



PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA. OPTIMIZACIÓN DE LA GASIFICACIÓN POR APLICACIÓN DEL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS

HYDROGEN PRODUCTION FROM BIOMASS. OPTIMIZATION OF GASIFICATION BY EXPERIMENTAL STATISTICAL DESIGN

Amaya Arteche Calvo
Ldo. CC. Químicas
Dpto. de Bionergía.
INASMET-Tecnalia

Sara Zamorano Senderos
Ingeniera Superior Industrial
Dpto. de Bionergía.
INASMET-Tecnalia

Jorge J. Aragón Puy
Ingeniero Técnico Industrial
Dpto. de Bionergía.
INASMET-Tecnalia

Susana Pérez Gil
Ldo. CC. Químicas
Dpto. de Bionergía.
INASMET-Tecnalia

Iñigo Peciña Carril
Formación Profesional
(Esp: Química)
Dpto. de Bionergía.
INASMET-Tecnalia

Inés Rincón Arroyo
Ingeniera Técnico Industrial
Dpto. de Bionergía.
INASMET-Tecnalia

Mikel Belsué Echeverría.
Ldo. CC. Químicas
Dpto. de Bionergía.
INASMET-Tecnalia

Recibido: 27/10/08

Aceptado: 17/11/08

RESUMEN

Introducción

La conversión de biomasa en un gas rico en hidrógeno se considera a futuro como un método competitivo de producción de energía y de productos químicos a partir de fuentes renovables. Una de las tecnologías utilizadas para tal fin es la gasificación utilizando vapor de agua como agente gasificante. El objetivo técnico de este trabajo consiste en el estudio del proceso de gasificación de biomasa con vapor de agua y oxígeno como proceso termoquímico de transformación de biomasa encaminado a la

máxima obtención de hidrógeno con el menor contenido en alquitranes.

Materiales y Métodos

Para optimizar el proceso de gasificación se planteó una estrategia experimental estadística con tres variables de operación y dos niveles. El estudio se realizó sin variar el tipo de biomasa alimentada, el tipo de catalizador utilizado así como la cantidad de lecho en el gasificador.

Resultados

Como resultados se han obtenido dos modelos matemáticos que relacionan los factores experimentales con la producción de hidrógeno y alquitranes.

Discusión

Se ha aplicado la metodología del diseño de experimentos para evaluar la influencia de diferentes factores ex-

perimentales, tales como la cantidad de vapor de agua introducida, la utilización de un catalizador y el aporte de oxígeno, tanto en la producción de hidrógeno, como en la minimización de la formación de alquitranes. Esta técnica estadística ha permitido la modelización del proceso de gasificación de la biomasa seleccionada realizando el mínimo número de ensayos en planta piloto para identificar posibles mejoras y optimizaciones tanto en el rendimiento de hidrógeno obtenido como en la generación de alquitranes.

Palabras clave: Producción de hidrógeno, biomasa, gasificación con vapor, diseño de experimentos

ABSTRACT

Introduction

Biomass conversion into a gas with high content in hydrogen is

considered as a future alternative to obtain energy and chemicals products from renewable sources. One of the current technologies for this purpose is the gasification using steam as gasification agent. The technical objective of this work is the study of the process of biomass gasification with steam and oxygen as thermochemical process of transformation of biomass to obtain the maximum amount of hydrogen with lowest tar content.

Materials and Methods

An experimental statistical strategy with three variables and two levels of operation was planned to optimize the gasification process. The study was conducted without changing the type of biomass-fed, the type of catalyst used and the quantity of bed inside the gasifier.

Results

Two mathematical models have been obtained as results. Both of them correlated the experimental factors to the production of hydrogen and tars.

Discussion

The design of experiments methodology has been applied to assess the influence of several experimental factors, such as the introduced amount of steam, the use of catalyst and oxygen, both in the production of hydrogen, as in the minimization of the formation of tars. This statistical technique has enabled the modeling of the selected biomass gasification performing the minimum number of pilot plant tests to identify possible improvements and optimizations both in the yield of produced hydrogen as in the generation of tars.

Key Words: Hydrogen Production, Biomass, Steam Gasification, Experimental Statistical Design

1. INTRODUCCIÓN

La gasificación de biomasa utilizando vapor de agua como agente gasificante es un proceso que se está estudiando actualmente para la ob-

tención de hidrógeno a partir de un recurso renovable. A través de este proceso se ha conseguido generar un gas con un contenido en hidrógeno del 56%, medido en volumen y en base seca. Pero, el mayor inconveniente que presenta esta tecnología es su coste energético, ya que se trata de un proceso altamente endotérmico. Para reducir el aporte energético, se suele proporcionar una pequeña cantidad de oxígeno a la reacción. Otro punto a tener en cuenta es la generación de alquitranes. Como es sabido, el *syngas* obtenido en el proceso de gasificación contiene cierta cantidad de compuestos condensables (alquitranes) que deben de ser eliminados antes de su conversión en hidrógeno en fases posteriores del proceso. La utilización de catalizadores en el propio lecho de gasificación ayuda a minimizar la cantidad de alquitranes en el *syngas* obtenido. Todas estas soluciones conllevan el estudio exhaustivo de la tecnología de gasificación con el objetivo de minimizar el consumo energético del proceso, a la vez que se genera un gas rico en hidrógeno con el menor contenido en alquitranes.

