

Gasificación Catalítica de Biomasa a Escala Banco para Generar Energía

García Lina^{1,2*}, Córdoba Misael^{1,3}, Dosso Liza¹, Vera Carlos¹, Busto Mariana¹, Badano Juan¹

¹INCAPE, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL, CONICET), Colectora Ruta Nacional 168 Km 0 – Predio Conicet Dr. Alberto Cassano Santa Fe, Argentina

²Grupo de Investigación Ciencia e Ingeniería en Sistemas Ambientales (GCISA), Facultad de Ingeniería Civil, Universidad del Cauca, calle 5 No. 4-70, Popayán Cauca, Colombia.

³Grupo de Investigación en Catálisis, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Universidad del Cauca, calle 5 No. 4-70, Popayán-Cauca, Colombia.

*Email: lgarcia@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: Gasificación; Catálisis; Alquitrán; Biomasa, Gas pobre.

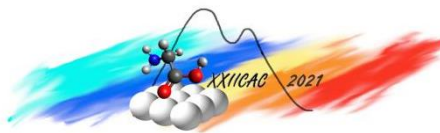
Resumen

Se estudió la gasificación catalítica de viruta de pino, para lo cual se construyó un gasificador a escala banco de lecho fluidizado con una capacidad máxima de alimentación de 1.6 kg/h. Se evaluó en el gasificador de lecho fluidizado, 400 g del catalizador de dolomita (Dol) y aguas abajo en el reactor de lecho fijo, se evaluaron 4 catalizadores: Fe/C, Dol, NiMo y residuo de pirolisis (RP); siendo el NiMo un catalizador descartado de una unidad de hidrodesulfuración (HDS) y el RP un residuo obtenido de un proceso de pirolisis. Se estudiaron dos condiciones diferentes de relación vapor de agua+oxígeno/biomasa (GR: 0 y 0.9) para dos temperaturas con una relación equivalente (ER: 0.45).

Los parámetros a evaluar para determinar la performance de los catalizadores y la calidad del gas pobre, fueron conversión de alquitranes, maximización del contenido de H₂ y poder calorífico inferior (LHV). Todos los catalizadores evaluados en el reactor de lecho fijo tuvieron reducciones de alquitranes superiores al 60% con valores desiguales en contenido de H₂ y LHV. Los catalizadores residuos de otros procesos fueron los más promisorios con buenos resultados catalíticos, bajo contenidos de alquitranes y buenos valores calóricos.

Abstract

The catalytic gasification of pine chips was studied. A fluidized bed bench-scale gasifier was used as a front reactor which was operated in series with a downstream fixed bed catalytic reactor with a maximum capacity of 1.6 kg of pine chips per hour. Four kinds of catalysts were tried, dolomite, Fe/C, NiMo and char (RP). Dolomite (400 g) is used only in the fluidized bed. NiMo is a spent hydrodesulfurization catalyst while the char is a carbonaceous residue from the pyrolysis of plastics, tyre rubber and oil. Two values of the (steam+oxygen)/biomass ratio (GR: 0 y 0.9) and two different temperatures were tried. The equivalence ratio was kept constant at 0.45. The studied performance variables were the tar removal degree, the hydrogen content and the lower heating value (LHV) of the product gas. All catalysts tested in the packed bed reactor produced tar reduction degrees of over 60% while hydrogen concentration and heating value had uneven values. Spent NiMo catalysts and residual char showed the best results, producing a gas with low tar contents and good heat content.



Introducción

La situación energética y medioambiental mundial hace que la generación de energía mediante procesos basados en fuentes renovables tome mayor relevancia. La ventaja de estos sistemas es la creación de nuevas fuentes de energía y la reducción a la dependencia a los combustibles fósiles y a las emisiones de CO₂ globales. Uno de los pilares de la economía del futuro es la economía circular buscando que la reducción de emisiones de CO₂ para 2050 sea menores a 5 Gton [1]. La economía circular busca dar soluciones que reduzcan el impacto de la contaminación y las emisiones, lo que es residuo para unos procesos puede ser materia prima para otros.

