UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención de Grado Académico de:

DOCTORA EN TECNOLOGÍA QUÍMICA, INDUSTRIAL Y DE LOS MATERIALES

En el campo de:
Ingeniería y Tecnología Química

Título de la Tesis:

"GASIFICACIÓN CATALÍTICA A ESCALA BANCO DE RESIDUOS BIOMÁSICOS PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA"

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (INCAPE, FIQ, UNL) Dependencia: CONICET

Autor: Ing. Ambiental Lina Vanesa Garcia Peña

Directora: Dra. Mariana Busto
Co-director: Dr. Juan Manuel Badano

Jurados
Dra. Marisa Falco
Dra. Maria Alicia Volpe
Dra. Rosa Ana Rodríguez

Año de presentación

-2023-

Agradezco

A Dios y al universo por haberme concedido este reto profesional y personal, por hacerme coincidir con este tema que me lleno de pasión y permitirme llevarlo a cabalidad con la satisfacción que hoy siento.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), a la Universidad Nacional de Litoral-Facultad de Ingeniería Química (UNL-FIQ) por su soporte financiero, infraestructura, equipamiento y sobre todo por el recurso humano dispuesto para mi formación doctoral. Al taller mecánico de INCAPE, en especial a Diego Sologuren por su buena disposición y aportes técnicos que fueron valiosos para el desarrollo de esta tesis.

A cada uno de los integrantes de mi grupo de investigación por acogerme por estos años y ser parte de mi proceso, en especial a mis directores la Dra. Mariana Busto y el Dr. Juan Manuel Badano por la oportunidad, confianza y soporte académico. A mi compañero y asesor el Dr. Misael Cordoba por sus aportes científicos y transmitirme su amor y respeto por la ciencia.

A las diferentes empresas que me aportaron los materiales empleados como catalizadores y material a gasificar (Jose Luis Calvo-Explotación Minera, Wenten SRL, Maderas Norte-Santa Fe y UTN-San Francisco).

A quienes han hecho parte de mi formación previa al doctorado, en especial a la Universidad del Cauca y C-Deg SAS, las bases y experiencia adquirida con ustedes fueron fundamental durante esta etapa.

A los Jurados por aceptar la tarea de revisión de la tesis y todos sus aportes realizados.

A la República de Argentina por permitirme conocer y disfrutar de su cultura, a todas las personas con las que construí lazos de amistad aquí, decirles que su acompañamiento fue un soporte emocional invaluable durante este proceso…aquí fui muy feliz, aquí me sentí como en casa.

A mis amistades colombianas de las que siempre recibí su buena energía y bendiciones, en especial a mi mejor amiga Maria Otálora por creer tanto en mí y orar por mí.

A toda mi familia, en especial a mis padres y hermanos por su amor y comprensión, por enseñarme que con pasión y realizando las cosas de la manera correcta todo se logra.

A mis sobrinos y ahijadas Alma, Isabella, Leonela, Liam y Melanny por el cariño que me transmitieron en cada llamada y mensajito…fueron mi dulce recarga de energía.

A mi amor bonito por toda su contención durante este proceso, sin ti este proceso no habría tenido la misma magia y si volviera a cinco años atrás yo volvería a apostarle a este experimento a tu lado…estoy tan orgullosa del equipo que somos.

"GRACIAS TOTALES"
Cerati

ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN

CAPÍTULO 1. Generalidades 1

1.1. Introducción 2

1.2. Planteamiento del problema 3

1.3. Justificación 4

1.4. Objetivos 4

1.4.1. Objetivo general 4

1.4.2. Objetivos específicos 5

CAPÍTULO 2. Estado del Arte 6

2.1. Conceptos transversales al tema de tesis 7

2.1.1. Bioeconomía 7

2.1.2. Economía circular 7

2.1.3. Bioenergía 7

2.1.4. Biomasa 8

2.2. Marco legal 9

2.2.1. Política internacional 10

2.2.2. Normatividad nacional 10

2.2.3. Normatividad provincial 11

2.3. Procesos termoquímicos de conversión 12

2.4. Desarrollo de la tecnología de gasificación 12

2.4.1. Contexto internacional 13

2.4.2. Contexto nacional…… 15

2.5. Tecnología de gasificación de biomasa..…… 16

2.5.1. Parámetros en el proceso de gasificación……..…….... 18

2.5.2. Tipos de reactores para gasificación…..……... 20

2.6. Gas de síntesis (syngas) y acondicionamiento…….. 23

2.7. Gasificación catalítica de biomasa……... 24

2.7.1. Catalizadores empleados en la gasificación…….. 25

2.7.1.1. Catalizadores basados en metales alcalinos y alcalinotérreos…… 26

2.7.1.2. Catalizadores basados en metales de transición…… 27

2.7.1.3. Catalizadores residuos de otros procesos (reciclados) ……... 29

2.8. Aspectos sobre el desarrollo tecnológico…… 31

2.8.1. Escalado de equipos…….. 31

2.8.2. Nivel de madurez de la tecnología (TRL)…….. 33

2.8. Referencias bibliográficas…… 34

CAPÍTULO 3. Técnicas de Caracterización…… 42

3.1. Catalizadores heterogéneos empleados…… 43

3.2. Técnicas de caracterización de los catalizadores…….. 44

3.2.1. Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES)…… 44

3.2.2. Isotermas de adsorción y desorción de N_2…… 45

3.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)…….. 46

3.2.4. Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT)…… 47

3.2.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) con EDX…… 49

3.2.6. Oxidación a Temperatura Programada (TPO)..... 50

3.2.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)..... 51

3.3. Residuos biomásicos empleados..... 51

3.3.1. Aserrín de pino..... 51

3.3.2. Rastrojo de sorgo..... 52

3.4. Técnicas de caracterización de la biomasa..... 53

3.4.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC).... 53

3.4.2. Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT)..... 54

3.4.3. Análisis próximo (humedad, materiales volátiles, carbón fijo y cenizas)..... 54

3.4.4. Análisis elemental (CHONS)..... 54

3.5. Referencias bibliográficas 55

CAPÍTULO 4. Caracterización de Catalizadores y Biomasa..... 57

4. Caracterización de los catalizadores..... 58

4.1.1. Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES)..... 58

4.1.2. Isotermas de adsorción y desorción de N_2..... 59

4.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)..... 61

4.1.4. Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT)..... 63

4.1.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) con EDX..... 66

4.1.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)..... 69

4.2. Caracterización de la biomasa: aserrín de pino..... 72

4.2.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC).... 72

4.2.2. Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT)..... 74

4.2.3. Análisis próximo, elemental y poder calorífico..... 75

4.3. Caracterización de la biomasa: rastrojo de sorgo..... 77

4.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)..... 77

4.3.2. Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT)..... 78

4.3.3. Análisis próximo, elemental y poder calorífico..... 79

4.4. Referencias bibliográficas..... 80

CAPÍTULO 5. Reformado Catalítico de Mezcla Modelo de Alquitrán..... 83

5.1. Desarrollo experimental..... 84

5.1.1. Mezcla modelo de alquitrán..... 84

5.1.2. Acondicionamiento de los catalizadores..... 85

5.1.3. Test catalítico..... 86

5.2. Estudio de control difusional..... 88

5.2.1. Problemas difusionales externos..... 89

5.2.2. Problemas difusionales internos..... 90

5.3. Balance de Materia..... 92

5.4. Evaluación catalítica del reformado..... 93

5.4.1. Efecto del tiempo de reacción..... 93

5.4.2. Efecto de la temperatura..... 97

5.4.3. Efecto de la velocidad espacial..... 100

5.4.4. Efecto de la relación agua: alquitrán..... 103

5.5. Estudio de desactivación catalítica..... 106

5.6. Conclusiones parciales..... 110

5.7. Referencias bibliográficas..... 111

CAPÍTULO 6. Diseño, Construcción y Puesta a Punto del Sistema de Gasificación a Escala Banco..... 113

6.1. Diseño y construcción del sistema de gasificación a escala banco..... 114

6.1.1. Reactor de lecho fluidizado burbujeante..... 114

6.1.2. Unidad de alimentación..... 117

6.1.2.1. Alimentación de la biomasa..... 117

6.1.2.2. Alimentación de los Agentes Gasificantes (AG) 118

6.1.3. Unidad de retención de material particulado..... 119

6.1.4. Unidad de reformado catalítico..... 122

6.1.5. Unidad de acondicionamiento de gases..... 123

6.2. Modificaciones funcionales del equipo de gasificación..... 124

6.3. Puesta a punto de la operación del sistema de gasificación..... 126

6.3.1. Protocolo de encendido del gasificador..... 127

6.3.2. Pruebas de acondicionamiento y alimentación del aserrín de pino..... 128

6.3.3. Alimentación del Agente Gasificante (AG) 131

6.3.4. Técnica de toma y procesamiento de muestras..... 133

6.3.4.1. Toma de muestras por Adsorción en Fase Solida (SPA) 134

6.3.4.2. Extracción en Fase Solida (SPE) de las muestras..... 137

6.3.4.3. Procesamiento de sólidos generados durante gasificación..... 140

6.3.5. Protocolo de gasificación..... 140

6.4. Pruebas de gasificación en modo no catalítico..... 141

6.4.1. Balance de masa y energía..... 150

6.5. Conclusiones parciales..... 153

6.6. Referencias bibliográficas..... 154

CAPÍTULO 7. Gasificación Catalítica a Escala Banco..... 157

7.1. Gasificación catalítica con lecho fluidizado..... 158

7.1.1. Desarrollo experimental de la gasificación del aserrín de pino..... 159

7.1.2. Resultados de gasificación catalítica de aserrín de pino: efecto del catalizador..... 160

7.1.2.1. Comportamiento catalítico..... 160

7.1.2.2. Comportamiento operativo..... 169

7.1.3. Resultados de gasificación catalítica de aserrín de pino: efecto del agente gasificante..... 172

7.1.3.1. Estabilidad del catalizador Dol en la gasificación..... 176

7.2. Gasificación catalítica de rastrojo de sorgo..... 178

7.2.1. Resultados de las pruebas de gasificación de rastrojo de sorgo..... 179

7.3. Conclusiones parciales..... 182

7.4. Referencias bibliográficas..... 183

CAPÍTULO 8. Gasificación con Reformado Catalítico a Escala Banco..... 185

8.1. Gasificación con reformado catalítico..... 186

8.1.1. Desarrollo experimental..... 187

8.1.2. Resultados del efecto de los catalizadores en el reformado catalítico..... 188

8.1.3. Resultados del reformado catalítico durante la gasificación con diferente agente gasificante..... 196

8.2. Estudio de desactivación catalítica en el reformado..... 204

8.3. Balance de masa y energía..... 210

8.4. Conclusiones parciales..... 212

8.5. Referencias bibliográficas..... 212

CAPÍTULO 9. Conclusiones finales..... 214

9.1. Conclusión general..... 215

9.2. Conclusiones específicas..... 216

FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN..... 223

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 2. Estado del Arte

Tabla 2.1. Tipos de residuos biomásicos..... 9

Tabla 2.2. Ventajas y desventajas de la gasificación de biomasa..... 17

Tabla 2.3. Características principales por tipo de gasificador..... 22

CAPÍTULO 4. Caracterización de Catalizadores y Biomasa

Tabla 4.1. Resultados ICP de los catalizadores y contenido de S en el NiMo/Al..... 58

Tabla 4.2. Resultados áreas superficiales y parámetros texturales de los catalizadores..... 60

Tabla 4.3. Resultados relación acidez Brönsted/Lewis mediante DRIFT de piridina..... 65

Tabla 4.4. Resultados análisis próximo, elemental y poderes caloríficos del aserrín de pino..... 76

Tabla 4.5. Formula empírica del aserrín de pino..... 77

Tabla 4.6. Resultados análisis próximo, elemental y poderes caloríficos del rastrojo de sorgo..... 79

Tabla 4.7. Formula empírica del rastrojo de sorgo..... 80

CAPÍTULO 5. Reformado Catalítico de Mezcla Modelo de Alquitrán

Tabla 5.1. Compuestos de la mezcla modelo de alquitrán de estudio..... 85

Tabla 5.2. Criterio de Mears para los catalizadores..... 90

Tabla 5.3. Módulo de Weisz-Prater para los catalizadores..... 92

Tabla 5.4. Valores de poder calorífico inferior (LHV) y relación H_2:CO obtenidos a diferentes temperaturas (WHSV= 23.8 h^{-1}; W:T= 0.45)..... 100

Tabla 5.5. Valores de poder calorífico inferior (LHV) y relación H_2:CO obtenidos a diferentes WHSV (600 ºC; W:T= 0.45)..... 102

Tabla 5.6. Valores de poder calorífico inferior (LHV) y relación H_2: CO a diferentes W:T (600°C; WHSV= 23.8 h^{-1})..... 106

Tabla 5.7. Valores de contenido de coque a diferentes relaciónes de W:T (600°C; WHSV= 23.8 h^{-1}) 110

CAPÍTULO 6. Diseño, Construcción y Puesta a Punto del Sistema de Gasificación a Escala Banco

Tabla 6.1. Propiedades físicas de la arena..... 115

Tabla 6.2. Parámetros para diseño del reactor de lecho fluidizado..... 115

Tabla 6.3. Parámetros geométricos según configuración para el ciclón..... 120

Tabla 6.4. Dimensiones del ciclón y colector de partículas..... 121

Tabla 6.5. Parámetros geométricos del ciclón construido..... 121

Tabla 6.6. Propiedades físicas de los catalizadores usados en el reformado catalítico..... 122

Tabla 6.7. Calibración tornillo de alimentación en frio..... 129

Tabla 6.8. Datos de reproducibilidad de la técnica SPA..... 135

Tabla 6.9. Datos de reproducibilidad de la técnica SPE..... 138

Tabla 6.10. Clasificación del alquitrán por familias según tiempo de retención..... 139

Tabla 6.11. Compilado pruebas de gasificación en modo no catalítico..... 143

Tabla 6.12. Balance de masa para las pruebas de gasificación en modo no catalítico..... 151

Tabla 6.13. Balance de energía para las pruebas de gasificación en modo no catalítico.... 153

CAPÍTULO 7. Gasificación Catalítica a Escala Banco

Tabla 7.1. Resultados gasificación con AG: aire, ER: 0.35 y SB: 0..... 160

Tabla 7.2. Resultados gasificación con AG: aire, ER: 0.45 y SB: 0..... 163

Tabla 7.3. Resultados gasificación con AG: aire +vapor de agua, ER: 0.45 y SB: 0.006... 166

Tabla 7.4. Propiedades físicas de los sólidos empleados en el lecho fluidizado……. 170

Tabla 7.5. Porcentaje de atrición de los catalizadores en lecho fluidizado (ER: 0.45)…… 171

Tabla 7.6. Contenido de coque/char (%) en Dol en las pruebas con diferentes AG…… 178

Tabla 7.7. Resultados gasificación de rastrojo de sorgo con AG: aire y mezcla aire + vapor de agua con ER: 0.45 y SB: 0…… 179

CAPÍTULO 8. Gasificación con Reformado Catalítico a Escala Banco

Tabla 8.1. Resultados gasificación y reformado catalítico con AG: aire, ER: 0.35 y SB: 0……... 188

Tabla 8.2. Resultados gasificación y reformado catalítico con AG: aire, ER: 0.45 y SB: 0……... 190

Tabla 8.3. Resultados gasificación y reformado catalítico con AG: aire + vapor de agua, ER: 0.45 y SB: 0.006……... 193

Tabla 8.4. Resultados gasificación y reformado catalítico con AG: aire y mezcla aire + oxígeno, ER: 0.35 y SB: 0……... 196

Tabla 8.5. Resultados gasificación y reformado catalítico con AG: aire y mezcla de aire + oxígeno, ER: 0.45 y SB: 0…… 199

Tabla 8.6. Resultados gasificación y reformado catalítico con AG: aire + vapor, aire + oxígeno + vapor y oxígeno + vapor, ER: 0.45 y SB: 0.006…….. 202

Tabla 8.7. Contenido de coque en los catalizadores empleados en el reformado…… 210

Tabla 8.8. Resultados balance de materia y energía de las pruebas de gasificación y reformado catalítico…… 211

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2. Estado del Arte

Figura 2.1. Estructura química de los principales componentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina)..... 8

Figura 2.2. Clasificación de la biomasa..... 9

Figura 2.3. Tipos de procesos termoquímicos de conversión 12

Figura 2.4. Etapas de la gasificación..... 18

Figura 2.5. Tipos de reactores para gasificación..... 20

Figura 2.6. Niveles de maduración de la tecnología (TRL)..... 33

CAPÍTULO 3. Técnicas de Caracterización

Figura 3.1. (a) Sorgo azucarado previo a la cosecha (fuente: INTA, Argentina) y (b) Rastrojo de sorgo acondicionado..... 52

CAPÍTULO 4. Caracterización de Catalizadores y Biomasa

Figura 4.1. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 para los catalizadores..... 59

Figura 4.2. Distribución de tamaño de poros para los catalizadores..... 60

Figura 4.3. Difractogramas de Rayos X de catalizadores..... 62

Figura 4.4. Espectros DRIFT de los catalizadores..... 64

Figura 4.5. Análisis DRIFT-Piridina de los catalizadores..... 65

Figura 4.6. Imágenes SEM-EDX y picos representativos del análisis elemental del RP. 66

Figura 4.7. Imágenes SEM-EDX y picos representativos del análisis elemental del Fe/C. 67

Figura 4.8. Imágenes SEM-EDX y picos representativos del análisis elemental del NiMo/Al..... 68

Figura 4.9. Imágenes SEM-EDX y picos representativos del análisis elemental de Dol. 69

Figura 4.10. Termogramas de catalizadores en flujo de aire..... 71

Figura 4.11. Termogramas de catalizadores en flujo de N_2..... 72

Figura 4.12. Termograma de aserrín de pino en flujo de aire..... 73

Figura 4.13. Curva DSC de aserrín de pino en flujo de N_2..... 74

Figura 4.14. Espectro DRIFT del aserrín de pino..... 75

Figura 4.15. Termograma de rastrojo de sorgo en flujo de aire..... 78

Figura 4.16. Espectro DRIFT del rastrojo de sorgo..... 79

CAPÍTULO 5. Reformado Catalítico de Mezcla Modelo de Alquitrán

Figura 5.1. Sistema de reformado catalítico a escala laboratorio..... 86

Figura 5.2. Condiciones cromatográficas GC-FID..... 87

Figura 5.3. Condiciones cromatográficas GC-TCD..... 88

Figura 5.4. Balance de carbono en catalizadores (●) Fe/C; (●) RP; (●) NiMo/Al; (●) Dol. Durante el reformado a 600°C con WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45..... 93

Figura 5.5. Conversión de alquitrán en el tiempo de reformado. (●) Fe/C; (●) RP; (●) NiMo/Al; (●) Dol. (600°C con WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45)..... 94

Figura 5.6. Conversión de los diferentes compuestos de alquitrán. (■) aromáticos un anillo, (■) naftaleno, (■) quinoleína y (■) fenólicos (600 ºC con WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45)..... 95

Figura 5.7. Composición del gas en el tiempo del reformado de alquitrán (■) H_2, (■) CO, (■) CH_4 y (■) CO_2. (600°C con WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45)..... 96

Figura 5.8. Conversión de alquitrán con los diferentes catalizadores a (■) 600 °C y (■) 700 °C. (WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45 a 240 min)..... 97

Figura 5.9. Conversión de diferentes compuestos de alquitrán. Aromático de un anillo, naftaleno, quinoleína y fenol a (■) 600 °C y (■) 700 °C. (WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45 a 240 min)..... 98

Figura 5.10. Composición del gas en el tiempo del reformado del alquitrán (■) H_2, (■) CO, (■) CH_4 y (■) CO_2, a 600 y 700°C (WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45 a 240min)..... 99

Figura 5.11. Conversión de alquitrán con los diferentes WHSV (■) 23.8 h^{-1} y (■) 47.6 h^{-1}. (T= 600ºC y W:T=0.45 a 240min)..... 100

Figura 5.12. Conversión de los diferentes compuestos de alquitrán. Aromático de un anillo, naftaleno, quinoleína y fenol a WHSV (▨) 23.8 h^{-1} y (■) 47.6 h^{-1}. (T= 600ºC y W:T=0.45 a 240min)…….. 101

Figura 5.13. Composición del gas generado durante el reformado de alquitrán (■) H_2, (■) CO, (■) CH_4 y (■) CO_2, (con WHSV 23.8 h-1 y 47.6 h-1, T= 600ºC y W:T=0.45 a 240min)…….. 102

Figura 5.14. Conversión de alquitrán con las diferentes relaciones W:T (▨) 0, (■) 0.22 y (▨) 0.45 (T= 600ºC y WHSV=23.8 h^{-1} a 240min)…….. 103

Figura 5.15. Conversión de los diferentes compuestos de alquitrán. Aromático de un anillo, naftaleno, quinoleína y fenol a W:T (▨) 0, (■) 0.22 y (▨)0.45 (T= 600ºC y WHSV 23.8 h^{-1} a 240 min)…… …… 104

Figura 5.16. Composición del gas generado durante el reformado de alquitrán (■) H_2, (■) CO, (■) CH_4 y (■) CO_2 (con W:T=0, 0.22 y 0.45, WHSV 23.8 h^{-1} y T= 600ºC a 240min)…….. 105

Figura 5.17. Espectros DRIFT de catalizadores frescos y usados (600°C, relación W: T=0.45, WHSV= 23.8 h^{-1})…… 107

Figura 5.18. DRX catalizadores frescos y usados (600°C, W:T=0.45, WHSV= 23.8 h^{-1}) 108

Figura 5.19. Análisis TPO para los catalizadores usados a (**---**) W:T=0, (---) W:T=0.22 y (---) W:T=0.45 (600°C y WHSV= 23.8 h^{-1})…… 109

CAPÍTULO 6. Diseño, Construcción y Puesta a Punto del Sistema de Gasificación a Escala Banco

Figura 6.1. Esquema de reactor de lecho fluidizado…….. 116

Figura 6.2. Reactor de gasificación sin y con aislación térmica (imagen real y renderizada)…… 116

Figura 6.3. Unidad de alimentación de biomasa (imagen real y renderizada)…… 118

Figura 6.4. Alimentación y control del flujo volumétrico de aire…… 118

Figura 6.5. Alimentación de vapor de agua (bomba e intercambiador de calor)…… 119

Figura 6.6. Rendimiento de ciclón según velocidad del gas…… 119

Figura 6.7. Parámetros geométricos para el ciclón …….. 120

Figura 6.8. Ciclón y vaso colector (imagen real y renderizada)…… 121

Figura 6.9. Unidad de reformado catalítico (esquema, imagen real y renderizada)…….. 122

Figura 6.10. Unidad de acondicionamiento de gases (esquema e imagen real)…….. 123

Figura 6.11. Unidad de alimentación de biomasa con tolva principal y secundaria (imagen real y renderizada)…… 124

Figura 6.12. Filtro de partículas vista interna y externa (imágenes reales y renderizada)... 125

Figura 6.13. Esquema del sistema de gasificación a escala banco…… 125

Figura 6.14. Sistema de gasificación (imagen real y renderizada)…… 126

Figura 6.15. Punto de encendido de la chispa…… 128

Figura 6.16. Perfil de temperatura durante el encendido (400 g arena, relación aire: propano de 20:1)…… 128

Figura 6.17. Aserrín de pino de diferentes tamaños……... 129

Figura 6.18. Perfiles de temperatura con la variación del flujo másico de la alimentación (con ER: 0.35 y 400 g de arena)…….. 130

Figura 6.19. Perfiles de temperatura con la variación del ER (con flujo de alimentación: 0.840 kg/h y 400 g de arena)……... 132

Figura 6.20. Perfiles de temperatura con la variación del flujo de agua: 0, 6, 12 y 20 mL/min (con flujo alimentación: 0.840 kg/h, 400 g de arena y ER: 0.45)……... 133

Figura 6.21. Sistema de muestreo con la técnica SPA (imagen real e ilustración)…….. 134

Figura 6.22. Porcentaje de adsorción de la mezcla modelo (3000 ppm) variando masa de adsorbente…….. 135

Figura 6.23. Condiciones cromatografícas GC-TCD…… 136

Figura 6.24. Sistema de extracción con la técnica SPE (montaje para extracción y eluciones)……... 137

Figura 6.25. Condiciones cromatografícas GC-FID…….. 138

Figura 6.26. Diagrama de flujo de la gasificación en modo no catalítico…….. 141

Figura 6.27. Etapas de la gasificación…… 142

Figura 6.28. Cromatograma de compuestos de alquitrán con CG detector FID…… 144

Figura 6.29. Rendimiento de alquitrán según la temperatura de gasificación..... 145

Figura 6.30. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos, ■ otros. Condición (**1**) ER: 0.35, SB:0 (**2**) ER: 0.45, SB:0 (**3**) ER: 0.45 y SB: 0.006..... 146

Figura 6.31. Formación del alquitrán respecto a la temperatura..... 146

Figura 6.32. Cromatograma de gases con CG detector TCD..... 148

Figura 6.33. Composición gases (%) y LHV del gas (●). Condición (1) ER: 0.35, SB:0 (2) ER: 0.45, SB:0 (3) ER: 0.45 y SB: 0.006..... 149

Figura 6.34. (a) Muestras solidas de residuos fondo y (b) residuos del ciclón-filtro partículas..... 150

Figura 6.35. Esquema de los flujos de materia y energía..... 151

CAPÍTULO 7. Gasificación Catalítica a Escala Banco

Figura 7.1. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos, y ■ otros, con ER: 0.35 y SB: 0..... 161

Figura 7.2. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4 y ■ CO_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.35 y SB: 0..... 162

Figura 7.3. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0..... 164

Figura 7.4. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4 y ■ CO_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0..... 165

Figura 7.5. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0.006..... 167

Figura 7.6. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4 y ■ CO_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0.006..... 168

Figura 7.7. Evolución en el tiempo del alquitrán total para Dol y RP con diferentes condiciones de AG. ER: 0.35 y SB: 0 (▼), ER: 0.45 y SB: 0 (▼) y ER: 0.45 y SB: 0.006 (▼)..... 169

Figura 7.8. Perfiles de temperatura con el blanco y catalizadores (gasificaciones con ER: 0.45 y SB: 0)..... 170

Figura 7.9. Porcentajes de atrición de los sólidos fluidizados con un ER: 0.45..... 172

Figura 7.10. Pruebas de gasificación con Dol a los 60 min, ER: 0.45 y diferente SB (Sin H_2O de 0, con H_2O de 0.006). Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros..... 173

Figura 7.11. Mecanismo de apertura de anillo por efecto de Dol y vapor de agua..... 174

Figura 7.12. Pruebas de gasificación Dol a los 60 min, ER: 0.45 y diferente SB (sin H_2O de 0, con H_2O de 0.006). Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4, ■ CO_2, ■ N_2, LHV (●) y relación H_2: CO (♦)..... 175

Figura 7.13. Evolución en el tiempo del alquitrán total para las pruebas de gasificación con Dol y ER: 0.45 en diferentes condiciones de AG. (▼) aire con SB: 0, (▼) aire + vapor con SB: 0.006, (▼) aire + oxígeno con SB: 0, (▼) aire + oxígeno + vapor con SB: 0.006 y (▼) oxígeno + vapor con SB: 0.006..... 176

Figura 7.14. Análisis TGA para Dol en gasificación. Línea continua (TGA) y discontinua (DTG). Con diferentes condiciones de AG..... 177

Figura 7.15. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0..... 180

Figura 7.16. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4, ■ CO_2, y ■ N_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0..... 181

CAPÍTULO 8. Gasificación con Reformado Catalítico a Escala Banco

Figura 8.1. Diagrama de flujo de la gasificación y reformado catalítico en serie..... 187

Figura 8.2. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.35 y SB: 0..... 189

Figura 8.3. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4 y ■ CO_2, LHV del gas (●) y relación H_2:CO (♦). Con ER: 0.35 y SB: 0..... 190

Figura 8.4. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0..... 191

Figura 8.5. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4 y ■ CO_2, LHV del gas (●) y relación H_2:CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0..... 192

Figura 8.6. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0.006..... 194

Figura 8.7. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4 y ■ CO_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0.006..... 195

Figura 8.8. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.35 y SB: 0..... 197

Figura 8.9 Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4, ■ CO_2, y ■ N_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.35 y SB: 0..... 199

Figura 8.10. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0..... 200

Figura 8.11. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4, ■ CO_2, y ■ N_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0..... 201

Figura 8.12. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0.006..... 203

Figura 8.13. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4, ■ CO_2 y ■ N_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0.006..... 204

Figura 8.14. Espectros DRIFT de catalizadores frescos y usados en el reformado..... 205

Figura 8.15. DRX de catalizadores frescos y usados en el reformado..... 207

Figura 8.16. Análisis TGA en aire para los catalizadores frescos y usados en el reformado. Línea continua (TGA) y discontinua (DTG)..... 208

Figura 8.17. Análisis TGA en aire para los catalizadores frescos y usados en el reformado. Línea continua (TGA) y discontinua (DTG)..... 209

Figura 8.18. Esquema de los flujos de materia y energía para el sistema de gasificación catalítico con reformador en serie 210

CAPÍTULO 9. Conclusiones finales

Figura 9.1. Resumen gráfico del proceso con las mejores condiciones..... 216

RESUMEN

Un futuro sostenible para la humanidad exige el desarrollo de tecnologías que puedan resolver o mitigar actuales problemáticas mundiales, como la creciente demanda energética, el agotamiento de los recursos fósiles, el calentamiento global y la alta generación de residuos, como los biomásicos.

Hay diversas tecnologías enmarcadas en los principios de la bioeconomía, en las que se aprovechan los residuos para generar bienes y/o servicios causando un menor o nulo impacto ambiental, como es la generación de bioenergía.

La gasificación es un proceso termoquímico, en el que se transforma un material carbonoso en presencia de un agente gasificante (AG) generando principalmente gases como CH_4, H_2, CO, CO_2, alquitrán, entre otros. Esta tecnología tiene un gran potencial para la generación de energía, aunque presenta algunas limitantes a nivel técnico y económico debido al efecto nocivo del alquitrán, el cual baja la calidad del gas, limitando su aplicación. Sin embargo, hay métodos de acondicionamiento del gas que reducen el contenido de alquitrán, mejorando su calidad.

Entre los métodos más destacados están los catalíticos, encontrando catalizadores con alta actividad en reacciones de reformado de alquitrán, pero con limitantes en su aplicación por sus altos costos, baja disponibilidad y desactivación; convirtiéndose en un tema de estudio para superar dichas limitantes y alcanzar la viabilidad de la tecnología.

El propósito de esta tesis fue estudiar la tecnología de gasificación catalítica con catalizadores de bajo costo y reciclados, con el fin de gasificar residuos biomásicos para la generación de un gas con potencial para la generación de energía (bajo contenido de alquitrán, aceptables poderes caloríficos y buena relación H_2:CO).

El trabajo se desarrolló en nueve capítulos, los **Capítulos 1** y **2** contienen las generalidades que muestran la necesidad de abordar la problemática a través de la investigación aplicada, los objetivos y el estado del arte.

En los **Capítulos 3** y **4** se abordó la caracterización de los sólidos empleados como catalizadores, los cuales son reciclados como el residuo de pirólisis (RP) y níquel molibdeno sobre alúmina (NiMo/Al), y de bajo costo como el hierro sobre carbón activado (Fe/C) y dolomita (Dol). También se caracterizaron los residuos biomásicos gasificados (aserrín de pino y rastrojo de sorgo).

En el **Capítulo 5** se estudió el reformado catalítico con los catalizadores (Fe/C, RP, Dol y NiMo/Al) a escala de laboratorio de una mezcla modelo de alquitrán de una corriente típica de gasificación de biomasa.

En el **Capítulo 6** se mostró el diseño, construcción y puesta a punto del sistema de gasificación a escala banco, estableciendo condiciones de trabajo en la gasificación en modo no catalítico.

En los **Capítulos 7** y **8** se evaluó el comportamiento catalítico y operativo de Dol y RP durante la gasificación comparando este proceso sin catalizador. Así como, el reformado catalítico

acoplado aguas abajo de la etapa de gasificación en donde se evaluaron los catalizadores (Fe/C, RP, Dol y NiMo/Al). También se estudió el efecto del AG (aire, oxígeno, vapor de agua y mezcla de estos) a través de la variación de la relación equivalente (ER) y la relación vapor/biomasa (SB) sobre la conversión del alquitrán, relación H_2:CO, poder calorífico inferior (LHV).

En el **Capítulo 9** se muestran las conclusiones de esta tesis doctoral, donde se destaca el cumplimento de los objetivos planteados. Obteniéndose a través de la gasificación de residuos biomásicos (aserrín de pino) con catalizadores de bajo costo y reciclados, un gas apto para generar energía eléctrica en un motor de combustión interna. Concluyendo que la tecnología de gasificación catalítica de residuos biomásicos tiene el potencial para ser empleada en aplicaciones energéticas.

ABSTRACT

A sustainable future for the humankind demands for the development of technologies that can solve or mitigate some of the current world problems: the growing energy demand, the depletion of fossil fuel resources, the global warming and the large generation of waste, such as biomass residue.

In this sense there exist many technologies based on the principles of bioeconomy, in which waste is used to generate goods and/or services, causing a low or no environmental impact. One important contributor to this bioeconomy is the generation of energy from biomass residues.

Gasification comprises the thermochemical conversion of a carbonaceous material in the presence of a gasifying agent, producing gases like CH_4, H_2, CO, CO_2, tars and others.

Biomass gasification has great potential for power generation, although it has some technical and economic limitations. Tar pose the main technical problem, lowering the quality of the gas and limiting its application. However, there exist gas conditioning methods that reduce the tar content.

One of the most promising alternatives for tar abatement is the use of catalysts in the gasification process. Some catalytic materials have good activity and selectivity for tar ad biomass cracking and tar reforming, reducing their content to acceptable levels and converting them into components of the gas fuel product. However, they are faced with challenging limitations of fast deactivation, low availability and high cost.

This thesis had the purpose of studying the technology of catalytic gasification with low cots catalysts, with the purpose of gasify biomass residues for the generation of gas streams with the potential for generation of energy. The quality specifications for generation of energy dictated that the gas must have a very low tar content, a good energy content and a convenient H_2:CO ratio.

The work was developed in 9 chapters. **Chapters 1** and **2** describe the generalities that show the need to board the problem through applied research, the objectives and the literature review.