Para lograr los objetivos marcados, se ha aplicado el diseño de experimentos que permite la optimización de las condiciones del proceso a escala piloto. Utilizando esta metodología se obtiene un modelo matemático a través del cual se puede evaluar la respuesta de ciertas variables a los factores a estudio (producción de hidrógeno y de alquitranes). Para ello, se eligieron diversos factores empleando la metodología de superficie de respuesta. Estos factores o variables de experimentación fueron: la cantidad de vapor de agua introducida por biomasa alimentada, la utilización de catalizador en el lecho de gasificación y el aporte de oxígeno necesario para disminuir el coste energético. Se mantuvieron fijos algunos parámetros de operación tales como el tipo y cantidad de biomasa alimentada, el tipo de catalizador utilizado (dolomita calcinada) y la cantidad de lecho en el gasificador. Los ensayos planteados en la matriz experimental se han rea-

lizado en el gasificador de lecho fluidizado con vapor de agua y oxígeno que ha diseñado y construido **Inasmet-Tecnalia**. Gracias a la información obtenida, se pudieron precisar las condiciones óptimas del proceso a través de un modelado matemático capaz de predecir el comportamiento de la gasificación con vapor de la biomasa seleccionada en todo el intervalo de condiciones estudiado.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIALES

El material seleccionado para la realización de los ensayos de gasificación fue biomasa residual forestal (serrín de pino) con una humedad del 8,9% y un contenido en cenizas del 0,24% (en base seca) y fue proporcionada por la empresa **Distribuidores Serrín Bilbao**.

El lecho estaba constituido por el catalizador y por arena suministrada por **Arenas Silíceas Echasa S.A.**, siendo el catalizador utilizado dolomita calcinada que fue facilitada por **Calcinor S.A.**

Los patrones de diferentes concentraciones de hidrógeno utilizados para el análisis de gases fueron suministrados **Carburos Metálicos S.A.**

2.2. EQUIPAMIENTO

Los ensayos de gasificación con vapor de agua se llevaron a cabo en la planta piloto diseñada y construida por el grupo de Bioenergía de **Inasmet-Tecnalia**. Como se puede apreciar en la fig. 1, la planta consta de un reactor de lecho fluidizado burbujeante de capacidad máxima de procesado de 2 kg/h, un sistema de dosificación de biomasa y un equipo de depuración del efluente gaseoso.

El reactor se compone de dos secciones cilíndricas, siendo una de ellas la cámara de reacción y la otra la cámara de expansión. El exterior de la cámara de reacción está cubierto por un horno tubular que proporciona el calor necesario para alcanzar temperaturas adecuadas para el proceso de gasificación. En la sección inferior de la cámara de reacción se sitúa una

placa distribuidora, cuya geometría permite la introducción homogénea del agente gasificante y favorece la generación de burbujas de pequeño tamaño en el lecho.

muestreo situado al final de la línea de proceso, permite recoger cada una de las fracciones (sólida, líquida y gaseosa) que arrastra el gas producido durante la transformación termoquímica de la biomasa.

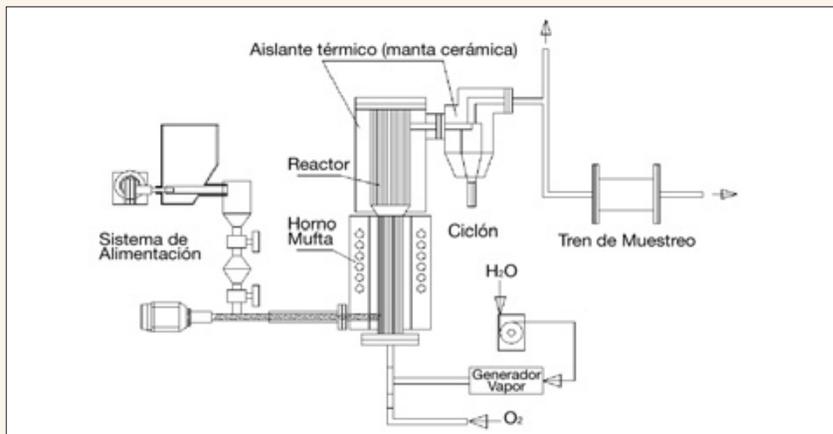


Fig. 1. Planta experimental de gasificación con vapor.

El material a gasificar se introduce por un lateral de la cámara de reacción a una altura determinada de la misma. El control del proceso se realiza por medio de cinco tomas de temperatura y de una toma de presión. Los termopares están situados a lo largo de todo el reactor, tres en la cámara de reacción y dos en la de expansión.

En esta fase de la investigación se planteó un sistema sencillo para pre-tratar los gases generados en la reacción y adecuarlos a la posterior etapa de análisis. Consta de un ciclón, con el fin de retener la mayor parte de las partículas que lleva el gas. El tren de

2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la fig. 2 se puede ver el esquema de trabajo empleado en el presente trabajo para la optimización de la producción de hidrógeno a partir de biomasa mediante gasificación con vapor. Éste consistió en la selección de las condiciones de gasificación mediante un diseño experimental. Posteriormente se realizaron los ensayos de gasificación que permitieron la evaluación de dos respuestas: la producción de hidrógeno y la generación de alquitranes. Tras la determinación cuantitativa del hidrógeno y de los alquitranes generados en los gases muestreados, se realizó el análisis estadístico de las concentraciones obtenidas, cuyos resultados son dos modelos matemáticos que permiten predecir las cantidades de hidrógeno y de alquitranes que se pueden generar en toda la región de condiciones experimentales estudiadas.

En cuanto a la metodología seguida para la gasificación con vapor todos los ensayos se llevaron a cabo en la planta anteriormente descrita empleando 2600 g de lecho constituido por el catalizador y sílice en las diferentes proporciones estudiadas; asimismo se alimentaron 1000 g/h de serrín de pino.

