, «Kinetic Model for Noncatalytic Supercritical Water Gasification of Cellulose and Lignin», *AIChE J.*, vol. 56, pp. 2412-2420, 2010.
- [348] Y. Matsumura, «Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan», *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, n.º 9-12, pp. 1301-1310, 2002.
- [349] J. M. L. Penninger y M. Rep, «Reforming of aqueous wood pyrolysis condensate in supercritical water», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, n.º 11, pp. 1597-1606, 2006.



- [350] J. W. Picou, J. E. Wenzel, H. B. Lanterman, y S. Lee, «Hydrogen production by noncatalytic autothermal reformation of aviation fuel using supercritical water», *Energy and Fuels*, vol. 23, n.º 12, pp. 6089-6094, 2009.
- [351] H. Schmieder, J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri y M. Schacht, «Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 17, n.º 2, pp. 145-153, 2000.
- [352] A. Kruse, T. Henningsen, A. Smag, y J. Pfeiffer, «Biomass gasification in supercritical water: Influence of the dry matter content and the formation of phenols», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n.º 16, pp. 3711-3717, 2003.
- [353] N. Martin-Sanchez, F. Salvador, M. J. Sanchez-Montero, y C. Izquierdo, «Gasification mechanism of carbon with supercritical water at very high pressures: Effects on H₂ production», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, n.º 15, pp. 2613-2618, 2014.
- [354] M. Watanabe, H. Inomata, M. Osada, T. Sato, T. Adschiri, y K. Arai, «Catalytic effects of NaOH and ZrO₂ for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water», *Fuel*, vol. 82, n.º 5, pp. 545-552, 2003.
- [355] F. Salvador, M. J. Sánchez-Montero, y C. Izquierdo, «C/H₂O reaction under supercritical conditions and their repercussions in the preparation of activated carbon», *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n.º 37, pp. 14011-14020, 2007.
- [356] F. Salvador, M. Jesu, J. Montero, y C. Izquierdo, «Activated Carbon Fibers Prepared from a Phenolic Fiber by Supercritical Water and Steam Activation», *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n.º 50, pp. 20057-20064, 2008.
- [357] I. G. Lee, M. S. Kim, y S. K. Ihm, «Gasification of glucose in supercritical water», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, n.º 5, pp. 1182-1188, 2002.
- [358] S.-Y. Lin, Y. Suzuki, H. Hatano, y M. Harada, «Hydrogen production from hydrocarbon by integration of water-carbon reaction and carbon dioxide removal (HyPr-RING method)», *Energy and Fuels*, vol. 15, n.º 2, pp. 339-343, 2001.
- [359] L. Fiori, M. Valbusa, y D. Castello, «Supercritical water gasification of biomass for H₂ production: Process design», *Bioresour. Technol.*, vol. 121, pp. 139-147, 2012.
- [360] R. F. Susanti, B. Veriansyah, J. D. Kim, J. Kim, y Y. W. Lee, «Continuous supercritical water gasification of isooctane: A promising reactor design», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, n.º 5, pp. 1957-1970, 2010.
- [361] J. D. Taylor, C. M. Herdman, B. C. Wu, K. Wally, y S. F. Rice, «Hydrogen production in a compact supercritical water reformer», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, n.º 11, pp. 1171-1178, 2003.
- [362] L. J. Guo, Y. J. Lu, X. M. Zhang, C. M. Ji, Y. Guan, y A. X. Pei, «Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study», *Catal. Today*, vol. 129, n.º 3-4, pp. 275-286, 2007.
- [363] Y. Kalinci, A. Hepbasli, y I. Dincer, «Biomass-based hydrogen production: A review and analysis», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 21, pp. 8799-8817, 2009.
- [364] A. G. Chakinala, D. W. F. Brilman, W. P. M. Van Swaaij, y S. R. A. Kersten, «Catalytic and non-catalytic supercritical water gasification of microalgae and glycerol», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, n.º 3, pp. 1113-1122, 2010.
- [365] H. Tang y K. Kitagawa, «Supercritical water gasification of biomass: Thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization», *Chem. Eng. J.*, vol. 106, n.º 3, pp. 261-267, 2005.



- [366] Y. Yoshida, K. Dowaki, Y. Matsumura, R. Matsushashi, D. Li, H. Ishitani y H. Komiyamae, «Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies - Position of supercritical water gasification in biomass technologies», *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, n.º 3, pp. 257-272, 2003.
- [367] Y. Lu, L. Guo, X. Zhang, y Q. Yan, «Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water», *Chem. Eng. J.*, vol. 131, n.º 1-3, pp. 233-244, 2007.
- [368] R. F. Susanti, L. W. Dianningrum, T. Yum, Y. Kim, B. G. Lee, y J. Kim, «High-yield hydrogen production from glucose by supercritical water gasification without added catalyst», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, n.º 16, pp. 11677-11690, 2012.
- [369] S. R. A. Kersten, B. Potic, W. Prins, y W. P. M. Van Swaaij, «Gasification of model compounds and wood in hot compressed water», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n.º 12, pp. 4169-4177, 2006.
- [370] Y. J. Lu, L. J. Guo, C. M. Ji, X. M. Zhang, X. H. Hao, y Q. H. Yan, «Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, n.º 7, pp. 822-831, 2006.
- [371] J. B. Gadhe y R. B. Gupta, «Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water», *AIChE Annu. Meet. Conf. Proc.*, vol. 4, n.º 2, p. 10127, 2005.
- [372] P. T. Williams y J. Onwudili, «Composition of products from the supercritical water gasification of glucose: A model biomass compound», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, n.º 23, pp. 8739-8749, 2005.
- [373] R. F. Susanti, A. Nugroho, J. Lee, Y. Kim, y J. Kim, «Noncatalytic gasification of isooctane in supercritical water: A Strategy for high-yield hydrogen production», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, n.º 6, pp. 3895-3906, 2011.
- [374] A. J. Byrd, K. K. Pant, y R. B. Gupta, «Hydrogen production from ethanol by reforming in supercritical water using Ru/Al₂O₃ catalyst», *Energy and Fuels*, vol. 21, n.º 6, pp. 3541-3547, 2007.
- [375] Y. Calzavara, C. Jousot-Dubien, G. Boissonnet, y S. Sarrade, «Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production», *Energy Convers. Manag.*, vol. 46, n.º 4, pp. 615-631, 2005.
- [376] W. Feng, H. J. Van Der Kooi, y J. De Swaan Arons, «Biomass conversions in subcritical and supercritical water: Driving force, phase equilibria, and thermodynamic analysis», *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 43, n.º 12, pp. 1459-1467, 2004.
- [377] M. B. García Jarana, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, E. Nebot Sanz, y E. J. Martínez de la Ossa, «Supercritical water gasification of industrial organic wastes», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 46, n.º 3, pp. 329-334, 2008.
- [378] M. J. Antal Jr, S. G. Allen., D. Schulman, y X. Xu, «Biomass gasification in supercritical water», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, pp. 4040-4053, 2000.
- [379] M. Modell, «Gasification and Liquefaction of Forest Products in Supercritical Water», *Fundam. Thermochem. Biomass Convers.*, n.º 3, pp. 95-119, 1985.
- [380] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, y K. Arai, «Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: Detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, n.º 8, pp. 2888-2895, 1999.
- [381] X. H. Hao, L. J. Guo, X. Mao, X. M. Zhang, y X. J. Chen, «Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, n.º 1, pp. 55-64, 2003.