Chapters 3 and **4** deal with the characterization of some zero cost (recycled) and low cost catalysts for tar conversion: iron supported on activated carbon (Fe/C), solid pyrolysis residues (RP), dolomite mineral (Dol), nickel molybdenum supported on alumina (NiMo/Al) and the characterization of the biomass to be gasified, pine sawdust and sorghum stubble.

In **Chapter 5**, catalytic reforming of tars over the Fe/C, RP, Dol and NiMo/Al catalysts was studied on a laboratory scale, making use of a model mixture that mimicked a biomass gasification product stream.

Chapter 6 is devoted to the description of the bench scale gasification equipment used, describing the overall design and its components and explaining how they were built and mounted. Then follows a study of the process conditions for non-catalytic gasification using this equipment.

In **Chapters 7** and **8** the catalytic performance and process conditions of biomass gasification with Dol and RP were studied and compared with the results of non-catalytic gasification. Fe/C, RP, Dol and NiMo/Al catalysts were tested for downstream reforming of tars in a packed bed reactor. The effect of the gasifying agent (air, oxygen, steam or a mixture of them) was also studied. Gasification variables like the equivalent ratio (ER) and the steam: biomass ratio (SB) were tested to see their effect on the conversion of tar, the product H_2:CO ratio and lower heating value (LHV).

Chapter 9 describes the conclusions of this doctoral thesis, highlighting the fulfillment of the initial objectives. The results are analyzed to show that the quality of the gas produced by catalytic gasification of biomass (pine sawdust) with low cost and recycled catalysts, can be used to generate electricity in an internal combustion engine. Then it is concluded that the chosen design, reaction conditions and catalytic materials resulted in a process that has both technical and economical competitive edges for being used in biomass to energy applications.

CAPÍTULO 1

Generalidades

1.1. Introducción

La situación mundial a nivel energético y medioambiental hace que la generación de energía mediante procesos basados en fuentes renovables tome cada vez mayor relevancia. Es así como desde las instituciones surge la necesidad de abordar estos temas desde la investigación y con ello contribuir a las posibles soluciones. El presente trabajo surgió como parte del proyecto institucional para unidades ejecutoras 2016, donde el Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), en unión al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), abordaron el tema de "Generación de energías limpias y productos de mayor valor a partir de biomasa residual de la Región Litoral".

Nuestro grupo se centró en la transformación de residuos biomásicos para la generación de energía y aunque el método más usado para dicho proceso es la combustión, este trabajo se enfoca en la tecnología de gasificación catalítica debido a que es un proceso sostenible.

La gasificación es la combustión parcial de materiales en presencia de un agente gasificante o mezcla de estos; tal como el aire, oxígeno y/o vapor de agua. El componente principal de la tecnología es el reactor de gasificación donde ocurren diferentes procesos químicos como el secado, volatilización, reacciones de oxidación, craqueo y reformado. Para esta tecnología existen diferentes tipos de reactores, entre los que se tienen de lecho fijo (de tiro ascendente o descendente) o lecho fluidizado (burbujeante o circulante).

Durante el proceso de gasificación se obtiene un residuo sólido carbonoso (biochar/char), cenizas y una mezcla de gases que está compuesta principalmente por H_2, CO, CO_2, CH_4 y alquitrán. Dependiendo el agente gasificante y las condiciones operativas del proceso, se puede generar un gas de calidad pobre o media.

El gas se puede utilizar para diversas aplicaciones como la generación de hidrógeno con la reacción de water gas shift (WGS), precursores químicos a través de la síntesis de Fischer-Tropsch (FT) y energía eléctrica empleando celdas de combustible o motores de combustión. Para la aplicación del gas generado se requieren ciertas condiciones como: baja cantidad de contaminantes para evitar problemas operativos y buena calidad del gas en cuanto a la relación H_2:CO, con valores entre 0.5-2.5 dependiendo de la aplicación.

El alquitrán es el principal contaminante e inconveniente en las aplicaciones del gas obtenido a través de la gasificación. Por lo general, los contenidos de alquitrán de una corriente de gasificación de biomasa están entre 75-100 g/Nm^3; siendo un valor superior a los límites permisibles para la aplicación del gas en diferentes procesos. Específicamente para la generación de energía eléctrica el contenido de alquitrán máximo permitido varía entre 0.001-0.5 g/Nm^3 para garantizar un funcionamiento estable y seguro del sistema. Por lo que la eficiencia en el acondicionamiento del gas es esencial para su aplicación.

Las tecnologías clásicas para el acondicionamiento del alquitrán se basan en procesos físicos como; los métodos térmicos no catalíticos. Los cuales necesitan de temperaturas mayores a 1000 ºC con tiempos de residencia altos para destruir los poliaromáticos, generando sobrecostos y grandes volúmenes de char. Otro proceso físico ampliamente usado es el filtrado y lavado de los gases, usando principalmente el scrubbing húmedo o seco-húmedo; estas unidades son sencillas de diseñar y operar, pero el principal problema es que el alquitrán condensado se transfiere a una fase acuosa que debe tratarse antes de ser dispuesta en el ambiente, lo que conlleva al tratamiento de grandes volúmenes de efluente con alta complejidad.

En este sentido el método térmico catalítico se caracteriza por permitir la eliminación del alquitrán, presentado ventajas al lograr eficiencias de eliminación casi totales; dependiendo de variables como tipo de catalizador, tiempo de residencia, temperatura, entre otras.

Existen diferentes formas de utilizar este método para la eliminación de alquitrán, dependiendo de dónde se implemente el catalizador, dentro del gasificador y/o afuera en serie (aguas abajo) en un reformador catalítico.

Existe actualmente un gran interés en el desarrollo de catalizadores a emplear en la gasificación catalítica, entre los catalizadores destacados a usar dentro del gasificador está el Fe/olivina, Fe/carbón activado y materiales naturales a base de metales alcalinotérreos (como la dolomita u olivina) que son de bajo costo y presentan buena actividad en el proceso de craqueo.

En la parte de reformado catalítico aguas abajo del gasificador se han empleado catalizadores soportados a base de metales de transición como Ni, Fe, Co, Mo y también metales nobles como Pt, Rh, Ru que muestran una alta actividad en las reacciones de reformado.

En este trabajo se estudió la gasificación catalítica de residuos biomásicos, por lo cual se construyó y puso a punto un sistema a escala banco conformado por un gasificador de lecho fluidizado y aguas abajo un reformador catalítico. Con el fin de establecer las condiciones operativas de la tecnología y estudiar catalizadores viables que generen un gas de calidad óptima para fines energéticos, con bajo contenido de alquitrán, buena relación H_2: CO y alto poder calorífico inferior (LHV).

1.2. Planteamiento del problema

Las tecnologías basadas en las energías alternativas tienen la ventaja de reducir la dependencia a los combustibles fósiles. Una de estas tecnologías es la gasificación catalítica de biomasa para la generación de energía, la cual tiene un alto potencial pese a algunas limitantes desde el punto de vista técnico y económico. Lo anterior debido al efecto nocivo del alquitrán presente en el gas generado con la gasificación, bajando la calidad del gas y limitando su aplicación. Pese a lo anterior, hay métodos de acondicionamiento que permiten la reducción del alquitrán y consigo mejoran la calidad del gas, pero estos pueden ser complejos y/o costosos. Entre los métodos

están los catalíticos en donde muchos catalizadores muestran una alta actividad en las reacciones de reformado de alquitrán, pero son inadecuados para su aplicación por sus altos costos y por su marcado proceso de desactivación; por lo que se convierte en un limitante en el desarrollo de una tecnología robusta o a mayor escala. Por lo tanto, en este proyecto de tesis se estudiaron las variables y parámetros del proceso de gasificación catalítica de residuos biomásicos. Además de evaluar la actividad de catalizadores reciclados y de bajo costo dentro del gasificador y aguas abajo en el reactor de reformado catalítico para elegir los más promisorios en el proceso.

1.3. Justificación

En la actualidad se está haciendo énfasis en procesos acorde con la bioeconomía circular buscando el cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), a partir del uso de recursos renovables y procesos sostenibles con el propósito de reducir el impacto de las actividades antropogénicas como la contaminación ambiental y el agotamiento de los recursos naturales. En este proyecto de tesis se estudió la gasificación catalítica de residuos biomásicos generados en la región con el propósito de generar un gas de óptima calidad para ser usado en aplicaciones energéticas. Contribuyendo a que la tecnología de gasificación catalítica supere los limitantes que tiene en la actualidad, como la baja calidad de los gases generados dado el alto contenido de alquitrán, los bajos poderes caloríficos y los altos costos operativos que no permiten que esta tecnología sea ampliamente aplicada.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

La finalidad de la presente tesis doctoral es estudiar la gasificación catalítica de residuos biomásicos con el propósito de obtener un gas de síntesis con potencial energético (buena relación H_2:CO, bajos contenidos de alquitrán y alto poder calorífico inferior (LHV)). Este objetivo se logrará a través de la construcción y puesta a punto de un sistema de gasificación catalítica a escala banco, en el cual se estudiarán diferentes catalizadores de bajo costo a los que previamente se les evaluara la actividad catalítica frente al reformado de alquitrán. Además, se emplearán diferentes técnicas de caracterización para estudiar las propiedades de los catalizadores y correlacionar con el comportamiento observado durante el proceso de gasificación y reformado catalítico.

1.4.2. Objetivos específicos

Caracterizar los catalizadores a través de diferentes técnicas como: Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) con EDX, fisisorción de N_2, Oxidación a Temperatura Programada (TPO), Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

Caracterizar los residuos biomásicos utilizados en el proceso de gasificación por medio del análisis próximo, último, termogravimétrico (TGA) y Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT).

Evaluar la actividad de catalizadores de bajo costo y/o reciclados, en un sistema de reformado catalítico de lecho fijo a escala laboratorio con una mezcla de compuestos modelo de alquitrán típica de gasificación de residuos agroforestales.

Estudiar las variables del proceso de reformado catalítico a escala de laboratorio (velocidad espacial (WHSV), temperatura y relación agua: alquitrán (W:T)) con el fin de establecer las condiciones de reacción que favorezcan la conversión de alquitrán, la maximización de la relación H_2:CO y poder calorífico (LHV).

Diseñar, construir y poner a punto un sistema de gasificación a escala banco que pueda procesar una alimentación de 0.5-2 kg/h de biomasa, conformado por diferentes unidades como el reactor de lecho fluidizado y aguas abajo un reformador catalítico de lecho fijo.

Analizar el contenido de alquitrán y la composición del gas generado durante las pruebas evaluadas, mediante técnicas analíticas y cromatográficas.

Establecer las condiciones de operación del proceso de gasificación en modo no catalítico, buscando minimizar el contenido de alquitrán, maximizar el rendimiento y calidad del gas producido.

Establecer las condiciones del proceso de gasificación en modo catalítico (reactor de gasificación de lecho fluidizado y de reformado de lecho fijo); para obtener un gas con potencial energético (buen rendimiento, bajo contenido de alquitrán, aceptable relación H_2:CO y alto poder calorífico).

Estudiar el efecto del agente gasificante (AG) durante la gasificación catalítica de biomasa usando diferentes AG (aire, oxígeno, vapor de agua y mezcla de estos).

CAPÍTULO 2

Estado del Arte

En este capítulo se busca introducir algunos conceptos al tema del aprovechamiento de residuos biomásicos para la generación de energía por medio de la tecnología de gasificación catalítica. Se presenta la normatividad nacional y provincial relacionada con el tema, el panorama internacional y nacional sobre las plantas de gasificación de biomasa y algunos conceptos técnicos científicos que soportan este trabajo.

2.1. Conceptos transversales al tema de tesis

2.1.1. Bioeconomía

"La bioeconomía es la producción, utilización y conservación de recursos biológicos, incluido el conocimiento relacionado, la ciencia, la tecnología y la innovación, para suministrar información, productos, procesos y servicios en todos los sectores económicos, en busca de una economía sostenible" (von Braun 2018). Se trata de un proceso de transformación social dinámico y complejo que requiere de políticas a largo plazo. La visión de una bioeconomía es la 'biologización' de la economía con nuevos procesos y productos industriales de base biológica, lo que conlleva a cambios en el sistema económico, político y social (Lang 2022).

2.1.2. Economía circular

El objetivo de la economía circular es preservar el valor de los materiales y productos durante el mayor tiempo que se pueda, evitando enviar de regreso a la naturaleza la mayor cantidad de desechos que sea posible y logrando que estos se reintegren al sistema productivo para su reutilización. De esta forma, se reduce la generación de residuos al mínimo y se cierra su ciclo de vida, de modo tal que los residuos no sean vistos como desechos sino como recursos. Al evitar el ingreso de nuevo material y energía en los procesos, se reduce la presión ambiental en el ciclo de vida de los productos (C. de Miguel 2021).

2.1.3. Bioenergía

Hace referencia a la energía generada a partir de biocombustibles, donde a partir de diferentes tecnologías se generan combustibles sólidos, líquidos o gaseosos tomando como materia prima la materia orgánica tanto de origen vegetal como animal (SecretaríadeEnergía 2009). En el año 2019 la participación de la bioenergía a nivel mundial fue de 12.5 %, de los cuales el 90 % de la materia prima bioenergética fueron materiales lignocelulósicos como la madera y paja de diferentes cereales (Bandara, Jaiswal et al. 2021). Para el 2050 se espera que el 30% de la energía demanda en el mundo sea del tipo bioenergética (Guo, Song et al. 2015).

2.1.4. Biomasa

La biomasa es el término referido a los materiales no fósiles de origen biológico, es la materia vegetal producida mediante el proceso conocido como fotosíntesis en el que el dióxido de carbono y el agua del ambiente se convierten en carbohidratos (azúcares, almidones, celulosa y lignina) a través del uso de la luz solar (Ness and Moghtaderi 2007).

La biomasa está compuesta por tres polímeros principalmente, como se puede observar en la **Figura 2.1**: celulosa, hemicelulosa y lignina (Basu 2010; Collard and Blin 2014).

La celulosa: es el principal componente estructural de las paredes celulares de la biomasa. Su fórmula química es $(C_6H_{10}O_5)_n$, la celulosa es un polímero de cadena larga con un alto grado de polimerización (~10000) y un gran peso molecular (~500000), tiene una estructura cristalina de miles de unidades que se componen de muchas moléculas de glucosa. Esta estructura le otorga una alta resistencia, lo que le permite proporcionar la estructura esquelética de la mayor parte de la biomasa. La celulosa es altamente insoluble y es el componente dominante de la madera, representando alrededor del 50% del peso seco.

La hemicelulosa: es otro constituyente de las paredes celulares de una planta. A diferencia de la celulosa, esta tiene una estructura aleatoria y amorfa con poca fuerza. Es un grupo de carbohidratos con estructura de cadena ramificada y menor grado de polimerización (~100-200) y puede ser representado por la fórmula genérica $(C_5H_{18}O_4)_n$. Existe una variación significativa en la composición y estructura de la hemicelulosa dependiendo de la biomasa. Sin embargo, la mayoría de la hemicelulosa contiene algunos residuos de azúcar simples como *d*-xilosa. Durante procesos térmicos de conversión, esta tiende a producir más gases y menos alquitrán. Es soluble en soluciones alcalinas débiles y se hidroliza fácilmente con ácido o base diluidas. La hemicelulosa constituye alrededor del 25 % del peso seco en la madera.

La lignina: Es principalmente un polímero tridimensional de 4-propenilfenol, 4-propenil-2-metoxifenol y 4-propenil-2,5-dimetoxifenol. Al ser de naturaleza aromática es más difícil de descomponer y es un potencial precursor para la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Es altamente insoluble y una madera dura típica contiene alrededor del 25% del peso seco.

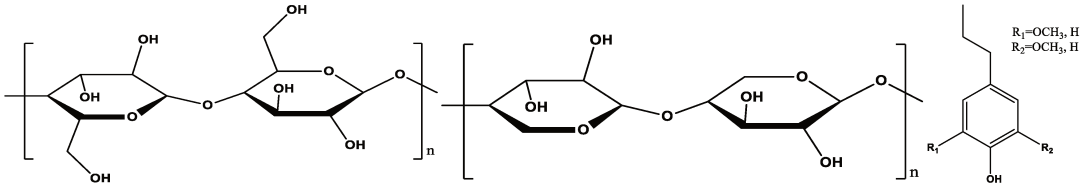


Figura 2.1. Estructura química de los principales componentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) (Collard and Blin 2014).

La biomasa se puede clasificar en dos grandes grupos y a partir de esto, se tiene cuáles son los procesos más pertinentes a aplicar para su aprovechamiento (**Figura 2.2**). La biomasa con una

humedad menor a 60%, se considera seca y puede ser sometida a procesos termoquímicos de conversión entre los que se tienen la combustión, pirolisis, licuefacción y gasificación (SecretaríadeEnergía 2008).

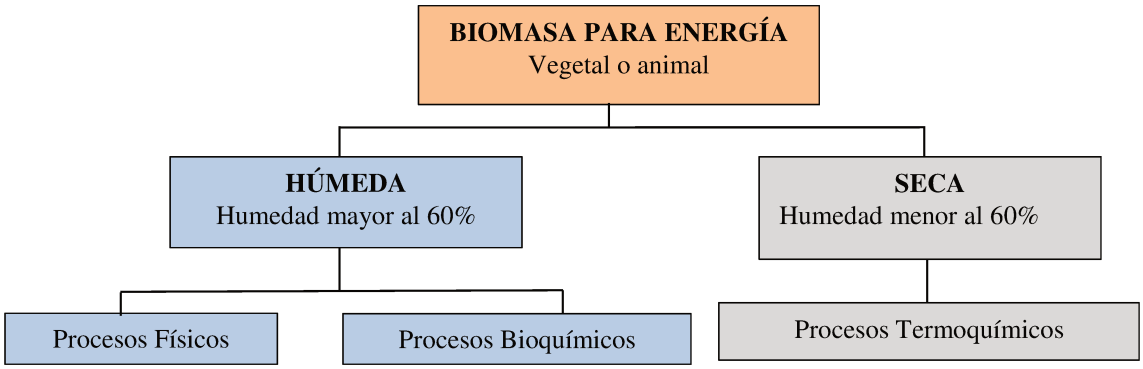


Figura 2.2. Clasificación de la biomasa (SecretaríadeEnergía 2008)**.**

La biomasa se puede considerar como una alternativa energética viable para generar calor, electricidad y combustibles. El incremento de la oferta biomásica tiene dos orígenes: Cultivos dendroenergéticos, son aquellos que se establecen específicamente con destino para producción de biomasa y los residuos biomásicos son los que se obtienen de procesos productivos (FAO 2019; Tezer, Karabağ et al. 2022) como se reporta en la **Tabla 2.1.**

Tabla 2.1. Tipos de residuos biomásicos (BUN-CA 2002).

Tipo	*Residuo*	*Características físicas*
Forestal	Restos de ebanistería: aserrín, trozos y astillas	Sólido, baja humedad
	Restos de plantaciones: ramas y corteza	Sólido, humedad moderada
Agropecuario	Residuos pecuarios: estiércol	Sólido, humedad alta
	Residuos de cosechas: cascaras, hojas y ramas	sólido, humedad moderada
Agroindustrial	Residuos de procesamientos: bagazos y pulpas	Sólido, humedad moderada
	Residuos de procesamiento de carnes	Sólido-líquido, humedad alta
Municipal	Aguas residuales	Líquido
	Lodo	Sólido-líquido, humedad alta
	Residuos domésticos orgánicos	Sólido, humedad alta
Acuático	Aguas residuales	Líquido
	Algas	Sólido-líquido, humedad alta

2.2. Marco legal

A continuación, se muestran algunas de las más importantes políticas y normas pertinentes al tema del medio ambiente, específicamente a las energías renovables y aprovechamiento de residuos en el contexto internacional y nacional.

2.2.1. Política internacional

Las políticas públicas internacionales respecto al aprovechamiento de residuos biomásicos con fines energéticos, están directamente relacionadas con el concepto del desarrollo sostenible. Definido por la Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo como "el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades" (Rogers, Jalal et al. 2006).

En el 2015 se establecieron los Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS), conocidos también como agenda 2030; los cuales reemplazaron los Objetivos de Desarrollo del Milenio (ODM) que vencieron en 2015 (UnitedNations 2019).

Los ODS fueron aprobados por los 193 estados miembros de la ONU y consta de 17 objetivos con 169 metas asociadas, los ODS incluyen una meta específica sobre el tema energético. Lo que está plasmado en los objetivos 7 y 13, "garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna para todos" y "tomar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus impactos", respectivamente (Scarlat and Dallemand 2019).

2.2.2. Normatividad nacional

La Constitución Nacional Argentina (reforma 1994).

Artículo 41. "Todos los habitantes gozan del derecho a un ambiente sano, equilibrado, apto para el desarrollo humano y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes sin comprometer las de las generaciones futuras; y tienen el deber de preservarlo. El daño ambiental generará prioritariamente la obligación de recomponer, según lo establezca la ley. Las autoridades proveerán a la protección de este derecho, a la utilización racional de los recursos naturales, a la preservación del patrimonio natural y cultural y de la diversidad biológica, y a la información y educación ambiental. Corresponde a la Nación dictar las normas que contengan los presupuestos mínimos de protección, y a las provincias, las necesarias para complementarlas, sin que aquellas alteren las jurisdicciones locales"

Ley 25675 del 2002: Ley general del ambiente, por la cual se determina el bien jurídicamente protegido, los principios de la política ambiental, el concepto de "presupuesto mínimo", los métodos de evaluación del impacto ambiental, la responsabilidad por daño ambiental, la educación e información ambiental y la compensación ambiental. Lo anterior, enmarcado en proteger y preservar el medio ambiente.

Ley 27191 del 2015: modificatoria de la Ley 26190, "Régimen de Fomento Nacional para el Uso de Fuentes Renovables de Energía Destinada a la Producción de Energía Eléctrica", que establece como objetivo lograr una contribución de las fuentes de energía renovables hasta

alcanzar el ocho por ciento (8%) del consumo de energía eléctrica nacional para el 31 de diciembre de 2017. Y aumentar en una segunda etapa la contribución de las fuentes renovables de energía hasta alcanzar el veinte por ciento (20%) del consumo de energía eléctrica nacional para el 31 de diciembre de 2025. La ley declara de interés nacional en la generación de energía eléctrica a partir del uso de fuentes de energía renovables con destino a la prestación de servicio público como así también a la investigación para el desarrollo tecnológico y fabricación de equipos con esa finalidad.

Ley 27424 del 2017: Régimen de fomento a la generación distribuida de energía renovable integrada a la red eléctrica pública.

Ley 26093 del 2006: Régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentables de biocombustibles.

Ley 25612 del 2002 y 25916 del 2004: estas leyes regulan lo referido a residuos industriales y domiciliarios, respectivamente. Se establece la definición de residuo de cada tipo y caracteriza los establecimientos habilitados para la disposición final de los mismos. De igual manera, ambas hacen hincapié en la necesidad de reducir los residuos y fomentar tecnologías que favorezcan el aprovechamiento de residuos como materia prima y la disminución del impacto ambiental.

2.2.3. Normatividad provincial

Ley 11717 de 1999, decreto 00827 del 2000: Ley de medio ambiente y desarrollo sustentable. La presente ley tiene por objeto: a) establecer dentro de la política de desarrollo integral de la Provincia, los principios rectores para preservar, conservar, mejorar y recuperar el medio ambiente, los recursos naturales y la calidad de vida de la población b) asegurar el derecho irrenunciable de toda persona a gozar de un ambiente saludable, ecológicamente equilibrado y adecuado para el desarrollo de la vida y la dignidad del ser humano c) garantizar la participación ciudadana como forma de promover el goce de los derechos humanos en forma integral e interdependiente.

Ley 13723 del 2017: Declárase de interés provincial la generación y el uso de energías alternativas a partir de la aplicación de las fuentes renovables en todo el territorio de la Provincia de Santa Fe.

Ley 13055 del 2009: Ley Provincial “Basura Cero” por la cual la provincia reconoce la importancia de adoptar el concepto de "basura cero" como principio fundamental para la gestión de los residuos sólidos urbanos en su territorio. Se establece como "basura cero", el principio de

reducción progresiva de la disposición final de los residuos sólidos urbanos, con plazos y metas concretas, por medio de la adopción de un conjunto de medidas orientadas a la reducción en la generación de residuos, la separación selectiva, la recuperación y el reciclado.

2.3. Procesos termoquímicos de conversión

Los procesos termoquímicos de conversión son aquellos que transforman los materiales generalmente sólidos en productos sólidos, líquidos o gaseosos. En estos procesos se encuentran implicadas reacciones químicas a altas temperaturas, predominando las reacciones exotérmicas aunque también tienen lugar algunas endotérmicas. Estos productos serán diferentes según el tipo de proceso aplicado (**Figura 2.3**).

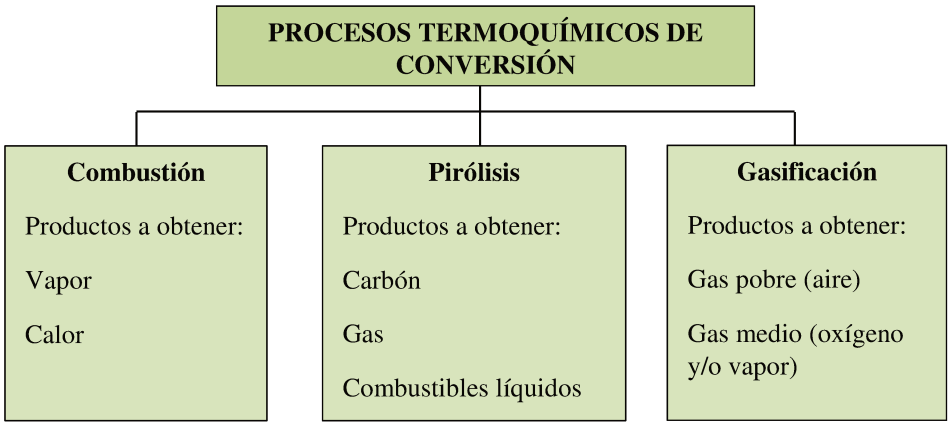


Figura 2.3. Tipos de procesos termoquímicos de conversión (SecretaríadeEnergía 2008)

Aunque hay tres grandes procesos termoquímicos de conversión, este trabajo se enfoca en la gasificación. Esta es la conversión termoquímica de materia orgánica en presencia de una cantidad limitada de agente gasificante o mezcla de estos: aire, oxígeno y/o vapor. Del proceso de gasificación se pueden obtener productos como un residuo sólido carbonoso (char), cenizas y en mayor proporción una mezcla de gases conocida como gas de síntesis (syngas) compuesta por hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), así como hidrocarburos ligeros, como el propano e hidrocarburos más pesados, como el alquitrán (Basu 2010; Basso, Basso et al. 2021). La presencia y cantidad de los compuestos anteriormente nombrados dependerá de la alimentación, agente gasificante y condiciones de operación como la temperatura, presión y tipo de reactor (Valin, Ravel et al. 2019).

2.4. Desarrollo de la tecnología de gasificación

La tecnología de gasificación es relativamente antigua, se conoce que hace más de 300 años se desarrolló la primera investigación en Europa. En 1733 se realizaron experimentos sobre la gasificación de carbón, pero solo fue hasta 1798 cuando tuvo su primera aplicación con fines

energéticos, específicamente en iluminación. Varias ciudades de Gran Bretaña usaban el gas generado, conocido como gas de ciudad o gas de carbón para el alumbrado público.

En 1879 con la invención de la bombilla eléctrica, la tecnología de gasificación tuvo un declive significativo, limitándola a aplicaciones de calefacción y cocina (Basu 2013).

Entre 1920-1940 se desarrollaron diferentes tipos de tecnologías de gasificación, como el gasificador de alta temperatura de lecho fluidizado soplado por aire Winkler (1926), el gasificador presurizado Lurgis (1931) y el gasificador de flujo arrastrado Koppers-Totzek (1938) (Schlaf and Zhang 2015). No obstante, la oferta de gas natural limitó el desarrollo y aplicación de las tecnologías de gasificación.

Durante la segunda guerra mundial (1940) con la escasez de combustibles derivados del petróleo, la tecnología de gasificación volvió a repuntar por lo que construyeron más de un millón de reactores de lecho fijo a pequeña escala y se desarrolló el concepto de producción de biocombustibles a partir de la gasificación acoplada al proceso de Fischer-Tropsch (FT) para la síntesis de hidrocarburos líquidos a partir del gas de síntesis (Pio and Tarelho 2021). Sin embargo, rápidamente hubo una creciente disponibilidad de diésel y gasolina, lo que llevo a que esta tecnología fuese nuevamente rezagada (Singh Siwal, Zhang et al. 2020). Pese a esto, en 1952 se desarrolló un gasificador de calentamiento indirecto con un lecho fluidizado circulante (CFB) para la combustión y un lecho fluidizado burbujeante (BFB) para la gasificación, constituyendo el primer diseño de lecho fluidizado dual (DFB) (Karl and Pröll 2018).

A finales del siglo XX (1980) la tecnología de gasificación resurgió, dada la crisis energética-petrolera. Países como Estados Unidos se vieron obligados a desarrollar tecnologías alternativas para reducir su dependencia del petróleo. Colocando el sector comercial un gran interés en la gasificación como proceso para la producción de materias primas químicas (Kirkels and Verbong 2011).

En 1987 el precio del petróleo sufre una caída considerable, lo que volvió a limitar el desarrollo y aplicación a nivel industrial de la tecnología de gasificación. Sin embargo, la primera planta de gasificación comercial se implementó en 1999 en Estados Unidos (Faizan and Song 2023).

En las últimas dos décadas, con los efectos del cambio climático y la alta demanda energética se ha retomado la tecnología de gasificación, pero ahora como alternativa a una transición energética en la cual se aprovechen recursos renovables como la biomasa e incluso residuos biomásicos; consiguiendo que a nivel mundial se vuelva a mirar hacia la tecnología de gasificación (Patuzzi, Basso et al. 2021). A continuación, se mencionan los avances más significativos de la tecnología en el contexto internacional y nacional en las últimas décadas.

2.4.1. Contexto internacional

La tecnología de gasificación está tomando cada vez mayor relevancia, siendo evidente con la construcción e instalación de plantas térmicas procesadoras de biomasa a diferentes escalas

alrededor del mundo. Por ejemplo, en países asiáticos como la India, Sri Lanka, Camboya y Japón están empleando la tecnología de gasificación. Un caso específico es Saran Renewable Energy Pvt Ltd en la India, la cual recibió el Premio Ashden 2009 por reemplazar generadores diésel por sistemas de gasificación de biomasa con una capacidad de 128 kW para electrificar granjas y hogares (GIZ 2011) o en Camboya donde se han instalado gasificadores de tamaño mediano para generar electricidad en el rango de 100 a 300 kW (Akgün and Luukkanen 2012). En Japón en el año 2002 se creó un comité denominado "Estrategia de biomasa de Nippon" para expandir la utilización de biomasa y desarrollar varias tecnologías para la aplicación de bioenergía. Por lo que, han instalado muchas centrales eléctricas de gasificación de biomasa leñosa a pequeña escala con una capacidad que oscila entre 35 y 200 kW (Situmorang, Zhao et al. 2020).

En Europa, se destaca la región de Escandinavia donde se utiliza con bastante éxito para el procesamiento de residuos de la industria maderera como la pulpa y el papel (IEA 2004). Como es el caso de Finlandia donde se ubican la planta Kymijärvi, la cual a partir de residuos sólidos (papel y plástico) genera 160 MW y la planta Alholmenskraft que genera 265 MW a partir de residuos de papel en un gasificador de lecho fluidizado circulante, esta última funciona desde principios del 2001 (Alakangas and Flyktman 2001).

En la conferencia de bioenergía de la Agencia Internacional de energía en Berlín en 2015, se informó que hasta el 2014 en Alemania se tenían cerca de 400 plantas de gasificación de biomasa, que proporcionan alrededor de 35 MW de electricidad en el país (IEA 2015).

En el Reino Unido está la planta de gasificación más grande del mundo (Ironbridge), la cual genera 740 MW a partir de madera. Las instalaciones de esta planta fueron parte de una antigua central eléctrica de carbón y en el 2013 fueron reconvertidas para generación de energía a partir de madera (biofuelwatch 2015).

En Polonia entró en operación en 2012 la planta Polaniec con una potencia instalada de 205 MW, en esta se procesan principalmente subproductos agrícolas y residuos de madera (lstrok, awomir DYKAS et al. 2017).

En el continente africano, la tecnología de gasificación ha sido poco aplicada y los pocos casos han sido a pequeña escala. Como son las centrales eléctricas de gasificación de biomasa desarrolladas por Ankur Scientific en Mukono y Ecofuels en Johannesburgo (Muzee, Gathui et al. 2012).

En Norte América, específicamente en Estados Unidos tienen alrededor de 188 plantas de energía a base de biomasa (Situmorang, Zhao et al. 2020). Una de las más grandes es la planta Crystals ubicada en el estado de Florida, la cual fue construida por New Hope Power Partnership (NHPP) con capacidad instalada de 140 MW. En esta se procesa bagazo de caña de azúcar y madera urbana reciclada para la generación de electricidad (Roca 2016).

En Canadá, la Junta Nacional de Energía de Canadá informó en el 2015 que tenían aproximadamente 70 plantas de energía basadas en biomasa con una capacidad total de 2408 MW (Jordaan, Park et al. 2022).

En América Latina, los casos de plantas de gasificación de biomasa son más bajos y a menor escala que las mencionadas previamente, aunque se cree que en los próximos años la aplicación de esta tecnología aumentará, debido a la creciente demanda energética y el potencial de biomasa que tienen estas regiones. La información que se tiene sobre la cantidad y tipo de plantas es muy limitada.

En Chile tienen una planta de gasificación de residuos forestales que genera 30 kW, de los cuales aprovechan una parte como energía y otra como calefacción (Tatiana Castillo 2022).

En Costa Rica, tienen tres proyectos de gasificación de biomasa a pequeña escala con una capacidad de 20 kW en Puriscal, Heredia y Cartago (Roque, Tenorio et al. 2019).

