

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

REFORMADO CATALÍTICO DE ALQUITRANES MODELOS DERIVADOS DE LA GASIFICACIÓN DE RESIDUOS AGROFORESTALES

García Lina^{1*}, Cordoba Misael¹, Dosso Liza¹, Vera Carlos¹, Busto Mariana¹, Badano Juan¹

¹ INCAPE, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL, CONICET), Colectora Ruta Nacional 168 Km 0 – Predio Conicet Dr. Alberto Cassano Santa Fe, Argentina
*Email: lgarcia@fiq.unl.edu.ar

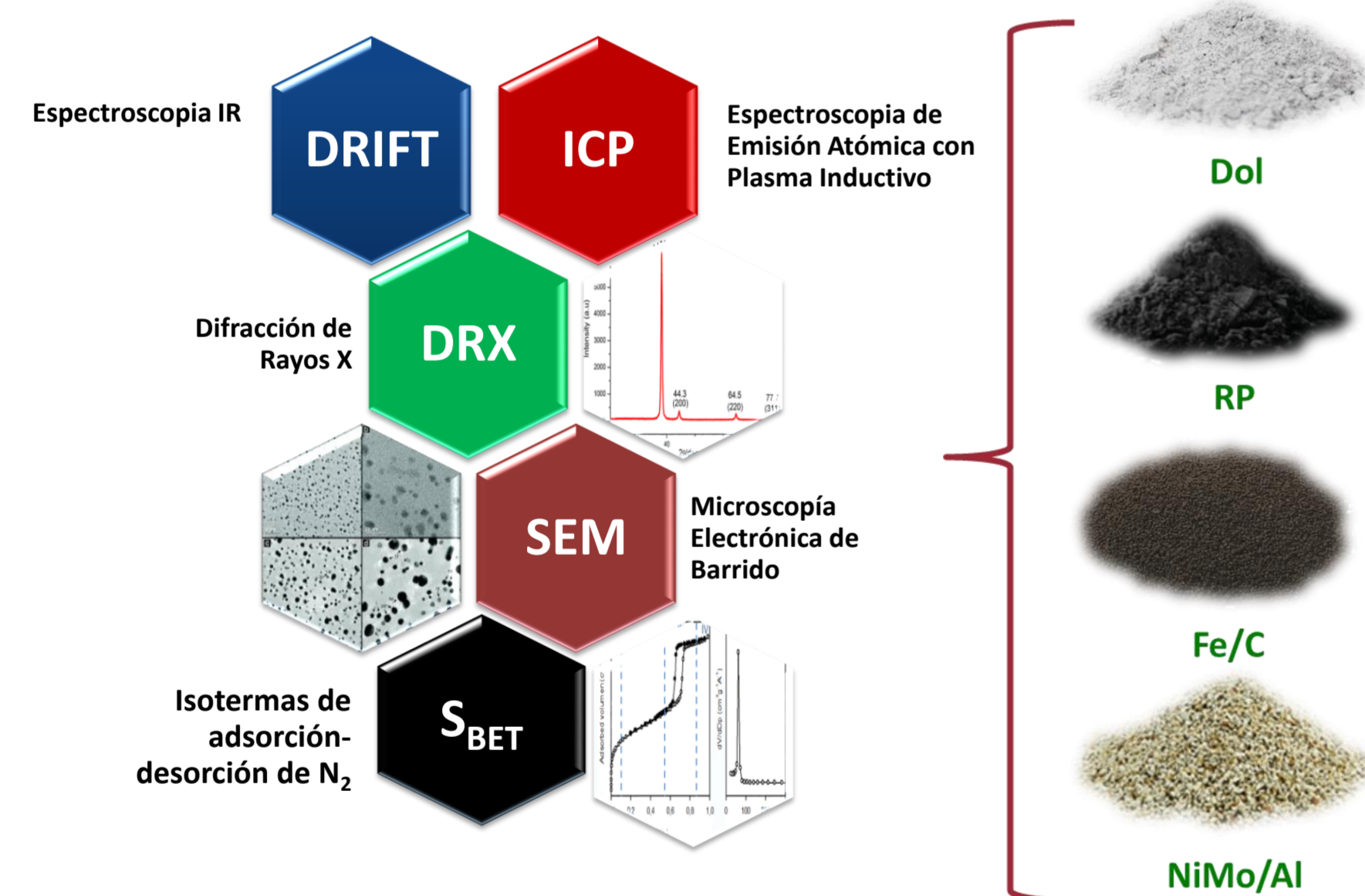
Introducción

La gasificación es la conversión termoquímica de biomasa en presencia de un agente gasificante o mezcla de estos, en la cual se producen gases como el monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂), metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂), así como hidrocarburos ligeros o pesados, estos últimos conocidos como alquitranes. La formación de alquitranes es uno de los problemas críticos para la aplicación de esta tecnología. Son una mezcla compleja de varios compuestos orgánicos de peso molecular mayor al benceno [1]. En una muestra típica de alquitranes pueden encontrarse compuestos como benceno (30%), tolueno (14-24%), naftaleno (10-15%), compuestos fenólicos (7%), otros hidrocarburos aromáticos monocíclicos (8-13%) y heterocíclicos (10%) [2, 3]. Los alquitranes tienen efectos negativos sobre el funcionamiento del sistema ya que pueden condensarse sobre la superficie de filtros, máquinas e intercambiadores de calor y sobre el medioambiente. Por lo cual la eficiencia de la eliminación del alquitrán es esencial. Las tecnologías clásicas para el acondicionamiento del gas, incluyen métodos físicos, craqueo térmico y reformado catalítico [3]. En este trabajo se estudia el reformado catalítico en fase vapor de una mezcla modelo de alquitranes sobre diferentes catalizadores en un reactor de lecho fijo, comparando la efectividad de un residuo de pirólisis (RP) derivado del proceso de pirólisis/gasificación con catalizadores comerciales de Fe soportado en carbón activado (Fe/C), Ni y Mo soportado en alúmina (NiMo/Al) y Dolomita (Dol).