- [382] Y. Matsumura, S. Yanachi, y T. Yoshida, «Glucose decomposition kinetics in water at 25 MPa in the temperature range of 448-673 K», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n.º 6, pp. 1875-1879, 2006.
- [383] D. Hendry, C. Venkitasamy, N. Wilkinson, y W. Jacoby, «Exploration of the effect of process variables on the production of high-value fuel gas from glucose via supercritical water gasification», *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n.º 3, pp. 3480-3487, 2011.
- [384] C. M. Huelsman y P. E. Savage, «Intermediates and kinetics for phenol gasification in supercritical water», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n.º 8, pp. 2900-2910, 2012.
- [385] C. M. Huelsman y P. E. Savage, «Reaction pathways and kinetic modeling for phenol gasification in supercritical water», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 81, pp. 200-209, 2013.
- [386] N. Martin-Sanchez, M. Jesus Sanchez-Montero, C. Izquierdo, y F. Salvador, «Conversion of a resistant pollutant, phenol, into green fuels by gasification using supercritical water compressed up to 1000 bar», *React. Chem. Eng.*, vol. 2, n.º 5, pp. 799-810, 2017.
- [387] N. Boukis, V. Diem, U. Galla, y E. Dinjus, «Methanol reforming in supercritical water for hydrogen production», *Combust. Sci. Technol.*, vol. 178, n.º 1-3, pp. 467-485, 2006.
- [388] J. G. Van Bennekom, R. H. Venderbosch, D. Assink, y H. J. Heeres, «Reforming of methanol and glycerol in supercritical water», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 58, n.º 1, pp. 99-113, 2011.
- [389] A. Chuntanapum, T. L. K. Yong, S. Miyake, y Y. Matsumura, «Behavior of 5-HMF in subcritical and supercritical water», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, n.º 9, pp. 2956-2962, 2008.
- [390] A. Chuntanapum y Y. Matsumura, «Kinetics, Catalysis, and Reaction Engineering. Formation of Tarry Material from 5-HMF in Subcritical and Supercritical Water», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 9837-9846, 2009.
- [391] A. Chuntanapum y Y. Matsumura, «Char Formation Mechanism in Supercritical Water Gasification Process-A Study», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, pp. 4055-4062, 2010.
- [392] J. B. Müller y F. Vogel, «Tar and coke formation during hydrothermal processing of glycerol and glucose. Influence of temperature, residence time and feed concentration», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 70, pp. 126-136, 2012.
- [393] E. Weiss-Hortala, A. Kruse, C. Ceccarelli, y R. Barna, «Influence of phenol on glucose degradation during supercritical water gasification», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 53, n.º 1-3, pp. 42-47, 2010.
- [394] A. K. Goodwin y G. L. Rorrer, «Conversion of Xylose and Xylose-Phenol Mixtures to Hydrogen-Rich Gas by Supercritical Water in an Isothermal Microtube Flow Reactor», *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 3818-3825, 2009.
- [395] A. G. Chakinala, S. Kumar, A. Kruse, S. R. A. Kersten, W. P. M. Van Swaaij, y D. W. F. Brilman, «Supercritical water gasification of organic acids and alcohols: The effect of chain length», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 74, pp. 8-21, 2013.
- [396] K. Pinkwart, T. Bayha, W. Lutter, y M. Krausa, «Gasification of diesel oil in supercritical water for fuel cells», *J. Power Sources*, vol. 136, n.º 2 SPEC. ISS., pp. 211-214, 2004.
- [397] B. Veriansyah, J. Kim, J. D. Kim, y Y. W. Lee, «Hydrogen production by gasification of isooctane using supercritical water», *Int. J. Green Energy*, vol. 5, n.º 4, pp. 322-333, 2008.
- [398] S. Lee, H. B. Lanterman, J. Picou, y J. E. Wenzel, «Kinetic modeling of supercritical water reformation of JP-8 fuel», *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 31, n.º 20, pp. 1813-1821, 2009.