En Colombia en el municipio de Necoclí, para el año 2008 se implementó un gasificador hindú que utilizaba residuos madereros para producir energía eléctrica en un sector de esta comunidad que no tenía acceso al servicio de energía (Suárez Hernández, Pérez Bayer et al. 2017). En el jardín botánico de la capital colombiana, tienen una planta de gasificación con la cual se disminuye el consumo de electricidad mediante el aprovechamiento de residuos provenientes de la poda del mismo jardín y de las zonas verdes de la ciudad. El gasificador está diseñado para generar 40 kW con lo que se cubre la tercera parte del consumo eléctrico del jardín botánico (Vega and Herrera 2018). Actualmente está en marcha la materialización de una planta de biomasa que tendrá una capacidad total instalada de 25 MW y se estima que entre en operación para el 2025. Este proyecto está a cargo de las empresas EDF Colombia y Refocosta en convenio con Ecopetrol, se espera que esta iniciativa contribuya a la diversificación y transición energética (Ecopetrol 2023) .

2.4.2. Contexto nacional

La generación de energía a partir de biomasa en Argentina tiene un gran potencial, esto dado a la constante expansión de los diferentes eslabones de las cadenas productivas relacionadas con la generación de residuos biomásicos, entre los que se tiene la cadena forestal que se compone de varios niveles como la poda, el aserrado y manufactura de la madera.

Para febrero del 2021 en Argentina las energías renovables en la matriz energética aumentaron en comparación con años anteriores, correspondiendo un 60% a fuentes de energía convencionales y un 11% a las energías renovables, entre las que están las generadoras de bioenergía (Kloster 2021). Las estadísticas del comité de biomasa de la Cámara Argentina de Energías Renovables (CADER) indicaron que en el 2019 en Argentina había entre 60-80 plantas, en su mayoría pequeñas y medianas que procesan residuos sólidos urbanos o

componentes orgánicos con capacidad de generación de energía para consumo domiciliario (CADER 2023).

Respecto a las plantas de biomasa con la tecnología de gasificación, son menores los casos. En Jujuy están en la ejecución de dos plantas de gasificación de madera y en Entre Ríos se inauguró la primera planta del país que producirá a gran escala energía eléctrica con residuos madereros, se estima que procesará un promedio de 75000 toneladas anuales de aserrín (Kloster 2021).

En Chaco tienen una planta de gasificación de residuos forestales con capacidad de 250 kW, proyecto a cargo del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) (FAO 2018).

En la provincia de Córdoba, se puso en marcha en el año 2017 una planta de generación de energía eléctrica a partir de la gasificación de cáscara de maní, con capacidad para generar 500 kW (CADER 2023).

En Tucumán tienen un gasificador de lecho fluidizado con arena a escala piloto, con la finalidad de realizar ensayos de aprovechamiento de biomasa residual para la producción de gas. El equipo fue diseñado por la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres (EEAOC), tiene una capacidad de 30 kg/h (ONU 2016) .

Aunque en la provincia de Santa Fe no hay plantas de gasificación de biomasa, se considera que su futuro puede ser prometedor en cuanto a la generación de bioenergía con este tipo de tecnologías, dado sus fuentes de biomasa ya identificadas, localizadas y cuantificadas; en función de su oferta directa: pastizales (64.57%), bosques nativos (34.56%) y forestaciones (0.87%); oferta indirecta: residuos de poda urbana (77.7%), residuos de semilleros (21.7%) y residuos de fábricas de muebles (0.6%). Sumando más de 3´850000 toneladas anuales de biomasa, la cual se encuentra principalmente en el norte de Santa Fe y con lo que se puede percibir un gran potencial bioenergético para la provincia (FAO 2018).

2.5. Tecnología de gasificación de biomasa

En la actualidad hay diferentes estudios de simulación y experimentales que muestran la posibilidad de procesar diferentes materiales mediante la gasificación (Pode 2016; Hu, Jia et al. 2021; Menon, Sampath et al. 2021; HONG, Xia et al. 2022). Por lo anterior, la gasificación es considerada una tecnología versátil, ofreciendo la posibilidad de gasificar gran variedad de materiales; como la biomasa proveniente de cultivos dendroenergéticos como cultivos de cereales (trigo, sorgo, arroz, entre otros) para generar biocombustibles de primera generación o residuos biomásicos provenientes de cultivos de cereales (rastrojos, cascaras y/o tallos) y residuos madereros para generar biocombustibles de segunda generación, e incluso la posibilidad de gasificar residuos plásticos como el polietileno y polipropileno (Saebea, Ruengrit et al. 2020) y/o cogasificar mezclas de plásticos y biomasa (Pinto, Franco et al. 2002).

Así, como se observa su versatilidad en la materia prima a gasificar, se puede notar la amplia gama de productos a obtener a partir del syngas resultante de la gasificación; como

combustibles de hidrocarburos (Lv, Yuan et al. 2007) (gasolina, queroseno, gasoil) y algunos precursores químicos (dimetileter, olefinas livianas y otros) obtenidos por medio de la síntesis de Fischer Tropsch (FT) (Santos and Alencar 2020), hidrógeno con la reacción de water gas shift (WGS) y gases para generar energía a través de la combustión o celdas de combustible (Molino, Chianese et al. 2016; Dang, Zhang et al. 2021).

En la **Tabla 2.2** (Basu 2010) se nombran algunas ventajas y desventajas que puede tener la tecnología de gasificación de biomasa en la generación de combustibles, sin desconocer que actualmente se sigue estudiando el tema con el fin de acotar cada vez más sus desventajas y potencializar sus ventajas.

Tabla 2.2. Ventajas y desventajas de la gasificación de biomasa

Gasificación de Biomasa	
☑ **Ventajas**	☒ **Desventajas**
Contribuye en menor proporción al efecto invernadero comparado con los combustibles fósiles.	Mayor costo de producción frente a la energía que proviene de los combustibles fósiles.
Disminución y valorización de los residuos biomásicos.	Menor rendimiento energético comparado con los combustibles fósiles.
Disminuye la dependencia externa del abastecimiento de combustibles.	Necesidad de almacenamiento y acondicionamiento de la materia prima para su utilización.
Versatilidad en la materia prima a gasificar y en la aplicación de los productos obtenidos.	Necesidad de acondicionamiento de los gases según la aplicación.

Dentro del proceso de gasificación se dan varias etapas: secado, pirólisis, oxidación y gasificación. Una vez seca la alimentación y la temperatura es superior a 400°C se da la pirólisis, generando char y gases condensables (hidrocarburos ligeros y pesados) y no condensables. Cuando la temperatura del char supera los 600°C, tienen lugar las reacciones de oxidación y gasificación, que se dividen en reacciones heterogéneas (el char reacciona con oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono e hidrógeno) y homogéneas (los gases reaccionan entre sí) produciéndose la mezcla final de gases. Para obtener un buen rendimiento del gas resultante es necesaria una temperatura mínima de 650 a 800°C (**Figura 2.4**) (Molino, Chianese et al. 2015; Situmorang, Zhao et al. 2020).

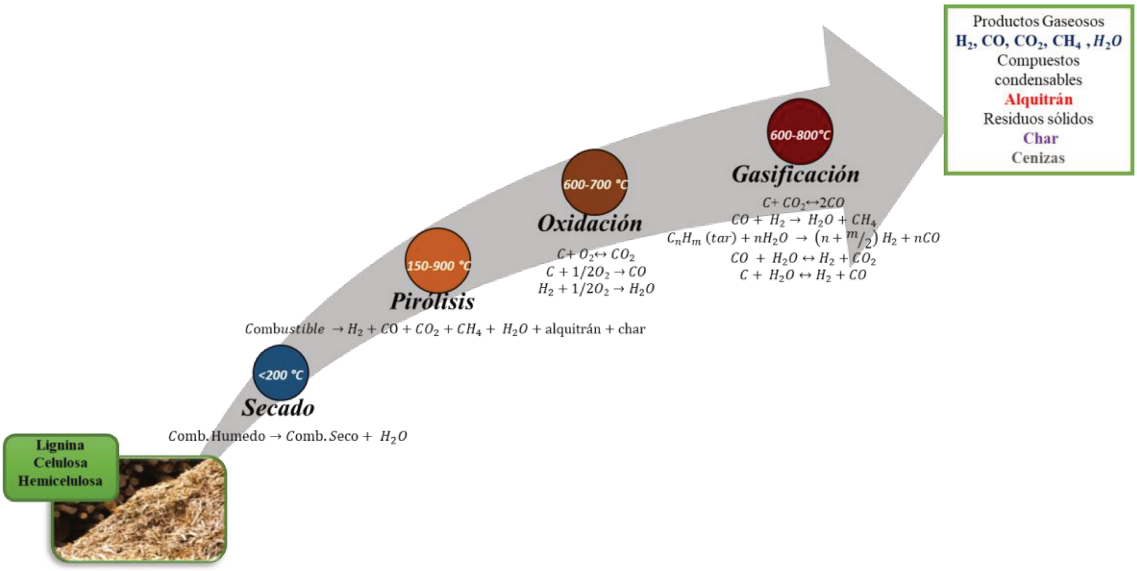


Figura 2.4. Etapas de la gasificación

2.5.1. Parámetros en el proceso de gasificación

Los parámetros establecidos para la gasificación, tienen un gran impacto en la calidad y cantidad del gas generado. A continuación, se presentan algunos de estos parámetros a tener en cuenta:

Agente gasificante (AG)

Dependiendo del agente gasificante empleado durante la gasificación (aire, oxígeno, vapor de agua o mezcla de estos), se obtienen diferentes rendimientos del proceso y propiedades del syngas. El poder calorífico es una de las propiedades que más refleja el efecto del AG (Couto, Rouboa et al. 2013). Por ejemplo, el poder calorífico inferior (LHV) de un syngas generado a partir de la gasificación de madera con aire como AG es de 3-7 MJ/Nm^3 (Balat 2009) siendo un valor bajo comparado con del gas natural (LHV: 37 MJ/Nm^3) (Adams and McManus 2014; Lesme Jaén René 2016). Mientras que, con el uso de AG diferentes al aire, como el oxígeno y mezclas de aire más oxígeno, se pueden alcanzar valores de LHV de 7–18 MJ/Nm^3 (Couto, Rouboa et al. 2013). Los siguientes parámetros están relacionados al tipo de agente gasificante empleado durante el proceso de gasificación:

Relación equivalente (ER): Cuando el agente gasificante es oxígeno o aire se usa el ER para referirse a la relación entre el oxígeno alimentado y el requerido estequiométricamente para una combustión completa, por lo que siempre es menor a 1 y se considera que el valor óptimo para la gasificación esta entre 0.25-0.35 (James Rivas, Yuan et al. 2015; Jayathilake and Rudra 2017).

$$\boldsymbol{ER}: \frac{Mol\ O_2\ ingresante}{Mol\ O_2\ estequiometrico}$$

Relación gasificación (GR): Cuando el agente gasificante es una mezcla de oxígeno o aire y vapor de agua se usa el GR para referirse a la relación entre el oxígeno y vapor de agua alimentado y la biomasa, se considera que el valor optimo esta entre 0.7-1.2 (Devi, Ptasinski et al. 2003).

$$\boldsymbol{GR}: \frac{flujo\ másico\ vapor\ H_2O + flujo\ másico\ O_2}{flujo\ másico\ Biomasa}$$

Relación vapor de agua /biomasa (SB): Cuando se usa como agente gasificante vapor de agua se emplea SB para referirse a la relación entre el vapor de agua alimentado y la biomasa, se considera que el valor optimo esta entre 0.5-2.5 (Mayerhofer, Mitsakis et al. 2012; Ahmad, Zawawi et al. 2016; Cerone and Zimbardi 2018).

$$\boldsymbol{SB}: \frac{fluo\ másico\ vapor\ H_2O}{flujo\ másico\ Biomasa}$$

Presión de gasificación

Por lo general los sistemas de gasificación funcionan a presión atmosférica sin desconocer que pueden operar de manera presurizada (>10 bar), con lo que se puede tener algunas ventajas como: menor contenido de alquitrán en los gases generados y mayor rendimiento hacia gases como el metano (Sansaniwal, Pal et al. 2017; Schneider, Zeller et al. 2021). Lo anterior, se evidencia en compuestos como el naftaleno, que a mayor presión y temperatura disminuye su contenido notablemente (Heidenreich and Foscolo 2015; Ahmad, Zawawi et al. 2016; Molino, Chianese et al. 2016).

Temperatura de gasificación

Este parámetro es el más importante en los procesos de gasificación ya que influye en los equilibrios de reacción afectando el rendimiento del proceso, la cantidad de alquitrán y la composición de los gases de interés. La energía necesaria durante el proceso de gasificación puede generarse en el interior oxidando una parte de la materia prima (combustible) o integrarse desde una fuente externa (trasmitida por conducción y/o radiación), lo que se conoce como gasificación autotérmica y alotérmica, respectivamente (Bandara, Jaiswal et al. 2021). Con el aumento de la temperatura de gasificación, la mayoría de compuestos de alquitrán disminuyen al igual que la cantidad del carbón no convertido (char). Además, la producción de compuestos

oxigenados como fenol, cresol y benzofurano se reduce, al igual que los aromáticos de 1 y 2 anillos con sustituyentes. Por el contrario, los compuestos aromáticos de 3 y 4 anillos aumentan (Mayerhofer, Mitsakis et al. 2012). Una temperatura mayor, genera mejores rendimientos de gas debido al aumento de las reacciones exotérmicas, esto puede explicarse con el principio de Le Chatelier que establece que una temperatura más alta, favorece la generación de reactivos en reacciones exotérmicas y generación de productos en reacciones endotérmicas. Sin embargo, temperaturas superiores a 900 ºC pueden ser negativas por la generación de compuestos como el NOx y otros contaminantes trazas (Li and Miao 2019; Ma, Tian et al. 2021).

Además, cuando el sistema es autotérmico y la temperatura depende directamente de la cantidad del agente gasificante (aire u oxígeno), el poder calorífico del syngas disminuye dada la dilución de este por el alto contenido de N_2 y/o CO_2 (Karmakar, Mandal et al. 2013; Sadasivam, Zagorščak et al. 2020).

2.5.2. Tipos de reactores para gasificación

Es fundamental reconocer las características de cada uno de los tipos de gasificadores (**Figura 2.5**) para evaluar la pertinencia de acuerdo a las características de la alimentación, capacidad deseada del equipo y producto proyectado a obtener (**Tabla 2.3**) (Basu 2010).

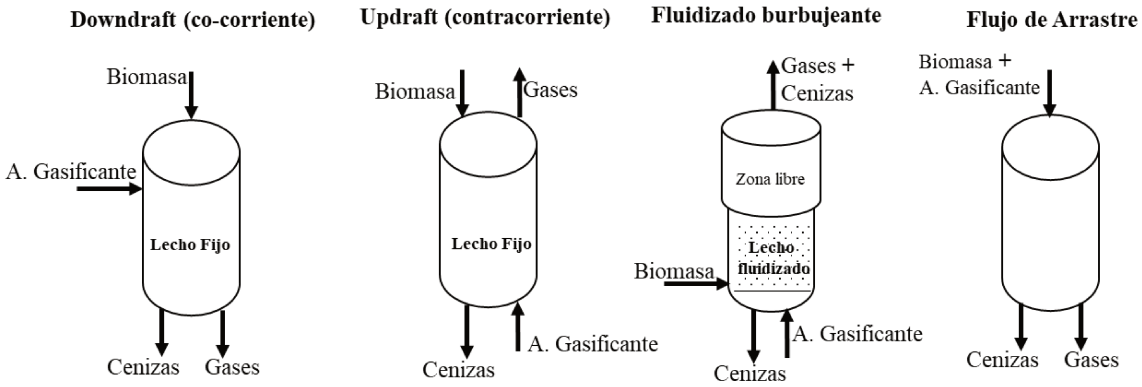


Figura 2.5. Tipos de reactores para gasificación

Gasificador lecho fijo

Este tipo de gasificadores poseen una tecnología simple y fácil de operar, su alimentación puede ser de forma continua o por lotes (Castells and García 2012). A continuación, se mencionan dos gasificadores de tipo lecho fijo, los cuales varían por la forma en que la corriente de alimentación y de agente gasificante circulan en el reactor (Hasler and Nussbaumer 1999):

Gasificador Downdraft: Las corrientes de combustible y agente gasificante circulan en el mismo sentido (descendente). Con este tipo de configuraciones se obtiene un syngas con altos

valores de humedad y cenizas, que hacen que el gas obtenido tenga una baja calidad energética pese al bajo contenido de alquitrán (Asadullah 2014).

Gasificador updraft: Las corrientes de combustible (descendente) y agente gasificante (ascendente) circulan en sentido opuesto. Con este tipo de configuraciones se obtienen altos rendimientos de syngas, aunque estos tienen alto contenido de alquitrán.

Gasificador de flujo de arrastre

Este tipo de gasificadores presenta un flujo de arrastre que contiene tanto el combustible a gasificar como el agente gasificante; las temperaturas de reacción son altas (1200°C), lo que genera altas velocidades de reacción y baja concentración de alquitrán. El principal combustible usado en este tipo de gasificadores son los lodos, se alimenta de manera directa y se caracteriza por el corto tiempo de residencia, alta temperatura y mayor capacidad (Rajvanshi 1986).

Gasificador de lecho fluidizado

Este tipo de gasificadores tiene una configuración en la que la biomasa alimentada ingresa por encima de la entrada del agente gasificante, el material alimentado debe ser muy fino para facilitar el contacto completo entre ambas fases. En este reactor, el agente gasificante mantiene en suspensión un inerte/catalizador y al combustible hasta que es gasificado.

Los gasificadores de lecho fluidizado tienen altos niveles de transferencia de masa y energía debido a su buen contacto entre el sólido y el gas, lo que ocasiona que las velocidades de reacción sean altas, los tiempos de residencia bajos, tengan alta capacidad, buen control de las condiciones y que el producto gaseoso obtenido tenga contenido medio de alquitrán.

Los sistemas de tipo fluidizado deben tener asociado aguas abajo una unidad de retención de partículas, como el ciclón; dado que el gas generado puede tener alto contenido de material particulado que ha sido arrastrado con la fase gaseosa.

A continuación, se mencionan los gasificadores de tipo lecho fluidizado, los cuales varían por la velocidad del fluidizado del lecho y la circulación de los sólidos (Hosseini and Wahid 2014):

Gasificador lecho fluidizado circulante: El lecho se encuentra en condiciones de fluidización rápida (5 m/s) y los sólidos que son arrastrados con la fase gaseosa afuera del reactor son recogidos y recirculados al interior del gasificador.

Gasificador lecho fluidizado burbujeante: El lecho presenta una velocidad de fluidizado menor a 2 m/s. Los gasificadores de lecho fluidizado burbujeante son reactores en los que el agente gasificante entra por la parte inferior del lecho y forma burbujas (McKendry 2002).

Tabla 2.3. Características principales por tipo de gasificador (Baruah and Baruah 2014; Rakesh and Dasappa 2018; Valderrama Rios, González et al. 2018; Shahabuddin, Alam et al. 2020).

Tipo de gasificador	Capacidad máxima (t/h)	Temperatura (°C)	Ventajas	Desventajas
Lecho fijo Downdraft	0.5 Baja	1000	Contenido bajo de alquitrán (1-5 g / Nm^3) Fácil construcción	Alto contenido de char, cenizas y humedad en el syngas Baja calidad energética Capacidad de carga baja
Lecho fijo Updraft	10 Media	1000	Altas eficiencias térmicas Fácil construcción	Alto contenido de alquitrán (mayor a 30 g/ Nm^3) capacidad de carga media La imposibilidad de generación de gas continuo
Flujo de arrastre	38 Alta	1200	Altas velocidades de reacción Contenido bajo de alquitrán Alta capacidad	Materiales constructivos resistentes a mayores temperaturas Aplicaciones limitadas para biomasas como la madera, debido a su alta tasa de alimentación
Lecho fluidizado burbujeante/ circulante	20 Media-alta	700-900	Buen control de las condiciones Altas velocidades de reacción Alta capacidad Contenido medio o bajo de alquitrán (1-15 g/Nm^3) Versatilidad en las aplicaciones del producto	Alto contenido de polvo en la fase gaseosa Susceptible a la variación del tamaño de la biomasa alimentada

Partiendo de las características de cada uno de los reactores de gasificación, se elige el reactor de tipo lecho fluidizado burbujeante para el desarrollo de la presente tesis. Dadas las ventajas que presenta como el buen control de variables, contenido de alquitrán medio-bajo, alta capacidad y posibilidad de un mayor escalado. Además, es acorde al material a gasificar (residuos biomásicos secos y particulado) y al producto proyectado a obtener, un syngas de calidad baja (gas pobre) que se puede mejorar su calidad a través de la gasificación catalítica y optimización de parámetros.

2.6. Gas de síntesis (syngas) y acondicionamiento

El syngas es el producto de la gasificación que contiene principalmente H_2, CO, CO_2, CH_4 y Alquitrán (Basu 2010). La composición y propiedades del syngas, dependen de la materia prima alimentada, el tipo de gasificador y las condiciones de operación (Thomson, Kwong et al. 2020). Un syngas generado por gasificación de biomasa de tipo lignocelulósica con aire como agente gasificante, puede tener una composición de gases con valores porcentuales de H_2:5-14, CO: 10-22, CO_2:9-20 y CH_4:2-6 % (Anis and Zainal 2011; Couto, Rouboa et al. 2013). Con un contenido de alquitrán total de 75-100 g/Nm^3; el cual puede tener una composición de tolueno: 24, hidrocarburos aromáticos monocíclicos: 20, naftaleno: 15, hidrocarburos aromáticos bicíclicos: 10, compuestos fenólicos: 7, compuestos heterocíclicos: 20%, entre otros (Guan, Kaewpanha et al. 2016).

Los compuestos de alquitrán son definidos como los hidrocarburos con un peso molecular superior al benceno (Maniatis and Beenackers 2000) y se pueden clasificar de diferentes maneras de acuerdo con sus características. Una de las clasificaciones, divide al alquitrán en tres grupos: 1) primario (bajo peso molecular, producidos entre 400-500°C), 2) secundarios (compuestos fenólicos y olefinas, producidos entre 500-650°C) y 3) terciarios (compuestos complejos aromáticos como los poliaromáticos, producidos a temperaturas superiores a 700°C).

Otra clasificación, los divide en cinco clases de alquitrán: 1) condensables a muy altas temperaturas y bajas concentraciones, 2) compuestos heterocíclicos aromáticos que son altamente solubles en agua, 3) hidrocarburos aromáticos livianos (1 anillo), 4) hidrocarburos poliaromáticos livianos (2-3 anillos) y 5) hidrocarburos poliaromáticos pesados (4-7 anillos) (Brage, Yu et al. 2000; Guan, Kaewpanha et al. 2016; Valderrama Rios, González et al. 2018).

Es importante identificar los límites permisibles del contenido de alquitrán para las posibles aplicaciones del syngas en diferentes procesos, valores entre 0.500-0.001 g/Nm^3 están estipulados para compresores, motores de combustión interna, turbinas de gas, celdas de combustible y síntesis de FT (Richardson, Blin et al. 2012; Arena and Di Gregorio 2014; Valderrama Rios, González et al. 2018; Mashiur Rahman 2022).

Además del alquitrán en el syngas, también se deben tener en cuenta otras condiciones de calidad; como la relación H_2:CO y la cantidad de contaminantes (compuestos de azufre y nitrogenados) debido a que se puede generar el envenenamiento de los catalizadores y/o problemas de corrosión en las unidades (Acharya 2018; Narnaware and Panwar 2021; Ram and Mondal 2022). Un valor aceptable de relación H_2:CO esta entre 0.5-2.5 dependiendo de la aplicación (Buentello-Montoya, Zhang et al. 2019). Por ejemplo, en la síntesis de FT se requiere una relación H_2: CO de 1-2.5 y que contaminantes como los compuestos de azufre y/o nitrogenados, estén por debajo de 1 ppm dependiendo del catalizador utilizado en la unidad de FT (Santos and Alencar 2020).

Para aplicaciones energéticas se considera aceptable una la relación H_2:CO ≥ 1 y una baja cantidad de inertes como el N_2 para tener un LHV ≥ 7 MJ/Nm^3 (Rauch, Hrbek et al. 2014; Lampropoulos, Binas et al. 2021).

Con lo anterior, es evidente que el acondicionamiento del syngas es una etapa fundamental para un uso eficaz del gas generado. En esta etapa se eliminan las impurezas no deseadas del gas y generalmente implica varios pasos que dependerán del uso final del gas. Esta unidad no debe sumar complejidad a nivel operativo ni tener altos costos operativos (Dayton, Turk et al. 2019).

Las tecnologías clásicas para el acondicionamiento del syngas se basan en procesos físicos y/o químicos (Baker, Brown et al. 1988; Milne, Evans et al. 1998); entre los métodos físicos se tienen: el lavado de gases (torres de lavado, depuradores y precipitadores electrostáticos húmedos) y el filtrado con diferentes adsorbentes (carbón activado, corderita porosa, entre otros solidos naturales y/o sintéticos) (Phuphuakrat, Namioka et al. 2010). Estas unidades son sencillas de diseñar y operar, pero son poco atractivas ya que el alquitrán se transfiere a una fase acuosa o sólida que debe tratarse antes de ser dispuesta en el ambiente, lo que conlleva al tratamiento de grandes volúmenes de desechos tóxicos con alta complejidad (Abdoulmoumine, Adhikari et al. 2015).

Los métodos térmicos no catalíticos, como el craqueo requieren altas temperaturas (superiores a 1000 ºC) con tiempos de residencia altos, debido a la naturaleza refractaria del alquitrán, generando sobrecostos y grandes volúmenes de char (Fagbemi, Khezami et al. 2001).

El método térmico catalítico permite la eliminación de alquitrán presentado ventajas al lograr eficiencias de eliminación casi totales, dependiendo de variables como tipo de catalizador, tiempo de residencia y temperatura (Chang, Chang et al. 2014; Guan, Kaewpanha et al. 2016; Buentello-Montoya, Zhang et al. 2019; Ashok, Dewangan et al. 2020; Quiroga, Cifuentes et al. 2022). Este método se considera el más prometedor en aplicaciones a gran escala de la tecnología de gasificación, debido a su alta velocidad de reacción, su capacidad para obtener mejores rendimientos y por ser una unidad compacta. Existen diferentes formas de aplicar el método térmico catalítico (gasificación catalítica) para la eliminación de alquitrán, dependiendo de dónde se implemente el catalizador, si dentro y/o fuera del gasificador aguas abajo (Wang, Yuan et al. 2011).

2.7. Gasificación catalítica de biomasa

La gasificación catalítica se puede abordar de dos maneras diferentes: (I) catalizadores en el reactor de gasificación y (II) catalizadores aguas abajo del gasificador en el reactor de reformado catalítico (Lv, Yuan et al. 2007). Para este último, se pueden emplear reactores de lecho fluido o lecho fijo (Lv, Yuan et al. 2007; Luo, Zhou et al. 2012; Alexandros Argyris, de

Leeuwe et al. 2022). Para el desarrollo de este trabajo se eligió un reactor de lecho fijo debido a su sencillez en la construcción y operación.

Durante la gasificación catalítica, tanto al interior del gasificador como aguas abajo en el reactor de reformado catalítico ocurren una serie de reacciones que se muestran a continuación, las cuales dependen de las condiciones del proceso de gasificación (Ashok, Dewangan et al. 2020).

Reformado seco:	$C_nH_m\,(tar) + nCO_2 \rightarrow \left({}^{m}/_{2}\right) H_2 + 2nCO$	(1)
Reformado con vapor:	$C_nH_m\,(tar) + nH_2O \rightarrow \left(n + {}^{m}/_{2}\right) H_2 + nCO$	(2)
Craqueo térmico:	$C_nH_m\,(tar) \rightarrow C^* + C_XH_Y\,(tar\ menor) + gas$	(3)
$\frac{Hidrocraqueo}{Hidroreformado}$:	$C_nH_m\,(tar) + H_2 \rightarrow CO + H_2 + CH_4 + \cdots + coke$	(4)
Water gas shift (WGS):	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	(5)
Metanación:	$CO + 3H_2 \rightarrow H_2O + CH_4$	(6)
Reformado con vapor metano:	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO$	(7)
Gasificación char:	$C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$	(8)
Reacción Boudouard:	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	(9)

Para la selección de los catalizadores a utilizar al interior del gasificador de tipo fluidizado es fundamental un bajo costo de reposición del catalizador, alta disponibilidad y alta resistencia física debido al desgaste que se puede generar en el lecho fluidizado (Sutton, Kelleher et al. 2001). Mientras que en el reformado catalítico se tienen los siguientes criterios: alta eficiencia en la eliminación de alquitrán, rendimientos hacia los productos deseados, alta resistencia a la desactivación causada por el coqueo y/o ensuciamiento de los sitios activos, fácil regeneración y bajo costo (Zhang, Liu et al. 2018).

2.7.1. Catalizadores empleados en la gasificación

Los procesos de gasificación catalítica utilizan catalizadores en los que la actividad, estabilidad y selectividad son propiedades fundamentales. Existen un gran número de estudios de catalizadores a base de metales de transición (Ni, Fe, Co, Cu, Pt, Rh, Ru y etc.) (Asadullah, Ito et al. 2002; Miyazawa, Kimura et al. 2005; Wang, Li et al. 2011; Ren, Liu et al. 2020; Galadima, Masudi et al. 2022; Faizan and Song 2023). Los catalizadores que muestran las mejores actividades durante la gasificación y aguas abajo en el reformado, tienen principalmente metales alcalinos o alcalinotérreos (Ca, K, Mg) y de transición como el Ni, Fe, entre otros. La selección del tipo de catalizador está determinada por su objetivo en el proceso.

2.7.1.1. Catalizadores basados en metales alcalinos y alcalinotérreos

Estos catalizadores tienen como objetivo principal el craqueo y disminución del alquitrán por lo que generalmente se emplean durante la gasificación. Estos se pueden agregar de forma continua, mezclados con la biomasa o en el sistema de reacción como material fluidizante.

Los catalizadores con metales alcalinos son los más activos para la gasificación según la bibliografía (Arnold and Hill 2019). El potasio es uno de los más estudiados, ya que actúa como un ácido de Lewis; generando la interacción del carbono de la biomasa con el agente gasificante que contiene un solo par de electrones (H_2O y O_2), aumentando la velocidad de la reacción en los procesos de gasificación (Acevedo, Arenas et al. 2019). Los precursores de potasio más comunes son K_2CO_3 y KOH, pero estos no son las fases activas durante la gasificación, el potasio es activo cuando se intercala con el carbono de la biomasa en forma metálica (Sutton, Kelleher et al. 2001; Yu, Guo et al. 2021). Propusieron un mecanismo de gasificación catalizada por potasio, donde el precursor se descompone en K metálico ($K_2CO_3 + 2C \rightarrow K + 3CO$) pero la desventaja de usar K en la gasificación es la volatilidad de las especies que pueden liberarse en forma de KCl durante el proceso generando corrosión y vapores tóxicos (Acevedo, Arenas et al. 2019).

Algunos reportes (Chen and Yang 1997; Guo, Yuan et al. 2014) muestran que la actividad catalítica de los metales alcalinos en la gasificación esta correlacionada con su capacidad de donar electrones y cambiar la carga neta de los átomos de carbono. El uso de Na como catalizador tiene efectos e inconvenientes similares a los del potasio, principalmente con NaCl se puede generar pérdida del catalizador por evaporación y formar aluminosilicatos de sodio que catalíticamente son inactivos (Song, Song et al. 2016).

Los catalizadores con metales alcalinotérreos como el calcio no son tan activos como los metales alcalinos, debido a su poca difusividad (Liu, Xiong et al. 2017). Sin embargo, asegurando una alta dispersión del Ca durante la gasificación se podría conducir a velocidades de reacción comparables a los metales alcalinos (Acevedo, Arenas et al. 2019).

El CaO favorece las reacciones de water gas shift (WGS), reformado de metano con vapor y craqueo de alquitrán, lo que aumenta el rendimiento hacia los productos gaseosos de interés. Otra ventaja del CaO es que adsorbe el azufre, limitando la liberación de H_2S. Sin embargo, varios estudios indican que los catalizadores a base de metales alcalinos tienen grandes dificultades en la regeneración y fácil desactivación debido a la aglomeración de sus partículas (Abu El-Rub, Bramer et al. 2004; Acevedo, Arenas et al. 2019).

Existen 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 por lo que son usados usualmente dentro del gasificador de lecho fluidizado (de Andrés, Narros et al. 2011; Islam 2020).

La dolomita es un mineral barato y generalmente es de fácil acceso, es un carbonato de calcio y magnesio con una fórmula química de $CaMg(CO_3)_2$. Este mineral tiene una dureza de ~4 Mohs, que la hace vulnerable a sufrir desgaste; no obstante, ha demostrado tener una excelente capacidad de craqueo de alquitrán en la gasificación de biomasa debido a su naturaleza básica (Wei, Xu et al. 2007; Yu, Brage et al. 2009; Zhang, Liu et al. 2018; Islam 2020). Además, los estudios muestran que la dolomita calcinada presenta un buen desempeño en el craqueo de compuestos de gran peso molecular durante procesos termoquímicos de conversión, dado que la calcinación aumenta el volumen y diámetro de los poros, mejorando la transferencia de masa (Ma, Zhao et al. 2019; Zhou, Rosén et al. 2020; Mysore Prabhakara, Bramer et al. 2021; Wang and Shen 2022). Este material es uno de los catalizadores que no posee metales y tiene buenos resultados en la conversión de alquitrán en la gasificación de biomasa, además es eficaz durante reacciones de WGS y reformado. De hecho, con el aumento de la relación Ca/Mg en la dolomita; los estudios muestran que la actividad aumenta considerablemente (Quitete and Souza 2017). Los trabajos de Simell et al. (Simell, Kurkela et al. 1996) reportan altos valores de conversión de alquitrán en gasificadores de lecho fluidizado con dolomita como catalizador.

Otro mineral usado como catalizador en procesos de gasificación, es la olivina $(Mg, Fe)_2SiO_4$, la cual tiene menor actividad comparada con la dolomita pero tiene mayor resistencia al desgaste (de Andrés, Narros et al. 2011; Rapagnà, Virginie et al. 2011; Cortazar, Santamaria et al. 2021).

El mineral empleado convencionalmente en gasificadores de lecho fluidizado como material inerte (blanco), es el óxido de silicio (SiO_2) también conocida como arena. Este es usado por sus propiedades físicas como: densidad de 2 g/mL, estabilidad térmica y alta dureza (5 Moh); que le confiere resistencia al desgaste mecánico (Koppatz, Pfeifer et al. 2011; Berrueco, Montané et al. 2014; Meng, Wang et al. 2018; Kong, Luo et al. 2022). La arena tiene la desventaja de generar aglomeración a muy altas temperaturas (>900 ºC) por la incorporación de otras especies dentro de su estructura como Na y K, lo que puede generar problemas operativos (Nuutinen, Tiainen et al. 2004; Mettanant, Basu et al. 2009).