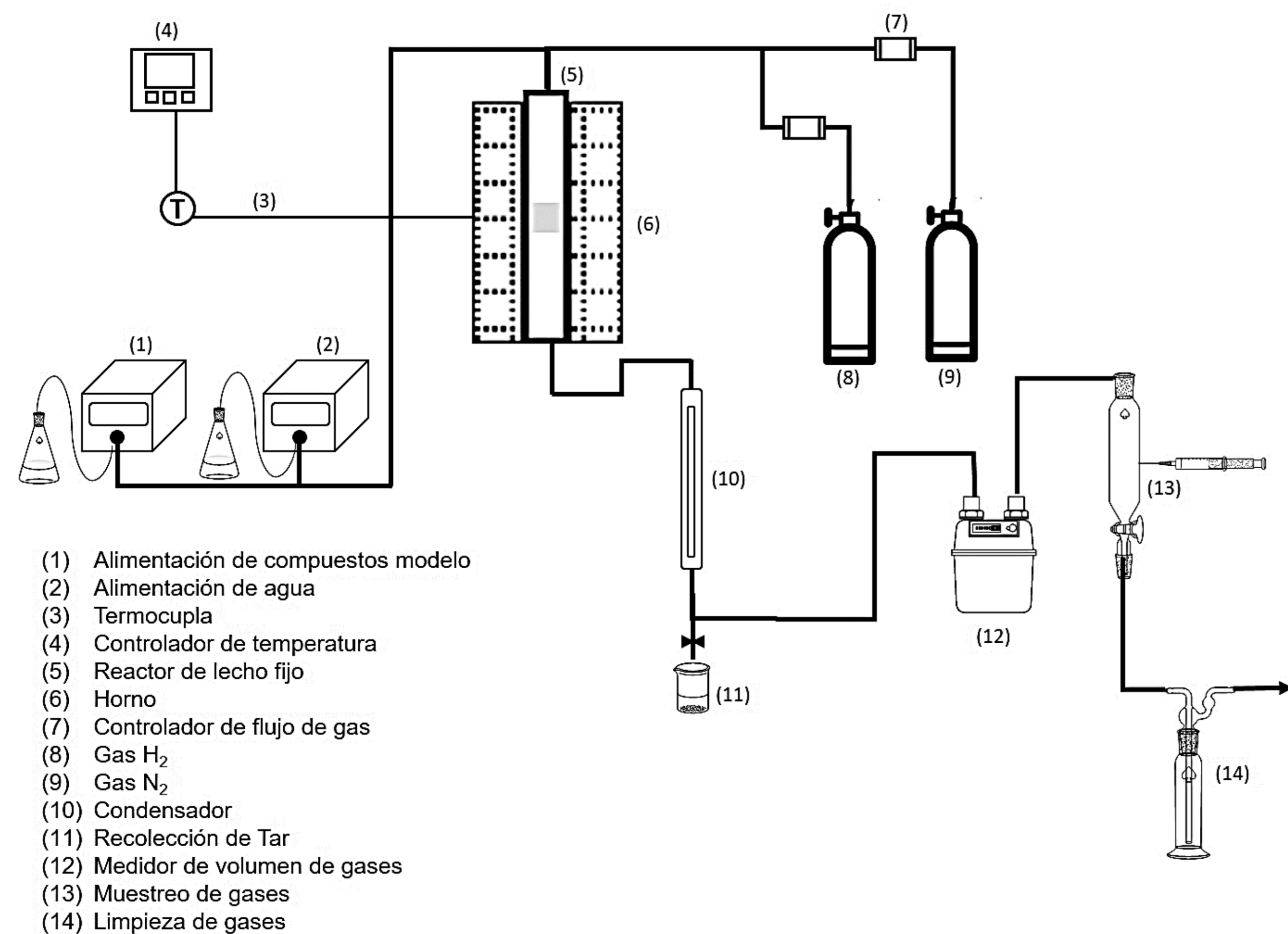
Desarrollo Experimental

Técnicas de caracterización empleadas



Test catalítico: reacciones de Reformado

Los catalizadores RP, Fe/C y NiMo/Al fueron reducidos in-situ por 60 min en flujo de H₂ a la temperatura de reacción, mientras que el catalizador de Dol fue tratado térmicamente con flujo de N₂ a la temperatura de reacción. Se tomaron muestras líquidas y gaseosas cada 30 minutos, las cuales se analizaron por CG-FID/TCD. La solución modelo de alquitranes está conformada por el solvente metanol y los compuestos aromáticos de un solo anillo y poliaromáticos sin y con heteroátomos (xileno, etilbenceno y cumeno: 500 ppm; tolueno, naftaleno, fenol y quinoleína: 1000 ppm); con un flujo de TAR de entrada de 0,5 mL/min. El reformado se realizó, variando parámetros como la temperatura (600-700°C) y la relación masa catalizador-flujo (W/F: 6,2 y 12,2) sobre la conversión (X), la relación H₂/CO y la desactivación de los catalizadores.



Esquema 1. sistema de reformado catalítico de lecho fijo.

Resultados y Discusión

Tabla 1: Resultados ICP y parámetros texturales de los catalizadores

Elemento (%)	Fe/C	NiMo/Al	RP	Dol
Fe	7,1	-	1,04	-
Ni	-	1,5	-	-
Mo	-	8,9	-	-
Ti	-	-	0,041	-
Ca	-	-	5,5	21,4
Si	-	-	2,9	-
Zn	-	-	0,86	-
Mg	-	-	-	12
S _{BET} (m ² /g)	601,8	173,6	4,5	5,67
Vol _{Por} (cm ³ /g)	0,392499	0,282883	0,013251	0,006380
D _{Por} (nm)	2,6	6,5	12,7	4,5