Para el estudio de la influencia de los numerosos factores de operación, se optó por la vía del diseño experi-

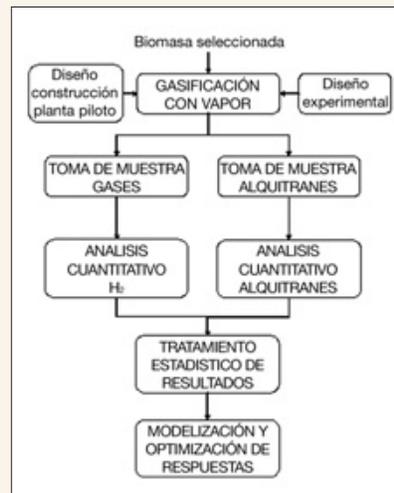


Fig. 2. Esquema del plan de trabajo.

mental para la optimización del proceso de gasificación con vapor. Concretamente se decidió emplear intervalos lo más amplios posible para las cantidades de catalizador utilizadas y los aportes de vapor de agua y de oxígeno, teniendo siempre presentes como aspectos fundamentales tanto las limitaciones experimentales de la planta piloto empleada como los datos bibliográficos referentes a este proceso térmico hallados en bibliografía.

2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

La cuantificación de hidrógeno se realizó mediante un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica (*Hot Wire Detector*) serie GC 8000 de la casa **Fisons Instruments**, empleando una columna de relleno "Molecular Sieve 5A".

La identificación de compuestos se realizó por comparación de los tiempos de retención con los patrones correspondientes.

El método de análisis empleado para la toma de muestra y la cuantificación de alquitranes está basado en el proyecto de norma europea CEN/TS 15439:2006.

Por otra parte, se tomaron las fracciones correspondientes en el tren de muestreo, procediéndose posteriormente a la separación de partículas y a la extracción líquido-líquido de los alquitranes que fueron cuantificados gravimétricamente.

2.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Es un objetivo de cualquier diseño experimental aplicado a la optimización de un proceso, el poder estudiar la influencia de las diferentes variables de operación (factores experimentales), tanto en lo que se refiere a la variabilidad de las respuestas como a su tendencia central, realizando siempre el mínimo de experiencias posibles.

Se trata, por tanto, de establecer el modelo matemático teórico que los relacione realizando el menor número de experimentos posible teniendo en cuenta para ello una estrategia secuencial obteniendo en diferentes fases la máxima información con el mínimo de recursos.

Basándose en estos principios, se planteó un diseño estadístico para la optimización de la obtención de hidrógeno vía gasificación de biomasa. Se planteó en dos fases a través de un diseño factorial y de una metodología de superficie-respuesta. La aplicación de esta metodología requiere de la selección apropiada de las respuestas a estudiar, de los factores o condiciones de operación a experimentar y los niveles de experimentación.

Las respuestas elegidas fueron la producción de hidrógeno y la generación de alquitranes respecto a la bio-

masa introducida. La selección de factores se basó en la química del sistema y en la teoría del diseño factorial. La selección de niveles se basó en los resultados de estudios bibliográficos preliminares, en experiencias previas del grupo de trabajo en otros tipos de gasificación, así como en las restricciones operativas de la propia instalación experimental.

Únicamente se variaron las condiciones de experimentación en tres parámetros del proceso de gasificación para lo cual se planteó la experimentación con esos tres factores de control y sus respectivos niveles de experimentación, tal y como se recoge en la tabla 1:

FACTORES	NIVELES - UNIDADES
Ratio (Catalizador/Lecho)	0 – 0.25 kg cat/kg lecho
Ratio (Vapor de Agua/Biomasa)	0.5 – 1.5 kg vapor/kg biomasa
Ratio (O ₂ /Biomasa)	0 – 0.15 Nm ³ /kg biomasa

Tabla 1. Factores de control y niveles de experimentación.

Con el objeto de no mover involuntariamente y sin control cualquier otro factor que pudiera tener influencia en el proceso, se mantuvieron fijos durante la experimentación una serie de parámetros: tipo y cantidad de biomasa (serrín de pino alimentado a

1000g/h), tipo de catalizador (dolomita calcinada) y cantidad de lecho (arena y dolomita calcinada 2600 g).

3. RESULTADOS

3.1. APROXIMACIÓN A MODELO LINEAL.

De acuerdo con lo recomendado por la estrategia secuencial, en una primera etapa de la investigación se planteó como diseño experimental un factorial completo 2³ = 8 experiencias. Este diseño correspondiente a un modelo lineal de primer orden asegura que, los efectos principales se diferencian de las interacciones de

dos factores y que éstas a su vez se diferencian entre sí.

A los 8 puntos experimentales del factorial se añadieron 3 réplicas de los puntos centrales para conocer la variabilidad del proceso, manteniendo los factores a nivel central. Por

Orden experimental	Variables diseño			Respuesta 1	Respuesta 2
	Ratio Catalizador/Lecho (kg cat./kg lecho)	Ratio Vapor agua/Biomasa (kg vapor/kg biomasa)	Ratio O ₂ /Biomasa (Nm ³ /kg biomasa)	Rend. H ₂ (g/kg biomasa)	Generación alquitranes (g/kg biomasa)
1	0.125	1	0.075	36.24	8.27
2	0.125	1	0.075	40.01	4.87
3	0	0.5	0.15	7.49	34
4	0.25	1.5	0	39.23	17.73
5	0	1.5	0	40.46	35.33
6	0.25	0.5	0.15	38.99	4.33
7	0.25	1.5	0.15	38.29	6.93
8	0	1.5	0.15	15.45	22.13
9	0.25	0.5	0	40.66	17.93
10	0.125	1	0.075	43.80	15.94
11	0	0.5	0	33.79	22.32

Tabla 2. Matriz del diseño experimental aplicado en la optimización de la gasificación con vapor empleando serrín de pino como biomasa y dolomita calcinada como catalizador.

otro lado a fin de evitar cualquier efecto de bloque a la hora de experimentar se decidió dar aleatoriedad al orden de experimentación resultando en esa primera fase un total de 11 experimentos. Los resultados de los experimentos fueron analizados mediante la aplicación informática *Statgraphics Plus v 5.1.®* (Statistical Graphics Corporation, Manugistics Inc., MD, USA, 2000).