2.7.1.2. Catalizadores basados en metales de transición

Los catalizadores basados en metales de transición como el Ni, Fe, Cu, entre otros; se pueden emplear al interior del gasificador de lecho fluidizado, aunque deben estar en su estado metálico, por lo que preferiblemente deben estar en un reactor aguas abajo del gasificador. El objetivo de estos catalizadores es aumentar el rendimiento hacia los gases de interés y eliminar el alquitrán de la corriente gaseosa sin tener temperaturas muy altas que puedan generar contaminantes.

Durante el reformado catalítico a temperaturas superiores a 750°C se evidencian mayores rendimientos de H_2 y CO en el syngas, debido a la buena performance en la eliminación o

reducción del contenido de alquitrán y metano (Sutton, Kelleher et al. 2001). A temperaturas menores de 750°C, la reacción de metanación se favorece termodinámicamente principalmente en los catalizadores de Ni, beneficiando el proceso cuando el metano es un gas de interés (Acevedo, Arenas et al. 2019).

Dentro de los catalizadores con metales de transición aplicados en los procesos de gasificación, están los de Fe. Estos han mostrado buenos resultados convirtiendo compuestos de alquitrán, además de otras ventajas; como las diferentes fuentes de obtención (residuos industriales), baja toxicidad, baja desactivación y bajo costo comparado con otros catalizadores similares (Azhar Uddin, Tsuda et al. 2008; Noichi, Uddin et al. 2010; Virginie, Courson et al. 2010).

Generalmente, los catalizadores de Fe se encuentran soportados en diferentes materiales (Zhou, Yang et al. 2022). Por ejemplo, la impregnación con especies de hierro a la olivina (Fe/olivina) ha mostrado buenos resultados en procesos de gasificación (Virginie, Courson et al. 2010; Rapagnà, Virginie et al. 2011; Cortazar, Santamaria et al. 2021). Otros estudios, muestran que el Fe soportado en CaO presenta un efecto sinérgico entre la actividad del Fe y la capacidad de adsorción de CO_2 por parte del CaO (Florin and Harris 2008; Huang, Chen et al. 2012). Los catalizadores de Fe soportados en carbón activado (Fe/CA), evidencian un alto rendimiento del syngas durante la gasificación, particularmente hacia los gases combustibles como el H_2, CO y CH_4 (Zhang, Asadullah et al. 2013; Lin, Zhang et al. 2021). También muestran gran actividad en las reacciones de reformado con vapor, debido a la capacidad de los carbones activados para el craqueo de alquitrán (Xie, Su et al. 2018; Parrillo, Ruoppolo et al. 2020; Lin, Zhang et al. 2021).

El carbón activado es ampliamente usado como soporte dado que es un material poroso, estable y con alta área superficial. Normalmente de origen biológico u obtenido a partir de carbones minerales, es posible obtenerlo mediante dos caminos: por activación química con agentes oxidantes (H_3PO_4 o $ZnCl_2$) o por activación térmica (temperaturas 800-1100°C). Del proceso de activación depende la estructura porosa y el área específica del carbón activado (Köchling, McEnaney et al. 1985; Rodríguez-reinoso 1998). Por las ventajas ya descritas, el Fe/CA ha sido ampliamente estudiado en procesos de reformado catalítico (Choi, Ko et al. 2018; Xie, Su et al. 2018; Buentello-Montoya, Zhang et al. 2019; Liu, Wu et al. 2022; Zhou, Yang et al. 2022).

Hay otros catalizadores sintetizados como los de Ni, que son utilizados comúnmente en procesos de reformado de alquitrán debido a su bajo costo y alta actividad en la conversión de alquitrán (Hu, Laghari et al. 2018; Ren, Cao et al. 2022). Además, se ha evidenciado que los catalizadores basados en Ni podrían no solo eliminar eficazmente el alquitrán, dada su capacidad para romper enlaces C-C, sino también a su actividad para las reacciones de WGS, con mayores rendimientos a H_2, generando un syngas de mejor calidad (mayor relación H_2:CO) y previniendo la liberación de compuestos de azufre en la fase de gaseosa (Olivares, Aznar et al. 1997; Said, Cassayre et al. 2018). Sin embargo, la débil resistencia y la fácil desactivación por

la formación de coque son desventajas que limitan su aplicación a escala comercial. Por lo tanto, es importante combinarlo con un soporte apropiado para un rendimiento óptimo (Zamzuri, Mat et al. 2017; Zhang, Chen et al. 2018; Tan, Tuan Abdullah et al. 2019).

Se han desarrollado mejoras a estos catalizadores, entre las que se tienen la variación en la carga metálica y la síntesis de catalizadores de Ni con otras fases metálicas, que han mostrado buenas características catalíticas tanto en la producción de H_2 como en la baja generación de coque (Wu and Williams 2009; Artetxe, Alvarez et al. 2017).

La formulación de catalizadores de Ni puede involucrar los siguientes componentes: una fase activa (Ni), un componente agregado (promotor) y un soporte. En general, un mayor contenido de Ni da como resultado un menor contenido de alquitrán y mayores rendimientos de H_2 y CO. Se ha comprobado que la activación y desactivación de estos catalizadores dependen en gran medida del tipo de soporte y de la presencia de promotores. Por ejemplo, los promotores pueden ayudar a minimizar la formación de coque, mientras que el soporte le da al catalizador resistencia mecánica y protección contra condiciones severas como el desgaste y el calor. La estructura de poros del soporte, la interacción del metal soporte y la acidez-basicidad del soporte influyen significativamente en la dispersión del Ni.

Uno de los soportes más utilizados para la fase activa del Ni es la γ-alúmina (γ-Al_2O_3) (Choi, Hwang et al. 2019). Este óxido metálico es un sólido ácido y su densidad es 3 g/mL. Cuando la alúmina es empleada como soporte en catalizadores, puede modificar notablemente la función del catalizador; aunque por sí misma tenga poca actividad. Esto es debido a su estabilidad, diferentes fases, área superficial específica, porosidad, presencia de grupos ácidos y básicos. Por lo anterior el soporte más comúnmente usado a nivel catalítico es la γ-alúmina (Bentaleb and Marceau 2012; Garbarino, Phung et al. 2021; Choi, Kim et al. 2022).

Otros soportes también han sido estudiados para los catalizadores de Ni (Zhang, Liu et al. 2018) como el La_2O_3, SiO_2, MgO, CeO_2 y TiO_2 obteniendo menor actividad y estabilidad que con los catalizadores soportados en Al_2O_3.

El Cu es otro metal que ha demostrado tener un buen rendimiento cuando se utiliza en la gasificación (Tavasoli, Barati et al. 2016). También, se ha demostrado que el manganeso es más efectivo que el calcio en degradación a baja temperatura (<300 ºC) de la celulosa durante la torrefacción y para favorecer la producción de hidrocarburos líquidos en lugar de H_2 durante la gasificación (Tang, Wang et al. 2017). Adicionalmente, no todos los metales son activos para la gasificación, como se ha evidenciado para el zinc (Zhang, Chen et al. 2016).

2.7.1.3. Catalizadores residuos de otros procesos (reciclados)

En contraste a los catalizadores usados convencionalmente (mencionados previamente), en la actualidad en los procesos de gasificación catalítica se han incorporado catalizadores que son

reciclados de otros procesos, como los residuos carbonosos (char/biochar) y catalizadores descartados de procesos industriales. Esto en respuesta a la necesidad de dar solución a la generación de residuos industriales, por lo que se han empezado a implementar materiales residuales.

El char/biochar son residuos derivados de la pirólisis y/o la gasificación de diferentes materiales. Percibiendo un futuro prometedor para estos materiales como candidatos en el reformado catalítico de alquitrán. La característica más llamativa es que este material puede utilizarse nuevamente en el proceso para ser gasificado, sin dejar huellas ambientales (Guo, Li et al. 2018; Zhang, Chen et al. 2018; Chao, Zhang et al. 2020). Lo anterior debido a que los char/biochar son resultado de un proceso de carbonización, a través del cual se forma un material con contenido creciente de carbono a partir de material orgánico, generalmente por gasificación y/o pirólisis. La carbonización puede tener lugar con diferentes condiciones (presión, temperatura, nivel de oxígeno), produciendo así diferentes estructuras carbonosas. El proceso conduce a un aumento progresivo en el orden cristalino mientras los volátiles se eliminan del material orgánico y los átomos de carbono se organizan en pilas de láminas aromáticas planas entrecruzadas al azar (Köchling, McEnaney et al. 1986). De este proceso se obtiene el char, que generalmente es el producto de la carbonización de biomasa y materiales sintéticos (aceites usados, polímeros entre otros)(Ravenni, Sárossy et al. 2018). Mientras que el biochar, es plenamente obtenido a partir de biomasa (Li, Qu et al. 2014).

La actividad del char/biochar como catalizador se atribuye a sus especies catalíticas (metales alcalinos y alcalinotérreos) inherentes, así como a las unidades estructurales de carbono defectuosas. Recientemente se han estudiado catalizadores de char o soportados en estos materiales, mostrando buena actividad catalítica para la descomposición del alquitrán (Zhang, Wu et al. 2015). En general, la eliminación de alquitrán mediante este tipo de materiales, se da principalmente por la adsorción física, craqueo/reformado termoquímico e integración de adsorción y conversión catalítica. Este tipo de catalizadores pueden aplicarse en la gasificación catalítica, de manera directa en el lecho de gasificación y/o aguas abajo en el reformador. Los catalizadores puestos en contacto con la materia prima pueden mejorar la eficiencia de conversión de la biomasa sólida y ajustar la distribución de los productos volatilizados. Además, se ha demostrado que el uso del char en el reformado catalítico de alquitrán es efectivo para mejorar la producción del syngas y reducir el contenido de alquitrán (Shen 2015). Por lo anterior, este tipo de materiales se están aplicando como catalizadores.

Continuando con el aprovechamiento de residuos, hay industrias como las refinerías de petróleo; específicamente en los procesos de hidrotratamiento, que generan grandes cantidades de catalizador gastado, el cual por su desactivación deja de ser útil en el proceso (Zhou, Zhao et al. 2020). Las tres causas típicas de desactivación de estos catalizadores son el coque, contaminación por compuestos de S y sinterización. Los dos primeros pueden ser eliminados

por regeneración, que consiste en una oxidación controlada que elimina el coque y convierte los sulfuros en óxidos. Los catalizadores regenerados pueden recuperar actividades similares a los frescos (Dufresne 2007). Los catalizadores NiMo soportados en Al_2O_3 son los más usados en unidades de hidrodesulfuración (HDS) y su disposición final requiere el cumplimiento de estrictas normas ambientales debido a su contenido de químicos tóxicos. Por lo que se implementa la recuperación de metales, regeneración y reusó de estos catalizadores (Marafi and Stanislaus 2008; Chiranjeevi, Pragya et al. 2016; Batti and Mandre 2022).

Actualmente, estos catalizadores gastados de las unidades de HDS no han sido lo suficientemente estudiados y pueden poseer buena actividad catalítica en diferentes reacciones. Por ejemplo, catalizadores regenerados como el $NiMo/Al_2O_3$ podrían ser utilizados en el reformado de alquitrán (Marafi, Stanislaus et al. 2017).

2.8. Aspectos sobre el desarrollo tecnológico

2.8.1. Escalado de equipos

Para la definición de la escala en los equipos, generalmente se usan criterios dimensionales como los factores de escala geométrica, los cuales se basan en consideraciones de semejanza. Usualmente se toman como valores aproximados, factores de escala (lineales) en un rango de 5 a 15. No obstante, en la práctica es habitual encontrar factores bajos como 3 o altos como 100. Sin embargo, uno de los mejores criterios de definición de los límites entre las distintas escalas son los objetivos a alcanzar con el escalado (Gonzalez 2018). A continuación se nombran algunas escalas y se explican de acuerdo a sus objetivos:

Escala laboratorio: En esta etapa la investigación está constituida como la unidad primaria, en la que se determinan los métodos y condiciones bajo las cuales se obtienen los mejores resultados. En esta escala se confirma o rechaza la hipótesis obtenida del conocimiento previo y de la literatura, obteniendo información base para el trabajo a escala de banco y/o planta piloto. Se determinan diversas propiedades para los cálculos ingenieriles, formulación y comprobación de modelos matemáticos.

En la literatura se encuentran estudios de gasificación a escala de laboratorio que emplean una alimentación de biomasa de ~100 g/h con reactores de 40 cm de longitud y 2 cm de diámetro. Esto con el objetivo de validar los estudios de simulación que sirven como soporte para el diseño y optimización de reactores a mayor escala (Berrueco, Recari et al. 2014; Porcu, Xu et al. 2021).

Escala banco: En esta etapa la investigación comienza a adquirir un carácter tecnológico y se orienta a la configuración de las unidades experimentales con características geométricas y operacionales similares a los equipos de planta piloto o industriales.
En la escala banco, el trabajo experimental se orienta hacia la optimización y puesta a punto de la tecnología. Algunos de los objetivos de esta etapa pueden ser:

- Evidenciar los fenómenos que ocurren en los procesos.
- Encontrar los pasos controlantes o críticos en las operaciones.
- Verificar hipótesis de modelos matemáticos.
- Aportar información para cálculos y diseños de ingeniería.
- Estudiar el régimen de alimentación continua.
- Seleccionar alternativas de control e instrumentación.
- Evaluar la viabilidad preliminar del proceso.

En cuanto, a la gasificación con lecho fluidizado a escala banco hay distintos estudios donde el flujo másico de biomasa fue de 1 kg/h y usaban reactores de casi 1 m de altura, con 6-10 cm de diámetro en el lecho fluidizado y hasta 15 cm de diámetro en el freeboard (Cui, Turn et al. 2013; Savuto, Di Carlo et al. 2020). En otros estudios de gasificación a escala banco, evaluaban el efecto de los distintos tipos de biomasa y el material fluidizante, buscando la optimización del sistema y una evaluación preliminar de las unidades a conformar el sistema, como la unidad de acondicionamiento del syngas (Ferreira de Almeida, Gómez-Barea et al. 2021).

Escala piloto: Esta etapa resulta de especial importancia para el cambio de escala en muchos procesos, pero posee un alto costo y la decisión de su realización debe estar subordinada a un conjunto de factores entre los cuales se destacan; el tipo de proceso, nivel de información disponible y tamaño propuesto para la unidad industrial. Algunos de los objetivos de esta etapa pueden ser:

- Estudiar la factibilidad económica y técnica de una tecnología.
- Conseguir información para el diseño de una planta comercial.
- Obtener cantidades de productos con fines de ensayo.

Algunos estudios en sistemas de gasificación a escala piloto, muestran que el flujo másico de alimentación de biomasa esta entre 70-100 kg/h con dimensiones del reactor en el lecho fluidizado de 20-40 cm, en el freeboard de 40-60 cm y alturas superiores a 3 m (Aznar, Caballero et al. 2006; Koppatz, Pfeifer et al. 2011; Herdel, Krause et al. 2017).

Los objetivos de estos estudios a escala piloto, están enfocados a obtener información contable sobre los costos de inversión y operación, buscando estimar la sostenibilidad económica de la tecnología para la producción de energía (Arena, Di Gregorio et al. 2015).

2.8.2. Nivel de madurez de la tecnología (TRL)

El concepto de nivel de madurez tecnológica o TRL por sus siglas en inglés (Technology Readiness Level), es la forma de identificar el estado actual de una tecnología y la prospectiva de la misma frente a sus posibles aplicaciones a nivel comercial.

El TRL es usado como referente para la organización de las actividades relacionadas con la investigación, desarrollo tecnológico e innovación (Colciencias 2016; Poveda, Wasserman et al. 2019). Dado que este trabajo, tiene un enfoque con desarrollo tecnológico es importante conocer el concepto, los diferentes niveles de TRL y el estado actual de la tecnología de estudio. En la **Figura 2.6** se muestran los niveles de maduración de una tecnología desde el TRL 1 al 9 y sus principales características.

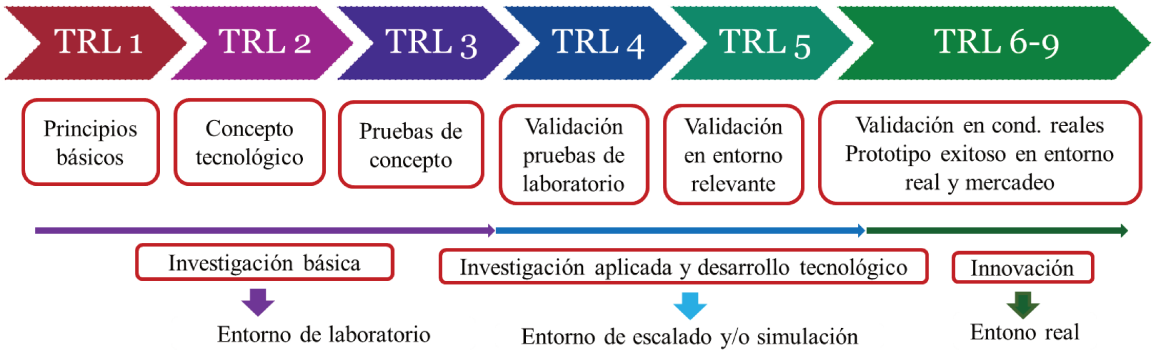


Figura 2.6. Niveles de maduración de la tecnología (TRL) (Colciencias 2016).

Aunque la tecnología de gasificación ha sido empleada ya a gran escala con intereses comerciales, es importante reconocer todas las variantes de esta tecnología frente a la parte técnica, material a gasificar y aplicación de los productos obtenidos. Por lo que continua siendo tema de estudio como se observa en la literatura. Martyna Solis y Semida Silveira, evaluaron ocho tecnologías para el tratamiento de residuos plásticos por medio del reciclaje químico; resultando que el craqueo térmico-catalítico y gasificación convencional son las tecnologías más maduras con un TRL superior a 7 (Solis and Silveira 2020).

Ahmad Hosseinzadeh et al. evaluaron la factibilidad de producción de hidrógeno a través de tecnologías como la celda de electrólisis microbiana (MEC), la gasificación, la pirólisis y el plasma; encontrando que para aplicaciones comerciales, la gasificación es la más madura con un TRL de 9 (Hosseinzadeh, Zhou et al. 2022).

En cuanto a la gasificación de biomasa para generación de energía, Fernando Dovichi et al. encontraron que la tecnología de gasificación acoplada a un motor de combustión interna tiene un TRL ponderado de 6 (Dovichi Filho, Castillo Santiago et al. 2021). Lo anterior, muestra que la gasificación catalítica de biomasa para generación de energía eléctrica es una tecnología en estado de maduración, siendo necesario continuar estudiándola con el propósito de convertirla en una tecnología viable desde el punto de vista técnico, económico y ambiental.

2.9. Referencias bibliográficas

Abdoulmoumine, N., S. Adhikari, et al. (2015). "A review on biomass gasification syngas cleanup." Applied Energy **155**: 294-307.

Abu El-Rub, Z., E. A. Bramer, et al. (2004). "Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes." Industrial & Engineering Chemistry Research **43**(22): 6911-6919.

Acevedo, J., E. Arenas, et al. (2019). La importancia de los catalizadores en la gasificación de biomasa: Una revisión de la literatura**:** 153-171.

Acharya, B. (2018). Cleaning of Product Gas of Gasification**:** 373-391.

Adams, P. W. R. and M. C. McManus (2014). "Small-scale biomass gasification CHP utilisation in industry: Energy and environmental evaluation." Sustainable Energy Technologies and Assessments **6**: 129-140.

Ahmad, A. A., N. A. Zawawi, et al. (2016). "Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation." Renewable and Sustainable Energy Reviews **53**: 1333-1347.

Akgün, O. and J. Luukkanen (2012). "Extension of rice husk gasification technology for electricity generation in Cambodia." Energy Procedia **14**: 1244-1249.

Alakangas, E. and M. Flyktman (2001). "Biomass CHP technologies." VTT Energy reports **7**: 2001.

Alexandros Argyris, P., C. de Leeuwe, et al. (2022). "Chemical looping reforming for syngas generation at real process conditions in packed bed reactors: An experimental demonstration." Chemical Engineering Journal **435**: 134883.

Anis, S. and Z. A. Zainal (2011). "Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(5): 2355-2377.

Arena, U. and F. Di Gregorio (2014). "Energy generation by air gasification of two industrial plastic wastes in a pilot scale fluidized bed reactor." Energy **68**: 735-743.

Arena, U., F. Di Gregorio, et al. (2015). "A techno-economic evaluation of a small-scale fluidized bed gasifier for solid recovered fuel." Fuel Processing Technology **131**: 69-77.

Arnold, R. A. and J. M. Hill (2019). "Catalysts for gasification: a review." Sustainable Energy & Fuels **3**(3): 656-672.

Artetxe, M., J. Alvarez, et al. (2017). "Steam reforming of different biomass tar model compounds over Ni/Al2O3 catalysts." Energy Conversion and Management **136**: 119-126.

Asadullah, M. (2014). "Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **29**: 201-215.

Asadullah, M., S.-i. Ito, et al. (2002). "Biomass Gasification to Hydrogen and Syngas at Low Temperature: Novel Catalytic System Using Fluidized-Bed Reactor." Journal of Catalysis **208**(2): 255-259.

Ashok, J., N. Dewangan, et al. (2020). "Recent progress in the development of catalysts for steam reforming of biomass tar model reaction." Fuel Processing Technology **199**: 106252.

Azhar Uddin, M., H. Tsuda, et al. (2008). "Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts." Fuel **87**(4): 451-459.

Aznar, M. P., M. A. Caballero, et al. (2006). "Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant." Fuel Processing Technology **87**(5): 409-420.

Baker, E., M. Brown, et al. (1988). Characterization and treatment of tars and biomass gasifiers, Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA).

Balat, M. (2009). "Gasification of Biomass to Produce Gaseous Products." Energy Sources Part A-recovery Utilization and Environmental Effects **31**: 516-526.

Bandara, J. C., R. Jaiswal, et al. (2021). "Air gasification of wood chips, wood pellets and grass pellets in a bubbling fluidized bed reactor." Energy **233**: 121149.

Baruah, D. and D. C. Baruah (2014). "Modeling of biomass gasification: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **39**: 806-815.
Basso, T. P., T. O. Basso, et al. (2021). Biotechnological Applications of Biomass, BoD–Books on Demand.
Basu, P. (2010). Chapter 2 - Biomass Characteristics. Biomass Gasification and Pyrolysis. P. Basu. Boston, Academic Press**:** 27-63.
Basu, P. (2010). Chapter 4 - Tar Production and Destruction. Biomass Gasification and Pyrolysis. P. Basu. Boston, Academic Press**:** 97-116.
Basu, P. (2010). Chapter 6 - Design of Biomass Gasifiers. Biomass Gasification and Pyrolysis. P. Basu. Boston, Academic Press**:** 167-228.
Basu, P. (2010). Chapter 7 - Hydrothermal Gasification of Biomass. Biomass Gasification and Pyrolysis. P. Basu. Boston, Academic Press**:** 229-267.
Basu, P. (2013). Torrefaction, Academic Press Cambridge, MA, USA**:** 87-145.
Batti, N. R. and N. R. Mandre (2022). "Nickel and aluminium recovery from spent reforming catalyst through selective leaching, crystallization and precipitation." Transactions of Nonferrous Metals Society of China **32**(1): 345-353.
Bentaleb, F. and E. Marceau (2012). "Influence of the textural properties of porous aluminas on the reducibility of Ni/Al2O3 catalysts." Microporous and Mesoporous Materials **156**: 40-44.
Berrueco, C., D. Montané, et al. (2014). "Effect of temperature and dolomite on tar formation during gasification of torrefied biomass in a pressurized fluidized bed." Energy **66**: 849-859.
Berrueco, C., J. Recari, et al. (2014). "Pressurized gasification of torrefied woody biomass in a lab scale fluidized bed." Energy **70**: 68-78.
biofuelwatch (2015). Biomass gasification & pyrolysis: How UK support for 'energy innovation' leads to business failures and particularly inefficient and dirty biomass power stations.
Brage, C., Q. Yu, et al. (2000). "Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal." Biomass and Bioenergy **18**(1): 87-91.
Buentello-Montoya, D. A., X. Zhang, et al. (2019). "The use of gasification solid products as catalysts for tar reforming." Renewable and Sustainable Energy Reviews **107**: 399-412.
BUN-CA (2002). Manuales sobre energía renovable: Biomasa.
C. de Miguel, K. M., M. Pereira y M. Kohout. Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL). (2021). Economía circular en América Latina y el Caribe: oportunidad para una recuperación transformadora. Documentos de Proyectos (LC/TS.2021/120).
CADER (2023) "Camara Argentina de Energias Renovables https://www.cader.org.ar/."
Castells, X. E. and E. V. García (2012). La pirolisis: Tratamiento y valorizacion energética de residuos, Ediciones Díaz de Santos.
Cerone, N. and F. Zimbardi (2018). "Gasification of Agroresidues for Syngas Production." Energies **11**: 1280.
Colciencias (2016). Actores del Sistema Nacional de Ciencia, Tecnología Innovación, DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN.
Collard, F.-X. and J. Blin (2014). "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin." Renewable and Sustainable Energy Reviews **38**: 594-608.
Cortazar, M., L. Santamaria, et al. (2021). "Fe/olivine as primary catalyst in the biomass steam gasification in a fountain confined spouted bed reactor." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **99**: 364-379.
Couto, N., A. Rouboa, et al. (2013). "Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas." Energy Procedia **36**: 596-606.
Cui, H., S. Q. Turn, et al. (2013). "Study on the fate of metal elements from biomass in a bench-scale fluidized bed gasifier." Fuel **108**: 1-12.
Chang, A. C. C., L.-S. Chang, et al. (2014). "Steam reforming of gasification-derived tar for syngas production." International Journal of Hydrogen Energy **39**(33): 19376-19381.
Chao, L., C. Zhang, et al. (2020). "Catalytic pyrolysis of tire waste: Impacts of biochar catalyst on product evolution." Waste Management **116**: 9-21.
Chen, S. G. and R. T. Yang (1997). "Unified Mechanism of Alkali and Alkaline Earth Catalyzed Gasification Reactions of Carbon by CO2 and H2O." Energy & Fuels **11**(2): 421-427.
Chiranjeevi, T., R. Pragya, et al. (2016). "Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries." Procedia Environmental Sciences **35**: 610-617.
Choi, D. S., J. Kim, et al. (2022). "Control of textural property in spherical alumina ball for enhanced catalytic activity of Ni-supported Al2O3 catalyst in steam–methane reforming." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **108**: 400-410.

Choi, I.-H., K.-R. Hwang, et al. (2019). "Catalytic steam reforming of biomass-derived acetic acid over modified Ni/γ-Al2O3 for sustainable hydrogen production." International Journal of Hydrogen Energy **44**(1): 180-190.

Choi, Y.-K., J.-H. Ko, et al. (2018). "Gasification of dried sewage sludge using an innovative three-stage gasifier: Clean and H2-rich gas production using condensers as the only secondary tar removal apparatus." Fuel **216**: 810-817.

Dang, Q., X. Zhang, et al. (2021). "Prediction and optimization of syngas production from a kinetic-based biomass gasification process model." Fuel Processing Technology **212**: 106604.

Dayton, D. C., B. Turk, et al. (2019). Syngas Cleanup, Conditioning, and Utilization. Thermochemical Processing of Biomass**:** 125-174.

de Andrés, J. M., A. Narros, et al. (2011). "Behaviour of dolomite, olivine and alumina as primary catalysts in air–steam gasification of sewage sludge." Fuel **90**(2): 521-527.

Devi, L., K. J. Ptasinski, et al. (2003). "A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes." Biomass and Bioenergy **24**(2): 125-140.

Dovichi Filho, F. B., Y. Castillo Santiago, et al. (2021). "Evaluation of the maturity level of biomass electricity generation technologies using the technology readiness level criteria." Journal of Cleaner Production **295**: 126426.

Dufresne, P. (2007). "Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling." Applied Catalysis A: General **322**: 67-75.

Ecopetrol (2023) "EDF Colombia y Refocosta construirán planta de biomasa para suministrar energía eléctrica al Grupo Ecopetrol https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/Home/es/noticias/detalle/edf-colombia-y-refocosta-construiran-planta-de-biomasa."

Fagbemi, L., L. Khezami, et al. (2001). "Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar." Applied Energy **69**(4): 293-306.

Faizan, M. and H. Song (2023). "Critical review on catalytic biomass gasification: State-of-Art progress, technical challenges, and perspectives in future development." Journal of Cleaner Production **408**: 137224.

FAO (2018). Análisis espacial del balance energético derivado de biomasa Metodología WISDOM Provincia de Chaco, FAO.

FAO (2018). Análisis espacial del balance energético derivado de biomasa.Metodología WISDOM Provincia de Santa Fe. Argentina.

FAO (2019). Informe sobre la factibilidad del aprovechamiento de la biomasa forestal de campo. Colección Informes Técnicos N.° 7. Buenos Aires. .

Ferreira de Almeida, V., A. Gómez-Barea, et al. (2021). "Distribution of Inorganics and Trace Elements during Waste Gasification in a Bench-Scale Fluidized Bed." Energy & Fuels **35**(19): 15802-15816.

Florin, N. H. and A. T. Harris (2008). "Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents." Chemical Engineering Science **63**(2): 287-316.

Galadima, A., A. Masudi, et al. (2022). "Catalyst development for tar reduction in biomass gasification: Recent progress and the way forward." Journal of Environmental Management **305**: 114274.

Garbarino, G., T. K. Phung, et al. (2021). "Modification of the properties of γ-alumina as a support for nickel and molybdate catalysts by addition of silica." Catalysis Today **378**: 57-64.

GIZ (2011). Small-scale Electricity Generation from Biomass. Part I: Biomass Gasification Germany.

Gonzalez, R. A. (2018). Principios Básicos de Escalado.

Guan, G., M. Kaewpanha, et al. (2016). "Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges." Renewable and Sustainable Energy Reviews **58**: 450-461.

Guo, D.-l., H.-y. Yuan, et al. (2014). "Effects of chemical form of sodium on the product characteristics of alkali lignin pyrolysis." Bioresource Technology **152**: 147-153.

Guo, F., X. Li, et al. (2018). "Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts." Energy Conversion and Management **167**: 81-90.

Guo, M., W. Song, et al. (2015). "Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective." Renewable and Sustainable Energy Reviews **42**: 712-725.

Hasler, P. and T. Nussbaumer (1999). "Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification." Biomass and Bioenergy **16**(6): 385-395.

Heidenreich, S. and P. U. Foscolo (2015). "New concepts in biomass gasification." Progress in Energy and Combustion Science **46**: 72-95.

Herdel, P., D. Krause, et al. (2017). "Experimental investigations in a demonstration plant for fluidized bed gasification of multiple feedstock's in 0.5MWth scale." Fuel **205**: 286-296.

HONG, Q.-h., L. Xia, et al. (2022). "Progress in physicochemical properties of ash/slag from co-gasification of agroforestry waste biomass and coal." Journal of Fuel Chemistry and Technology **50**(6): 641-651.

Hosseini, S. E. and M. A. Wahid (2014). "Utilization of palm solid residue as a source of renewable and sustainable energy in Malaysia." Renewable and Sustainable Energy Reviews **40**: 621-632.

Hosseinzadeh, A., J. L. Zhou, et al. (2022). "Techno-economic and environmental impact assessment of hydrogen production processes using bio-waste as renewable energy resource." Renewable and Sustainable Energy Reviews **156**: 111991.

Hu, J., Z. Jia, et al. (2021). "Activated char supported Fe-Ni catalyst for syngas production from catalytic gasification of pine wood." Bioresource Technology **340**: 125600.

Hu, M., M. Laghari, et al. (2018). "Catalytic cracking of biomass tar over char supported nickel catalyst." Energy **145**: 228-237.

Huang, B.-S., H.-Y. Chen, et al. (2012). "Hydrogen production by biomass gasification in a fluidized-bed reactor promoted by an Fe/CaO catalyst." International Journal of Hydrogen Energy **37**(8): 6511-6518.

IEA (2004). Biomass Gasification Success Stories. International Energy Agency.

IEA (2015). Latest development in German biomass gasification process for Power and Heat IEA Bioenergy Conference 2015. Berlin

Islam, M. W. (2020). "A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal." Fuel **267**: 117095.

James Rivas, A., W. Yuan, et al. (2015). "The Effect of Air Flow Rate and Biomass Type on the Performance of an Updraft Biomass Gasifier." BioResources **10**.

Jayathilake, R. and S. Rudra (2017). "Numerical and experimental investigation of equivalence ratio (ER) and feedstock particle size on birchwood gasification." Energies **10**(8): 1232.

Jordaan, S. M., J. Park, et al. (2022). "Innovation in intermittent electricity and stationary energy storage in the United States and Canada: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **158**: 112149.

Karl, J. and T. Pröll (2018). "Steam gasification of biomass in dual fluidized bed gasifiers: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **98**: 64-78.

Karmakar, M. K., J. Mandal, et al. (2013). "Investigation of fuel gas generation in a pilot scale fluidized bed autothermal gasifier using rice husk." Fuel **111**: 584-591.

Kirkels, A. F. and G. P. J. Verbong (2011). "Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(1): 471-481.

Kloster, D. (2021). Planta generadora de energía eléctrica de 4,5 MW a partir de biomasa forestal. Concordia, UTN

Köchling, K. H., B. McEnaney, et al. (1985). "International committee for characterization and terminology of carbon “first publication of 14 further tentative definitions”." Carbon **23**(5): 601-603.

Köchling, K. H., B. McEnaney, et al. (1986). "International committee for characterization and terminology of carbon “First publication of 9 further tentative definitions”." Carbon **24**(2): 246-247.

Kong, D., K. Luo, et al. (2022). "Particle behaviours of biomass gasification in a bubbling fluidized bed." Chemical Engineering Journal **428**: 131847.

Koppatz, S., C. Pfeifer, et al. (2011). "Comparison of the performance behaviour of silica sand and olivine in a dual fluidised bed reactor system for steam gasification of biomass at pilot plant scale." Chemical Engineering Journal **175**: 468-483.

Lampropoulos, A., V. Binas, et al. (2021). "Steam gasification of Greek lignite and its chars by co-feeding CO2 toward syngas production with an adjustable H2/CO ratio." International Journal of Hydrogen Energy **46**(56): 28486-28500.