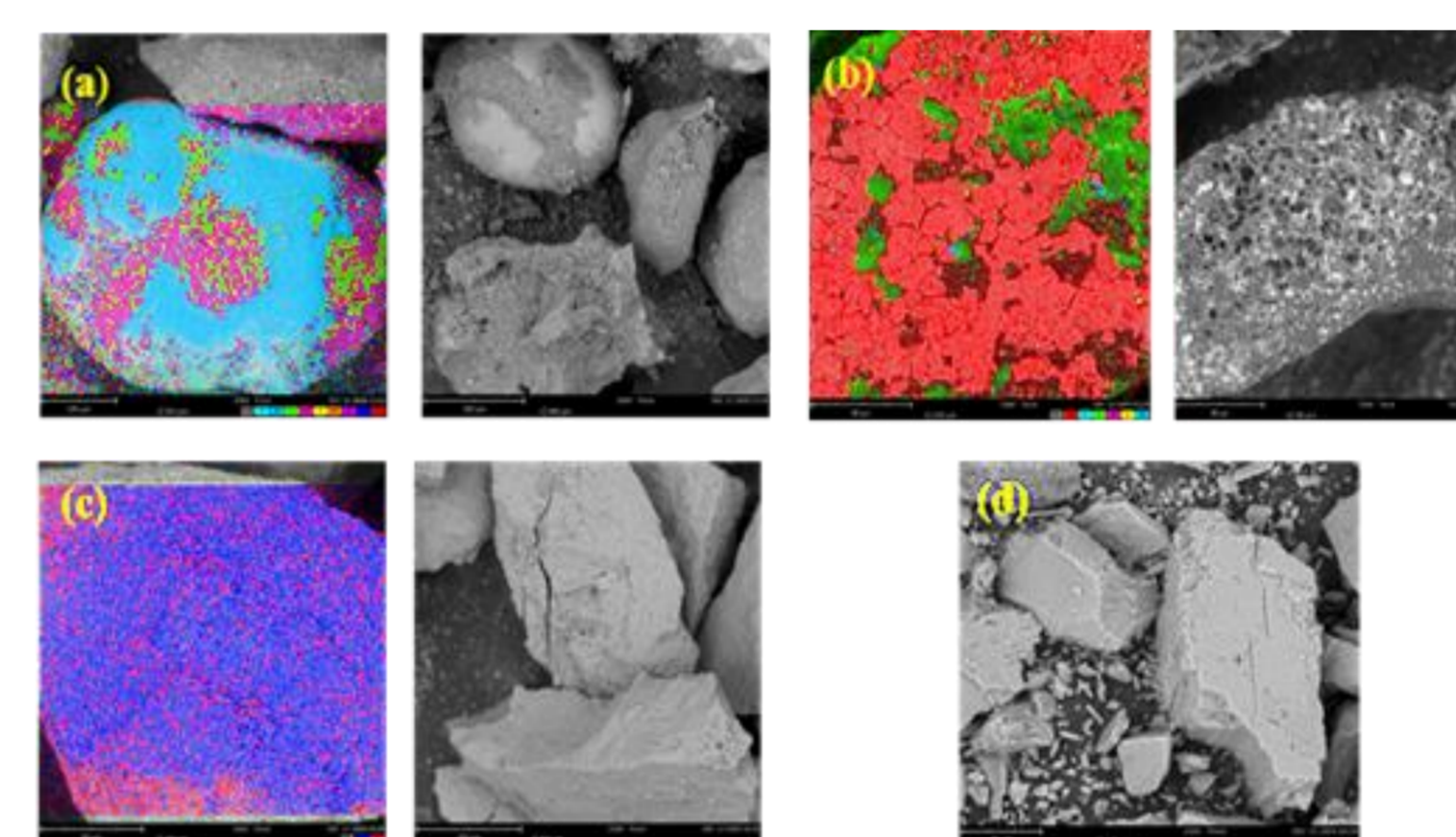


Figura 1. Imágenes SEM-EDX de (a) RP, (b) Fe/C, (c) NiMo/Al y (d) Dol.

En la figura 1, las imágenes SEM-EDX confirman los resultados de ICP presentados en la tabla 1. Para el RP los elementos superficiales son Si, C, Ca, Ti y Fe; esto nos permite inferir una composición similar en el bulk. En el caso del Fe/C, el Fe es el componente mayoritario y se observan algunos sectores del carbono del soporte. Las partículas observadas se ven irregulares y con un alto grado de porosidad. Para el NiMo/Al, el mapping muestra una alta dispersión de las partículas de Mo y Ni, así como aglomeraciones cristalinas de amplio rango. Dol presenta una apariencia lisa y una distribución heterogénea en el tamaño de las partículas.

Tabla 2: Resultados a 600 °C, W/F: 12,2, TAR/agua: 10/2, tiempo: 240 min

	Fe/C	RP	Dol	NiMo/Al
H ₂ /CO	3,5	3,9	2,5	1,9
Conversión (%)	23,8	28,6	44,5	45,1
Coque (%)	4,3	13,6	12,45	26,9