En la tabla 2 se recogen los diseños propuestos con el orden de experimentación con aleatoriedad y las respuestas obtenidas para cada uno de las respuestas estudiadas.

Los resultados de los 8 experimentos del factorial se ajustaron a un modelo polinomial de primer orden para ambas variables respuesta (Y_i):

donde β_0 es el término independiente; β_1 , β_2 y β_3 son los coeficientes lineales; $\beta_{1,2}$, $\beta_{1,3}$ y $\beta_{2,3}$ los coeficientes de las interacciones binarias; X_1 , X_2 y X_3 son los factores o variables experimentales y ϵ es el error experimental.

Los efectos principales y de las interacciones, así como su significación estadística fueron calculados y analizados mediante regresión lineal múltiple (MLR) para las dos respuestas seleccionadas (rendimiento en hidrógeno y generación de alquitranes). Los términos que resultaron ser significativamente iguales a cero ($p > 0,05$), fueron excluidos de los modelos matemáticos. El ajuste de los modelos fue evaluado mediante el coeficiente de regresión (R^2) y la

desviación estándar de los residuos (RSD).

En las tablas 3 y 4 se recogen los resultados de dichos análisis.

Por tanto, en el caso de la respuesta para el rendimiento en hidrógeno, resultó que de todos los términos introducidos no era significativa únicamente la interacción binaria (*Ratio Vapor/Biomasa x Ratio O₂/Biomasa*). En cambio para la respuesta concerniente a la generación de alquitranes, los resultados del análisis de regresión múltiple mostraron que de todos los términos introducidos era significativo únicamente el efecto principal *Ratio Catalizador/Lecho* además de la interacción binaria (*Ratio Catalizador/Lecho x Ratio O₂/Biomasa*).

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 \times X_1 + \beta_2 \times X_2 + \beta_3 \times X_3 + \beta_{1,2} \times X_1 \times X_2 + \beta_{1,3} \times X_1 \times X_3 + \beta_{2,3} \times X_2 \times X_3 + \epsilon$$

Análisis de Regresión Múltiple					
Variable dependiente:	Rendimiento en H ₂				
Variable de Selección:	first(8)				
Parámetro	Estimación	Error estándar	T estadístico	p-Valor	
CONSTANTE	29,81	0,641824	46,4458	0,0005	
Ratio Catalizador/Lecho	44,8	3,6307	12,3392	0,0065	
Ratio O ₂ /biomasa	-171,033	3,49365	- 48,9556	0,0004	
Ratio Vapor/ biomasa	7,315	0,52405	13,9587	0,0051	
Ratio Catalizador/Lecho x Ratio O ₂ /Biomasa	649,333	19,763	32,8559	0,0009	
Ratio Catalizador/Lecho x Ratio Vapor/Biomasa	-33,52	2,96446	-11,3073	0,0077	

Análisis de Varianza					
Fuente	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	Cociente-F	P-Valor
Modelo	1164,23	5	232,845	847,87	0,0012
Residuo	0,54925	2	0,274625		
Total (Corr.)	1164,77	7			

R-cuadrado = 99,9528 porcentaje
 R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99,835 porcentaje
 Error estándar de est. = 0,524047
 Error absoluto medio = 0,2525
 Estadístico de Durbin-Watson = 0,456668 (P=0,1011)
 Autocorrelación residual en Lag 1 = 0,582305

Tabla 3. Análisis de regresión múltiple y análisis de varianza para el modelo de primer orden de la producción de hidrogeno

Análisis de Regresión Múltiple				
Variable dependiente:	Generación de alquitranes			
Variable de Selección:	first(8)			
Parámetro	Estimación	Error estándar	T estadístico	p-Valor
CONSTANTE	28.445	2.82007	10.0866	0.0002
Ratio Catalizador/Lecho	-42.460	19.538	-2.1732	0.0818
Ratio Catalizador/Lecho x Ratio O2/Biomasa	-325.333	150.404	-2.16307	0.0829

Análisis de Varianza					
Fuente	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	Cociente-F	P-Valor
Modelo	707.622	2	353.811	11.12	0.0144
Residuo	159.056	5	31.8112		
Total (Corr.)	866.679	7			

R-cuadrado = 81.6476 porcentaje
 R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 74.3067 porcentaje
 Error estándar de est. = 5.64014
 Error absoluto medio = 3.46
 Estadístico de Durbin-Watson = 1.83844 (P=0.4723)
 Autocorrelación residual en Lag 1 = -0.134154

Tabla 4. Análisis de regresión múltiple y análisis de varianza para el modelo de primer orden de la generación de alquitranes.

3.2. ESTUDIO DE LA POSIBLE HETEROCEDASTICIDAD

Seguidamente se procedió a analizar el comportamiento de los puntos centrales para estudiar la posible variabilidad. La comparación de la variancia en el nivel central, con la estimada a partir del cuadrado medio residual de la regresión sobre el factorial da lugar al parámetro F que cuantifica dicha variación.