Lang, C. (2022). "Bioeconomy - from the Cologne paper to concepts for a global strategy." EFB Bioeconomy Journal **2**: 100038.

Lesme Jaén René, G. F. L., Oliva Ruiz Luis, Pajarín Rodríguez Juan, Revilla Suarez Dennis (2016). "Biomass Gasification for Power Generation Internal Combustion Engines. Process Efficiency." Tecnología Química **36**(2).

Li, H., R. Qu, et al. (2014). "Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures." Bioresource Technology **163**: 193-198.

Li, Z. and Z. Miao (2019). "Primary air ratio affects coal utilization mode and NOx emission in lignite pulverized boiler." Energy **187**: 116023.

Lin, Q., S. Zhang, et al. (2021). "Synthesis of modified char-supported Ni–Fe catalyst with hierarchical structure for catalytic cracking of biomass tar." Renewable Energy **174**: 188-198.
Liu, S., G. Wu, et al. (2022). "Catalytic pyrolysis of pine wood over char-supported Fe: Bio-oil upgrading and catalyst regeneration by CO2/H2O." Fuel **307**: 121778.
Liu, X., B. Xiong, et al. (2017). "Effect of catalysts on char structural evolution during hydrogasification under high pressure." Fuel **188**: 474-482.
lstrok, A. S. awomir DYKAS, et al. (2017). "Real prospects for the development of power technologies based on renewable energy sources in Poland." Front. Energy **11**(2): 168-174.
Luo, S., Y. Zhou, et al. (2012). "Syngas production by catalytic steam gasification of municipal solid waste in fixed-bed reactor." Energy **44**(1): 391-395.
Lv, P., Z. Yuan, et al. (2007). "Bio-syngas production from biomass catalytic gasification." Energy Conversion and Management **48**(4): 1132-1139.
Ma, J., X. Tian, et al. (2021). "Fate of fuel-nitrogen during in situ gasification chemical looping combustion of coal." Fuel Processing Technology **215**: 106710.
Ma, X., X. Zhao, et al. (2019). "Co-gasification of coal and biomass blends using dolomite and olivine as catalysts." Renewable Energy **132**: 509-514.
Maniatis, K. and A. Beenackers (2000). "Tar protocols. IEA Bioenergy Gasification Task." Biomass & Bioenergy - BIOMASS BIOENERG **18**: 1-4.
Marafi, M. and A. Stanislaus (2008). "Spent catalyst waste management: A review: Part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use." Resources, Conservation and Recycling **52**(6): 859-873.
Marafi, M., A. Stanislaus, et al. (2017). Chapter 9 - Environmental Applications of Spent Hydroprocessing Catalysts. Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts (Second Edition). M. Marafi, A. Stanislaus and E. Furimsky, Elsevier**:** 283-289.
Mashiur Rahman, M. (2022). "Test and performance optimization of nozzle inclination angle and swirl combustor in a low-tar biomass gasifier: a biomass power generation system perspective." Carbon Resources Conversion **5**(2): 139-149.
Mayerhofer, M., P. Mitsakis, et al. (2012). "Influence of pressure, temperature and steam on tar and gas in allothermal fluidized bed gasification." Fuel **99**: 204-209.
McKendry, P. (2002). "Energy production from biomass (part 3): gasification technologies." Bioresource Technology **83**(1): 55-63.
Meng, J., X. Wang, et al. (2018). "Highly abrasion resistant thermally fused olivine as in-situ catalysts for tar reduction in a circulating fluidized bed biomass gasifier." Bioresource Technology **268**: 212-220.
Menon, S. D., K. Sampath, et al. (2021). "Feasibility studies of coconut shells biomass for downdraft gasification." Materials Today: Proceedings **44**: 3133-3137.
Mettanant, V., P. Basu, et al. (2009). "Agglomeration of biomass fired fluidized bed gasifier and combustor." The Canadian Journal of Chemical Engineering **87**(5): 656-684.
Milne, T. A., R. J. Evans, et al. (1998). "Biomass gasifier"Tars": their nature, formation, and conversion."
Miyazawa, T., T. Kimura, et al. (2005). "Catalytic properties of Rh/CeO2/SiO2 for synthesis gas production from biomass by catalytic partial oxidation of tar." Science and Technology of Advanced Materials **6**(6): 604-614.
Molino, A., S. Chianese, et al. (2015). "Biomass gasification technology: The state of the art overview." Journal of Energy Chemistry **25**.
Molino, A., S. Chianese, et al. (2016). "Biomass gasification technology: The state of the art overview." Journal of Energy Chemistry **25**(1): 10-25.
Muzee, K., T. w. Gathui, et al. (2012). Biomass Gasification: The East African Study.
Mysore Prabhakara, H., E. A. Bramer, et al. (2021). "Role of dolomite as an in-situ CO2 sorbent and deoxygenation catalyst in fast pyrolysis of beechwood in a bench scale fluidized bed reactor." Fuel Processing Technology **224**: 107029.
Narnaware, S. L. and N. Panwar (2021). "Catalysts and their role in biomass gasification and tar abetment: a review." Biomass Conversion and Biorefinery: 1-31.
Ness, J. and B. Moghtaderi (2007). Chapter 1: Biomass and Bioenergy**:** 1-36.
Noichi, H., A. Uddin, et al. (2010). "Steam reforming of naphthalene as model biomass tar over iron–aluminum and iron–zirconium oxide catalyst catalysts." Fuel Processing Technology **91**(11): 1609-1616.
Nuutinen, L. H., M. S. Tiainen, et al. (2004). "Coating Layers on Bed Particles during Biomass Fuel Combustion in Fluidized-Bed Boilers." Energy & Fuels **18**(1): 127-139.
Olivares, A., M. P. Aznar, et al. (1997). "Biomass Gasification: Produced Gas Upgrading by In-Bed Use of Dolomite." Industrial & Engineering Chemistry Research **36**(12): 5220-5226.

ONU (2016). Gasificación de biomasa residual de cosecha de caña para producir energía eléctrica" Proyecto PNUD INT/14/K05. Tucuman, ONU.

Parrillo, F., G. Ruoppolo, et al. (2020). "The role of activated carbon size in the catalytic cracking of naphthalene." Energy **190**: 116385.

Patuzzi, F., D. Basso, et al. (2021). "State-of-the-art of small-scale biomass gasification systems: An extensive and unique monitoring review." Energy **223**: 120039.

Phuphuakrat, T., T. Namioka, et al. (2010). "Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption." Applied Energy **87**(7): 2203-2211.

Pinto, F., C. Franco, et al. (2002). "Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes." Fuel **81**(3): 291-297.

Pio, D. T. and L. A. C. Tarelho (2021). "Industrial gasification systems (>3 MWth) for bioenergy in Europe: Current status and future perspectives." Renewable and Sustainable Energy Reviews **145**: 111108.

Pode, R. (2016). "Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant." Renewable and Sustainable Energy Reviews **53**: 1468-1485.

Porcu, A., Y. Xu, et al. (2021). "Experimental validation of a multiphase flow model of a lab-scale fluidized-bed gasification unit." Applied Energy **293**: 116933.

Poveda, G., M. Wasserman, et al. (2019). COLOMBIA HACIA UNA SOCIEDAD DEL CONOCIMIENTO - INFORME DE LA MISIÓN INTERNACIONAL DE SABIOS 2019 POR LA EDUCACIÓN, LA CIENCIA, LA TECNOLOGÍA Y LA INNOVACIÓN.

Quiroga, E., B. Cifuentes, et al. (2022). "Integration of steam gasification and catalytic reforming of lignocellulosic biomass as a strategy to improve syngas quality and pollutants removal." Waste Management **147**: 48-59.

Quitete, C. P. B. and M. M. V. M. Souza (2017). "Application of Brazilian dolomites and mixed oxides as catalysts in tar removal system." Applied Catalysis A: General **536**: 1-8.

Rajvanshi, A. (1986). "Biomass gasification, alternative energy in agriculture." Energy Sources **2**: 83-104.

Rakesh, N. and S. Dasappa (2018). "A critical assessment of tar generated during biomass gasification-Formation, evaluation, issues and mitigation strategies." Renewable and Sustainable Energy Reviews **91**: 1045-1064.

Ram, M. and M. K. Mondal (2022). Biomass gasification: A step toward cleaner fuel and chemicals. Biofuels and Bioenergy, Elsevier**:** 253-276.

Rapagnà, S., M. Virginie, et al. (2011). "Fe/olivine catalyst for biomass steam gasification: Preparation, characterization and testing at real process conditions." Catalysis Today **176**(1): 163-168.

Rauch, R., J. Hrbek, et al. (2014). "Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas." WIREs Energy and Environment **3**(4): 343-362.

Ravenni, G., Z. Sárossy, et al. (2018). "Activity of chars and activated carbons for removal and decomposition of tar model compounds – A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **94**: 1044-1056.

Ren, J., J.-P. Cao, et al. (2022). "Fabrication strategies of Ni-based catalysts in reforming of biomass tar/tar model compounds." Applications in Energy and Combustion Science **9**: 100053.

Ren, J., Y.-L. Liu, et al. (2020). "Biomass thermochemical conversion: A review on tar elimination from biomass catalytic gasification." Journal of the Energy Institute **93**(3): 1083-1098.

Richardson, Y., J. Blin, et al. (2012). "A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts." Progress in Energy and Combustion Science **38**(6): 765-781.

Roca, J. A. (2016) "Las 10 mayores plantas de biomasa del mundo https://elperiodicodelaenergia.com/las-10-mayores-plantas-de-biomasa-del-mundo/." El peridodico de la energia.

Rodríguez-reinoso, F. (1998). "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis." Carbon **36**(3): 159-175.

Rogers, P. P., K. F. Jalal, et al. (2006). An Introduction to Sustainable Development, Continuing Education Division, Harvard University.

Roque, R., C. Tenorio, et al. (2019). "Short Rotation Wood Crops in Latin American: A Review on Status and Potential Uses as Biofuel." Energies **12**: 705.

Sadasivam, S., R. Zagorščak, et al. (2020). "Experimental study of methane-oriented gasification of semi-anthracite and bituminous coals using oxygen and steam in the context of underground coal gasification (UCG): Effects of pressure, temperature, gasification reactant supply rates and coal rank." Fuel **268**: 117330.

Saebea, D., P. Ruengrit, et al. (2020). "Gasification of plastic waste for synthesis gas production." Energy Reports **6**: 202-207.

Said, M., L. Cassayre, et al. (2018). "Influence of nickel on biomass pyro-gasification: coupled thermodynamic and experimental investigations." Industrial & Engineering Chemistry Research **57**(30): 9788-9797.

Sansaniwal, S., K. Pal, et al. (2017). "Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **72**: 363-384.

Santos, R. G. d. and A. C. Alencar (2020). "Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review." International Journal of Hydrogen Energy **45**(36): 18114-18132.

Savuto, E., A. Di Carlo, et al. (2020). "Steam gasification of lignite and solid recovered fuel (SRF) in a bench scale fluidized bed gasifier." Waste Management **114**: 341-350.

Scarlat, N. and J.-F. Dallemand (2019). Chapter Ten - Future Role of Bioenergy. The Role of Bioenergy in the Bioeconomy. C. Lago, N. Caldés and Y. Lechón, Academic Press**:** 435-547.

Schlaf, M. and Z. C. Zhang (2015). Reaction Pathways and Mechanisms in Thermocatalytic Biomass Conversion I: Cellulose Structure, Depolymerization and Conversion by Heterogeneous Catalysts.

Schneider, C., M. Zeller, et al. (2021). "Influence of pressure on the gasification kinetics of two high-temperature beech wood chars with CO2, H2O and its mixture." Fuel **299**: 120523.

SecretaríadeEnergía (2008). Energías Renovables 2008 - Energía Biomasa.

SecretaríadeEnergía (2009). Energías Renovables. Diagnóstico, barreras y propuestas. Buenos Aires. Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios.

Shahabuddin, M., M. T. Alam, et al. (2020). "A review on the production of renewable aviation fuels from the gasification of biomass and residual wastes." Bioresource Technology **312**: 123596.

Shen, Y. (2015). "Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification." Renewable and Sustainable Energy Reviews **43**: 281-295.

Simell, P., E. Kurkela, et al. (1996). "Catalytic hot gas cleaning of gasification gas." Catalysis Today **27**(1): 55-62.

Singh Siwal, S., Q. Zhang, et al. (2020). "Energy production from steam gasification processes and parameters that contemplate in biomass gasifier – A review." Bioresource Technology **297**: 122481.

Situmorang, Y. A., Z. Zhao, et al. (2020). "Small-scale biomass gasification systems for power generation (<200 kW class): A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **117**: 109486.

Solis, M. and S. Silveira (2020). "Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment." Waste Management **105**: 128-138.

Song, G., W. Song, et al. (2016). "Transformation Characteristics of Sodium of Zhundong Coal Combustion/Gasification in Circulating Fluidized Bed." Energy & Fuels **30**(4): 3473-3478.

Suárez Hernández, L., J. F. Pérez Bayer, et al. (2017). "Gasificación de madera para la obtención de un syngas útil en la producción de biocombustibles y/o productos químicos." Revista ION **30**: 57-71.

Sutton, D., B. Kelleher, et al. (2001). "Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification." Fuel Processing Technology **73**: 155-173.

Sutton, D., B. Kelleher, et al. (2001). "Review of literature on catalysts for biomass gasification." Fuel Processing Technology **73**(3): 155-173.

Tan, R. S., T. A. Tuan Abdullah, et al. (2019). "Catalytic steam reforming of complex gasified biomass tar model toward hydrogen over dolomite promoted nickel catalysts." International Journal of Hydrogen Energy **44**(39): 21303-21314.

Tang, R., S. Wang, et al. (2017). "Adjustment of the Product Distribution over a Bifunctional Ca12Al14O33-Supported MnOx Catalyst from Cracking Gasification of the Petroleum Residue." Energy & Fuels **31**(6): 5995-6003.

Tatiana Castillo, F. G., Luis Mosquera, (2022). Panorama energético de América Latina y el Caribe 2022. Ecuador, Organización Latinoamericana de Energía.

Tavasoli, A., M. Barati, et al. (2016). "Sugarcane bagasse supercritical water gasification in presence of potassium promoted copper nano-catalysts supported on γ-Al2O3." International Journal of Hydrogen Energy **41**(1): 174-180.

Tezer, Ö., N. Karabağ, et al. (2022). "Biomass gasification for sustainable energy production: A review." International Journal of Hydrogen Energy **47**(34): 15419-15433.

Thomson, R., P. Kwong, et al. (2020). "Clean syngas from small commercial biomass gasifiers; a review of gasifier development, recent advances and performance evaluation." International Journal of Hydrogen Energy **45**(41): 21087-21111.

UnitedNations (2019). The Sustainable Development Goals Report

Valderrama Rios, M. L., A. M. González, et al. (2018). "Reduction of tar generated during biomass gasification: A review." Biomass and Bioenergy **108**: 345-370.
Valin, S., S. Ravel, et al. (2019). "Fluidized bed air gasification of solid recovered fuel and woody biomass: Influence of experimental conditions on product gas and pollutant release." Fuel **242**: 664-672.
Vega, L. and A. Herrera (2018). "Evaluacion del potencial energetico de la madera residual urbana mediante gasificacion." Informador Técnico **82**(1): 26+.
Virginie, M., C. Courson, et al. (2010). "Characterization and reactivity in toluene reforming of a Fe/olivine catalyst designed for gas cleanup in biomass gasification." Applied Catalysis B: Environmental **101**(1): 90-100.
von Braun, J. (2018). "Bioeconomy – The global trend and its implications for sustainability and food security." Global Food Security **19**: 81-83.
Wang, D., W. Yuan, et al. (2011). "Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning." Applied Energy **88**(5): 1656-1663.
Wang, L., D. Li, et al. (2011). "Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas." Applied Catalysis A: General **392**(1): 248-255.
Wang, P. and Y. Shen (2022). "Catalytic pyrolysis of cellulose and chitin with calcined dolomite – Pyrolysis kinetics and products analysis." Fuel **312**: 122875.
Wei, L., S. Xu, et al. (2007). "Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor." International Journal of Hydrogen Energy **32**(1): 24-31.
Wu, C. and P. T. Williams (2009). "Hydrogen production by steam gasification of polypropylene with various nickel catalysts." Applied Catalysis B: Environmental **87**(3): 152-161.
Xie, Y., Y. Su, et al. (2018). "In-situ catalytic conversion of tar from biomass gasification over carbon nanofibers- supported Fe-Ni bimetallic catalysts." Fuel Processing Technology **182**: 77-87.
Yu, J., Q. Guo, et al. (2021). "A review of the effects of alkali and alkaline earth metal species on biomass gasification." Fuel Processing Technology **214**: 106723.
Yu, Q. Z., C. Brage, et al. (2009). "Effects of Chinese dolomites on tar cracking in gasification of birch." Fuel **88**(10): 1922-1926.
Zamzuri, N. H., R. Mat, et al. (2017). "Hydrogen production from catalytic steam reforming of glycerol over various supported nickel catalysts." International Journal of Hydrogen Energy **42**(14): 9087-9098.
Zhang, G., H. Liu, et al. (2018). "Catalytic gasification characteristics of rice husk with calcined dolomite." Energy **165**: 1173-1177.
Zhang, S.-p., Z.-q. Chen, et al. (2016). "The integrated process for hydrogen production from biomass: Study on the catalytic conversion behavior of pyrolytic vapor in gas–solid simultaneous gasification process." International Journal of Hydrogen Energy **41**(16): 6653-6661.
Zhang, S., M. Asadullah, et al. (2013). "An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning. Part II: Tar reforming using char as a catalyst or as a catalyst support." Fuel **112**: 646-653.
Zhang, S., Z. Chen, et al. (2018). "The catalytic reforming of tar from pyrolysis and gasification of brown coal: Effects of parental carbon materials on the performance of char catalysts." Fuel Processing Technology **174**: 142-148.
Zhang, Y.-l., W.-g. Wu, et al. (2015). "Experimental study on pyrolysis tar removal over rice straw char and inner pore structure evolution of char." Fuel Processing Technology **134**: 333-344.
Zhang, Z., L. Liu, et al. (2018). "Preparation, modification and development of Ni-based catalysts for catalytic reforming of tar produced from biomass gasification." Renewable and Sustainable Energy Reviews **94**: 1086-1109.
Zhou, C., C. Rosén, et al. (2020). "Fragmentation of dolomite bed material at elevated temperature in the presence of H2O & CO2: Implications for fluidized bed gasification." Fuel **260**: 116340.
Zhou, J., J. Zhao, et al. (2020). "Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: A review." Chinese Journal of Catalysis **41**(7): 1048-1061.
Zhou, L., Z. Yang, et al. (2022). "Application of Fe Based Composite Catalyst in Biomass Steam Gasification to Produce Hydrogen Rich Gas." Frontiers in Chemistry **10**.

CAPÍTULO 3

Técnicas de Caracterización

En este capítulo se presentan los catalizadores empleados en el desarrollo de esta tesis y las técnicas de caracterización empleadas. También se describen las biomasas a gasificar y los análisis fisicoquímicos realizados para conocer sus características.

3.1. Catalizadores heterogéneos empleados

A continuación, se nombran los catalizadores empleados, la nomenclatura con la que son identificados y sus procesos de obtención:

Hierro soportado en carbón activado (Fe/C)

El catalizador de Fe soportado en carbón activado (Fe/C) fue provisto por BPV S.R.L. El cual se compone de un soporte de carbón activado granular y un precursor de tricloruro de hierro ($FeCl_3$, 40% en agua). El Fe/C fue sintetizado por el método de humedad incipiente con una carga teórica del 10 % $^{p}/_{p}$ de Fe como lo reportó Mirna Sigrist et al (Sigrist, Brusa et al. 2014)

Residuo de Pirólisis (RP)

El catalizador reciclado de Residuo de Pirólisis (RP) fue provisto por WENTEN S.R.L. Es un subproducto de pirólisis a 550°C por 32 h de una mezcla de residuos como materia prima. La composición porcentual de la materia prima para la obtención de RP durante el proceso de pirólisis fue la siguiente: (masa total: 13900 kg) 10.8% polietileno, 41.6% laminado (mezcla de polietileno, polipropileno y poliestireno), 45.4 % aceite de motor usado (hidrocarburos y metales en ppm (Cu, Fe, Zn, Al, Mg, Cr, Ca, Pb)), 2.2% cubierta de camiones (polímeros, acero y aditivos químicos).

Dolomita (Dol)

La dolomita (Dol) fue provista por José Luis Calvo-Explotación Minera. Previo a su uso se sometió a un proceso de calcinación para la eliminación de impurezas. Este sólido fue calcinado en mufla a 700°C por 24 h, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Níquel y molibdeno soportado en alúmina (NiMo/Al)

El catalizador de Ni y Mo soportado en alúmina (NiMo/Al) es un catalizador agotado de una unidad de Hidrodesulfuración (HDS). Para la eliminación de las especies contaminantes típicas como el carbón y azufre, los catalizadores deben ser regenerados en presencia de oxígeno.
En condiciones industriales, los catalizadores de hidrotratamiento y craqueo catalítico son regenerados en aire. Uno de los problemas claves de la regeneración en aire son los puntos

calientes que desactivan el catalizador. Los procesos de combustión deben ser controlados con una baja concentración de aire e ir aumentando la concentración de oxígeno con el aumento de la conversión del carbón. En el caso de los catalizadores de hidrotratamiento, es recomendable mantener bajas temperaturas de calcinación para evitar la conversión de γ- a α-alúmina, la sublimación de MoO_3 y la formación de la espinela $NiAl_2O_3$, lo cual ocurre a 815°C, 700°C y 600°C respectivamente (Leach 2012).

Las condiciones de regeneración fueron seleccionadas a partir de diferentes trabajos (Martin, Martin et al. 1995; Seamans 2014), por lo que el catalizador fue regenerado a 600 °C en un reactor de lecho fijo con circulación de aire por 20 h.

Las condiciones de regeneración fueron seleccionadas buscando minimizar el contenido de azufre y así evitar la posible formación de SOx y/o H_2S.

3.2. Técnicas de caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante el empleo de las siguientes técnicas fisicoquímicas:

- Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES)
- Isotermas de adsorción y desorción de N_2
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT)
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) con EDX
- Oxidación a Temperatura Programada (TPO)
- Análisis Termogravimétrico (TGA)

3.2.1. Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES)

Esta técnica permite determinar el contenido metálico presente en los catalizadores, el plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES (Pan, Qin et al. 2007).

En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forman un aerosol que es transportado por el argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma debido a las altas temperaturas generadas, los analitos de las muestras son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión

atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas, las cuales son procesadas por el sistema informático.

Las experiencias de determinación del contenido metálico en los catalizadores frescos se realizaron mediante la técnica ICP-OES usando un equipo ICP-OPTIMA 2100.DV.Perkin Elmer, donde las muestras fueron previamente digeridas en H_2SO_4 (diluido) y se colocó sobre plancha calefactora bajo campana hasta disolución total del catalizador a 100 °C.

Los catalizadores de naturaleza carbonosa como el Fe/C y el RP, fueron previamente calcinados en mufla a 600 °C. Luego se les realizó una digestión sobre plancha calefactora y bajo campana con HCl (concentrado), una vez solubilizado se llevó a volumen y se tomó la alícuota correspondiente para la determinación.

Adicionalmente, se empleó la técnica de análisis elemental (CHONS) específicamente para la determinación de S en el catalizador reciclado de NiMo/Al antes y después de su proceso de regeneración para corroborar que el azufre depositado sobre el catalizador durante el proceso de HDS fuese eliminado durante la regeneración. Para este análisis se utilizó un equipo de marca LECO ®, CHN628 Series and Sulfur Add-On Module Elemental Determinators.

3.2.2. Isotermas de adsorción y desorción de N_2

Esta técnica permite determinar las propiedades texturales como el área superficial, diámetro y volumen del poro, mediante la adsorción y desorción de un gas inerte como el N_2 (adsorbato). Considerando la cantidad requerida para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie y el área que ocupa cada molécula de N_2, se calcula el área superficial especifica de la muestra (Kaneko 1994).

Dos factores que se encuentran vinculados con los fenómenos de adsorción son el área superficial, porosidad o textura del sólido. Por esta razón, la medida de adsorción de gases puede dar información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido.

La mayoría de las isotermas de adsorción y desorción que podemos encontrar en la literatura pertenecen a uno de los cinco tipos denominadas de I a V en la clasificación original de Brunauer, Deming y Teller (Brunauer, Emmett et al. 1938; Skalny and Hearn 2001). Adoptando un valor para el área molecular transversal del nitrógeno de 0.162 nm^2 (Leofanti, Padovan et al. 1998). El volumen de monocapa (V_m) y el cálculo de área específica se efectúan con el modelo Brunauer–Emmett–Teller (BET) (Mozaffari Majd, Kordzadeh-Kermani et al. 2022).

El método de cálculo se fundamenta en la determinación del gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Para la obtención del volumen de monocapa (V_m) se utilizó la representación de la isoterma BET en su forma lineal:

$$\frac{P}{V.(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m.C} + \left(\frac{C-1}{V_m.C}\right).\frac{P}{P_0}$$

Donde:

V_m: Volumen de monocapa.

P: Presión de equilibrio.

P_0: Presión de saturación del nitrógeno.

V: Volumen del gas adsorbido en condiciones normales (P = 1 atm y T = 273 K) a la presión parcial P del adsorbato.

C: Constante relacionada con la energía de adsorción neta:

$$C = exp\frac{(\Delta H_{con} - \Delta H_{ads})}{RT}$$

Donde:

ΔH_{con}: Calor de condensación

ΔH_{ads}: Calor de adsorción

R: Constante de los gases

T: Temperatura absoluta

V_m y C se obtienen del segmento lineal de la gráfica obtenida mediante la representación de P/ [V (P_0-P)] versus P/P_0.

Las experiencias para la determinación de las propiedades texturales de los catalizadores frescos, se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2020 donde se tomaron las isotermas de adsorción-desorción de N_2 entre 0.002 y 0.98 de presión relativa (P/P_0). El modelo Brunauer–Emmett–Teller (BET) fue usado para calcular el área superficial específica (S_{BET}). Las muestras fueron desgasificadas por 2 h a 250 °C en vacío y las isotermas fueron obtenidas a -196 °C.

3.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica permite determinar la estructura cristalina de materiales e identificar los metales, aleaciones y estados cristalinos. Además, posibilita el establecimiento de las diferentes fases cristalinas de la muestra a partir de la comparación con patrones de muestras conocidas.

Los difractogramas se basan en variables de los rayos X difractados (posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción) para identificar las especies cristalinas presentes en la muestra a través del método de Fink (Epp 2016). Para la identificación de la fase de los metales y óxidos metálicos, se compararon las distancias interplanares de los picos de difracción registrados en las muestras, con patrones existentes en bibliotecas virtuales y bases de datos.

Esta técnica se basa en la incidencia de un haz de rayos X con un ángulo variable sobre la muestra analizada. La intensidad de la radiación difractada es función de la distancia entre los planos cristalinos que conforman la estructura de la muestra y también del ángulo de difracción

(θ). Los rayos dispersados fuera de fase dan lugar a interferencias destructivas, mientras que los que se encuentran en fase provocan interferencia constructiva, cumpliéndose para este último caso la Ley de Bragg:

$$2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta = n \cdot \lambda$$

Donde:

d: Distancia entre los planos de la red cristalina.

θ: Ángulo de difracción (grados), es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

n: Número entero que representa el orden de difracción.

λ: Longitud de onda de la fuente monocromática de rayos X.

Las experiencias de DRX a los catalizadores se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Panalytical Empyrean. La muestra en polvo se colocó sobre la celda porta muestra del equipo, sobre la que incide la radiación. Se empleó una luz monocromática de Cu Kα, con una longitud de onda λ=1.5405 Å. Para la obtención de los difractogramas de rayos X de las muestras se utilizó una velocidad de barrido de 1°/ min entre los ángulos 2θ de 10° hasta 80°.

Los catalizadores frescos fueron reducidos ex-situ en atmosfera de H_2 con el objetivo de obtener datos de las especies involucradas durante el proceso.

Los catalizadores coqueados no fueron sometidos a ningún pretratamiento, porque al finalizar las pruebas catalíticas se trataron en atmosfera de N_2 hasta llegar a temperatura ambiente para su posterior análisis.

3.2.4 Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT).

Esta técnica permite identificar compuestos y grupos funcionales en fase sólida, líquida y gaseosa. La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro en la que se desarrolle el análisis, habrá una interacción de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones y rotaciones moleculares (Wheeler 1999). A medida que la molécula adsorbe la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren de muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, predominando cuando los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda (Stuart 2004).

Regiones espectrales importantes en el IR

Región de vibración de extensión X-H

Esta absorción corresponde a la extensión de enlaces con hidrógeno (alcoholes, aminas y enlaces C-H) y no se ve muy afectada por el resto de la molécula por lo que las bandas son bastante constantes en esa zona. Las vibraciones de los enlaces C-H en los grupos metilo y metileno son las más características a la hora de identificar un compuesto como orgánico conteniendo al menos un centro alifático, y aparecen entre 3000-2850 cm^{-1}. El enlace O-H produce una banda ancha en el rango 3700-3600 cm^{-1}, que probablemente es una de las más dominantes y características entre las absorciones de grupos funcionales. Si hay enlace por puente de hidrógeno (muy frecuente, aunque en distinta extensión) se produce un ensanchamiento de las bandas y una ligera disminución en la frecuencia de absorción. La distinción entre alcoholes primarios, secundarios y terciarios se hace con la ayuda de las bandas de enlaces C-O- y O-H. El enlace N-H se suele observar entre 3400 y 3300 cm^{-1} y generalmente es una absorción más aguda que la del O-H. Los compuestos con el grupo NH_2 presentan una estructura doblete mientras que las aminas secundarias tienen una única banda aguda.

Región del doble enlace

Las bandas principales (2000-1550 cm^{-1}) se deben al grupo carbonilo C=O (1830-1650 cm^{-1}) y al doble enlace C=C, siendo la primera mucho más intensa que la segunda y una de las más fáciles de reconocer en el espectro. Otras bandas en esta zona son la C=N y la flexión de aminas y alcoholes.

Las experiencias de DRIFT se llevaron a cabo en un equipo Shimadzu Affinity-1S. Para el análisis se usó ~ 1.5 mg de catalizador diluido en KBr (5%), el espectro fue tomado con 64 scans con una resolución de 4 cm^{-1} y procesado mediante el método Kubelka Munk. Con esto se determinó las bandas de vibración características de los catalizadores frescos y coqueados. Para el análisis DRIFT de los catalizadores coqueados no fue necesario realizar un pretratamiento, porque al finalizar las pruebas catalíticas se trataron en atmosfera de N_2 hasta llegar a temperatura ambiente.

La espectroscopia DRIFT acoplada con molécula sonda como la piridina (Py), es comúnmente utilizada para el estudio de las propiedades ácidas superficiales. Permite determinar el número y naturaleza de sitios ácidos Brönsted y Lewis presentes en la superficie de sólidos. La piridina es una molécula de naturaleza básica que se protona en presencia de ácidos fuertes de tipo Brönsted (PyH^+) y actúa como ligando dador sobre sitios coordinativamente insaturados que constituyen centros ácidos de Lewis (PyL). Teniendo en cuenta esto, la piridina se usa como molécula sonda porque permite determinar mediante espectroscopia infrarroja tres tipos de especies sobre la superficie de un óxido: PyH^+, PyL y Py-H.

Los espectros DRIFT con piridina muestran bandas de adsorción entre 1700 y 1400 cm^{-1}. Las bandas a ~1540 y ~1650 cm^{-1} son asignadas a la protonación de la piridina sobre los sitios

ácidos de Brönsted (PyH^{+}), mientras que las bandas a ~1450 y ~1610 cm^{-1} son asignadas al aducto coordinado de piridina sobre los sitios ácidos de Lewis (PyL) y la banda a ~ 1490 cm^{-1} es atribuida a la combinación de sitios Brönsted y Lewis (Topaloğlu Yazıcı and Bilgiç 2010; Wu, Duan et al. 2014; Duan, Li et al. 2015).

Las propiedades ácidas (relación acidez Brönsted/Lewis) de los catalizadores fueron determinadas por medio de DRIFT con piridina usando una cámara DRIFT marca PIKE que permite el control de la temperatura y el uso de diferentes atmósferas. Para el análisis se usó ~ 25 mg de catalizador, se calentó durante 30 min a 400°C y se sometió a vacío con el propósito de eliminar la humedad en la muestra, luego se enfrió a 150°C y se tomó el background. Seguido, se adsorbió la piridina por medio de la saturación de la cámara DRIFT en flujo de N_2 a presión atmosférica por 30 min. Luego se aumentó la temperatura a 200°C por 30 min en vacío para garantizar la eliminación de la piridina fisisorbida. La celda se enfrió a 150 °C y el espectro final fue tomado con 64 scans con una resolución de 4 cm^{-1} y procesado mediante el método Kubelka Munk. Los espectros fueron integrados para determinar la relación acidez Brönsted/Lewis.

3.2.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) con EDX

La técnica SEM se usa para determinar la morfología, topografía y la composición elemental superficial en los catalizadores y asociada al EDX permite ubicarse en un punto en concreto de la superficie de la muestra o en un área para obtener un mapa con los diferentes elementos presentes.

El SEM utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen (Inkson 2016). Los microscopios electrónicos de barrido constan de un cañón electrónico en una columna de alto vacío, del orden de 10-5 mm de Hg, en la cual se genera un haz de electrones de alta energía (5-30 kV). Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada. Los detectores registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación. El cañón electrónico es el primer componente de la columna del microscopio y es el que produce el haz de electrones. Consta de un filamento emisor de electrones que son luego acelerados por un ánodo polarizado positivamente a una tensión variable entre unos 5 y 30 kV. Este haz es luego colimado por una serie de lentes electrónicas y pequeñas aperturas hasta que es focalizado sobre la superficie de la muestra. Un sistema de bobinas desvía este haz de tal manera que una zona de la superficie de la muestra es continuamente explorada (scanning) y las señales resultantes son registradas por los detectores. La parte final de la columna del microscopio electrónico es la cámara con cierre de vacío que contiene la platina donde se coloca la muestra. En esta cámara se colocan los detectores para registrar las distintas señales emitidas por la muestra.