- [399] S. Lee, H. B. Lanterman, J. E. Wenzel, y J. Picou, «Noncatalytic reformation of JP-8 fuel in supercritical water for production of hydrogen», *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 31, n.º 19, pp. 1750-1758, 2009.
- [400] P. T. Williams y J. Onwudili, «Subcritical and supercritical water gasification of cellulose, starch, glucose, and biomass waste», *Energy and Fuels*, vol. 20, n.º 3, pp. 1259-1265, 2006.
- [401] Y. Matsumura, M. Harada, K. Nagata, y Y. Kikuchi, «Effect of heating rate of biomass feedstock on carbon gasification efficiency in supercritical water gasification», *Chem. Eng. Commun.*, vol. 193, n.º 5, pp. 649-659, 2006.
- [402] J. Yanik, S. Ebale, A. Kruse, M. Saglam, y M. Yüksel, «Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass», *Fuel*, vol. 86, n.º 15, pp. 2410-2415, 2007.
- [403] M. Mozaffarian, R. W. R. Zwart, H. Boerrigter, E. P. Deurwaarder y S. R. A. Kersten, «“Green Gas” As SNG (Synthetic Natural Gas) A Renewable Fuel with Conventional Quality», *Sci. Therm. Chem. Biomass Convers.*, pp. 1-17, 2004.
- [404] C. Di Blasi, C. Branca, A. Galgano, D. Meier, I. Brodzinski, y O. Malmros, «Supercritical gasification of wastewater from updraft wood gasifiers», *Biomass and Bioenergy*, vol. 31, n.º 11-12, pp. 802-811, 2007.
- [405] Z. R. Xu, W. Zhu, y M. Li, «Influence of moisture content on the direct gasification of dewatered sludge via supercritical water», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, n.º 8, pp. 6527-6535, 2012.
- [406] O. Sawai, T. Nunoura, y K. Yamamoto, «Application of subcritical water liquefaction as pretreatment for supercritical water gasification system in domestic waste water treatment plant», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 79, pp. 274-282, 2013.
- [407] S. J. Yoon y J. G. Lee, «Combustion-gasification of coal using supercritical water and method thereof». Patente de Korea No. KR20130047472 A, KR101272166 B1, 2011.
- [408] D. Castello, A. Kruse, y L. Fiori, «Biomass gasification in supercritical and subcritical water: The effect of the reactor material», *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 535-544, 2013.
- [409] A. K. Goodwin y G. L. Rorrer, «Modeling of supercritical water gasification of xylose to hydrogen-rich gas in a hastelloy microchannel reactor», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n.º 12, pp. 7172-7182, 2011.
- [410] T. Minowa, F. Zhen, T. Ogi, y G. Várhegyi, «Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate: Products distribution at different reaction temperatures», *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 30, n.º 1, pp. 186-190, 1997.
- [411] T. Minowa, Z. Fang, T. Ogi, y G. Várhegyi, «Decomposition of cellulose and glucose in hot-compressed water under catalyst-free conditions», *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 31, n.º 1, pp. 131-134, 1998.
- [412] A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrecht, y M. Schacht, «Gasification of pyrocatechol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, n.º 12, pp. 4842-4848, 2000.
- [413] A. Sinag, A. Kruse, y V. Schwarzkopf, «Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K_2CO_3 », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n.º 15, pp. 3516-3521, 2003.
- [414] Y. Guan, A. Pei, y L. Guo, «Hydrogen production by catalytic gasification of cellulose in supercritical water», *Front. Chem. Eng. China*, vol. 2, n.º 2, pp. 176-180, 2008.



- [415] D. Xu, S. Wang, Y. Guo, X. Tang, Y. Gong, y H. Ma, «Catalyzed partial oxidative gasification of phenol in supercritical water», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n.º 8, pp. 4301-4307, 2011.
- [416] J. A. Onwudili y P. T. Williams, «Hydrothermal catalytic gasification of municipal solid waste», *Energy and Fuels*, vol. 21, n.º 6, pp. 3676-3683, 2007.
- [417] R. Muangrat, J. A. Onwudili, y P. T. Williams, «Influence of alkali catalysts on the production of hydrogen-rich gas from the hydrothermal gasification of food processing waste», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, n.º 3-4, pp. 440-449, 2010.
- [418] J. Yanik, S. Ebale, A. Kruse, M. Saglam, y M. Yüksel, «Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, n.º 17, pp. 4520-4526, 2008.
- [419] I. Rönnlund, L. Myrén, K. Lundqvist, J. Ahlbeck, y T. Westerlund, «Waste to energy by industrially integrated supercritical water gasification - Effects of alkali salts in residual by-products from the pulp and paper industry», *Energy*, vol. 36, n.º 4, pp. 2151-2163, 2011.
- [420] W. Cao, C. Cao, L. Guo, H. Jin, M. Dargusch, D. Bernhardt y X. Yao, «Gasification of diosgenin solid waste for hydrogen production in supercritical water», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 15, pp. 9448-9457, 2017.
- [421] T. Minowa, T. Ogi, Y. Dote, y S. Yokoyama, «Methane production from cellulose by catalytic gasification», *Renew. Energy*, vol. 5, n.º 5-8, pp. 813-815, 1994.
- [422] A. J. Byrd, K. K. Pant, y R. B. Gupta, «Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst», *Fuel*, vol. 87, n.º 13-14, pp. 2956-2960, 2008.
- [423] A. May, J. Salvadó, C. Torras, y D. Montané, «Catalytic gasification of glycerol in supercritical water», *Chem. Eng. J.*, vol. 160, n.º 2, pp. 751-759, 2010.
- [424] Y. Lu, S. Li, L. Guo, y X. Zhang, «Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water over Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/CeO₂- γ -Al₂O₃ catalysts», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, n.º 13, pp. 7161-7168, 2010.
- [425] Z. Fang, T. Minowa, C. Fang, R. L. Smith, H. Inomata, y J. A. Kozinski, «Catalytic hydrothermal gasification of cellulose and glucose», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, n.º 3, pp. 981-990, 2008.
- [426] A. J. Byrd, S. Kumar, L. Kong, H. Ramsurn, y R. B. Gupta, «Hydrogen production from catalytic gasification of switchgrass biocrude in supercritical water», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, n.º 5, pp. 3426-3433, 2011.
- [427] J. A. Onwudili y P. T. Williams, «Catalytic conversion of bio-oil in supercritical water: Influence of RuO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts on gasification efficiencies and bio-methane production», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 559-568, 2016.
- [428] P. A. Manzour, «Hydrogen Production Using Catalytic Supercritical Water Gasification of Lignocellulosic Biomass», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Toronto, 2012. Disponible en: https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/33925/5/Azadi%20Manzoour_Pooya_201211_PhD_Thesis.pdf (febrero 2021).
- [429] E. Afif, «Catalytic Gasification of Activated Sludge in Near-critical Water by Catalytic Gasification of Activated Sludge in Near-critical Water», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Toronto, 2010. Disponible en: https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/30117/6/Afif_Elie_JA_201011_MASc_thesis.pdf (febrero de 2021).