La gasificación de biomasa es una tecnología amigable con el medio ambiente, utiliza un combustible no fósil, neutro desde el punto de vista del ciclo de carbono y es una forma limpia de conversión de residuos en energía eléctrica o térmica, con una eficiencia energética que puede alcanzar rendimientos superiores al 50%, dependiendo de la planta, la calidad de la biomasa y del agente gasificante [2]. La gasificación es un proceso termoquímico que convierte la biomasa sólida en un gas combustible bajo condiciones de alta temperatura y en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno, vapor de agua, etc.). Dependiendo del tipo de agente gasificante se obtienen diferentes calidades de gases. Si es aire se logra gas pobre y si es oxígeno se obtiene gas rico, con mayor poder calorífico [3]. Un gas pobre tiene un bajo contenido calórico en relación, por ejemplo, al gas natural (del orden de la cuarta parte). El gas pobre obtenido durante la gasificación de biomasa provee un combustible alternativo para diferentes aplicaciones como son calderas, motores de combustión interna, quemadores y turbinas de gas [4]. Esta fuente alternativa de energía presenta varias dificultades en su utilización; una de ella es la necesidad de un sistema eficiente de filtrado y acondicionado del gas pobre debido a la formación de alquitranes, lo que es un problema crítico para la aplicación de la tecnología de gasificación; los alquitranes son una mezcla compleja de varios compuestos orgánicos de peso molecular mayor al benceno [5]. El contenido de alquitrán máximo permitido para diferentes motores varía entre 1 a 500 mg/Nm³ (Tabla 1) [6].

Tabla 1: Límites permitidos de alquitranes para diferentes motores.

Equipo uso final	Límite máximo permitido (mg /Nm ³)
Turbina gas industrial	< 5
Celda combustible	< 1
Motores diésel y combustión interna	< 100
Compresores	50-500

Para un funcionamiento estable y seguro de todo el sistema, la eficiencia en la eliminación de alquitranes es esencial. Existen diferentes tecnologías para la remoción de alquitranes que se dividen de acuerdo con dónde sea llevado el tratamiento, si dentro y/o fuera del gasificador. El tratamiento dentro consiste en la modificación de los parámetros de operación con o sin catalizador para encontrar las condiciones operativas que minimicen la formación de alquitranes. El tratamiento fuera pueden ser métodos termoquímicos que descomponen el alquitrán, como los catalíticos (reformado e hidrogenación) o por métodos mecánicos de separación usando ciclones, filtros o adsorbedores [7,8].

Existen un gran número de estudios de catalizadores a base de Ni y otros metales de transición (como Fe, Co, Cu, etc.), como catalizadores de metales nobles (Pt, Rh y Ru), que muestran una alta actividad en las reacciones de reformado, pero son inadecuados para su uso práctico por sus altos costos. Existen además materiales naturales a base de metales alcalinotérreos (como la dolomita u olivina) que son de bajo costo y presentan buena actividad en el craqueo/descomposición de hidrocarburos [9].

El objetivo de este trabajo es encontrar catalizadores técnicamente viables, económicos y que den una solución medioambiental a los residuos de otros procesos. Para ello se construyó un gasificador de lecho fluidizado a escala banco, que será alimentado con residuos agroforestales como la viruta de pino. Se estudiará la tecnología de tratamiento catalítica dentro del reactor fluidizado (gasificador) acoplado aguas abajo a un reactor de lecho fijo. Los catalizadores estudiados serán: dos comerciales como dolomita (Dol) e hierro sobre carbón activado (Fe/C) y otros dos, residuos de otros procesos, como

níquel/molibdeno sobre alúmina (NiMo), catalizador descartado de una unidad de hidrodesulfuración (HDS) y un residuo carbonoso de la pirólisis de plástico, caucho y aceite (RP). Se busca obtener un gas pobre óptimo con bajo contenido de alquitranes y máxima producción de H_2 .

Experimental

Preparación de Catalizadores y de la viruta de pino

La biomasa usada, viruta de pino, fue tamizada entre 0.50-0.85 mm y secada a 120°C por 48 h. Los catalizadores usados en el tratamiento dentro (reactor lecho fluidizado) fueron tamizados entre 0.25 - 0.50 mm y los usados fuera (reactor de lecho fijo) entre 0.50-0.85 mm.

El catalizador RP fue provisto por la empresa WENTEN S.R.L. este residuo carbonoso lo obtuvieron al someter a pirólisis una mezcla de materiales como el polietileno, poliestireno, aceite de moto, caucho entre otros. La Dol fue provista por José Luis Calvo - Explotación Minera la cual fue calcinada a 700°C , el Fe/C fue provisto por la empresa BPV S.R.L mientras que NiMo es un catalizador agotado de HDS de refinería el cual fue calcinado a 600°C . Los catalizadores fueron reducidos en flujo de H_2 (100 mL/mto) a 600°C por 1 hora previo a su uso en el reactor de lecho fijo.