Como resultado de la interacción entre los electrones del haz incidente y los átomos de la muestra se originan electrones que salen de la superficie y pueden ser detectados para formar una señal, según su energía se agrupan en retro difundidos y secundarios.

Los electrones retro difundidos son los electrones del haz incidente que han sido dispersados en forma elástica por los átomos de la muestra. Su energía es próxima a la del haz incidente: 10-30 keV y se originan en zonas más profundas del volumen de interacción. Pero dada la fuerte dependencia de la emisión de electrones retro difundidos con el número atómico Z, este modo de visualización permite detectar variaciones de la composición en distintos puntos de la muestra analizada. Zonas de mayor número atómico son más eficientes en la emisión de electrones retro difundidos y aparecen por lo tanto más brillantes en la imagen. Los electrones secundarios son electrones que han sido dispersados inelásticamente por la interacción de los electrones del haz incidente con la muestra. Están caracterizados por una energía baja del orden de los 20-50 eV, dada esta baja energía sólo pueden llegar a la superficie los originados en una pequeña zona contigua a la superficie de la muestra. Las pequeñas dimensiones de esta zona son las que permiten obtener las imágenes de máxima resolución (Inkson 2016).

Las experiencias con SEM-EDX se realizaron a los catalizadores frescos con un equipo Phenom World ProX operado a 15 kV, en el mismo equipo se realizó el estudio de distribución de mapping elemental por energía dispersa rayos X espectroscopia (EDX) con una aceleración de voltaje de 20 kV.

3.2.6. Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

Los métodos de reacción a temperatura programada (TP) forman una clase de técnicas en las que se monitorea una reacción química, mientras la temperatura incrementa linealmente en el tiempo. Para la oxidación a temperatura programada (TPO), el reactor cargado con catalizador es calentado por un horno con controlador de temperatura a una rampa de 1 a 25 °C/min. Un detector de conductividad térmica mide el contenido de oxígeno de una mezcla de gas antes y después de la reacción. Para TPO se usa 5% de O_2 en He para optimizar la diferencia de conductividad térmica entre reactante y gas de arrastre, obteniendo un perfil de TPO que es una gráfica del consumo de oxígeno de un catalizador en función de la temperatura (Bond, Dias et al. 1995).

Las experiencias de TPO se utilizaron para determinar el coque depositado sobre los catalizadores usados en el reformado de compuestos modelo a escala de laboratorio. Los catalizadores coqueados fueron calcinados con una rampa de 22°C/min. La temperatura se incrementó de 250-1000°C. Los gases de oxidación fueron enviados a un metanador con un catalizador de Ni y el metano generado se monitoreo y cuantificó por cromatografía gaseosa con detector FID.

3.2.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría permite la obtención de termogramas, análisis de descomposición térmica de especies, medida de coque y estabilidad térmica. Es una técnica basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o ganancia de masa. La representación de la masa o porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Al mismo tiempo se suele representar la curva DTG, que es la primera derivada del termograma frente al tiempo o a la temperatura, es decir, la velocidad de pérdida o ganancia de peso (Vyazovkin, Koga et al. 2018). Un parámetro importante en las curvas DTG es la temperatura máxima de velocidad de reacción.

Las experiencias de TGA se realizaron en un equipo Mettler Toledo STARe con módulo TGA/SDTA 851, el cual está compuesto por una termobalanza equipada con un sistema automático de control, una terminal de adquisición y tratamiento de datos. Para los catalizadores frescos se realizaron los análisis en flujo de aire y nitrógeno para ver el grado de descomposición térmica. Mientras que para los catalizadores usados (coqueados) se realizaron solo en flujo de aire para determinar el coque con referencia a los análisis realizados a los catalizadores antes de su uso. La rampa de temperatura fue de 10 ºC/min, con un caudal de aire/nitrógeno de 30 mL/min y se usaron para cada análisis ~15 mg.

Para el análisis TGA de los catalizadores coqueados no se realizó un pretratamiento, porque al finalizar las pruebas catalíticas, estos fueron tratados en atmosfera de N_2 hasta llegar a temperatura ambiente para su posterior análisis.

3.3. Residuos biomásicos empleadas

A continuación, se describen los residuos biomásicos empleados en el desarrollo de esta tesis como material a gasificar:

3.3.1. Aserrín de pino

El residuo de aserrín de pino fue suministrado por una tienda de muebles local de la ciudad de Santa Fe, “Norte Maderas”. Los cuales obtienen este material como residuo de sus actividades productivas como la elaboración de mobiliarios y materiales para construcción.

La planta Pinus comúnmente conocida como pino, pertenece al grupo de las coníferas y a su vez, son de la familia *Pinacea*, del género: *Pinus* y su especie es el *Pinus elliotti*; es nativa del sureste de Estados Unidos y en Argentina se cultiva con fines comerciales principalmente en provincias como Corrientes y Misiones. En las cuales se concentra más del 60% de bosques implantados, de los cuales un 83% corresponde a pino, 7% eucalipto y el restante a otras

especies. La provincia argentina con mayor superficie de estos bosques, es la provincia de Corrientes con ~470000 ha de las cuales corresponde, 70% pino, 25% eucalipto y 5 % otras plantaciones. Seguida por Misiones con más de 405000 ha, de las que un 86% corresponde a pino, 10% eucalipto y 4% a otras especies (Stoffel 2016). Es importante destacar que parte de la madera generada en Corrientes y Misiones, es industrializada y comercializada en otras provincias como Córdoba, Entre Ríos y Santa Fe (FAO 2018).

Los principales usos de la madera son en el sector de la construcción y elaboración de mobiliarios, reconociendo que durante estos procesos de transformación física se generan altos volúmenes de residuos madereros como el aserrín.

Por lo anterior, se puede apreciar una alta disponibilidad de estos residuos biomásicos en la región y considerando su naturaleza lignocelulósica (Collard and Blin 2014); se elige como biomasa principal para el desarrollo de esta tesis con el propósito de valorizarlo a través de procesos de gasificación con fines bioenergéticos.

3.3.2. Rastrojo de sorgo

El rastrojo de sorgo tipo azucarado (*Sorghum Saccharatum,* variedad M81) fue suministrado por el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA, Argentina). Este material tiene baja densidad y un contenido de humedad de ~70% tras la cosecha, por lo que es fundamental el proceso de acondicionamiento. Este último, se realizó en conjunto con la Universidad Nacional Tecnológica (UTN, Córdoba); consistió en un picado en campo utilizando una picadora autopropulsada con la cual se llevó a un tamaño de partícula de 18-40 mm, posteriormente se secó por 2 h a 120 °C en un secador piloto de lecho fluido y luego se realizó otra reducción de tamaño en un molinillo de hélice con una velocidad de rotación de 28000 rpm (**Figura 3.1**).

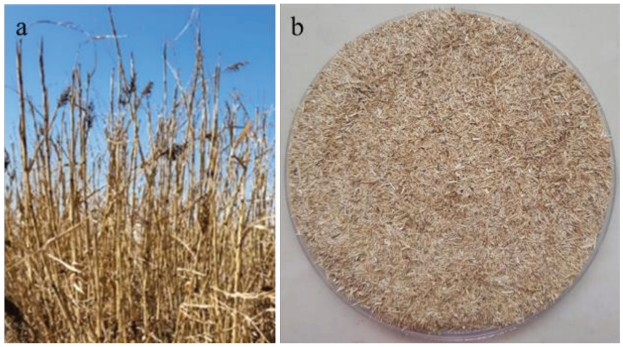


Figura 3.1. (a) Sorgo azucarado previo a la cosecha (fuente: INTA, Argentina) y (b) Rastrojo de sorgo acondicionado.

Este material corresponde al sorgo azucarado modificado, el cual es sembrado para ser utilizado como cortina forestal (no se utiliza con fines alimenticios) por lo que tiene la particularidad de superar dos metros de altura, desarrollar poca panoja y la capacidad de adaptarse a diferentes

situaciones edafoclimáticas (sequías, salinidad del suelo, entre otras) (Giorda 2018). Es importante destacar, que este cultivo impacta de manera positiva la calidad del suelo, mejorando su porosidad y con ello, la eficiencia de aprovechamiento de agua (Truong, McCormick et al. 2017).

La producción de sorgo en Argentina para el periodo 2021-2022, fue de ~700000 hectáreas de superficie cosechadas lo que corresponde a 2900000 toneladas, de las cuales el 25 y 20.6 % corresponden a las provincias de Córdoba y Santa Fe, respectivamente. Lo anterior, muestra los beneficios que este tipo de cultivos confiere al medio (suelo y otros cultivos) y su alta disponibilidad en la región como residuo biomásico. Por lo mencionado, el rastrojo de sorgo se empleó durante el desarrollo de esta tesis como material secundario para mostrar la versatilidad del sistema de gasificación en cuanto a la variación del residuo biomásico alimentado.

3.4. Técnicas de caracterización de la biomasa

La caracterización de las biomasas se realizó mediante el empleo de las siguientes técnicas fisicoquímicas:

- Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC)
- Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT)
- Análisis próximo (humedad, materiales volátiles, carbón fijo y cenizas)
- Análisis elemental (CHONS)

3.4.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC)

El análisis termogravimétrico al que se sometió la biomasa es el mismo descrito previamente para los catalizadores (sección **3.2.7**).

El análisis DSC, es una técnica que evalúa el efecto de la temperatura sobre la variación del calor en un material. Se toma una muestra de una masa conocida y se somete a calor o frío para luego analizar los cambios que se producen a medida que se modifica el flujo de calor. Esto permite detectar transiciones como puntos de fusión, transiciones vítreas y cambios de fases.

Las experiencias de TGA se realizaron en un equipo Mettler Toledo STARe con módulo TGA/SDTA851, el cual está compuesto por una termobalanza equipada con un sistema automático de control, una terminal de adquisición y tratamiento de datos. El análisis se realizó en flujo de aire de 30 mL/min con una rampa de temperatura de 10 ºC/min, y se usaron ~8 mg de muestra para el análisis.

La experiencia de DSC se llevó a cabo en un equipo Mettler Toledo con módulo 821^e, el cual está compuesto por una termobalanza dual (muestra de referencia y muestra a analizar)

equipada con un sistema automático de control, una terminal de adquisición y tratamiento de datos. El análisis se realizó con una rampa de temperatura de 10 ºC/min entre 30-600 ºC, un caudal de nitrógeno de 30 mL/min y se usó como masa de referencia una capsula de aluminio vacía y en la otra se colocaron 8 mg de la muestra (aserrín de pino).

3.4.2. Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT)

El análisis DRIFT al que se sometió a la biomasa, es el mismo descrito previamente para los catalizadores (sección **3.2.4**). Las experiencias de DRIFT se llevaron a cabo en un equipo Shimadzu Affinity-1S. Para el análisis se usó ~ 1.5 mg de biomasa diluido en KBr (5%), el espectro fue tomado con 64 scans con una resolución de 4 cm^{-1} y procesado mediante el método Kubelka Munk. Con esto se determinó las bandas de vibración características de las biomasas de estudio.

3.4.3. Análisis próximo

El análisis próximo se realiza principalmente para combustibles sólidos como la biomasa, con el fin de determinar el contenido porcentual de la humedad, materiales volátiles, carbón fijo y cenizas; para dichas determinaciones se deben seguir los Standard Test Method (STM), para el contenido de humedad (ASTM D 3173, 1996), material volátil (ASTM E 875-82, 2002), cenizas (ASTM D1102-84, 2021). De manera general, este análisis está compuesto por tres etapas: en la primera se elimina y determina la humedad, seguido se determina el material volátil y finalmente se quema la muestra hasta obtener las cenizas del material. El carbono fijo se calcula con la diferencia entre el peso tras la eliminación de los volátiles y el peso final de las cenizas.

3.4.4. Análisis elemental

En el análisis elemental se determina la composición del material, mediante la técnica de análisis (CHONS) la cual permite analizar cinco elementos: carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre (ASTM D 5373, 2021). Es una técnica fiable para evaluar la pureza y la composición química de los compuestos y puede usarse en una amplia gama de tipos de muestras diferentes, incluidas sustancias sólidas, líquidas, volátiles y viscosas.

La técnica más común del análisis elemental CHONS se basa en la combustión de la muestra, la cual genera gases (CO_2, H_2O, NO_2, etc.) que son medidos mediante cromatografía de gases.

Los valores de C, H, N y S pueden determinarse simultáneamente, mientras que el de O se analiza en un segundo paso de forma independiente.

Las experiencias de análisis CHONS se realizaron con el equipo CHN628 series, Sulfur Add-On Module y TruSpec Micro Oxygen Add-On Module Elemental Determinators, marca: LECO ®. Finalmente, con estos datos y los del análisis próximo se puede determinar la fórmula empírica,

poder calorífico y tener información de base para el proceso de gasificación con cada una de las biomasas empleadas.

3.5. Referencias bibliográficas

ASTM-D1102-84 (2021). "Standard Test Method for Ash in Wood." West Conshohocken, PA, United States.

ASTM-D-3173 (1996). "Moisture in The Analysis Sample of Coal and Coke." West Conshohocken, PA, United States.

ASTM-D-5373 (2021). "Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke." West Conshohocken, PA, United States.

ASTM-E-875-82 (2002). "Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels." West Conshohocken, PA, United States.

Bond, G. C., C. R. Dias, et al. (1995). "Characterization of Carbonaceous Deposits by Temperature-Programmed Oxidation." Journal of Catalysis **156**(2): 295-297.

Brunauer, S., P. H. Emmett, et al. (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." Journal of the American Chemical Society **60**(2): 309-319.

Collard, F.-X. and J. Blin (2014). "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin." Renewable and Sustainable Energy Reviews **38**: 594-608.

Duan, A., T. Li, et al. (2015). "Synthesis of hierarchically porous L-KIT-6 silica–alumina material and the super catalytic performances for hydrodesulfurization of benzothiophene." Applied Catalysis B: Environmental **165**: 763-773.

Epp, J. (2016). 4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods. G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky and H.-G. Herrmann, Woodhead Publishing**:** 81-124.

FAO (2018). Análisis espacial del balance energético derivado de biomasa.Metodología WISDOM Provincia de Santa Fe. Argentina.

Giorda, L. M. y. C., J. L. (2018). Biomasa Energética de Sorgo en Ubajay (Entre Ríos). INTA Manfredi y el Sorgo: Nuevos Desarrollos Argentina.

Inkson, B. J. (2016). 2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods. G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky and H.-G. Herrmann, Woodhead Publishing**:** 17-43.

Kaneko, K. (1994). "Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts." Journal of Membrane Science **96**(1): 59-89.

Leach, B. (2012). Applied Industrial Catalysis, Elsevier Science.

Leofanti, G., M. Padovan, et al. (1998). "Surface area and pore texture of catalysts." Catalysis Today **41**(1): 207-219.

Martin, C., I. Martin, et al. (1995). "Catalytic activity of NiMo/TiO2−Al2O3 systems in thiophene hydrodesulfurization." Reaction Kinetics and Catalysis Letters **54**(1): 203-208.

Mozaffari Majd, M., V. Kordzadeh-Kermani, et al. (2022). "Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010−2020)." Science of The Total Environment **812**: 151334.

Pan, L., Y.-c. Qin, et al. (2007). "Determination of Nickel and Palladium in Environmental Samples by Low Temperature ETV-ICP-OES Coupled with Liquid-liquid Extraction with Dimethylglyoxime as Both Extractant and Chemical Modifier* *Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 20575048)." Chemical Research in Chinese Universities **23**(4): 399-403.

Seamans, G. V. D. (2014). Process for rejuvenating hydrotreating catalyst. **WO2015158846A1**.

Sigrist, M. E., L. Brusa, et al. (2014). "Influence of the iron content on the arsenic adsorption capacity of Fe/GAC adsorbents." Journal of Environmental Chemical Engineering **2**(2): 927-934.

Skalny, J. and N. Hearn (2001). 13 - Surface Area Measurements. Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. V. S. Ramachandran and J. J. Beaudoin. Norwich, NY, William Andrew Publishing**:** 505-527.

Stoffel, R. (2016). Fraccionamiento de aserrín de pino destinado a una biorrefinería forestal, Universidad Nacional de La Plata.

Stuart, B. H. (2004). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Wiley.

Topaloğlu Yazıcı, D. and C. Bilgiç (2010). "Determining the surface acidic properties of solid catalysts by amine titration using Hammett indicators and FTIR-pyridine adsorption methods." Surface and Interface Analysis **42**(6-7): 959-962.

Truong, S. K., R. F. McCormick, et al. (2017). "Bioenergy Sorghum Crop Model Predicts VPD-Limited Transpiration Traits Enhance Biomass Yield in Water-Limited Environments." Frontiers in Plant Science **8**.

Vyazovkin, S., N. Koga, et al. (2018). Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Recent Advances, Techniques and Applications, Elsevier Science.

Wheeler, S. K. (1999). "The Essential Guide to Analytical Chemistry (Schwedt, G.)." Journal of Chemical Education **76**(4): 476.

Wu, H., A. Duan, et al. (2014). "Synthesis of NiMo hydrodesulfurization catalyst supported on a composite of nano-sized ZSM-5 zeolite enwrapped with mesoporous KIT-6 material and its high isomerization selectivity." Journal of Catalysis **317**: 303-317.

CAPÍTULO 4

Caracterización de Catalizadores y Biomasa

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores empleados para el desarrollo de esta tesis, con el fin de identificar las características e inferir como pueden estar involucradas en el proceso de gasificación y reformado catalítico. Además, se presentan los resultados de la caracterización de las biomasas usadas como materia prima durante el proceso de gasificación, los cuales son relevantes para entender el proceso de gasificación.

4.1. Caracterización de los catalizadores

4.1.1. Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES)

En la **Tabla 4.1** se presentan los resultados de contenido metálico obtenido a través del análisis ICP-OES de los catalizadores empleados.

Tabla 4.1. Resultados ICP de los catalizadores y contenido de S en el NiMo/Al.

Elemento (%)	Fe/C	NiMo/Al	RP	Dol
Fe	7.1	-	1.04	-
Ni	-	1.5	0.0005	-
Mo	-	8.9	0.0054	-
Ti	-	-	0.04	-
Ca	-	-	5.50	21.4
Si	-	-	2.90	-
Zn	-	-	0.86	-
Mg	-	-	-	12.0
Cu	-	-	0.01	-
S	-	5.2*	-	-
S	-	0.3**	-	-

Error ICP ±0.00004
* Contenido de azufre (% S) en el catalizador NiMo/Al sin regenerar; ** NiMo/Al regenerado

El catalizador Fe/C mostró tener una carga de Fe ~7.1 % un valor ligeramente similar a la carga teórica, este porcentaje podría ser atribuido a la buena interacción de las especies de Fe con el soporte de carbón activado como lo reportó Mirna Sigrist et al. (Sigrist, Brusa et al. 2014).

El NiMo/Al presentó 1.5 y 8.9 % de Ni y Mo respectivamente. Como se trata de un catalizador descartado de hidrodesulfuración (HDS), previo a su uso fue sometido a un tratamiento térmico para la eliminación del carbón y azufre depositados. En la **Tabla 4.1** se observa que se alcanza una eliminación de ~ 94% del azufre depositado en el catalizador.

Los resultados ICP para Dol mostraron Ca (21.4%) y Mg (12.0%) que son atribuidos a compuestos como el $CaCO_3$, $MgCO_3$, MgO y CaO lo que es acorde con la naturaleza química de la dolomita.

El catalizador RP presentó una gran variedad de elementos, con algunos mayoritariamente como Ca (5.5%), Si (2.9%), Fe (1.04%) y Zn (0.86%) con trazas de Ti, Mo y Ni. La presencia de estos elementos concuerda con algunos estudios sobre char/biochar obtenidos a través de procesos como la pirólisis. De acuerdo con bibliografía, este tipo de material compuesto por estos metales

podría presentar una interesante actividad como catalizador (Liu, Zhao et al. 2012; Seng-eiad and Jitkarnka 2016; Xing, Zhao et al. 2022; Zhou, Deng et al. 2022).

4.1.2. Isotermas de adsorción y desorción de N_2

La primera etapa en la interpretación de la isoterma de fisisorción es identificar el tipo de isoterma y la naturaleza de los procesos de adsorción (Kaneko 1994; Mozaffari Majd, Kordzadeh-Kermani et al. 2022): adsorción monocapa - multicapa, condensación capilar o cobertura de microporo. Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 de los catalizadores y la distribución de tamaño de poros se presentan en la **Figura 4.1** y **4.2**. De acuerdo con los resultados los catalizadores presentan diferente clasificación y distribución de tamaño de poro.

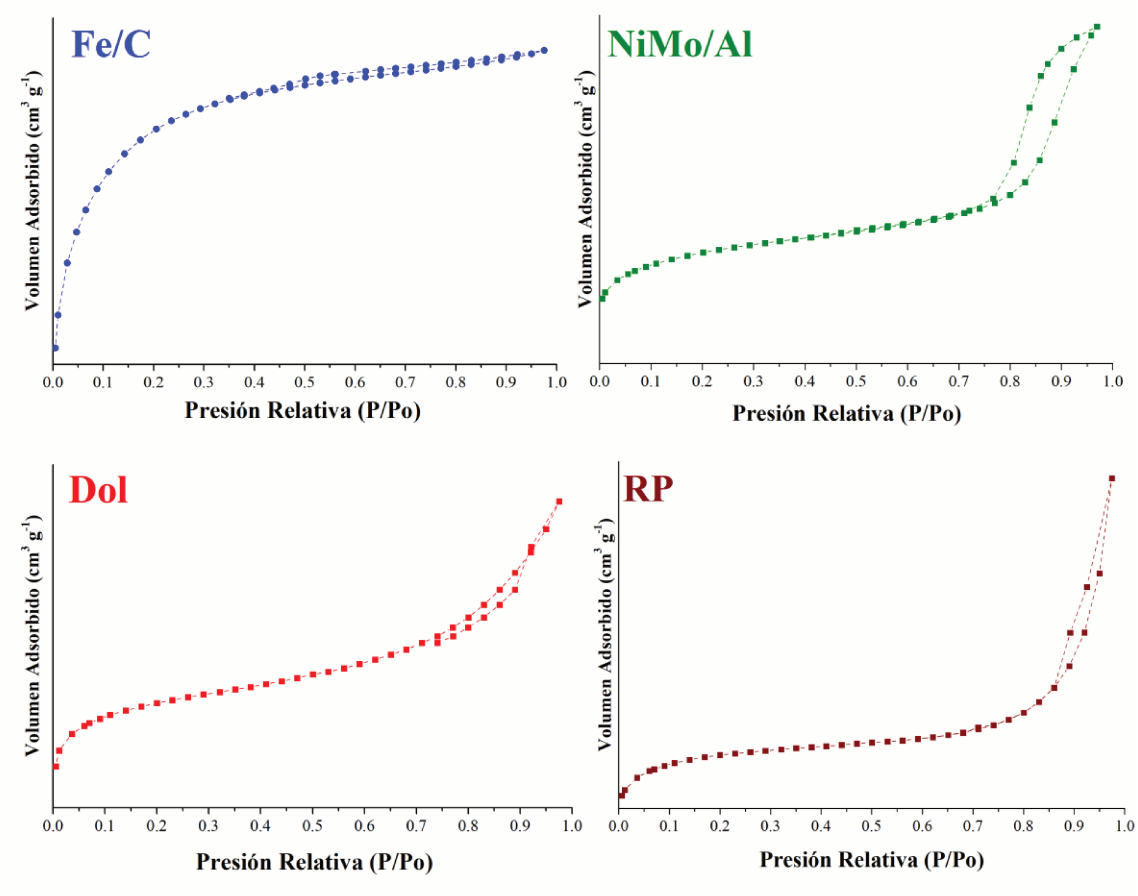


Figura 4.1. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 para los catalizadores.

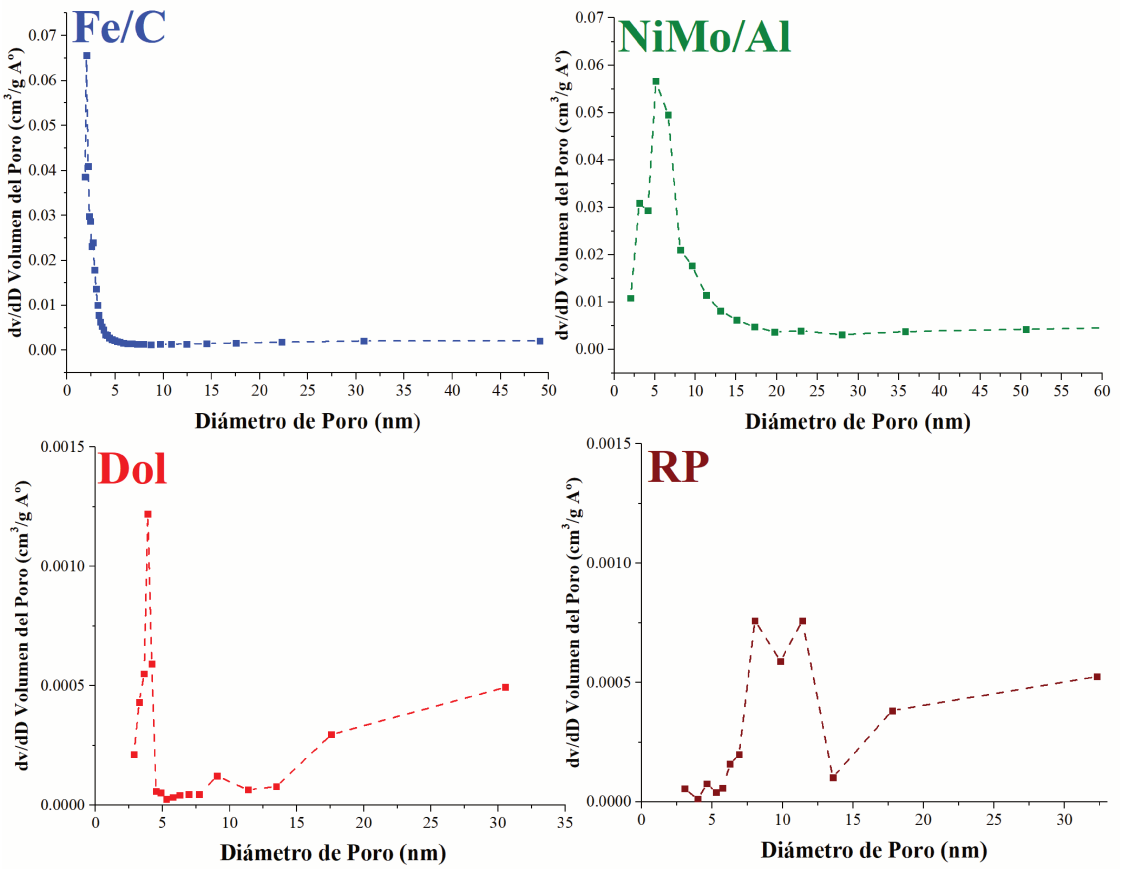


Figura 4.2. Distribución de tamaño de poros para los catalizadores.

En la **Tabla 4.2** se reportan los resultados del área específica superficial (S_{BET}), V_p (volumen de poro promedio) y d_p (diámetro de poro promedio), los cuales se calcularon a partir de las isotermas de fisisorción de N_2 para los cuatro catalizadores.

Tabla 4.2. Resultados áreas superficiales y parámetros texturales de los catalizadores.

Catalizador	Tipo Isoterma	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_p ($cm^3\ g^{-1}$)	d_p (nm)
RP	(II)	4.5	0.013	12.7
Fe/C	(I)	601.8	0.392	2.6
Dol	(II)	5.7	0.006	4.5
NiMo/Al	(IV, H1)	173.6	0.282	6.5

El catalizador NiMo/Al presenta una isoterma de tipo IV y un bucle de histéresis tipo H1. Esta última es característica de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostos o aglomerados de partículas esféricas con tamaños y distribuciones uniformes, lo cual es característico de alúminas mesoporosas (Pawelec, Venezia et al. 2005). Considerando que es un catalizador regenerado, la isoterma no cambia significativamente respecto a la de la alúmina pura (Cordoba, Betti et al. 2021). La mayoría de los poros están dentro del rango mesoporoso (2-50 nm) con un área superficial BET (173.6 m^2/g) menor a lo reportado para catalizadores

soportados en Al_2O_3 con valores similares de contenido metálico (Lai, Pang et al. 2013; Hart, Wood et al. 2017)

Por otro lado, se puede observar que RP y Dol presentan una isoterma tipo II (**Figura 4.1**), comportamiento asociado a un sólido no poroso (Kaneko 1994; Leofanti, Padovan et al. 1998). En estas isotermas a baja presión relativa, se genera la formación de una monocapa de moléculas de N_2 adsorbidas, mientras que a mayor presión relativa tiene lugar una adsorción multicapa generando alta reversibilidad (Ahsan 1992). RP y Dol presentan las menores áreas BET (**Tabla 4.2**) < 6 m^2/g y baja porosidad. Lo anterior concuerda con los reportes de bibliografía que muestran áreas superficiales menores a 25 m^2/g para char/biochar (Liu, Zhao et al. 2012; Xue, Zhou et al. 2015; Kapatel, Rotliwala et al. 2022) y para dolomita áreas menores a 5 m^2/g (Mohammadi, Ghaemi et al. 2015).

En el caso de Fe/C, en la **Figura 4.1** se observa una isoterma tipo I (Leofanti, Padovan et al. 1998). Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos (< 2nm) la isoterma permanece en un valor casi constante en un amplio rango de presiones. Ejemplos típicos de esta clase de isotermas son los carbones activados y las zeolitas (Kaneko 1994). La forma de la isoterma de Fe/C revela la presencia de supermicroporos estrechos (Díaz-Auñón, Román-Martínez et al. 2000). El Fe/C posee la mayor área al tratarse de un carbón activado, con una distribución en el rango de los microporos (< 2nm) (Rey, Faraldos et al. 2009; Xue, Zhou et al. 2015). La alta microporosidad y área superficial observadas en Fe/C concuerdan con los estudios realizados para este tipo de materiales (Rey, Faraldos et al. 2009; Liu and Ke 2020; Wang, Ren et al. 2022).

4.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) para los catalizadores empleados. Este análisis permitió determinar e identificar las fases activas y cristalinidad.

La **Figura 4.3** muestra los difractogramas DRX de los catalizadores reducidos. El catalizador de NiMo/Al regenerado presenta picos de γ-Al_2O_3 (2θ = 37.7°, 45.9° y 66.9°) correspondientes a los planos (3 1 1), (4 0 0) y (4 4 0) respectivamente. Además, se detectó un pico de menor intensidad (2θ = 44.5°) correspondiente al plano (1 1 1) del Ni metálico, mientras que los picos (2θ = 51.8° y 75.5°) no son detectados. Respecto al molibdeno se observa un pico (2θ = 40.5°) correspondiente al Mo metálico, mientras que el pico (2θ = 50.7°) no es detectado. Lo anterior puede deberse a que los picos estén solapados con los del soporte. Por otro lado, no se identificaron residuos del proceso HDS, esto concuerda con el análisis de determinación de S (**Sección 4.1**) (Shen and Wang 2011; Hu, Laghari et al. 2018; Priecel, Kubička et al. 2020).

El patrón DRX de Dol, presenta picos característicos de la dolomita (2θ = 30.93°, 41.11°, 44.91°, 50.42° y 51.00°), $CaCO_3$ (2θ = 29.4°, 35.9° y 39.4°), CaO (2θ = 32.3°, 37.5°, 44.6° y 47.3°) y MgO (2θ = 36.9°, 42.8° y 62.2°). Esta transformación a MgO y CaO se obtuvo con el tratamiento térmico (calcinación), estos compuestos son de importancia catalítica por su actividad en la trasformación del alquitrán. (Mohammadi, Ghaemi et al. 2015; Zhong, Xie et al. 2016).

El patrón DRX de Fe/C mostró picos de Fe metálico (2θ = 44.6° y 64.9°) correspondiente a los planos (1 1 0) y (2 0 0) respectivamente, como también un pico de Fe_2O_3 (2θ = 27.5°) y no presentó ninguna contribución del soporte de carbón activado, esto indica que el carbón activado es de tipo amorfo (Amin, Munir et al. 2022).

El difractograma de RP presenta varios picos de intensidad media según los diferentes compuestos presentes, que concuerdan con los observados en el análisis ICP (Si, Ca, Fe, Zn y en menor cantidad otros elementos como Cu, Ni, Mo). El difractograma mostró picos correspondientes a Fe metálico, CaO, (Mohammadi, Ghaemi et al. 2015), TiO_2 (2θ = 26.5°, 36.5º, 47.6°, 56.3° y 60.5°), Zn (2θ = 36.5°, 39.1º, 40.2°, 54.4° y 74.4°) y SiO_2 (2θ = 26.7°) (Vathsala and Venkatesha 2011; Liu, Zhao et al. 2012).

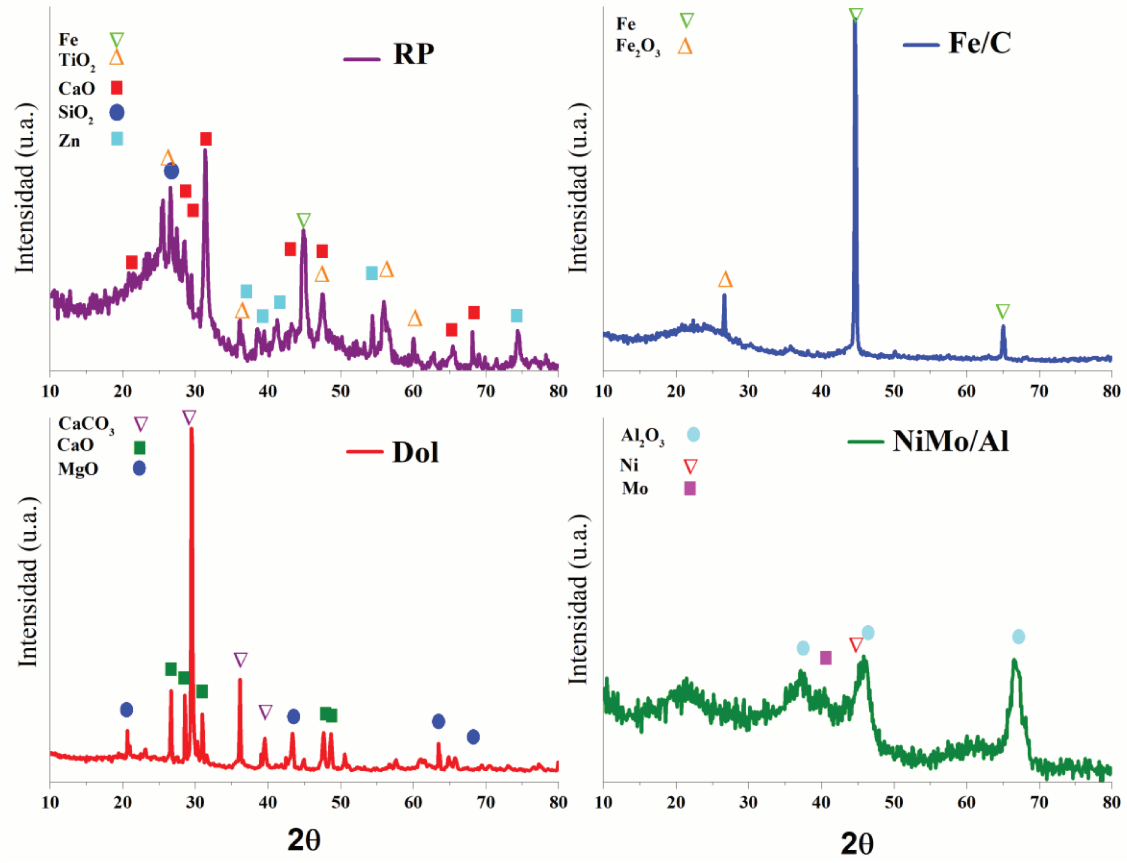


Figura 4.3. Difractogramas de Rayos X de catalizadores.