- [430] B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, y W. P. M. Van Swaaij, «A high-throughput screening technique for conversion in hot compressed water», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, n.º 16, pp. 4580-4584, 2004.
- [431] G. J. DiLeo y P. E. Savage, «Catalysis during methanol gasification in supercritical water», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 39, n.º 2, pp. 228-232, 2006.
- [432] F. L. P. Resende y P. E. Savage, «Kinetic model for noncatalytic supercritical water gasification of cellulose and lignin», *AIChE J.*, vol. 56, n.º 9, pp. 2412-2420, 2010.
- [433] T. Sato, K. Inada, y N. Itoh, «Gasification of bean curd refuse with carbon supported noble metal catalysts in supercritical water», *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, n.º 3, pp. 1245-1251, 2011.
- [434] L. Zhang, P. Champagne, y C. Xu, «Supercritical water gasification of an aqueous by-product from biomass hydrothermal liquefaction with novel Ru modified Ni catalysts», *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n.º 17, pp. 8279-8287, 2011.
- [435] L. Zhang, «Catalytic Supercritical Water Gasification of Sewage Sludge / Secondary Pulp / Paper-Mill Sludge», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Queen's, Ontario, 2011. Disponible en: <https://qspace.library.queensu.ca/handle/1974/7612> (febrero de 2021).
- [436] X. Xu y M. J. Antal, «Gasification of Sewage Sludge and Other Biomass for Hydrogen Production in Supercritical Water», *Environ. Prog.*, vol. 17, n.º 4, pp. 215-220, 1998.
- [437] E. A. Youssef, E. Elbeshbishy, H. Hafez, G. Nakhla, y P. Charpentier, «Sequential supercritical water gasification and partial oxidation of hog manure», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, n.º 21, pp. 11756-11767, 2010.
- [438] D. Castello y L. Fiori, «Supercritical water gasification of biomass: Thermodynamic constraints», *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n.º 16, pp. 7574-7582, 2011.
- [439] Y. Wang, F. Gao, J. Yang, Y. Zhu, C. Fang, S. Wang y G. Zhao, «Comparative study on corrosion characteristics of Al₂O₃/316L and TiO₂/316L stainless steel in supercritical water», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 31, pp. 19836-19842, 2017.
- [440] Y. J. Lu, H. Jin, L. J. Guo, X. M. Zhang, C. Q. Cao, y X. Guo, «Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, n.º 21, pp. 6066-6075, 2008.
- [441] G. T. Hong y M. H. Spritzer, «Supercritical Water Partial Oxidation», *Proc. 2002 US DOE Hydrog. Progr. Rev. NREL/CP-610-32405*, vol. 1, pp. 1-18, 2002.
- [442] M. Watanabe, M. Mochiduki, S. Sawamoto, T. Adschiri, y K. Arai, «Partial oxidation of n-hexadecane and polyethylene in supercritical water», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 20, n.º 3, pp. 257-266, 2001.
- [443] A. Mendoza, P. Caballero, J. A. Villarreal, y R. Viramontes, «Performance of a semi-industrial scale gasification process for the destruction of polychlorinated biphenyls», *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 56, n.º 11, pp. 1599-1606, 2006.
- [444] P. C. Mandal y S. Chowdhury, «Catalytic Gasification of Oil Sludge Wastes from Petroleum Industries for Hydrogen Production», *Adv. Mater. Res.*, vol. 1133, n.º 3, pp. 557-560, 2016.
- [445] M. Sato, T. Sugeta, K. Otake, y M. Okano, «Method of decomposing polychlorobiphenyls». Patente de Japón No. EP 0 850 666 A1, 1997.
- [446] H. R. Radfarnia, C. Khulbe, y E. C. Little, «Supercritical water treatment of oil sludge, a viable route to valorize waste oil materials», *Fuel*, vol. 159, pp. 653-658, 2015.