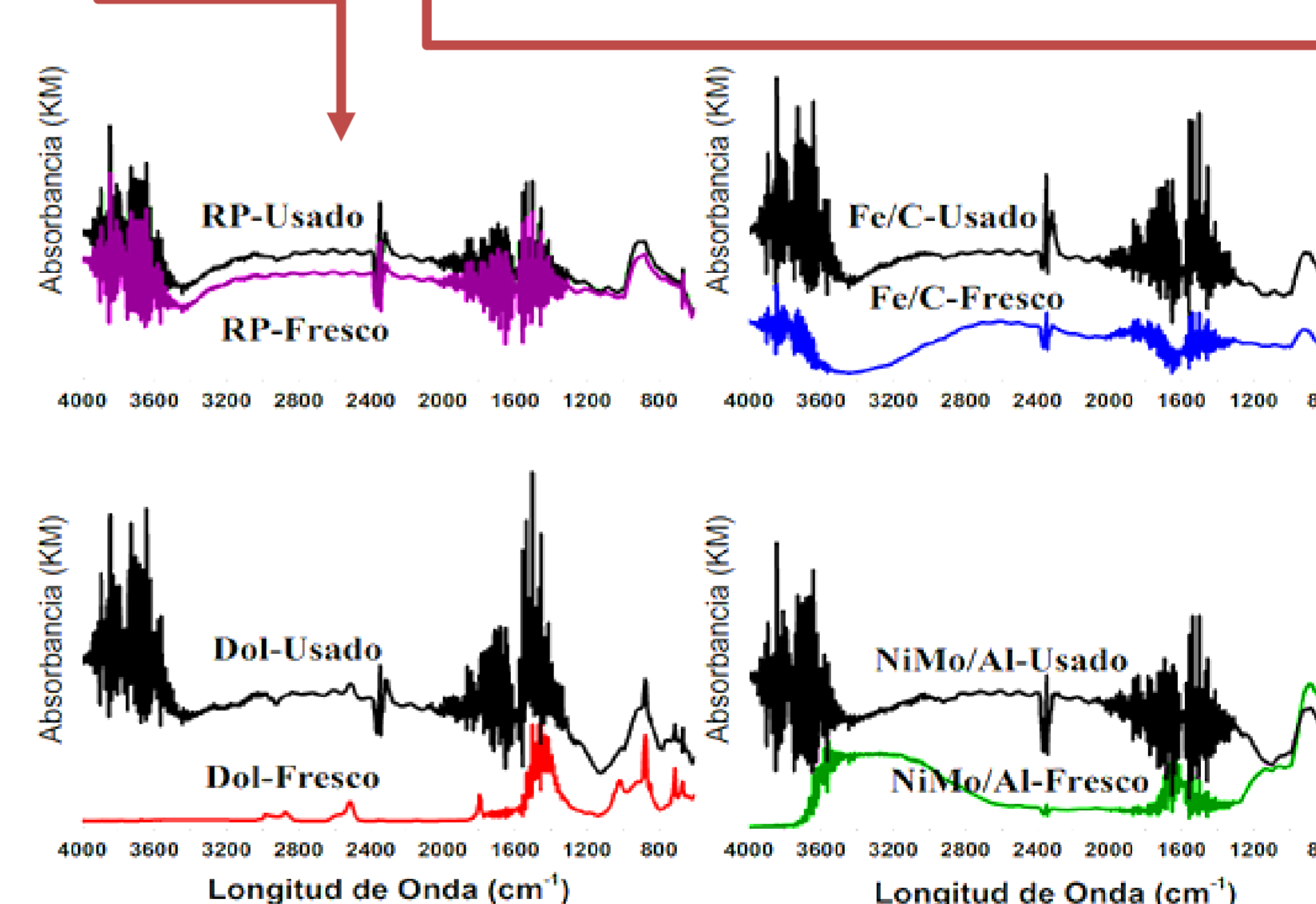


Figura 2. DRIFT catalizadores frescos y usados.