Caracterización de los catalizadores y de la viruta de Pino

Para determinar el contenido metálico de los elementos presentes en los catalizadores evaluados se empleó la técnica ICP. Para determinar la morfología y la composición elemental superficial en cada catalizador se usó la técnica de Microscopia electrónica de barrido (SEM) con EDX. La técnica de fisorción de N_2 , se realizó para determinar la superficie específica expuesta y sus parámetros texturales.

Pruebas de gasificación catalítica

Las pruebas de gasificación catalítica se realizaron en un gasificador de lecho fluidizado construido a escala banco, el cual está compuesto por: alimentación de viruta de doble tolva y tornillo sinfín transportador, entrada del agente gasificante (sistema de compresión de aire y bombeo de vapor de agua), reactor de gasificación catalítico auto térmico y presurizado, separación de partículas (ciclón y filtro colector), reactor de lecho fijo catalítico con horno, lavado de gases a través de ducha con recirculación de agua

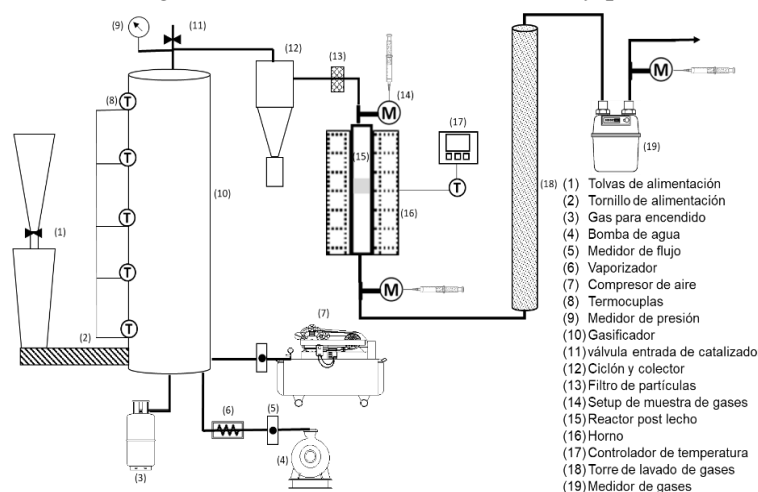
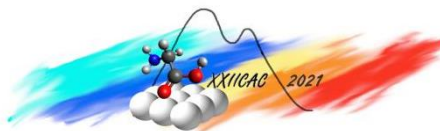


Figura 1: Esquema del sistema de gasificación de lecho fluidizado a escala banco.

reactor de lecho fijo catalítico con horno, lavado de gases a través de ducha con recirculación de agua muestreadores antes y después del reactor de lecho fijo, medidores de flujo, temperatura y presión a lo largo del sistema (figura 1). El equipo tiene una capacidad máxima de alimentación de 1.6 kg/h. Las pruebas se realizaron con un flujo de alimentación de 0.840 kg/h, el agente gasificante fue aire con una

relación equivalente (ER: 0.45) y mezcla de (vapor de agua + aire) /biomasa (GR: 0 y 0,9). La cantidad de catalizador utilizado en el reactor de lecho fluidizado fue de 400 g, lo que corresponde a una relación Catalizador/Biomasa (C/B): 0.32 mientras que en el reactor de lecho fijo se trabajó con una velocidad



espacial (WHSV): 6 h^{-1} . Se realizaron pruebas en dos condiciones: (1) 750°C y GR:0 y (2) 650°C y GR:0.9. El reactor de lecho fijo trabajó a 600°C para todas las pruebas.

Durante las pruebas de gasificación se tomaron muestras cada 30 min, en los diferentes puntos de muestreo (M, Figura 1), se procesaron por medio de la técnica de SPA (Adsorción en Fase Solida) y SPE (Extracción en Fase Solida) y las muestras obtenidas (líquidas y gaseosas) se analizaron por CG-FID/TCD Shimadzu 2014.