- [447] L. Zhang, Y. Feng, y G. Li, «Oily wastewater treatment via alkali catalytic gasification», *Oxid. Commun.*, vol. 38, n.º 3, pp. 1401-1408, 2015.
- [448] J. Xu y S. Li, «Catalytic properties of Ti/CeO₂ on oily wastewater treatment via supercritical water gasification», *Oxid. Commun.*, vol. 39, n.º 4, pp. 3430-3434, 2016.
- [449] C. Feng y J. Wang, «Treatment of oily wastewater via supercritical water gasification (SCWG)», *Oxid. Commun.*, vol. 38, n.º 3, pp. 1384-1390., 2015.
- [450] Y. Zhang, L. Zhang, y T. Zhao, «Supercritical water gasification of oily wastewater», *Oxid. Commun.*, vol. 38, n.º 2, pp. 803-807, 2015.
- [451] F. Jin, L. Xiang, y W. H. Bo, «Oily Wastewater Treatment via Supercritical Water Gasification», *Oxid. Commun.*, vol. 39, n.º 2, pp. 1531-1537, 2016.
- [452] X. Runcheng, L. Yi, B. Tao, Y. Yong, D. Kun, y Y. Zhibinc, «Supercritical Water Gasification of Petrochemical Wastewater for Hydrogen Production», *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 35, n.º 2, pp. 428-432, 2015.
- [453] B. García Jarana, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, C. Mantell, E. Nebot Sanz, y E. Martínez de la Ossa, «Hydrothermal Gasification Treatment for Hydrogen Generation from Organic Wastes», en *8th International Symposium on Supercritical Fluids.*, 2006, pp. 0-5.
- [454] F. Wang, S. Zhu, y X. Gong, «Gasification of oily sludge in supercritical water», *Oxid. Commun.*, vol. 38, n.º 3, pp. 1391-1400, 2015.
- [455] M. Xin, «Gasification of refinery sludge in supercritical water», *Fresenius Environ. Bull.*, vol. 27, n.º 9, pp. 6309-6316, 2018.
- [456] X. Zhao, X. Wu, y W. Zhang, «Gasification of Petrochemical Sludge in Supercritical Water for Hydrogen Production», *Oxid. Commun.*, vol. 38, n.º 1, pp. 175-182, 2015.
- [457] F. Chen, J. Qu, J. Ma, y S. Hao, «Supercritical Water Gasification and Catalytic Supercritical Water Gasification of Petrochemical Sludge», *Oxid. Commun.*, vol. 38, n.º 4, pp. 1862-1867, 2015.
- [458] M. Han, L. Yu, Y. Chen, y F. He, «Study on Hydrogen Production from Petrochemical Sludge by Gasification Process», *Oxid. Commun.*, vol. 39, n.º 2, pp. 1508-1514, 2016.
- [459] R. Yu, B. Cai, X. Su, y R. Xu, «Study on the Influence Factors of Catalytic Gasification Process for Hydrogen Production from Petroleum Sludge», *Oxid. Commun.*, vol. 39, n.º 3, pp. 2635-2640, 2016.
- [460] B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, D. Assink, L. van de Beld, y W. P. M. van Swaaij, «Gasification of biomass in supercritical water: results of micro and pilot scale experiments», en *2nd World Biomass Conference Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, 2004.
- [461] J. Chen, W. Xu, H. Zuo, X. Wu, J. E, T. Wang, F. Zhang y N. Lu, «System development and environmental performance analysis of a solar-driven supercritical water gasification pilot plant for hydrogen production using life cycle assessment approach», *Energy Convers. Manag.*, vol. 184, n.º 15, pp. 60-73, 2019.
- [462] Y. Matsumura y T. Minowa, «Fundamental design of a continuous biomass gasification process using a supercritical water fluidized bed», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, n.º 7, pp. 701-707, 2004.
- [463] B. Potic, S. R. A. Kersten, M. Ye, M. A. Van Der Hoef, J. A. M. Kuipers, y W. P. M. Van Swaaij, «Fluidization with hot compressed water in micro-reactors», *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, n.º 22, pp. 5982-5990, 2005.
- [464] A. K. Goodwin y G. L. Rorrer, «Conversion of glucose to hydrogen-rich gas by supercritical water in a microchannel reactor», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, n.º 12, pp. 4106-4114, 2008.



- [465] A. K. Goodwin y G. L. Rorrer, «Reaction rates for supercritical water gasification of xylose in a micro-tubular reactor», *Chem. Eng. J.*, vol. 163, n.º 1-2, pp. 10-21, 2010.
- [466] J. Yang, S. Wang, D. Xu, Y. Guo, C. Yang, y Y. Li, «Effect of ammonium chloride on corrosion behavior of Ni-based alloys and stainless steel in supercritical water gasification process», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 31, pp. 19788-19797, 2017.
- [467] T. Richard, J. Poirier, C. Reverte, C. Aymonier, A. Loppirent-Serani, G. Iskender, P. Escotet-Bocanegra y F. Marias, «Corrosion of ceramics for vinasse gasification in supercritical water», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n.º 10, pp. 2219-2233, 2012.
- [468] A. Kruse, D. Forchheim, M. Gloede, F. Ottinger, y J. Zimmermann, «Brines in supercritical biomass gasification: 1. Salt extraction by salts and the influence on glucose conversion», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 53, n.º 1-3, pp. 64-71, 2010.
- [469] Z. Wei, X. Zhirong, G. Miao, y Z. Huiwen, «Low-water-content dehydrated sludge direct supercritical water gasification processing apparatus and method». Patente de China No. CN102730917 B, CN102730917 A, 2012.
- [470] W. Zhifeng y Y. Runtian, «Method for using sludge in supercritical water for preparing hydrogen-rich gas by continuous catalysis gasification». Patente de China No. CN101327908 A, 2008.
- [471] H. Kiyonaga, Y. Matsumura, T. Minowa, T. Nakamura, Y. Noda, Y. Shimizu y Y. Yamamura, «Biomass gasification power generation system». Patente de Japón No. JP5036037 B2, JP2008249207A, 2007.
- [472] H. Kiyonaga, Y. Matsumura, T. Minowa, T. Nakamura, Y. Noda, Y. Shimizu y Y. Yamamura, «Biomass gasification power generation system». Patente de Japón No. JP5030275 B2, JP2008246343 A, 2007.
- [473] G. Liejin, C. Jingwei, Z. Ximin, L. Youjun, y X. Peng, «Biomass supercritical water gasification hydrogen production system and method thermally driven by focusing solar energy». Patente de China No. CN101597026 B, CN101597026 A, 2009.
- [474] G. Liejin, C. Jingwei, Z. Ximin, L. Youjun, y X. Peng, «Biomass supercritical water gasification hydrogen production absorption reactor thermally driven by solar energy». Patente de China No. CN101597025 B, CN101597025 A, 2009.
- [475] G. Liejin, L. Youjun, y Z. Ximin, «Biomass supercritical water gasification and multi-plate focusing heat supply coupling hydrogen production device and method». Patente de China No. CN101597027 B, CN101597027 A, 2009.
- [476] S. Letellier, F. Marias, P. Cezac, y J. P. Serin, «Gasification of aqueous biomass in supercritical water: A thermodynamic equilibrium analysis», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 51, n.º 3, pp. 353-361, 2010.
- [477] F. Marias, S. Letellier, P. Cezac, y J. P. Serin, «Energetic analysis of gasification of aqueous biomass in supercritical water», *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, n.º 1, pp. 59-73, 2011.
- [478] Q. Yan, L. Guo, y Y. Lu, «Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water», *Energy Convers. Manag.*, vol. 47, n.º 11-12, pp. 1515-1528, 2006.
- [479] F. A. P. Voll, C. C. R. S. Rossi, C. Silva, R. Guirardello, R. O. M. A. Souza, V. F. Cabral y L. Cardozo-Filho, «Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 24, pp. 9737-9744, 2009.
- [480] P. A. Webley y J. W. Tester, «Fundamental Kinetics of Methane Oxidation in Supercritical Water», *Energy and Fuels*, vol. 5, n.º 3, pp. 411-419, 1991.