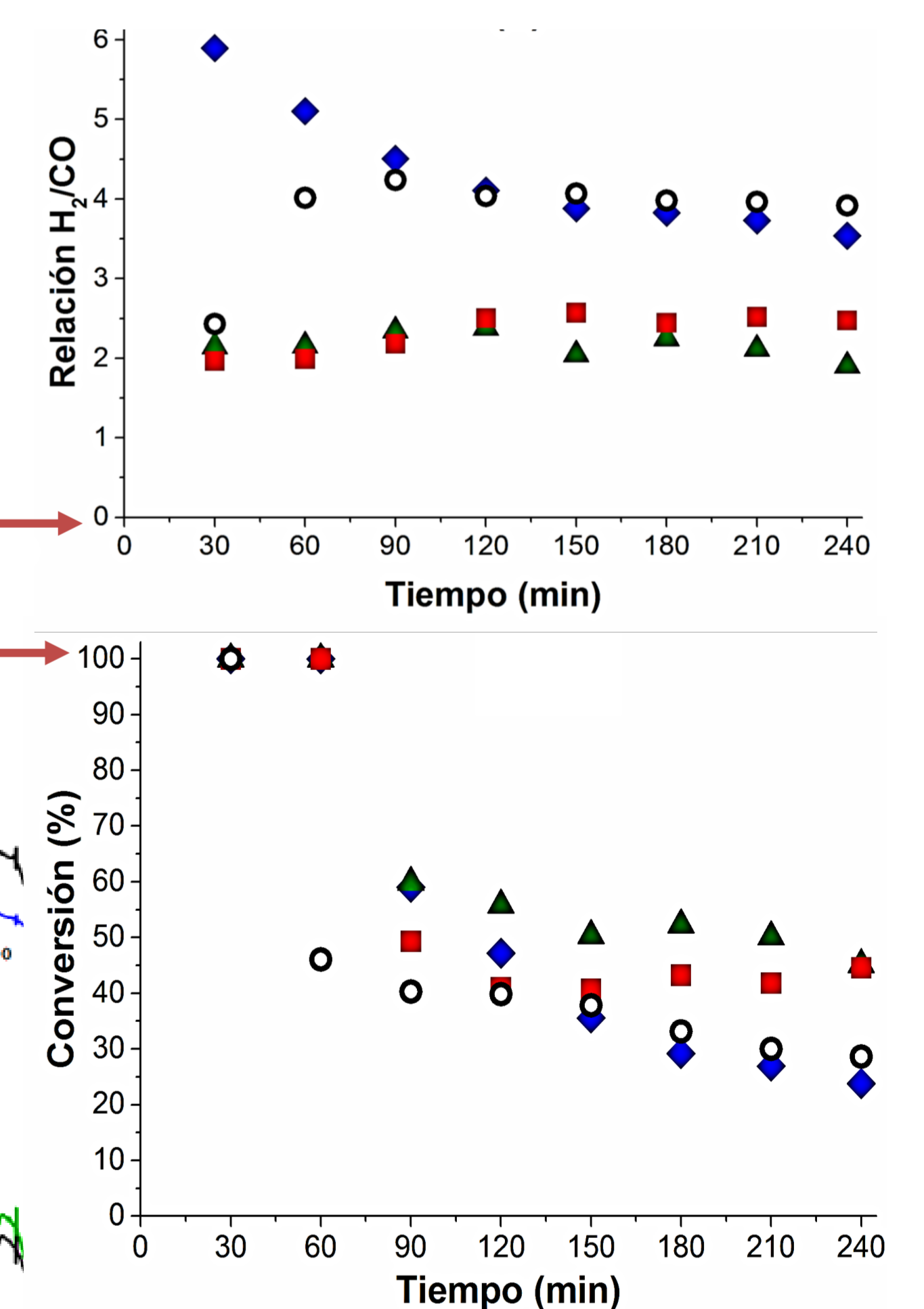


Figura 3. Conversión de alquitranes (%) y relación H₂/CO en función del tiempo (min). (♦) Fe/C; (▲) NiMo/Al; (■) Dol; (●) RP a 600°C, relación 10/2 y W/F: 12,2.

Como resultados se obtiene que el RP presenta una actividad intermedia en comparación con los demás catalizadores a 600°C (X_{total}:28,6%) pero con la mejor relación de H₂/CO cercana a 4 (Tabla 2). El aumento de temperatura favorece al catalizador de NiMo/Al manteniendo conversión total (X: 99,9 %) durante los 240 min de reacción, pero con el valor más bajo de H₂/CO de 2.

Conclusiones

Todos los catalizadores evaluados presentan actividad en el reformado de compuestos modelos de alquitranes a 600°C y el contenido de coque no presenta una correlación con la caída de actividad frente a la conversión de los compuestos modelos de alquitranes. Para correlacionar los resultados de desactivación se requiere de estudios adicionales. Con estos resultados preliminares, el catalizador de RP es uno de los más promisorios a usar en el reformado, teniendo en cuenta que es un residuo del mismo proceso de pirólisis/gasificación (consideraciones económicas) y que sus resultados de conversión y calidad de gas fueron aceptables comparado con los catalizadores comerciales.

Referencias

- Maniatis, K., and Beenackers A., Biomass and Bioenergy, 2000, 18, 1-4.
- Guan, G., et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 58, 450-461.
- Milne, T.A., R.J. Evans, and N. Abatzoglou, TOPICAL United States. 1998.