Resultados y discusión

Caracterización de Catalizadores y de la viruta de pino

En la tabla 2 se presenta el contenido metálico y las propiedades texturales de los 4 catalizadores utilizados. Los parámetros texturales incluyen área superficial BET, volumen de poros total y diámetro de poro promedio. RP y Dol presentan las menores áreas BET ($< 6 \text{ m}^2/\text{g}$) y una muy baja porosidad. El Fe/C tiene la mayor área al tratarse de un carbón activado y con un diámetro promedio de poro en el rango de los microporos. Para el catalizador de NiMo, el área superficial es inferior al del catalizador fresco, con una pérdida del 30% resultando de una reducción en su volumen de poro. La modificación de las propiedades texturales tiene que ver con la elección de la temperatura de calcinación usada para acondicionar este catalizador. De acuerdo con el trabajo de Grau [10], la regeneración del catalizador HDS a 460°C elimina la totalidad del coque presente sin cambios estructurales, pero no la totalidad del azufre presente. Por esta razón para estudiar inicialmente la actividad del catalizador sin la generación

Tabla 2: Resultados ICP y parámetros texturales de los catalizadores

Elemento (%)	Fe/C	NiMo	RP	Dol
Fe	7.1	-	1.04	-
Ni	-	1.5	0.0005	-
Mo	-	8.9	0.0054	-
Ti	-	-	0.041	-
Ca	-	-	5.5	21.4
Si	-	-	2.9	-
Zn	-	-	0.86	-
Mg	-	-	-	12
Cu	-	-	0.0138	-
S_{BET} (m²/g)	601.8	173.6	4.5	5.67
Vol Poro (cm³/g)	0.392	0.282	0.0132	0.0064
D_{Poro} (nm)	2.6	6.5	12.7	4.5

de un nuevo contaminante (óxidos de azufre), se decidió regenerarlo a 600°C en detrimento de sus propiedades texturales y analizar más adelante su implementación sin regeneración. El catalizador Fe/C tiene aproximadamente 7,1 % de Fe que funciona como fase activa, el NiMo un 1.5% de Ni y 8,9% de Mo, siendo un catalizador bimetálico soportado en Al_2O_3 . Por último, en RP contiene mayor cantidad de Si, Ca, Fe y otros metales en menor cantidad. Las imágenes de SEM-EDX (no incorporadas) de los cuatro catalizadores confirman los resultados de ICP presentados anteriormente. Lo principal para destacar es la irregularidad de las partículas de Fe/C y Dol. Y los catalizadores de Fe/C como NiMo muestran una alta dispersión metálica.

Gasificación catalítica in situ y post lecho

De acuerdo con las pruebas de gasificación realizadas el gas pobre obtenido fue una mezcla de: H_2 , CO, CO_2 , CH_4 y N_2 . No se detectaron óxidos de azufre, ni óxidos de nitrógeno ni hidrocarburos livianos. Primero analizaremos el efecto del tratamiento dentro (reactor de lecho fluidizado) respecto a un sistema con y sin Dol, una perspectiva de cantidad de alquitrán producido en las dos condiciones trabajadas. Los resultados correspondientes a la conversión de alquitranes y eficiencia se muestran en la Figura 2. Comparado con el blanco (sin catalizador), la eficiencia de remoción del alquitrán fue de 28,25% para la condición 1 y de 40% para la 2.

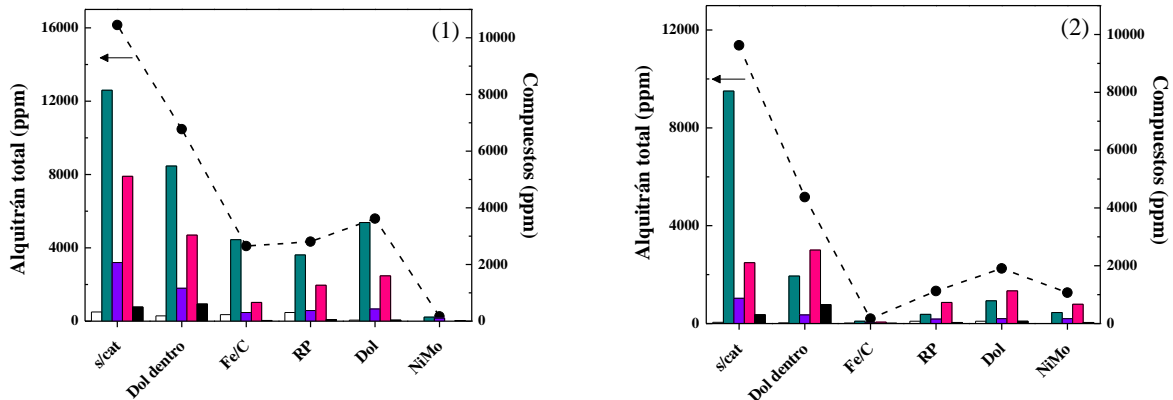


Figura 2: Contenido de alquitrán total (●) y contenido relativo de familias de alquitrán detectado (barra): Alifáticos (blanco); Aromáticos 1 anillo (verde); Aromáticos 2 anillos (violeta); Heterocíclicos de O (rosa); otros (negro). (1) Condición 1: 750°C sin vapor de agua; (2) Condición 2: 650°C con vapor de agua.