- [481] E. E. Brock y P. E. Savage, «Detailed chemical kinetics model for supercritical water oxidation of C1 compounds and H₂», *AIChE J.*, vol. 41, n.º 8, pp. 1874-1888, 1995.
- [482] H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, y K. H. Ebert, «Modelling of the pyrolysis of tert-butylbenzene in supercritical water», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 15, n.º 3, pp. 191-204, 1999.
- [483] T. Yoshida y Y. Matsumura, «Reactor Development for supercritical water gasification of 4.9 wt% glucose solution at 673 K by using computational fluid dynamics», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, n.º 18, pp. 8381-8386, 2009.
- [484] Y. M. Alshammari y K. Hellgardt, «CFD analysis of hydrothermal conversion of heavy oil in continuous flow reactor», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 117, pp. 250-264, 2017.
- [485] Y. M. E. Alshammari, «Clean Energy Via Hydrothermal Gasification of Hydrocarbon Resources», Tesis Doctoral inédita, Imperial College London, 2014. Disponible en: <https://spiral.imperial.ac.uk/handle/10044/1/24233> (febrero de 2021).
- [486] S. Viereck, J. Keller, A. Haselbacher, Z. R. Jovanovic, y A. Steinfeld, «Assessment of heat exchangers for the integration of concentrated solar energy into the catalytic hydrothermal gasification of biomass», *Energy Technol.*, vol. 5, n.º 11, pp. 2086-2099, 2017.
- [487] W. Feng, H. J. van der Kooi, y J. de Swaan Arons, «Phase equilibria for biomass conversion processes in subcritical and supercritical water», *Chem. Eng. J.*, vol. 98, n.º 1-2, pp. 105-113, 2004.
- [488] M. S. H. K. Tushar, A. Dutta, y C. Xu, «Simulation and kinetic modeling of supercritical water gasification of biomass», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, n.º 13, pp. 4481-4493, 2015.
- [489] M. S. H. K. Tushar, «Hydrothermal gasification of low grade biomass at supercritical condition», Tesis Doctoral inédita, Universidad de Guelph, Ontario, 2016. Disponible en: <https://atrium.lib.uoguelph.ca/xmlui/handle/10214/9584> (febrero de 2021).
- [490] Y. M. Alshammari y K. Hellgardt, «Thermodynamic analysis of hydrogen production via hydrothermal gasification of hexadecane», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, n.º 7, pp. 5656-5664, 2012.
- [491] C. Cao, L. Xu, Y. He, L. Guo, H. Jin, y Z. Huo, «High-Efficiency Gasification of Wheat Straw Black Liquor in Supercritical Water at High Temperatures for Hydrogen Production», *Energy and Fuels*, vol. 31, n.º 4, pp. 3970-3978, 2017.
- [492] J. A. M. Withag, J. R. Smeets, E. A. Bramer, y G. Brem, «System model for gasification of biomass model compounds in supercritical water - A thermodynamic analysis», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 61, pp. 157-166, 2012.
- [493] F. J. Gutiérrez Ortiz, P. Ollero, A. Serrera, y S. Galera, «An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, n.º 1, pp. 209-226, 2012.
- [494] F. J. Gutiérrez Ortiz, P. Ollero, A. Serrera, y A. Sanz, «Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, n.º 15, pp. 8994-9013, 2011.
- [495] Y. M. Alshammari y K. Hellgardt, «A new HYSYS model for underground gasification of hydrocarbons under hydrothermal conditions», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 24, pp. 12648-12656, 2014.
- [496] C. Cao, L. Guo, H. Jin, W. Cao, Y. Jia, y X. Yao, «System analysis of pulping process coupled with supercritical water gasification of black liquor for combined hydrogen, heat and power production», *Energy*, vol. 132, pp. 238-247, 2017.