4.1.4. Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT)

La espectroscopia infrarroja permitió identificar grupos funcionales y vibraciones características inorgánicas presentes en los catalizadores. Adicionalmente el análisis DRIFT permitió realizar la adsorción de una molécula sonda, en este caso piridina para determinar las características de acidez superficial de los catalizadores.

En la **Figura 4.4** se observan los espectros DRIFT característicos de los catalizadores. El espectro de Dol muestra bandas de adsorción típicas de los carbonatos en 2978, 2870, 2600 2511, 1794, 1452, 1120, 876, 720 y 710 cm^{-1}; lo que confirma lo observado con otras técnicas (Ji, Ge et al. 2009; Abo Sawan, Zawrah et al. 2019). En el catalizador de Fe/C, el espectro DRIFT muestra bandas solapadas típicas del soporte de carbón activado, el cual tiene grupos funcionales superficiales como carboxilos, carbonilos, éter, epóxidos, lactonas, fenólicos entre otros. Estos grupos tienen diferentes vibraciones y bandas asignadas en el IR.

En este catalizador no se observan vibraciones correspondientes al grupo O-H del ácido carboxílico, las cuales están presente entre 3400-3300 cm^{-1}. Esto debido al proceso térmico de reducción lo cual puede descomponer parte de estos grupos superficiales. Adicionalmente se observan bandas anchas de baja intensidad y solapadas entre 3200-2500 cm^{-1} correspondientes a vibración de grupos superficiales C-H y C=C de compuestos alifáticos o aromáticos. Entre 2017-1086 cm^{-1} se tienen bandas que pueden ser de grupos más estables a la temperatura del tratamiento, como grupos carbonilos, éter, epóxidos y lactonas. Por otro lado, a 923 cm^{-1} se observa una banda con mayor intensidad que puede deberse a las vibraciones C-O y C-OH de grupos éter y fenólicos respectivamente. Los resultados observados son similares a lo reportado en la literatura (Zhuang, Kyotani et al. 1994; Cepus, Borth et al. 2016; Cordoba, Miranda et al. 2017).

En el caso del catalizador NiMo/Al, el espectro DRIFT muestra vibraciones del enlace O-H de los grupos hidroxilos del soporte de alúmina. Se observa una banda ancha e intensa a 3334 cm^{-1} y otras a 1630 y 1107 cm^{-1} características del grupo O-H. No se observaron cambios después del tratamiento térmico en presencia del H_2. Además, se observan bandas características de la vibración Al-O a 879 y 743 cm^{-1} (Prado, Sriyai et al. 2010; Liu, Shih et al. 2012).

En relación al espectro DRIFT del catalizador RP, se observan diferentes grupos funcionales similares al Fe/C, por tratarse de un soporte carbonoso. El catalizador RP presenta bandas anchas de baja intensidad y con contribuciones solapadas, estas bandas son características de diferentes grupos generados en la superficie durante la pirólisis. En general, se podría indicar la presencia de grupos funcionales como: O-H entre 3400-3000 cm^{-1}, C-H de 3200-2500 cm^{-1}, C=C (compuestos alifáticos o aromáticos), C-C, C-O y C=O entre 1700-1200 cm^{-1}. No se descarta que la banda de vibración a 900 cm^{-1} pueda ser atribuida a la vibración Si-O debido a la

presencia de Si en este sólido, como se evidencio en los análisis de ICP y DRX (Xue, Zhou et al. 2015; Ouyang, Xiong et al. 2018; Wang, Lei et al. 2020).

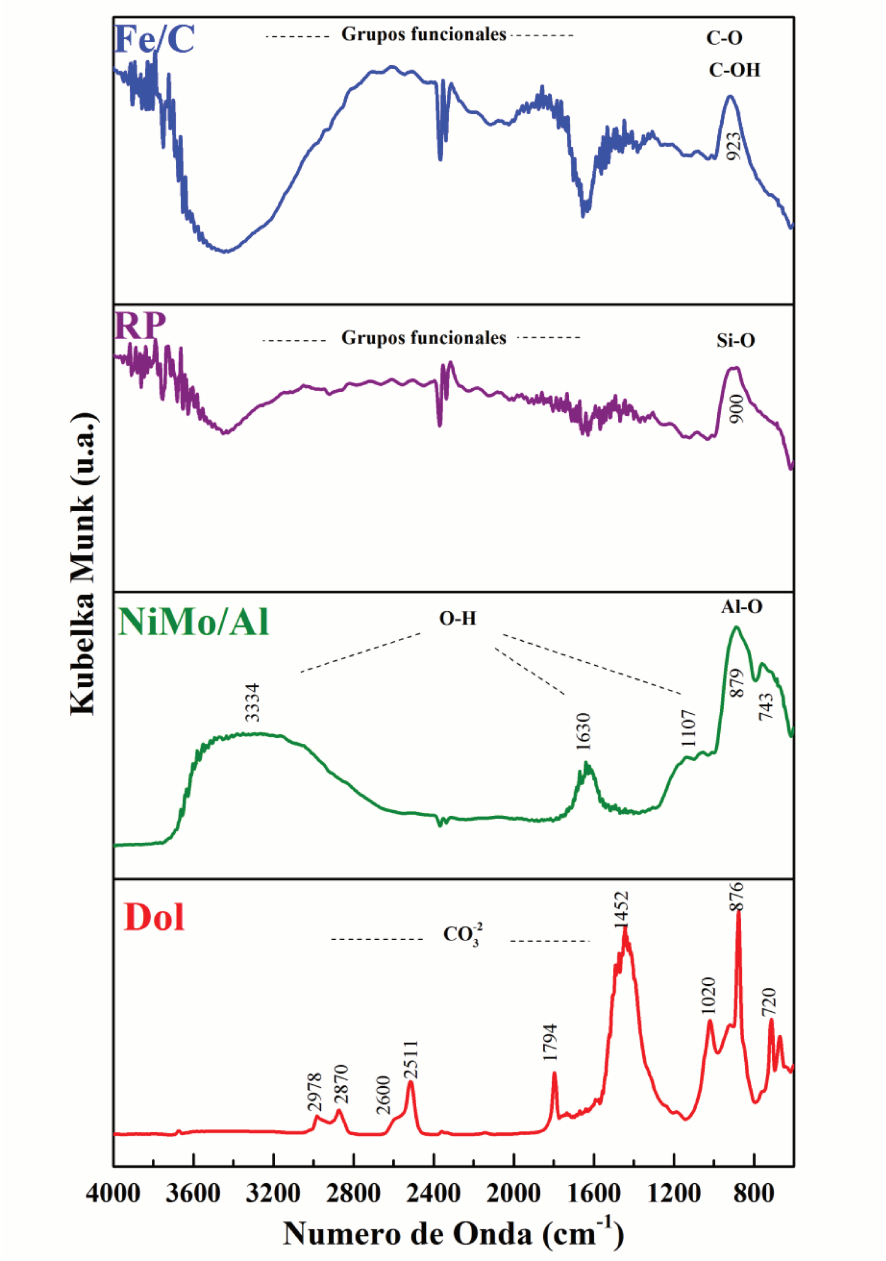


Figura 4.4. Espectros DRIFT de los catalizadores.

La **Figura 4.5** muestra los espectros DRIFT con Piridina de los cuatro catalizadores estudiados. Las diferentes bandas de adsorción fueron registradas entre 1700-1400 cm^{-1}. Las bandas a ~1540 y ~1650 cm^{-1} son asignadas a la protonación de la piridina sobre los sitios ácidos de Brönsted, las bandas a ~1450 y ~1610 cm^{-1} son asignadas al estado coordinado de piridina sobre los sitios ácidos de Lewis, mientras que la banda a ~ 1490 cm^{-1} es atribuida a la combinación de sitios Brönsted y Lewis (Wu, Duan et al. 2014; Duan, Li et al. 2015; Ma, Kang et al. 2021). Los espectros observados confirman la presencia de sitios ácidos de Brönsted, por la banda

característica a ~1540 cm^{-1} y la presencia de sitios ácidos de Lewis a ~1450 cm^{-1}. Estas bandas se aprecian en NiMo/Al, Fe/C y RP mientras que en Dol no se observan estas contribuciones debido a la naturaleza básica de este sólido.

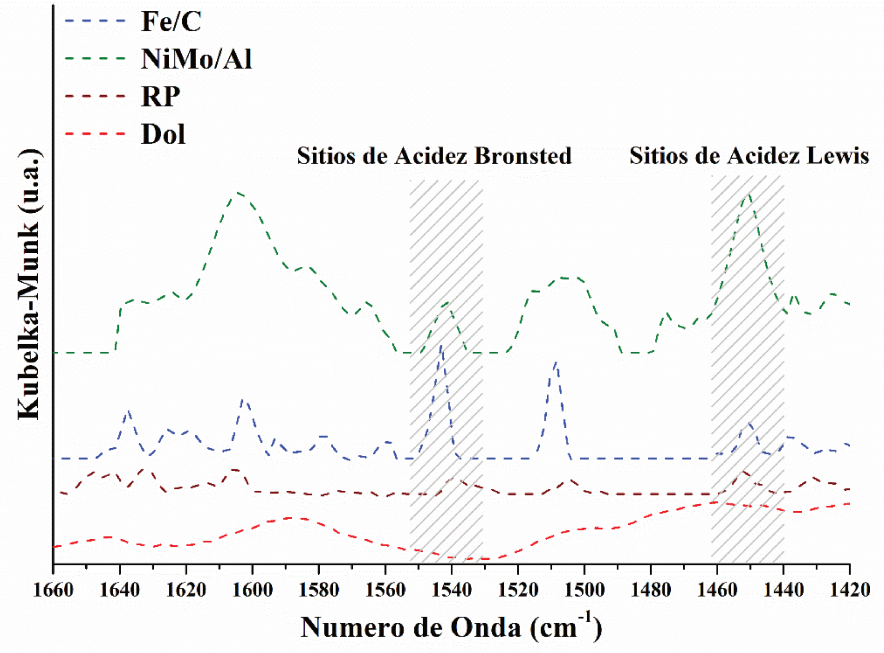


Figura 4.5. Análisis DRIFT-Piridina de los catalizadores.

En la **Tabla 4.3** se presentan los resultados de relación de acidez Brönsted/Lewis medidos a partir de DRIFT de piridina en los catalizadores frescos.

Tabla 4.3. Resultados relación acidez Brönsted/Lewis mediante DRIFT de piridina.

Catalizador	Relación Brönsted/Lewis
NiMo/Al	0.35
Fe/C	3.33
RP	1.03
Dol	--

Los resultados muestran que Fe/C tiene el mayor valor de relación Brönsted/Lewis indicando que la acidez superficial esta principalmente atribuida a los sitios ácidos de Brönsted, estos pueden estar directamente relacionados con los grupos funcionales presentes en el carbón activado, como se discutió anteriormente en el análisis DRIFT.

En NiMo/Al prevalece la acidez Lewis, esta acidez puede estar relacionada con la disponibilidad electrónica por el carácter bimetálico de este catalizador; las especies de Ni y Mo superficiales contribuyen de manera significativa a este tipo de acidez por la disponibilidad electrónica de los orbitales *d*.

En RP se observa que la relación Brönsted/Lewis es ~ 1, indicando que los dos tipos de sitios ácidos tienen similar aporte. Por otro lado, como se observó en la **Figura 4.5**, Dol no presenta ninguna contribución.

4.1.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) con EDX

El análisis SEM-EDX permitió identificar los compuestos superficiales y algunas características texturales asociadas a la forma geométrica y apariencia del sólido superficialmente.

En la **Figura 4.6**, **4.7**, **4.8** y **4.9** se pueden apreciar las imágenes SEM-EDX de los catalizadores RP, Fe/C, NiMo/Al y Dol. Las cuales confirman los resultados obtenidos por ICP.

La **Figura 4.6** muestra el análisis elemental superficial en RP, observándose diferente intensidad en los picos atribuidos a los elementos superficiales en este catalizador, mayoritariamente Si, C, Ca, Ti y Fe. Esto permite inferir una composición similar en el bulk del sólido. En estas imágenes también se puede observar que las partículas tienen formas granulares irregulares y que en la superficie presentan sectores rugosos que pueden ser asociados a la presencia de Ca entre otros compuestos y los sectores más lisos al SiO_2 (Wang, Lei et al. 2020).

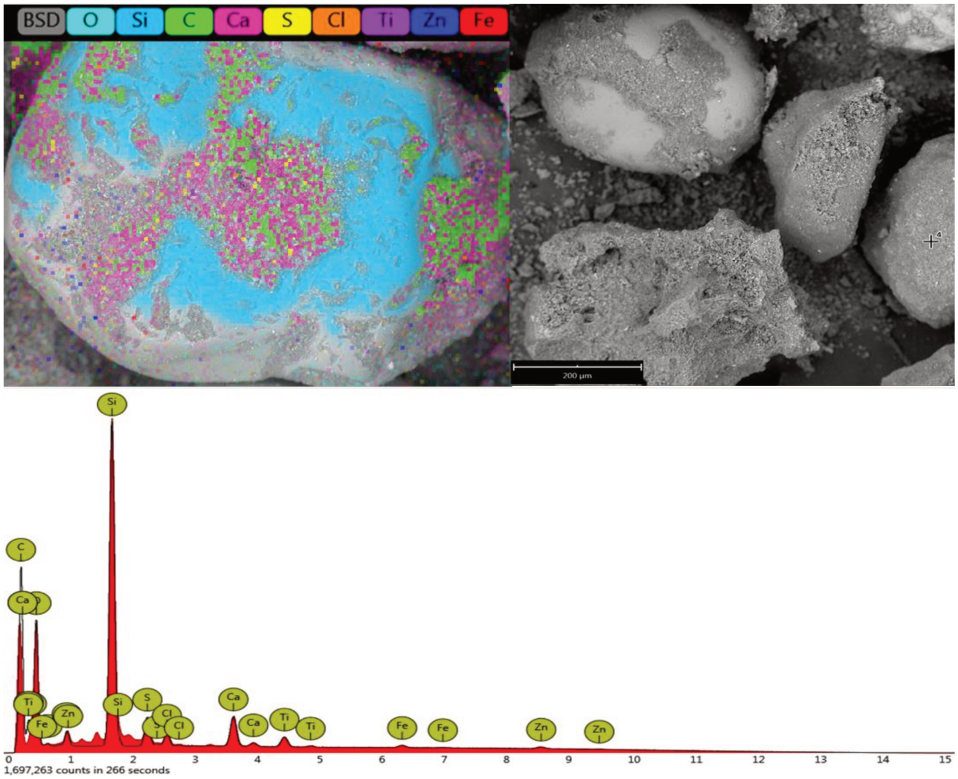


Figura 4.6. Imágenes SEM-EDX y picos representativos del análisis elemental del RP.

La **Figura 4.7** muestra el SEM-EDX del Fe/C, donde el Fe es el componente mayoritario en la superficie y algunas áreas correspondientes al carbono, del soporte de carbón activado. En estas imágenes también se puede observar que las partículas son irregulares y que su superficie presenta alto grado de porosidad lo cual es acorde al tipo de material (carbón activado) (Zhang,

Zhou et al. 2015). Además, se observa que la deposición del Fe sobre la superficie se hace de manera laminar y altamente disperso como se aprecia en el mapeo, debido a la alta carga metálica sobre el soporte. Diferentes elementos también fueron observados durante el análisis elemental superficial como Al, Si, Cr, que pueden ser impurezas presentes en este sólido.

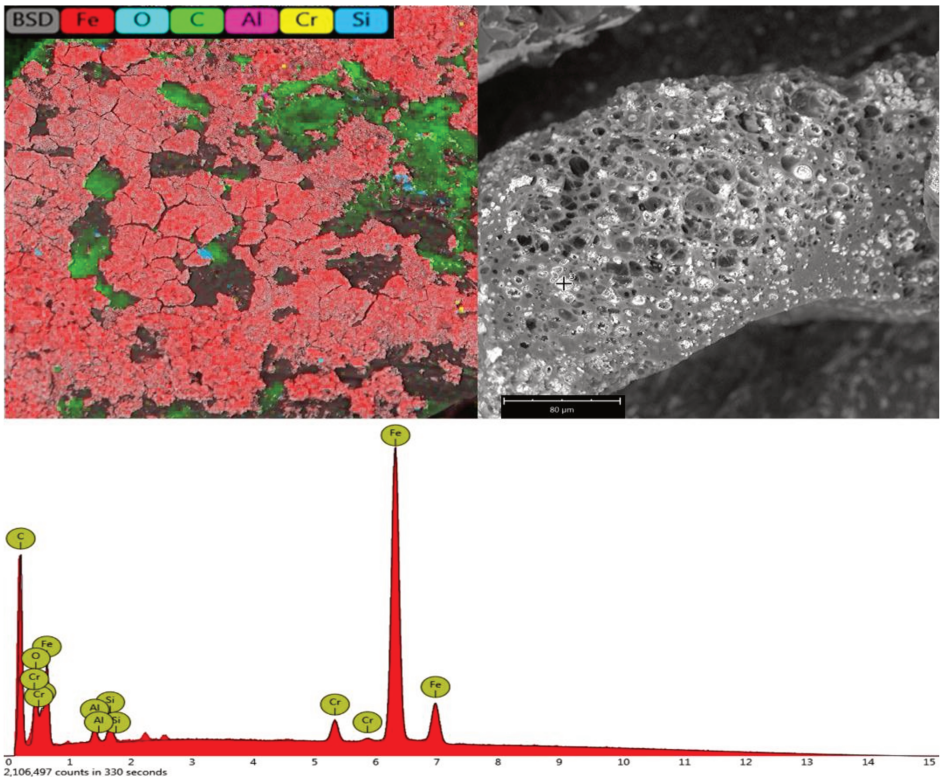


Figura 4.7. Imágenes SEM-EDX y picos representativos del análisis elemental del Fe/C.

En la **Figura 4.8** se puede apreciar el SEM-EDX del NiMo/Al donde se evidencia a gran escala partículas rugosas, laminares de geometría irregular y bordes angulares. Esto atribuido por el estrés físico (molienda) y térmico (calcinación). El mapeo muestra una alta dispersión de Mo y Ni. Este tipo de materiales presentan una buena distribución a pesar de los procesos de regeneración como también se observa en otros trabajos (Lai, Pang et al. 2013; Kordouli, Pawelec et al. 2018).

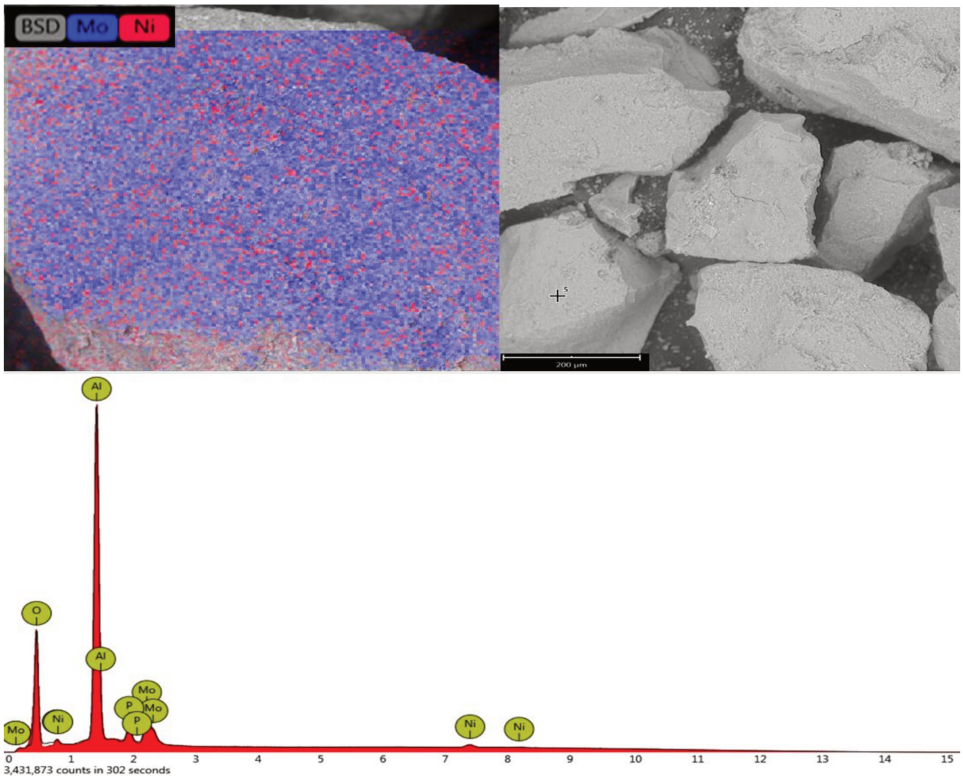


Figura 4.8. Imágenes SEM-EDX y picos representativos del análisis elemental del NiMo/Al.

La **Figura 4.9** corresponde al SEM-EDX de Dol, donde se observa la presencia de partículas o granos fracturados angulares e irregulares ocasionados por el estrés físico (molienda) y térmico (calcinación). Gran parte de las partículas de la imagen presentan una superficie rugosa y desordenada, formada por la descomposición superficial de la dolomita a CO_2 durante la calcinación a 700°C. Además, la medición por EDX presenta un perfil con los principales elementos (Ca, Mg, O y C) y picos de menor intensidad que podrían ser impurezas del material, como Al y Si (Correia, de Sousa Campelo et al. 2015).

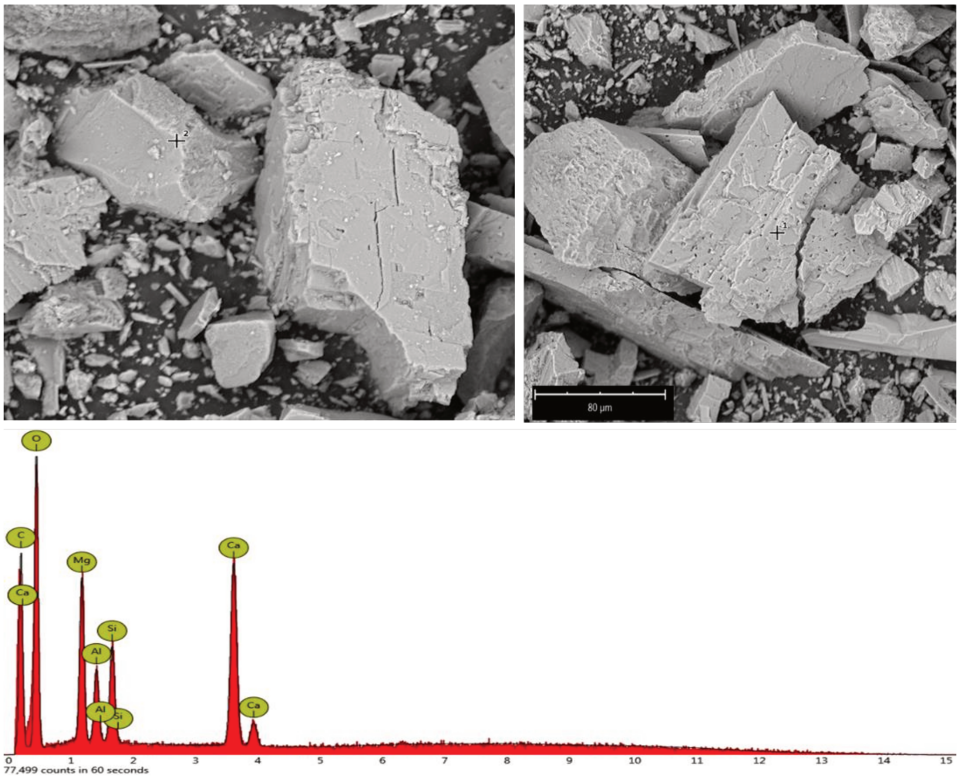


Figura 4.9. Imágenes SEM-EDX y picos representativos del análisis elemental de Dol.

4.1.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La curva termogravimétrica muestra el comportamiento térmico de un sólido, reflejando su pérdida de masa (%) y la curva DTG corresponde a la derivada de la pérdida de masa (mg/°C), resultantes de la descomposición en aire/N_2.

En la **Figura 4.10** y **4.11** se observan los termogramas de los 4 catalizadores en flujo de aire y N_2, respectivamente.

En el análisis TGA de Dol en aire (**Figura 4.10**) se observa una leve pérdida de masa ~2 % a temperaturas por debajo de los 600°C, correspondiente a la perdida de agua de la red cristalina de este sólido por la descomposición residual de brucita ($Mg(OH)_2$) y portlandita ($Ca(OH)_2$). La descomposición térmica de Dol que tiene lugar entre 600 - 800°C, fue del 20% con un máximo en la curva DTG en 750°C. La temperatura que convierte el $CaCO_3$ en CaO es usualmente a los 800°C, pero puede variar entre 700 - 1000°C dependiendo de la fuente del material. Lo anterior, es acorde con las etapas de descomposición de Dol (Karunadasa, Manoratne et al. 2019; Ptáček, Šoukal et al. 2021).

Primera etapa (600 °C):

$$CaMg(CO_3)_{2(s)} \rightarrow CaCO_{3(s)} + MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

Segunda etapa (700 - 1000 °C):

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

De acuerdo a los resultados observados en DRX, se evidenciaron picos de $CaCO_3$, CaO y MgO, indicando la presencia de estos óxidos, debido a que Dol fue previamente calcinada a 700 ºC.

En la **Figura 4.11** se puede observar que la descomposición de Dol en flujo de N_2 es muy similar a la evidenciada en flujo de aire, con una pérdida de masa ~15%.

En las curvas TGA-DTG del Fe/C en flujo de aire (**Figura 4.10**), se puede observar una pérdida de ~20% a 100 °C relacionada con la desorción de agua superficial, con un pico DTG alrededor de 100 ºC. Posteriormente continúa con una leve pérdida de masa entre 150 y 400 °C que puede ser atribuida a la descomposición de grupos funcionales susceptibles a la combustión en estas temperaturas. Luego, por encima de 500 ºC comienza a observarse una pérdida de masa más considerable de ~60%. Esta pérdida puede estar asociada a la oxidación de los componentes del sólido, principalmente a la combustión del carbón activado con un pico máximo DTG a 600 ºC. Por último, se evidencia la estabilización del termograma por encima de 650 ºC, la cual se atribuye al sólido residual como las cenizas y óxidos de Fe.

De la misma manera, se evaluó la estabilidad de Fe/C en atmosfera de N_2 (**Figura 4.11**). Se observa en el termograma una pérdida de ~10% a 100 °C relacionada con la liberación de agua superficial. Posteriormente, se aprecia una ligera pérdida de masa del 20% entre 150-900 °C; asociada a la descomposición térmica de los grupos superficiales de carbón activado en Fe/C. Estos resultados sugieren una buena estabilidad térmica para este catalizador (Torres, Pinilla et al. 2020; Tan, Shi et al. 2021).

En la **Figura 4.10** se muestra la curva TGA-DTG del NiMo/Al en flujo de aire, donde se evidencia una pérdida menor del 10% relacionada con la liberación de agua superficial. A temperaturas superiores a 800°C se tiene una pérdida de masa (~5%), que puede ser generada por el cambio de fase por parte de la γ-alúmina a α-alúmina (Escobar, Barrera et al. 2009) con una pérdida de masa total de ~15%. Así mismo, en la curva TGA-DTG del NiMo/Al en flujo de N_2 (**Figura 4.11**) se aprecia un comportamiento térmico muy similar en aire, con una pérdida total de masa menor al 10%.

En las curvas TGA-DTG del RP en flujo de aire (**Figura 4.10**), se puede observar que a temperaturas menores a 300°C se da una perdida muy ligera de masa (<10%), la cual puede estar asociada con la liberación de agua superficial y grupos susceptibles a la descomposición del RP. Por el contrario, entre los 350-700 °C se presenta una pérdida de masa considerable de ~60%, dicha perdida puede estar asociada a la combustión de compuestos de carbono característicos de este residuo del proceso de pirólisis. Después de la exposición de las muestras a mayores temperaturas (700-900°C) se mantiene el masa de la muestra casi constante, debido a

las cenizas y compuestos observados en el análisis ICP, DRX, SEM-EDX, tales como: SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, ZnO, entre otros.

En las curvas TGA-DTG del RP en flujo de N_2 (**Figura 4.11**), se aprecia que a temperaturas menores a 350°C se da una pérdida de masa de ~15%, la cual puede estar asociada con la liberación de agua superficial y otros grupos funcionales orgánicos susceptibles a la descomposición a bajas temperaturas. Luego, entre los 350-900°C se presenta una ligera pérdida de masa de ~10% atribuida a la descomposición de moléculas orgánicas complejas residuales del proceso de pirólisis (Sotoudehnia, Baba Rabiu et al. 2020; Yousef, Eimontas et al. 2022; Zhou, Ma et al. 2022).

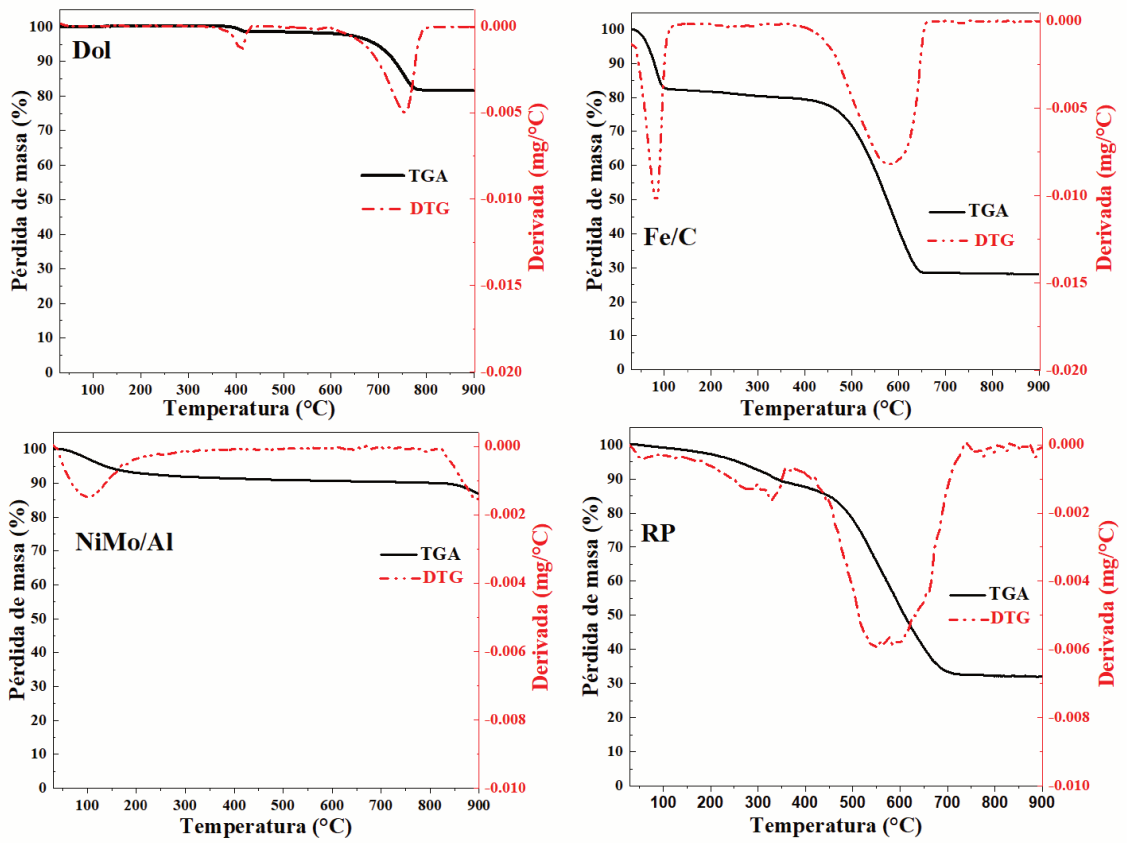


Figura 4.10. Termogramas de catalizadores en flujo de aire.