El segundo análisis corresponde al tratamiento combinado dentro y fuera, donde se estudió el efecto de los 4 catalizadores en el reactor de lecho fijo y Dol en el reactor de lecho fluidizado. Para la condición 1, todos los catalizadores a excepción del NiMo presentan reducciones cercanas al 57% y el NiMo 96%. En contraste con los resultados en la condición 2 donde NiMo, RP y Dol presentan menor eficiencia en la reducción de alquitranes con solo el 67% mientras que Fe/C alcanza el 96%. Durante las pruebas de gasificación la actividad catalítica en el reactor de lecho fijo decrece de la siguiente manera: condición 1, NiMo > Fe/C > RP > Dol con una reducción similar para cada familia de compuestos, mientras que para la condición 2, Fe/C > RP > Dol > NiMo. La reducción de cada familia aportante al alquitrán para el Fe/C es similar entre sí, pero para el resto de los catalizadores la familia de aromáticos de 1 anillo y heterocíclicos de O presentan la mayor reducción.

Al analizar el rendimiento y la composición del gas pobre producido, podemos inferir el efecto de los diferentes catalizadores sobre la descomposición del alquitrán. Los valores de LHV y composición se presentan en la Figura 3. Los rendimientos a gas pobre son muy similares al blanco (sin catalizador) para todos los catalizadores y para las condiciones trabajadas (datos no presentados). En relación al LHV la condición 1, muestra que los catalizadores de Fe/C y RP presentan los valores más altos pero por aportes diferentes, Fe/C es el que presenta mayor contenido de CH₄ mientras que el RP, mayor H₂. Por el contrario NiMo presenta el menor contenido de CO y CO₂.

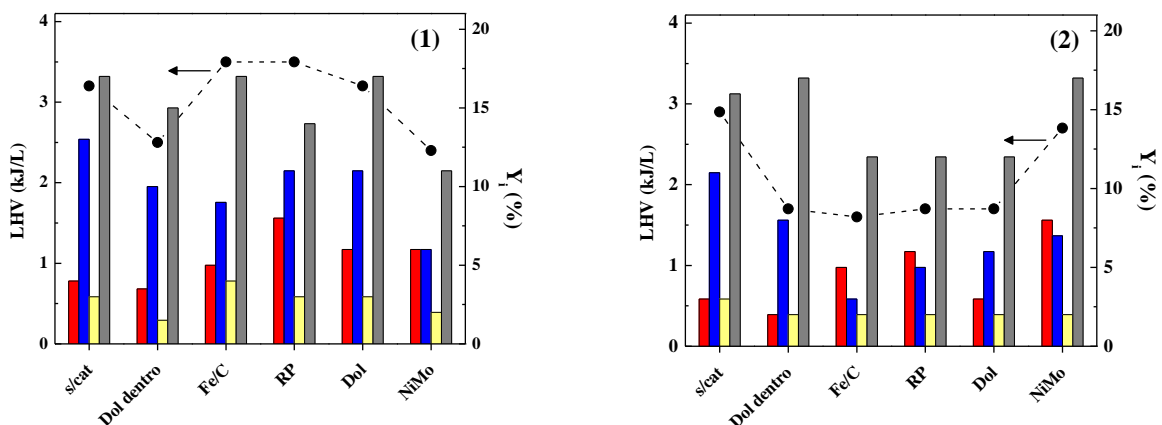
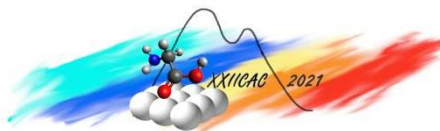


Figura 3: LHV (low heat value) del gas pobre (●) y Y₁ rendimiento a: H₂ (barra roja); CO (barra azul); CH₄ (barra amarilla); CO₂ (barra gris). (1) 750°C sin vapor de agua; (2) 650°C con vapor de agua.