- [497] M. Gassner, F. Vogel, G. Heyen, y F. Maréchal, «Optimal process design for the polygeneration of SNG, power and heat by hydrothermal gasification of waste biomass: Thermo-economic process modelling and integration», *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n.º 5, pp. 1726-1741, 2011.
- [498] E. Gasafi, L. Meyer, y L. Schebek, «Using life-cycle assessment in process design: Supercritical water gasification of organic feedstocks», *J. Ind. Ecol.*, vol. 7, n.º 3-4, pp. 75-91, 2003.
- [499] A. Martínez González, E. E. Silva Lora, J. C. Escobar Palacio, y O. A. Almazán del Olmo, «Hydrogen production from oil sludge gasification/biomass mixtures and potential use in hydrotreatment processes», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, n.º 16, pp. 7808-7822, 2018.
- [500] S. M. Kotay y D. Das, «Biohydrogen as a renewable energy resource-Prospects and potentials», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, n.º 1, pp. 258-263, 2008.
- [501] J. Ren, S. Gao, H. Liang, S. Tan, y L. Dong, «The Role of Hydrogen Energy: Strengths, Weaknesses, Opportunities, and Threats », en *Hydrogen Economy: Supply Chain, Life Cycle Analysis and Energy Transition for Sustainability*, Elsevier Ltd, 2017, pp. 1-33.
- [502] L. Fu, X. Zhao, S. Zhang, Y. Li, Y. Jiang, H. Li, Z. Sun, «Performance study of an innovative natural gas CHP system», *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, n.º 1, pp. 321-328, 2011.
- [503] M. Saxe y P. Alvfors, «Advantages of integration with industry for electrolytic hydrogen production», *Energy*, vol. 32, n.º 1, pp. 42-50, 2007.
- [504] H. Liu, A. Almansoori, M. Fowler, y A. Elkamel, «Analysis of Ontario's hydrogen economy demands from hydrogen fuel cell vehicles», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, n.º 11, pp. 8905-8916, 2012.
- [505] J. O. Bockris, «The hydrogen economy», en *Environmental Chemistry*, J. O. Bock., n.º 17, 1977, pp. 549-582.
- [506] P. Agnolucci y W. McDowall, «Designing future hydrogen infrastructure: Insights from analysis at different spatial scales», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, n.º 13, pp. 5181-5191, 2013.
- [507] P. Tseng, J. Lee, y P. Friley, «Hydrogen Economy: Opportunities and Challenges», Informe técnico inédito, 2005. Disponible en: https://iea-etsap.org/workshop/worksh_6_2003/2003p_tseng.pdf (febrero de 2021).
- [508] S. De-León Almaraz y C. Azzaro-Pantel, «Design and Optimization of Hydrogen Supply Chains for a Sustainable Future», en *Hydrogen Economy: Supply Chain, Life Cycle Analysis and Energy Transition for Sustainability*, A. Scipioni, A. Manzardo y J. Ren (Eds.), 2017, pp. 85-120.
- [509] Y. Y. Jing, H. Bai, y J. J. Wang, «A fuzzy multi-criteria decision-making model for CCHP systems driven by different energy sources», *Energy Policy*, vol. 42, pp. 286-296, 2012.
- [510] U. Bossel y B. Eliasson, «Energy and Hydrogen Economy», *Eur. Fuel Cell Forum, Lucerne*, p. 36, 2002. Disponible en: https://afdc.energy.gov/files/pdfs/hyd_economy_bossel_eliasson.pdf (febrero de 2021).
- [511] W. McDowall, «Technology roadmaps for transition management: The case of hydrogen energy», *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 79, n.º 3, pp. 530-542, 2012.
- [512] J. J. Brey, R. Brey, A. F. Carazo, I. Contreras, A. G. Hernández-Díaz, y V. Gallardo, «Designing a gradual transition to a hydrogen economy in Spain», *J. Power Sources*, vol. 159, n.º 2, pp. 1231-1240, 2006.
- [513] A. Hugo, P. Rutter, S. Pistikopoulos, A. Amorelli, y G. Zoia, «Hydrogen infrastructure strategic planning using multi-objective optimization», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, n.º 15, pp. 1523-1534, 2005.



- [514] N. Johnson, C. Yang, y J. Ogden, «A GIS-based assessment of coal-based hydrogen infrastructure deployment in the state of Ohio», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, n.º 20, pp. 5287-5303, 2008.
- [515] R. Smit, M. Weeda, y A. de Groot, «Hydrogen infrastructure development in The Netherlands», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, n.º 10-11, pp. 1387-1395, 2007.
- [516] N. Parker, Y. Fan, y J. Ogden, «From waste to hydrogen: An optimal design of energy production and distribution network», *Transp. Res. Part E Logist. Transp. Rev.*, vol. 46, n.º 4, pp. 534-545, 2010.
- [517] A. Almansoori y N. Shah, «Design and operation of a future hydrogen supply chain: Multi-period model», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 19, pp. 7883-7897, 2009.
- [518] U. Bossel, B. Eliasson, G. Taylor, y U. E. Bossel, «The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak?», European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 2003. Disponible en: <https://planetforlife.com/pdffiles/h2report.pdf> (febrero de 2021).
- [519] National Academy of Engineering Program Office, «Future Hydrogen Production and Use», Board on Energy and Environmental Systems Division on Engineering and Physical Sciences, USA, 2004. Disponible en: <https://books.nap.edu/read/10680/> (febrero de 2021).
- [520] J. Terrados, G. Almonacid, y L. Hontoria, «Regional energy planning through SWOT analysis and strategic planning tools. Impact on renewables development», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, n.º 6, pp. 1275-1287, 2007.
- [521] International Energy Agency (IEA), «The Future of Hydrogen», Informe inédito, 2019. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen> (febrero de 2021).
- [522] S. De-León Almaraz, C. Azzaro-Pantel, L. Montastruc, y S. Domenech, «Hydrogen supply chain optimization for deployment scenarios in the Midi-Pyrénées region, France», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 23, pp. 11831-11845, 2014.
- [523] B. C. R. Ewan y R. W. K. Allen, «A figure of merit assessment of the routes to hydrogen», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, n.º 8, pp. 809-819, 2005.
- [524] A. González García-Conde, «El hidrógeno como vector energético y las Pilas de Combustible». Segundas Jornadas sobre la Energía: La energía asociada al transporte, Universidad de Gerona, 2013. Disponible en: https://www2.udg.edu/Portals/88/proc_industrials/JSE2_6_Vector_hidrogeno.pdf (febrero de 2021).
- [525] P. McKendry, «Energy production from biomass», *Bioresour. Technol.*, vol. 83, pp. 37-63, 2002.
- [526] P. E. V. de Miranda, «Utilization of hydrogen energy», en *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies: Hydrogen Production and Practical Applications in Energy Generation*, E. E. Miranda (Ed.), 2019, pp. 237-278.
- [527] M. Ba-Shammakha y A. Elkamelb, «Simulation, Design and Economic Analysis of Hydrogen Production From», en *Proceedings of the Global Conference on Global Warming (GCGW-08)*, 2008, pp. 1129-1135.
- [528] I. K. Kapdan y F. Kargi, «Bio-hydrogen production from waste materials», *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 38, n.º 5, pp. 569-582, 2006.
- [529] A. V. Bridgwater, «Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass», *Chem. Eng. J.*, vol. 91, n.º 2-3, pp. 87-102, 2003.
- [530] L. Zhang, C. Xu, y P. Champagne, «Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass», *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, n.º 5, pp. 969-982, 2010.