En el caso del rendimiento en hidrógeno el valor de F obtenido fue de 9.71, lo que considerando los grados de libertad residuales del correspondiente modelo lineal $v_R = 2$ permitió calcular el intervalo de significación para un $\alpha = 5\%$. Como su valor estaba dentro del intervalo (0.0254, 39.0), se determinó que las variancias eran homogéneas, es decir, el modelo era homocedástico.

En el caso de la generación de alquitranes el factor F obtenido era de 1.011. Teniendo en cuenta que los grados de libertad residuales del modelo lineal $v_R = 5$ permitió calcular el

intervalo de significación para un $\alpha = 10\%$. Como el valor de F obtenido estaba comprendido dentro del intervalo (0.0254, 5.79), se concluyó que el modelo para la generación de alquitranes era homocedástico y que sus variancias eran también homogéneas.

Por tanto, en ambos casos, el análisis estadístico de la heterocedasticidad indicó que el sistema y las respuestas estudiadas no presentaban variabilidad heterogénea y que se podían considerar bajo control con las variables experimentales consideradas.

3.3. MODELO NO-LINEAL. ANÁLISIS DE LA CURVATURA

Incorporando la información procedente de los puntos centrales se plantearon los modelos que tenían en cuenta los factores detectados anteriormente como significativos y se incluyeron los respectivos representantes de los términos cuadráticos para detectar su posible influencia. En ambos casos, la regresión múltiple de-

terminó que los términos cuadráticos eran significativos, por lo que es necesario incorporarlos a los modelos. Además, en ambas respuestas, se mantenían todas las influencias significativas encontradas en los modelos lineales.

En el caso de encontrar influencia de los términos cuadráticos, teniendo en cuenta que dichos efectos están confundidos entre sí, es necesario realizar experimentación adicional para detectar la(s) influencia(s) cuadrática(s) reales. Es decir, tal y como estaban los modelos y con los datos experimentales correspondientes a los 11 experimentos de la primera fase de la investigación no era posible diferenciar cuál(es) de los tres posibles términos cuadráticos presentaba la verdadera influencia significativa desde el punto de vista estadístico.

Así para el rendimiento en hidrógeno, el modelo teórico "provisional" ajustado con un coeficiente de correlación del 98.14% con un 95% de confianza venía dado por:

$$\text{Rend. H}_2 \text{ (g/kg biomasa)} = 29.81 + 146.08 \cdot \text{Ratio (Catalizador/Lecho)} + 7.32 \cdot \text{Ratio (Vapor/Biomasa)} - 171.03 \text{ Ratio (O}_2\text{/Biomasa)} - 33.52 [\text{Ratio (Catalizador/Lecho)} \times \text{Ratio (Vapor/Biomasa)}] + 649.33 [\text{Ratio (Catalizador/Lecho)} \times \text{Ratio (O}_2\text{/Biomasa)}] - 405.12 \cdot (\text{término cuadrático})$$

Mientras que para la generación de alquitranes, el modelo teórico “provisional” con un 90% de confianza ajustado con un coeficiente de correlación del 72.65% quedaba expresado por.

mediante Regresión Múltiple para ajustar a un modelo matemático de segundo orden. Así, los resultados de los 13 experimentos realizados se ajustaron a un modelo polinomial de

cientes lineales; $\beta_{1,2}$, $\beta_{1,3}$ y $\beta_{2,3}$ los coeficientes de las interacciones binarias; $\beta_{1,1}$, $\beta_{2,2}$ y $\beta_{3,3}$ los coeficientes de los términos cuadráticos; X_1 , X_2 y X_3 son los factores o variables

$$\text{Generación de alquitranes (g/kg biomasa)} = 28.45 - 208.77 \cdot \text{Ratio (Catalizador/Lecho)} - 325.33 [\text{Ratio (Catalizador/Lecho)} \times \text{Ratio (O}_2\text{/Biomasa)}] + 665.23 \cdot (\text{término cuadrático})$$

Orden experimental	Variables diseño			Respuesta 1	Respuesta 2
	Ratio Catalizador/Lecho	Ratio Vapor agua/Biomasa	Ratio O ₂ /Biomasa	Rend. H ₂ (g/kg biomasa)	Generación alquitranes (g/kg biomasa)
12	0	1	0.075	31.18	18.32
13	0.125	1	0.15	50.67	15.94

Tabla 5. Experimentos adicionales para los modelos finales de rendimiento en hidrógeno y generación de alquitranes.

3.4. ANÁLISIS DE LOS EXPERIMENTOS ADICIONALES. MODELO FINAL.

Por tanto, para poder llegar a los modelos teóricos finales, se plantearon dos experimentos complementarios. Los resultados de los experimentos adicionales para deshacer la confusión de los términos cuadráticos quedan reflejados en la tabla 5.

De acuerdo a la metodología estadística, se analizaron los resultados de los 13 experimentos realizados

segundo orden para ambas variables respuesta (Y_i):

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 \times X_1 + \beta_2 \times X_2 + \beta_3 \times X_3 + \beta_{1,2} \times X_1 \times X_2 + \beta_{1,3} \times X_1 \times X_3 + \beta_{2,3} \times X_2 \times X_3 + \beta_{1,1} \times X_1^2 + \beta_{2,2} \times X_2^2 + \beta_{3,3} \times X_3^2 + \epsilon$$

donde β_0 es el término independiente; β_1 , β_2 y β_3 son los coefi-

experimentales y ϵ es el error experimental.

En la tabla 6 se recogen los resultados de dicho análisis.