Para la condición 2, también los rendimientos a gases son todos muy similares pero presentan relaciones de H₂/CO mayores a 1 y bajos valores de LHV para el Fe/C, RP y Dol por el aumento en el rendimiento a H₂ para los 3 catalizadores y la disminución del CO en comparación con Dol dentro. El



LHV cae respecto del blanco a valores de 1.5 para todos los catalizadores salvo el NiMo, que posee un valor similar al blanco aproximadamente 2.5, esto se debe principalmente al aumento del H_2 generado respecto a los otros catalizadores pero con el mayor contenido de CO_2 .

Los catalizadores de Fe/C y RP contienen C en su estructura química por lo tanto en presencia de

$Alquitrán + \rightarrow C + C_nH_m + gases$	(1)	vapor de agua (condición 2), pueden reaccionar con
$C_nH_m + nCO_2 \rightarrow 2nCO + (m/2)H_2$	(2)	CO_2 o H_2O produciendo H_2 y CO (reacciones 6 y 7).
$C_nH_m + nH_2O \rightarrow 2nCO + (n + m/2)H_2$	(3)	El CO puede reaccionar transformándose en CO_2 e H_2
$C_nH_m + nH_2O \rightarrow 2nCO_2 + (2n + m/2)H_2$	(4)	(reacción 9). Este ciclo consume CO y CO_2 generando
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	(5)	H_2 pero no lo suficiente para alcanzar los valores
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	(6)	observados en NiMo, además se evidencia un aporte
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	(7)	muy bajo de CH_4 en esta condición (2) para todos los
$2CO \rightarrow C + CO_2$	(8)	catalizadores, lo que podría explicar los valores de
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	(9)	LHV observados. Por lo tanto los altos valores de H_2 ,

CO y CO_2 en NiMo pueden ser obtenidos directamente del reformado en fase vapor (reacciones 3 y 4).

Conclusiones

Se construyó y optimizó un gasificador a escala banco de tipo fluidizado con un reactor catalítico de lecho fijo aguas abajo que permitió estudiar la gasificación de residuos agroforestales como la viruta de pino, evidenciando la viabilidad de este tipo de tecnologías para aprovechar residuos biomásicos y generar un gas pobre de buena calidad que pueda ser aprovechado para la generación de energía.

Todos los catalizadores evaluados en el reactor de lecho fijo presentan una buena actividad catalítica. La presencia de vapor de agua tiene un efecto positivo sobre el enriquecimiento de H_2 como la reducción de alquitranes totales, destacándose la actividad catalítica de Fe/C y RP. Mientras, NiMo evidencio que en ausencia de vapor de agua presenta una mejor performance y Dol tiene valores intermedios con y sin vapor de agua.

Los catalizadores NiMo y RP presentaron buenos resultados catalíticos, bajo contenidos de alquitranes y buenos valores calóricos. Por lo cual, son catalizadores promisorios a tener en cuenta ya que no requieren de procesos de síntesis catalítica, porque son residuos de otro procesos son atractivos desde el punto de vista económico como medio ambiental.

Agradecimientos

Agradecemos a CONICET, UNL y ANCyT Santa Fe por el apoyo financiero y al personal de apoyo Diego Sologuren por sus contribuciones para el desarrollo de este trabajo. Agradecemos a la empresa Jose Luis Calvo- Explotación Minera por proporcionar la Dolomita empleada para este estudio.

Referencias

- [1] R. Akbari, et al; Journal of Cleaner Production, 293 (2021) 126101.
- [2] E. Shayana, V. Zare, I. Mirzae; Energy Conversion and Management, 159 (2018) 30-41.
- [3] M. Campoy; Fuel Processing Technology 90 (2009) 677-685.
- [4] R. Moghadam; Energy Conversion and Management 87 (2014) 670-675.
- [5] K. Maniatis, and A. Beenackers; Biomass and Bioenergy, 18 (2000) 1-4.
- [6] S. Thapa; Energies, 10 (2017) 349-360.
- [7] T. Milne, R. Evans, and N. Abatzoglou; National Renewable Energy Laboratory, U.S. (1998).
- [8] L. Pengmei, et al; Energy Conversion and Management, 48 (2007) 1132-1139.
- [9] B. Valle; International Journal of hydrogen energy, 38 (2013) 1307-1318.
- [10] J. Grau, L. Cano, D. Luck and J. Gonzalez en VI Congreso Argentino de Ingeniería Química (2010).