- [531] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, y K. Sumathy, «An overview of hydrogen production from biomass», *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, n.º 5, pp. 461-472, 2006.
- [532] I. Behnia, «Treatment of Aqueous Biomass and Waste via Supercritical Water Gasification for the Production of CH₄ and H₂», Tesis de Máster inédita, Universidad de Ontario Oeste, 2013. Disponible en: <https://ir.lib.uwo.ca/etd/1567/> (febrero 2021).
- [533] D. Das, K. Namita, y T. N. Veziroglu, «Recent Developments in Biological Hydrogen Production Processes», *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 14, n.º 2, pp. 57-67, 2008.
- [534] M. A. Rosen, «Developments in the production of hydrogen by thermochemical water decomposition», *Int. J. Energy Environ. Eng.*, vol. 2, n.º 2, pp. 1-20, 2011.
- [535] Shell, «Energy of the Future? Sustainable Mobility through Fuel Cells and H₂».Informe inédito, 2017. Disponible en: <https://hydrogeneurope.eu/sites/default/files/shell-h2-study-new.pdf> (febrero de 2021).
- [536] A. McWilliams, «Global Hydrogen Economy: Merchant Hydrogen and Hydrogen Purification Technologies», BCC Publishing, p. 134, 2019.
- [537] L. Gilman, «Hydrogen Economy», *Encyclopedia*. pp. 1-8, 2019.
- [538] Foro de la Industria Nuclear en España, «El hidrógeno como portador de energía», *Foro de la Industria Nuclear en España. Recursos educativos, hidrógeno*, 2016. Disponible en: <http://www.rinconeducativo.org/es/recursos-educativos/el-hidrogeno-y-la-energia> (abril 2019).
- [539] Hydrogen Energy Center (HEC), «Benefits of the Hydrogen Economy; Transportation; Energy storage; Combined Heat & Power; Material Handling.», *Hydrogen Energy Center (HEC). Resources*, 2017. Disponible en: <https://www.hydrogenenergycenter.org/benefits-of-the-hydrogen-economy> (abril 2019).
- [540] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO). Gobierno de España, «La Energía en España», Catálogo de Publicaciones de la Administración General del Estado, 2018.
- [541] Cronaser, «Cómo se clasifican los lubricantes industriales», 2017. Disponible en: <https://cronaser.com/blog/como-clasifican-lubricantes-industriales/> (enero 2019).
- [542] A. Sanz Tejedor, «Química Orgánica Industrial. Grasas, aceites y ceras; Lubricantes», *Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid*. Disponible en: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-02.php> (enero 2019).
- [543] Afton Chemical, «Aceites Lubricantes», *Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE)*, 2018, pp. 1-87. Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/395704/2._Lubricantes.pdf (enero 2019).
- [544] «n-decane: Substance Profile; Thermophysical Properties», *Springer Materials*.
- [545] R. Barrera, C. Salazar, y J. F. Pérez, «Thermochemical equilibrium model of synthetic natural gas production from coal gasification using Aspen Plus», *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2014, ID192057, 2014.
- [546] L. Waldheim y T. Nilsson, «Heating value of gases from biomass gasification», Informe técnico Inédito TPS-01/16, 2001. Disponible en: <https://pdf4pro.com/view/heating-value-of-gases-from-biomass-1fc7ce.html> (febrero de 2021).



ANEXOS



ANEXOS

ÍNDICE

ANEXO I. TABLAS DEL ANÁLISIS DAFO Y DEFINICIÓN DE ESTRATEGIAS	507
ANEXO II. MODELOS DE INTEGRACIÓN DE LA GASC DE RESIDUOS ACEITOSOS EN CADENAS DE SUMINISTRO DE H ₂	527



ANEXO I. TABLAS DEL ANÁLISIS DAFO Y DEFINICIÓN DE ESTRATEGIAS



ANEXO I. TABLAS DEL ANÁLISIS DAFO Y DEFINICIÓN DE ESTRATEGIAS

El presente anexo incluye la relación de tablas que se cita a continuación, relativas al análisis DAFO y la definición de estrategias correspondientes al apartado 3.1 (Diseño y gestión de modelos de integración de la GASC para producción de hidrógeno a partir de residuos aceitosos y estudio de viabilidad).

- Tabla I.1. Factores externos del análisis DAFO: oportunidades y amenazas del sistema energético (S.E.) del hidrógeno
- Tabla I.2. Factores internos del análisis DAFO: fortalezas y debilidades de la gasificación con agua supercrítica (GASC) de residuos aceitosos para producción de hidrógeno
- Tabla I.3. Matriz DAFO y definición de estrategias



Insertar tablas (19 páginas)

P.508-526



ANEXO II. MODELOS DE INTEGRACIÓN DE LA GASC DE RESIDUOS ACEITOSOS EN CADENAS DE SUMINISTRO DE H₂



ANEXO II. MODELOS DE INTEGRACIÓN DE LA GASC DE RESIDUOS ACEITOSOS EN CADENAS DE SUMINISTRO DE H₂

El presente anexo incluye la representación gráfica de los modelos que se citan a continuación, elaborados para cada sector de origen de generación de residuos aceitosos y la integración del proceso de GASC de dichos residuos para la producción de H₂ y su uso, correspondientes al apartado 3.1 (Diseño y gestión de modelos de integración de la GASC para producción de hidrógeno a partir de residuos aceitosos y estudio de viabilidad).

- Figura II.1. Modelo para el sector del transporte terrestre (TT)
- Figura II.2. Modelo para el sector del transporte marítimo (TM)
- Figura II.3. Modelo para el sector de la industria (I)
- Figura II.4. Modelo para el sector de la energía (E)
- Figura II.5. Modelo para el sector municipal (SM): servicios, comercio, doméstico



Insertar tablas (5 páginas)

P.528-532