Para la respuesta del Rendimiento en Hidrógeno, se obtuvo un modelo donde permanecían las influencias de los factores principales *Ratio Vapor/Biomasa* y *Ratio O₂/Biomasa* así como la interacción binaria (*Ratio Catalizador/Lecho* x *Ratio O₂/Biomasa*). También presentaban influencia cuadrática esos dos factores principales, descartándose la del fac-

Análisis de Regresión Múltiple					
Variable dependiente:	Rendimiento en H ₂				
Variable de Selección:	All data				
Parámetro	Estimación	Error estándar	T estadístico	p-Valor	
CONSTANTE	- 41.435	11.3529	- 3.64974	0.0082	
Ratio Vapor/ biomasa	208.045	29.4044	7.0753	0.0002	
Ratio O2/biomasa	- 658.494	108.277	- 6.08158	0.0005	
Ratio Catalizador/Lecho x Ratio O2/Biomasa	734.297	85.4154	8.59677	0.0001	
(Ratio Vapor/Biomasa) ²	- 102.46	14.6565	- 6.99076	0.0002	
(Ratio O2/Biomasa) ²	3178.93	684.12	4.64675	0.0024	

Análisis de Varianza					
Fuente	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	Cociente-F	P-Valor
Modelo	1535.86	5	307.173	28.60	0.0002
Residuo	75.1844	7	10.7406		
Total (Corr.)	1611.05	12			

R-cuadrado = 95.3332 porcentaje
 R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 91.9998 porcentaje
 Error estándar de est. = 3.27729
 Error absoluto medio = 2.02046
 Estadístico de Durbin-Watson = 2.04759 (P=0.2140)
 Autocorrelación residual en Lag 1 = -0.0569983

Tabla 6. Análisis de regresión múltiple y análisis de varianza para el modelo de segundo orden de la producción de hidrogeno

tor *Ratio Catalizador/Lecho* al no ser significativa desde el punto de vista estadístico.

El modelo teórico finalmente obtenido presenta un coeficiente de determinación R² ajustado a los grados de libertad igual a 0.919998 lo que significa que, con un 95% de confianza, el 91.9998% de la variabilidad en la respuesta puede ser explicado por ese modelo. Dicho modelo viene dado por la siguiente expresión matemática.

Las superficies de respuesta estimadas se muestran en la figura 3.

Siguiendo la misma metodología en el caso de la respuesta relativa a la Generación de Alquitranes, la Regre-

sión Múltiple proporcionó un modelo matemático donde desaparecía la influencia lineal del factor principal *Ratio Vapor/Biomasa*, manteniéndose la influencia de la interacción binaria (*Ratio Catalizador/Lecho x Ratio O₂/Biomasa*), además de la influencia cuadrática del factor principal *Ratio O₂/Biomasa*. El resto de factores principales y de interacciones se descartaron puesto que no eran significativas desde el punto de vista estadístico.

En la tabla 7 se resumen los resultados de dicho ajuste.

Así el modelo teórico finalmente obtenido presentaba un coeficiente

de determinación R² ajustado a los grados de libertad de un 0.6663. Es decir con un 90% de confianza el 66,63% de la variabilidad en la generación de alquitranses se puede predecir mediante la siguiente expresión matemática.

La superficie de respuesta estimada se muestra en la figura 4.

La figura 5 muestra los gráficos de la distribución de los residuos, definidos como las diferencias entre los valores calculados y los observados respecto a los valores observados para ambas respuestas estudiadas: producción de hidrógeno y generación de alquitranses. En ambos casos, los

$$\text{Rend. H}_2 \text{ (g/kg biomasa)} = - 41.44 + 208.85 \cdot \text{Ratio (Vapor/Biomasa)} - 658.49 \text{ Ratio (O}_2\text{/Biomasa)} + 734.30 [\text{Ratio (Catalizador/Lecho)} \times \text{Ratio (O}_2\text{/Biomasa)}] - 102.5 \cdot [\text{Ratio (Vapor/Biomasa)}]^2 + 3178.93 [\text{Ratio (O}_2\text{/Biomasa)}]^2$$

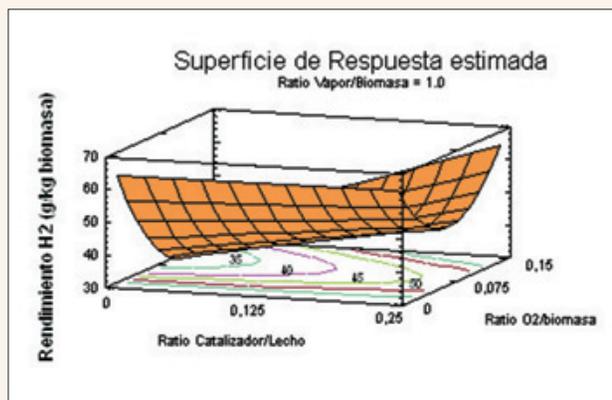
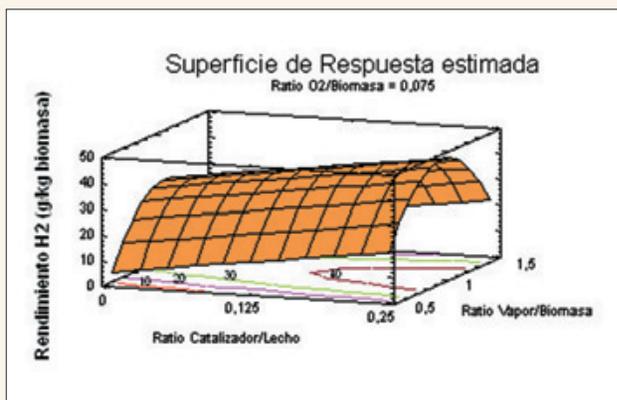


Fig. 3. Superficies de respuesta para el rendimiento en hidrógeno empleando serrín y dolomita calcinada como lecho.

Análisis de Regresión Múltiple					
Variable dependiente:	Generación de alquitranes				
Variable de Selección:	All data				
Parámetro	Estimación	Error estándar	T estadístico	p-Valor	
CONSTANTE	16.3648	2.199	7.44265	0.0000	
Ratio Catalizador/Lecho x Ratio O ₂ /Biomasa	- 631.542	129.045	- 4.89396	0.0009	
(Ratio O ₂ /Biomasa) ²	513.343	178.931	2.86895	0.0185	

Análisis de Varianza					
Fuente	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	Cociente-F	P-Valor
Modelo	592.339	2	296.1690	11.98	0.0029
Residuo	222.47	9	24.7188		
Total (Corr.)	814.808	11			

R-cuadrado = 72.6967 porcentaje
 R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 66.6293 porcentaje
 Error estándar de est. = 4.97181
 Error absoluto medio = 3.39573
 Estadístico de Durbin-Watson = 1.99825 (P=0.4459)
 Autocorrelación residual en Lag 1 = -0.0823812

Tabla 7. Análisis de regresión múltiple y análisis de varianza para el modelo de primer orden de la generación de alquitranes.

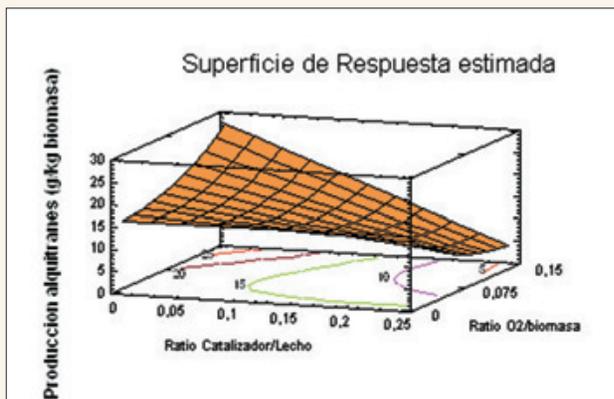


Fig. 4. Superficie de respuesta para generación de alquitranes empleando serrín y dolomita calcinada como lecho.

ajustes son buenos porque ambas distribuciones no muestran ninguna tendencia respecto a la predicción de las respuestas.

3.5. OPTIMIZACIÓN DE LAS RESPUESTAS.

En cuanto a la optimización de las respuestas se trata en este caso de buscar la combinación de niveles en la región estudiada de cada uno de los factores considerados que maximice el Rendimiento en Hidrógeno y que minimice la Generación de alquitranes.

$$\text{Generación de alquitranes (g/kg biomasa)} = 16.37 - 631.54 [\text{Ratio (Catalizador/Lecho)} \times \text{Ratio (O}_2\text{/Biomasa)}] + 513.34 \cdot [\text{Ratio (O}_2\text{/Biomasa)}]^2$$

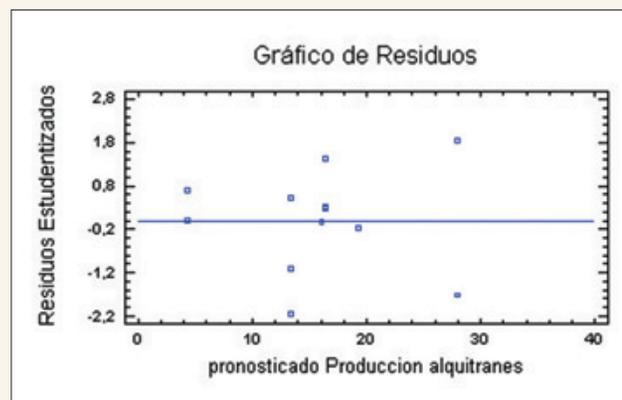
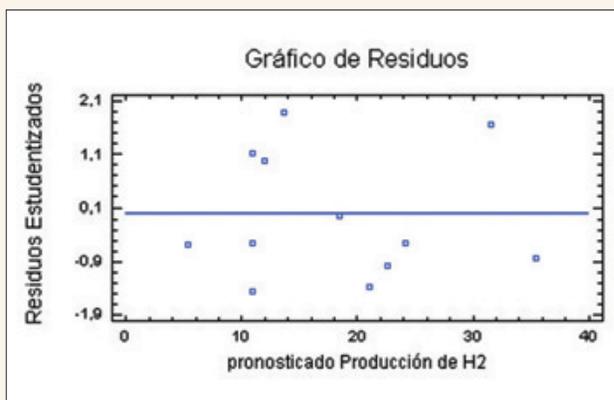


Fig. 5. Diagramas de residuos de los modelos de segundo orden para la producción de hidrógeno y la generación de alquitranes empleando serrín y dolomita calcinada como lecho.

En el caso de la Producción de hidrógeno, el máximo valor de dicha propiedad se obtendría colocando el *Ratio Catalizador/lecho* en 0.25, el *Ratio Vapor/biomasa* en el nivel 1 y el *Ratio O₂/Biomasa* en el nivel 0.15 con lo que se alcanzaría un valor teórico de 64.44 ± 4.9 g de hidrógeno/kg de biomasa.

En cuanto al mínimo valor teórico para la Generación de alquitranes se obtendría colocando el *Ratio Catalizador/lecho* en 0.25, el *Ratio Vapor/biomasa* en el nivel 1 y el *Ratio O₂/Biomasa* en el nivel 0.15 con lo que se obtendría un valor teórico de 4.33 ± 5.9 g de de alquitranes/kg biomasa.

Finalmente, la validez de los modelos fue evaluada realizando un experimento adicional que fue llevado a cabo en la región experimental óptima (0.25 para el ratio Catalizador/Lecho, 1 para el Ratio Vapor/Biomasa y 0.15 para el Ratio O₂/Biomasa). Se obtuvieron 59.84 g de hidrógeno/kg biomasa y 10.19 g de alquitranes/kg biomasa, que se ajustaban a los intervalos de valores predichos por los modelos 64.44 ± 4.9 y 4.33 ± 5.9 g/kg Biomasa, respectivamente.

Puesto que los valores de los resultados obtenidos estaban en sintonía con los valores predichos por los modelos, se confirma que el diseño factorial y la metodología estadística utilizada representan con precisión la gasificación de serrín de pino con vapor de agua dentro del rango experimental estudiado a la vez que permiten la determinación de las condiciones operativas óptimas.

4. DISCUSIÓN

Los resultados de este estudio demuestran que el diseño estadístico de experimentos es una metodología adecuada para la optimización de la gasificación con vapor de biomasa residual forestal para la obtención de hidrógeno. Esta técnica estadística ha permitido la modelización del proceso de gasificación de la biomasa seleccionada realizando el mínimo número de ensayos en planta piloto, al tiempo que ha sido provechosa para identificar posibles mejoras y optimizaciones tanto en el rendimiento de hidrógeno obtenido como en la generación de alquitranes

El *Rendimiento en Hidrógeno* obtenido tras los ensayos de gasificación de vapor con adición de oxígeno empleando serrín de pino como biomasa y dolomita calcinada como catalizador del lecho depende linealmente del *Ratio Vapor/Biomasa* y del *Ratio de O₂/Biomasa*. Además presenta influencia cuadrática de los mismos factores. Igualmente se ha detectado la influencia de la interacción binaria [*Ratio (Catalizador/Lecho) x Ratio (O₂/Biomasa)*]. El resto de los factores, dentro de los márgenes estudiados no afectan a la respuesta, y tampoco ningún factor influye significativamente en la variabilidad.

La *Generación de Alquitranes* resultante en los ensayos de gasificación de vapor con adición de oxígeno presenta influencia cuadrática *Ratio Vapor/Biomasa*. Igualmente se ha detectado la influencia de la interacción binaria [*Ratio (Catalizador/Lecho) x Ratio (O₂/Biomasa)*]. El resto de los factores, dentro de los márgenes estudiados no afectan a la respuesta, y tampoco ningún factor influye significativamente en la variabilidad.

En cuanto a la optimización del proceso, se ha calculado la combinación de niveles de factores que maximiza el *Rendimiento en Hidrógeno* a la vez que minimiza la *Generación de Alquitranes* en la región estudiada. En ambos modelos teóricos, los intervalos teóricos óptimos se han obtenido colocando el *Ratio Catalizador/lecho* en 0.25, el *Ratio Vapor/biomasa* en el nivel 1 y el *Ratio O₂/Biomasa* en el nivel 0.15, resultando concretamente un 64.44 ± 4.9 g de hidrógeno/kg de biomasa y 4.33 ± 5.9 g de de alquitranes/kg biomasa.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Departamento de Industria, Comercio y Turismo del **Gobierno Vasco** mediante el *Programa de I+D+i ETORTEK 2005-2007* (Contrato S-PE06IN10).

6. BIBLIOGRAFÍA

- Arias-Ergueta PL et al. "El hidrógeno como nuevo vector energético". *DYNA Ingeniería e Industria*. Junio 2008. Vol.83-5 p.291-295

- Artech A, Aragón JJ, Rincón I., et al. "Optimization of biological conversion of industrial glycerol using experimental design". En: *Proceedings of the 16th European Biomass Conference & Exhibition, (Valencia, 2-6 June 2008)*. ISBN: 978-88-89407-58-1

- Aznar MP, Caballero MA, Corella J, et al. "Hydrogen production by biomass gasification with steam O₂ mixtures followed by a catalytic steam reformer and a CO-shift system" *Energy & Fuels*, May 2006, Vol. 20-3, p. 1305-1309.

- Bustero I, Obieta I, Artech A, et al. "Control of the properties of carbon nanotubes synthesized by CVD for application in electrochemical biosensors". *Microchimica Acta*, 2006, Vol. 152, No. 3-4, p. 239 – 247.

- Corella J, Molina G, Toledo JM. "Biomass Gasification with pure steam in fluidized bed. Revised". En: *Proceedings of the 15th European Biomass Conference & Exhibition, (Berlin, 7-11 May 2007)*. ISBN: 978-88-89407-59-X.

- European Committee for Standardization. "*Biomass Gasification-Tar and Particles in Product Gases – Sampling & Analysis*". CEN Technical Specification CEN/TS 15439 : 2006.

- Garmendia N, Artech A, Obieta I. "XRD study of the effect of the processing variables on the synthesis of nanozirconia in the presence of MWCNT". En: *Proceedings of the 2nd International Conference on Advanced Nanomaterials*, (Aveiro, 22-25 June 2008).

- Perez S, Belsue M, Zamorano S, et al. "From biomass to bio-hydrogen: an integrated study of the optimum process". En: *Proceedings of the 16th European Biomass Conference & Exhibition, (Valencia, 2-6 June 2008)*. ISBN: 978-88-89407-58-1.

- Perez S; Belsue M, Artech A. "Successful Technology Combination for Sewage Sludge Treatment". En: *Proceedings of the 15th European Biomass Conference & Exhibition, (Berlin, 7-11 May 2007)*. ISBN: 978-88-89407-59-X

- Prat A, Tort-Martorell X, Grima P, et al. *Métodos estadísticos. Control y mejora de la calidad*. 1^a edición, Barcelona. Edicions UPC, 1994, p.181-331, ISBN: 84-7653-444-2. ■