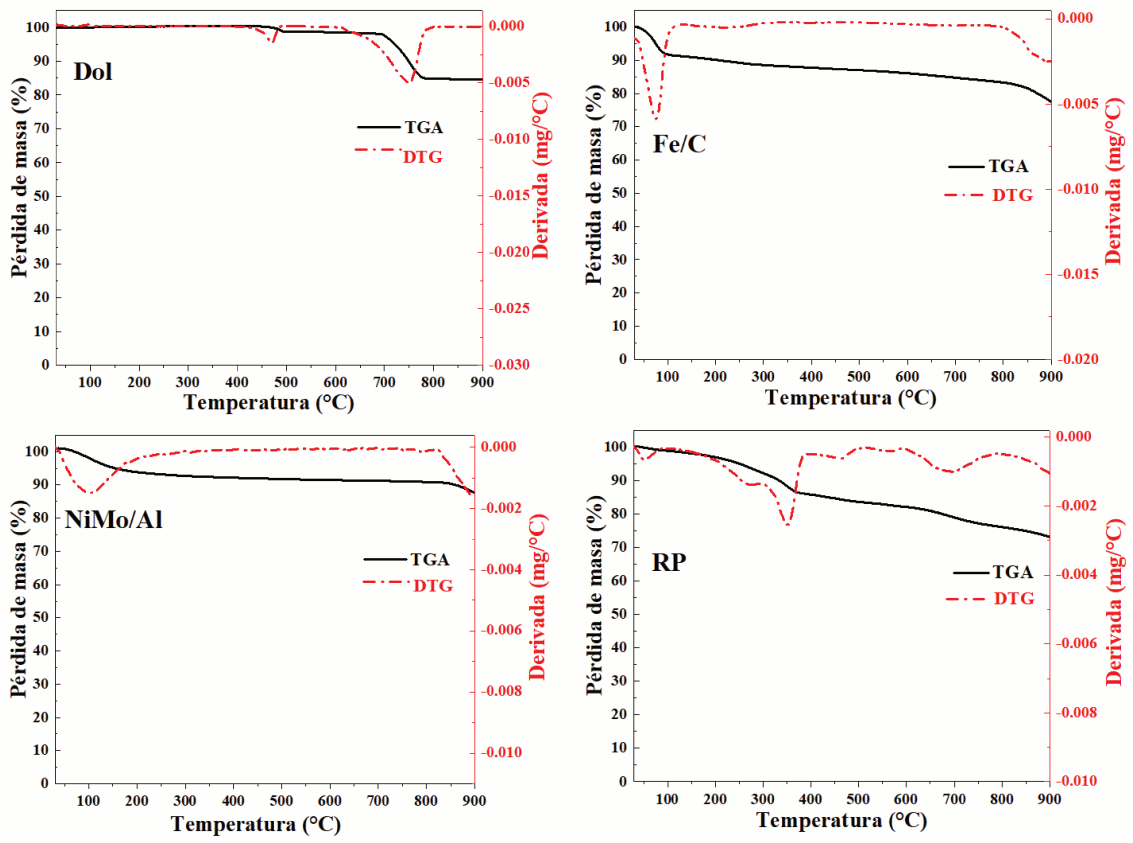


Figura 4.11. Termograma de catalizadores en flujo de N_2.

4.2. Caracterización de la biomasa: aserrín de pino

4.2.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC)

El análisis de la biomasa por esta técnica permite estudiar la estabilidad térmica de la alimentación a gasificar y su pérdida de masa según la temperatura.

Los materiales lignocelulósicos como la madera se degradan en compuestos volátiles, carbón y cenizas; a temperaturas inferiores a 200°C se eliminan los compuestos volátiles, entre 200-400°C la hemicelulosa/celulosa son craqueadas y el contenido de cenizas se logra después de la combustión completa entre 600-1000 °C.

Las curvas de TGA y DTG del aserrín de pino se muestran en la **Figura 4.12**, donde se observa que la descomposición del material se da en tres etapas diferentes. La primera etapa ocurre entre 30-100°C, la cual corresponde al secado del material por eliminación del agua y fusión de la cera. La segunda etapa entre 200-370 °C atribuida a la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina; en esta etapa se observa un pico de la curva DTG con un máximo en ~330 ºC. La tercera etapa está comprendida entre 370-560 °C, donde ocurre la descomposición y oxidación del material carbonoso (char) con un pico en la curva de DTG a ~500 ºC (Li, Yellezuome et al. 2022). Este análisis permitió determinar que el punto de ignición del aserrín

es de ~ 330 ºC, dato fundamental para el sistema de encendido del reactor autotérmico. Este dato concuerda con los valores reportados en bibliografía para este tipo de biomasa (Babrauskas 2002).

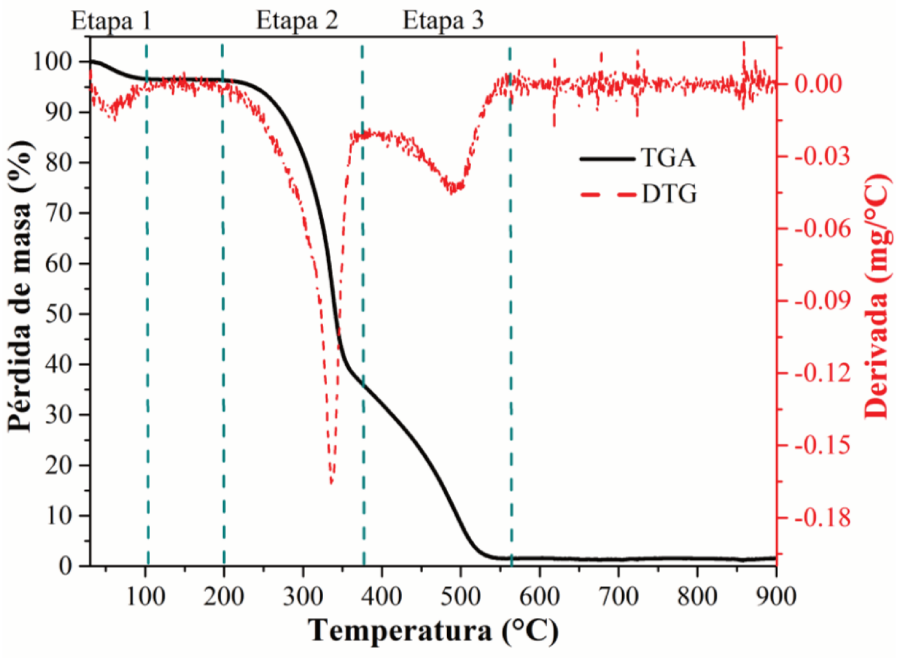


Figura 4.12. Termograma de aserrín de pino en flujo de aire.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica usada para determinar el flujo de calor con el cambio de la temperatura. La curva de DSC indica el camino de reacción de la biomasa y permite determinar los procesos endotérmicos y exotérmicos. En la **Figura 4.13** se observa la curva DSC del aserrín de pino. En una primera etapa se observa que comienza una reacción endotérmica con un pico a 100°C, correspondiente a la evaporación de agua cuya pérdida de masa es ~5% y que concuerda con el pico DTG. En la segunda etapa se evidencia un pico endotérmico entre 200-280°C, el cual no corresponde con un pico en la curva DTG, pero se puede atribuir al inicio de la volatización de la hemicelulosa, celulosa y lignina. Luego se observan 3 picos exotérmicos correspondientes a la descomposición térmica de los componentes antes mencionados. Los máximos de estos picos exotérmicos son a 320, 370 y 430°C, correspondientes a la degradación de la hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente.

Estos resultados concuerdan con lo reportado para la descomposición de los componentes principales de la madera: hemicelulosa, celulosa y lignina a temperaturas que oscilan entre 200-260, 240-350 y 280-500 °C, respectivamente (Tarrío-Saavedra, Naya et al. 2011).

Se puede concluir que la hemicelulosa es la menos termoestable y la lignina es la más termoestable de los tres componentes principales de la madera. Se puede apreciar un desplazamiento en el máximo de temperatura de la hemicelulosa, ocasionado por la interacción o fuerzas intermoleculares de las moléculas de hemicelulosa con otras moléculas como celulosa

o lignina. El mismo fenómeno puede ser observado al comparar los máximos de temperatura con los compuestos (puros) de la bibliografía, tanto para la lignina como la celulosa (Yang, Yan et al. 2007; Poletto, Dettenborn et al. 2010; Bryś, Bryś et al. 2016).

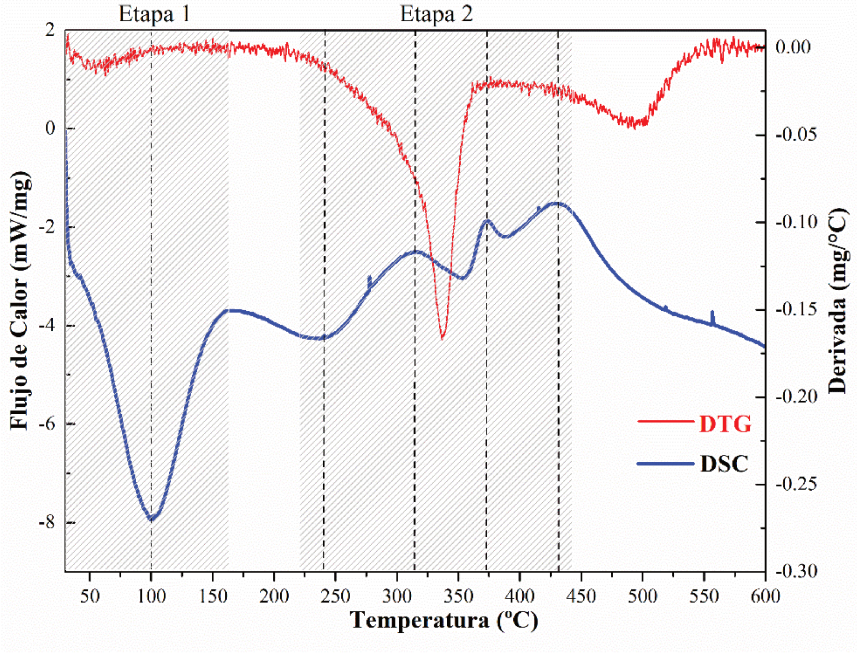


Figura 4.13. Curva DSC de aserrín de pino en flujo de N_2.

4.2.2. Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT)

La **Figura 4.14** corresponde al espectro DRIFT del aserrín de pino, donde se evidencia una banda débil y solapada a 3203 cm^{-1} del estiramiento del grupo hidroxilo O-H del agua, celulosa, hemicelulosa y lignina. Además, se observan vibraciones características entre 2950-2000 cm^{-1} de los enlaces C-H de polisacáridos. Las bandas alrededor de 1750-1500 cm^{-1} son atribuidas a la lignina con vibración correspondiente al estiramiento C-O conjugado del anillo aromático y las bandas entre 1270-1000 cm^{-1} son correspondientes a vibraciones de enlaces C-O, C-O-C, C-C las cuales se atribuyen a la presencia de celulosa y hemicelulosa en este tipo de biomasa (Mehrotra, Singh et al. 2010; Toscano, Maceratesi et al. 2022).

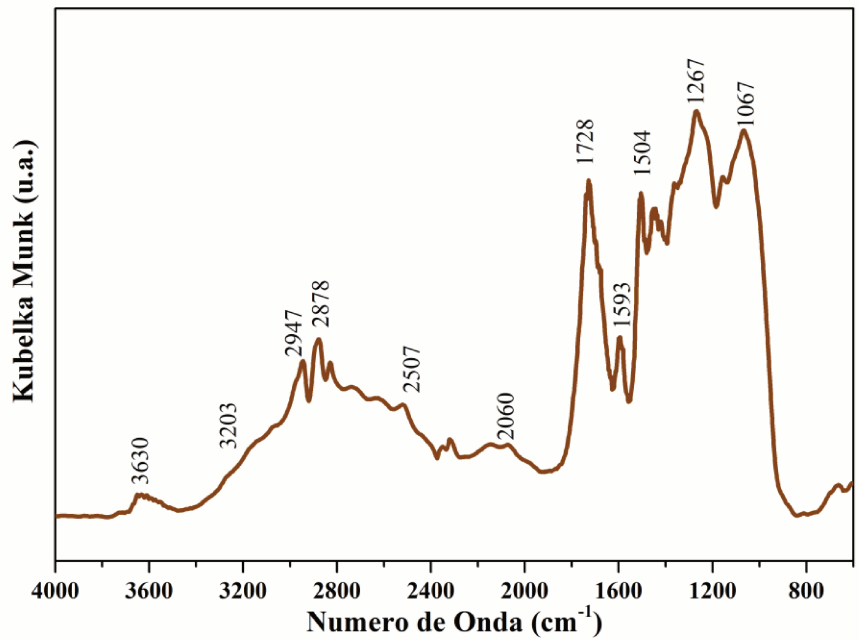


Figura 4.14. Espectro DRIFT del aserrín de pino.

4.2.3. Análisis próximo, elemental y poder calorífico

El análisis próximo se realizó al aserrín de pino mediante los Standard Test Method (STM). El contenido de humedad se determinó mediante ASTM D 3173-03, material volátil con ASTM E 872-82 y cenizas con ASTM D 1102-84, los ensayos se realizaron por triplicado para cada uno de los parámetros y se aplicaron las siguientes ecuaciones:

$$\textbf{Humedad}\ (\%) = \left[\frac{(\mathrm{A}-\mathrm{B})}{\mathrm{A}}\right] * 100$$

Donde:
A: g de la muestra
B: g de la muestra después de calentamiento

$$\textbf{Cenizas}\ (\%) = \left[\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{B}}\right] * 100$$

Donde:
A: g de la ceniza
B: g de la muestra del análisis

$$\textbf{Material Volátil}\ (\%) = [\mathrm{A}-\mathrm{B}] * 100$$

Donde:
A: g de la muestra usada
B: g de la muestra después de calentamiento

$$\textbf{Carbón Fijo}\ (\%) = 1 - \mathrm{Humedad} - \mathrm{Material\ Volátil} - \mathrm{Cenizas}$$

Donde:
CF: Carbón fijo (%)

La composición de la biomasa se determinó mediante el análisis elemental (CHONS) y con los valores obtenidos se calculó el poder calorífico superior (HHV) con la ecuación de Channiwala-Parikh y el poder calorífico inferior (LHV) (Channiwala and Parikh 2002).

$$\mathbf{HHV} = 349.1\mathrm{C} + 1178.3\mathrm{H} + 100.5\mathrm{S} - 103.4\mathrm{O} - 15.1\mathrm{N} - 21.1\mathrm{Cen}$$

Donde:

C : % Carbono
H : % Hidrógeno
S : % Azufre
O : % Oxígeno
N : % Nitrógeno
Cen : % Ceniza

La relación entre **HHV** y **LHV** está dada por la siguiente ecuación (Channiwala and Parikh 2002; Basu 2010):

$$\mathbf{LHV} = \mathrm{HHV} - \mathrm{h_g}\left(\frac{9\mathrm{H}}{100} + \frac{\mathrm{Hum}}{100}\right)$$

Donde:

HHV: Poder Calorífico Superior (kJ/kg)
LHV: Poder Calorífico Inferior (kJ/kg)
h_g: Calor latente de vaporización (2260 kJ/kg)
Hum: Humedad (%)

En la **Tabla 4.4** se reportan los datos del análisis próximo, elemental y poder calorífico superior e inferior. Los valores encontrados para el aserrín de pino son similares a los reportados en la literatura para este tipo de material (Liu, Zhang et al. 2018; Huang and Jin 2019; Samprón, de Diego et al. 2020; Sulg, Konist et al. 2021). Estos se emplean para comprender la naturaleza de la biomasa y ajustar los parámetros de reacción en el sistema de gasificación.

Tabla 4.4. Resultados de análisis próximo, elemental y poderes caloríficos del aserrín de pino.

Análisis próximo	**Porcentaje (%)**
Material volátil	78.5
Carbón fijo	9.6
Humedad	10.3
Cenizas	1.5
Análisis elemental	**Porcentaje (%)**
C	48.6
H	5.9
O	37
N	1.8
S	ND
Poder calorífico	**kJ/kg**
HHV	19998.7
LHV	18564.7

El análisis próximo con un error ±0.02
El análisis elemental (daf: Dry ash-free.) ±0.01.

Usando los porcentajes másicos del análisis elemental se determinó la fórmula empírica que describe la composición química del aserrín de pino (**Tabla 4.5**), la cual es normalizada respecto al carbono. La fórmula empírica del aserrín de pino empleado es $CH_{1.5}O_{0.6}N_{0.03}$ correspondiente a una masa molar de 23.5 g/mol.

Tabla 4.5. Fórmula empírica del aserrín de pino.

Elemento	Masa (%)	masa molar (g/mol)	Nº moles	Normalización
C	48.6	12	4.04	1.0
H	5.9	1	5.90	1.5
O	37	16	2.30	0.6
N	1.8	14	0.13	0.03

4.3. Caracterización de la biomasa: rastrojo de sorgo

4.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la **Figura 4.15** se muestran las curvas TGA y DTG del rastrojo de sorgo en aire. Se observa una primera etapa de pérdida de masa entre 30-100°C que corresponde al secado del material. En la segunda etapa las pérdidas de masa son atribuidas a la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina entre 200-370°C con un pico DTG a ~290°C y en la tercera etapa ocurre la descomposición del char entre 370-560°C con un máximo en ~430°C (Galina, Romero Luna et al. 2019). Este análisis permitió determinar que el punto de ignición del rastrojo de sorgo es ~ 290°C, lo cual es determinante para el encendido del reactor autotérmico. El análisis TGA del rastrojo de sorgo es similar al determinado en el aserrín de pino notándose que los picos máximos del análisis DTG presentan un leve desplazamiento a menores temperaturas en el rastrojo de sorgo, indicando una menor estabilidad térmica.

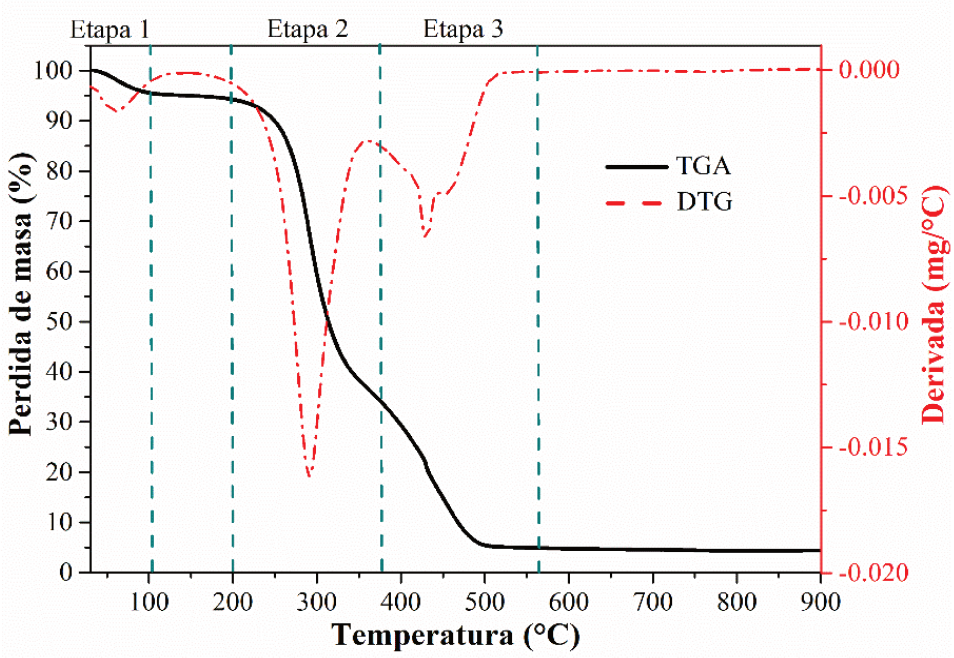


Figura 4.15. Termograma de rastrojo de sorgo en flujo de aire.

4.3.2. Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Difusa (DRIFT)

En la **Figura 4.16** se puede observar el espectro DRIFT del rastrojo de sorgo. Se evidencia una banda débil a 3605 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo hidroxilo O-H. Además, se observan vibraciones características entre 3165-2731 cm^{-1} de los enlaces C-H de cadenas alifáticas y aromáticas atribuidas a la presencia de carbohidratos y proteínas. La banda alrededor de 2089 cm^{-1} es característica de la presencia de anillos aromáticos presentes en el sorgo. Además, las bandas alrededor de 1700-1500 cm^{-1} son atribuidas a la lignina con vibración correspondiente al estiramiento C-O conjugado del anillo aromático y las bandas entre 1300-900 cm^{-1} de las vibraciones de los enlaces C-O, C-O-H, C-C se atribuyen a la presencia de celulosa y hemicelulosa en el rastrojo de sorgo (Naik, Monika et al. 2017). El análisis DRIFT del rastrojo de sorgo y el aserrín de pino muestran similitudes, debido a que ambos materiales son de naturaleza lignocelulósica.

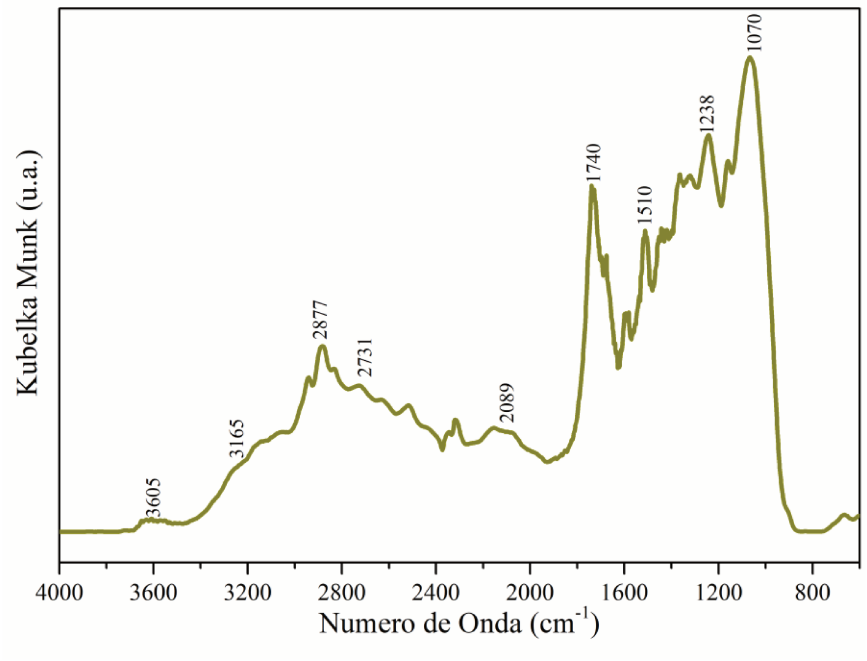


Figura 4.16. Espectro DRIFT del rastrojo de sorgo.

4.3.3. Análisis próximo, elemental y poder calorífico

En la **Tabla 4.6** se reportan los resultados del análisis próximo, elemental y poderes caloríficos del rastrojo de sorgo, los cuales son fundamentales para comprender la naturaleza de este material a gasificar y establecer los parámetros en las pruebas de gasificación.

Tabla 4.6. Resultados análisis próximo, elemental y poderes caloríficos del rastrojo de sorgo.

Análisis próximo	**Porcentaje (%)**
Material volátil	83.97
Carbón fijo	2.20
Humedad	3.20
Cenizas	10.64
Análisis elemental	**Porcentaje (%)**
C	43.5
H	5.6
O	47
N	0.7
S	ND
Poder calorífico	**kJ/kg**
HHV	16390
LHV	15229

El análisis próximo con un error ±0.02
El análisis elemental (daf: Dry ash-free.) ±0.01.

En la **Tabla 4.7** se determinó la fórmula empírica del rastrojo de sorgo empleado en este estudio, la cual corresponde a $CH_{1.5}O_{0.9}N_{0.01}$ con una masa molar de 28.0 g/mol.

Tabla 4.7. Fórmula empírica del rastrojo de sorgo.

Elemento	Masa (%)	masa molar (g/mol)	Nº moles	Normalización
C	43.5	12	3.63	1.0
H	5.6	1	5.60	1.5
O	47	16	3.13	0.9
N	0.7	14	0.05	0.01

Al comparar los resultados de la caracterización del rastrojo de sorgo con el aserrín de pino, se destacan algunas diferencias en el análisis próximo como el porcentaje de cenizas, siendo menor en el aserrín de pino. En el análisis elemental la diferencia más significativa está en los porcentajes de C y O, siendo el C mayor y el O menor en el aserrín de pino; por lo que tiene mayores valores de poder calorífico (LHV y HHV). Lo anterior puede ocasionar variaciones en el proceso de gasificación.

4.4. Referencias bibliográficas

Abo Sawan, S. E., M. F. Zawrah, et al. (2019). "Fabrication, sinterabilty and characterization of non-colored and colored geopolymers with improved properties." Materials Research Express **6**(7): 075205.

Ahsan, T. (1992). "The surface properties of pure and modified precipitated calcium carbonate by adsorption of nitrogen and water vapor." Colloids and Surfaces **64**(2): 167-176.

Amin, M., S. Munir, et al. (2022). "The Conversion of Waste Biomass into Carbon-Supported Iron Catalyst for Syngas to Clean Liquid Fuel Production." Catalysts **12**(10): 1234.

Babrauskas, V. (2002). "Ignition of Wood: A Review of the State of the Art." Journal of Fire Protection Engineering - J FIRE PROT ENG **12**: 163-189.

Basu, P. K. (2010). Chapter 2 – Biomass Characteristics.

Bryś, A., J. Bryś, et al. (2016). "Wood biomass characterization by DSC or FT-IR spectroscopy." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **126**(1): 27-35.

Cepus, V., M. Borth, et al. (2016). IR Spectroscopic Characterization of Lignite as a Tool to Predict the Product Range of Catalytic Decomposition.

Channiwala, S. A. and P. P. Parikh (2002). "A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels." Fuel **81**(8): 1051-1063.

Cordoba, M., C. Betti, et al. (2021). "Role of the support and chloride during the purification of 1-pentene in alkyne/alkene streams over Pd catalysts." Journal of Chemical Technology & Biotechnology **96**(8): 2283-2297.

Cordoba, M., C. Miranda, et al. (2017). "Catalytic Performance of Co3O4 on Different Activated Carbon Supports in the Benzyl Alcohol Oxidation." Catalysts **7**(12): 384.

Correia, L. M., N. de Sousa Campelo, et al. (2015). "Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production." Chemical Engineering Journal **269**: 35-43.

Díaz-Auñón, J. A., M. C. Román-Martínez, et al. (2000). "[PdCl2(NH2(CH2)12CH3)2] supported on an active carbon: effect of the carbon properties on the catalytic activity of cyclohexene hydrogenation." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **153**(1): 243-256.

Duan, A., T. Li, et al. (2015). "Synthesis of hierarchically porous L-KIT-6 silica–alumina material and the super catalytic performances for hydrodesulfurization of benzothiophene." Applied Catalysis B: Environmental **165**: 763-773.

Escobar, J., M. C. Barrera, et al. (2009). "Effect of ethyleneglycol addition on the properties of P-doped NiMo/Al2O3 HDS catalysts: Part I. Materials preparation and characterization." Applied Catalysis B: Environmental **88**(3): 564-575.

Galina, N. R., C. M. Romero Luna, et al. (2019). "Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis." Journal of the Energy Institute **92**(3): 741-754.

Hart, A., J. Wood, et al. (2017). "In situ catalytic upgrading of heavy oil using a pelletized Ni-Mo/Al2O3 catalyst in the THAI process." Journal of Petroleum Science and Engineering **156**: 958-965.

Hu, M., M. Laghari, et al. (2018). "Catalytic cracking of biomass tar over char supported nickel catalyst." Energy **145**: 228-237.

Huang, F. and S. Jin (2019). "Investigation of biomass (pine wood) gasification: Experiments and Aspen Plus simulation." Energy Science & Engineering **7**(4): 1178-1187.

Ji, J., Y. Ge, et al. (2009). "Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308." Marine Geology **258**(1): 60-68.

Kaneko, K. (1994). "Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts." Journal of Membrane Science **96**(1): 59-89.

Kapatel, D. V., Y. C. Rotliwala, et al. (2022). "Co-pyrolysis based activated Bio-char: Characterization and its utilization for secondary treated pulp and paper industry wastewater." Materials Today: Proceedings **57**: 1724-1729.

Karunadasa, K. S. P., C. H. Manoratne, et al. (2019). "Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction." Journal of Physics and Chemistry of Solids **134**: 21-28.

Kordouli, E., B. Pawelec, et al. (2018). "Mo promoted Ni-Al2O3 co-precipitated catalysts for green diesel production." Applied Catalysis B: Environmental **229**: 139-154.

Lai, W., L. Pang, et al. (2013). "Efficient one pot synthesis of mesoporous NiMo–Al2O3 catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization." Fuel Processing Technology **110**: 8-16.

Leofanti, G., M. Padovan, et al. (1998). "Surface area and pore texture of catalysts." Catalysis Today **41**(1): 207-219.

Li, Y., D. Yellezuome, et al. (2022). "Investigation of product selectivity and kinetics of poplar sawdust catalytic pyrolysis over bi-metallic Iron-Nickel/ZSM-5 catalyst." Bioresource Technology **349**: 126838.

Liu, B.-T. and Y.-X. Ke (2020). "Enhanced selective catalytic oxidation of H2S over Ce-Fe/AC catalysts at ambient temperature." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **110**: 28-33.

Liu, C., K. Shih, et al. (2012). "Dechlorinating Transformation of Propachlor through Nucleophilic Substitution by Dithionite on the Surface of Alumina." Journal of Soils and Sediments **12**.

Liu, Y., X. Zhao, et al. (2012). "Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption." Desalination and Water Treatment **46**(1-3): 115-123.

Liu, Z., F. Zhang, et al. (2018). "Pyrolysis/gasification of pine sawdust biomass briquettes under carbon dioxide atmosphere: Study on carbon dioxide reduction (utilization) and biochar briquettes physicochemical properties." Bioresource Technology **249**: 983-991.

Ma, W., J. Kang, et al. (2021). "Hydrocracking of Octacosane and Cobalt Fischer–Tropsch Wax over Nonsulfided NiMo and Pt-Based Catalysts." Reactions **2**(4): 374-390.

Mehrotra, R., P. Singh, et al. (2010). "Near infrared spectroscopic investigation of the thermal degradation of wood." Thermochimica Acta **507-508**: 60-65.

Mohammadi, M., A. Ghaemi, et al. (2015). "Adsorption of cadmium (II) and nickel (II) on dolomite powder." Desalination and Water Treatment **53**(1): 149-157.

Mozaffari Majd, M., V. Kordzadeh-Kermani, et al. (2022). "Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020)." Science of The Total Environment **812**: 151334.

Naik, K., K. Monika, et al. (2017). "Pyrolysis of sorghum bagasse biomass into bio-char and bio-oil products: A thorough physicochemical characterization." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **127**.

Ouyang, S., D. Xiong, et al. (2018). "Pyrolysis of scrap tyres pretreated by waste coal tar." Carbon Resources Conversion **1**(3): 218-227.

Pawelec, B., A. M. Venezia, et al. (2005). "AuPd alloy formation in Au-Pd/Al2O3 catalysts and its role on aromatics hydrogenation." Applied Surface Science **242**(3): 380-391.

Poletto, M., J. Dettenborn, et al. (2010). "Materials produced from plant biomass.Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood." Materials Research **13**: 375-379.

Prado, L., M. Sriyai, et al. (2010). "Surface Modification of Alumina Nanoparticles with Silane Coupling Agents." Journal of the Brazilian Chemical Society **21**: 2238-2245.

Priecel, P., D. Kubička, et al. (2020). "Alternative Preparation of Improved NiMo-Alumina Deoxygenation Catalysts." Frontiers in Chemistry **8**.

Ptáček, P., F. Šoukal, et al. (2021). "Thermal decomposition of ferroan dolomite: A comparative study in nitrogen, carbon dioxide, air and oxygen." Solid State Sciences **122**: 106778.

Rey, A., M. Faraldos, et al. (2009). "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface." Applied Catalysis B: Environmental **86**(1): 69-77.

Samprón, I., L. F. de Diego, et al. (2020). "Biomass Chemical Looping Gasification of pine wood using a synthetic Fe2O3/Al2O3 oxygen carrier in a continuous unit." Bioresource Technology **316**: 123908.

Seng-eiad, S. and S. Jitkarnka (2016). "Untreated and HNO3-treated pyrolysis char as catalysts for pyrolysis of waste tire: In-depth analysis of tire-derived products and char characterization." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **122**: 151-159.

Shen, L. and N. Wang (2011). "Effect of Nitrogen Pressure on the Structure of Cr-N, Ta-N, Mo-N, and W-N Nanocrystals Synthesized by Arc Discharge." Journal of Nanomaterials **2011**: 781935.

Sigrist, M. E., L. Brusa, et al. (2014). "Influence of the iron content on the arsenic adsorption capacity of Fe/GAC adsorbents." Journal of Environmental Chemical Engineering **2**(2): 927-934.

Sotoudehnia, F., A. Baba Rabiu, et al. (2020). "Characterization of bio-oil and biochar from pyrolysis of waste corrugated cardboard." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **145**: 104722.

Sulg, M., A. Konist, et al. (2021). "Characterization of different wood species as potential feedstocks for gasification." Agronomy Research **19**: 276-299.

Tan, W., H. Shi, et al. (2021). "Contributions of Boudouard reaction to NO electrocatalytic reduction by Fe-loaded carbon materials in the presence of O2." Journal of Catalysis **394**: 30-39.

Tarrío-Saavedra, J., S. Naya, et al. (2011). "Functional nonparametric classification of wood species from thermal data." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **104**(1): 87-100.

Torres, D., J. L. Pinilla, et al. (2020). "Cobalt doping of α-Fe/Al2O3 catalysts for the production of hydrogen and high-quality carbon nanotubes by thermal decomposition of methane." International Journal of Hydrogen Energy **45**(38): 19313-19323.

Toscano, G., V. Maceratesi, et al. (2022). "FTIR spectroscopy for determination of the raw materials used in wood pellet production." Fuel **313**: 123017.

Vathsala, K. and T. V. Venkatesha (2011). "Zn–ZrO2 nanocomposite coatings: Elecrodeposition and evaluation of corrosion resistance." Applied Surface Science **257**(21): 8929-8936.

Wang, C., H. Lei, et al. (2020). "Application of highly stable biochar catalysts for efficient pyrolysis of plastics: A readily accessible potential solution to a global waste crisis." Sustainable Energy & Fuels **4**.

Wang, M., S. Ren, et al. (2022). "Insights into co-doping effect of Sm and Fe on anti-Pb poisoning of Mn-Ce/AC catalyst for low-temperature SCR of NO with NH3." Fuel **319**: 123763.

Wu, H., A. Duan, et al. (2014). "Synthesis of NiMo hydrodesulfurization catalyst supported on a composite of nano-sized ZSM-5 zeolite enwrapped with mesoporous KIT-6 material and its high isomerization selectivity." Journal of Catalysis **317**: 303-317.

Xing, X., H. Zhao, et al. (2022). "Pyrolysis kinetics, thermodynamics of PTA sludge and product characterization of cyclic in-situ catalytic pyrolysis by using recycled char as a catalyst." Energy **251**: 123821.

Xue, Y., S. Zhou, et al. (2015). "Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor." Fuel **156**: 40-46.

Yang, H., R. Yan, et al. (2007). "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis." Fuel **86**(12): 1781-1788.

Yousef, S., J. Eimontas, et al. (2022). "Gasification kinetics of char derived from metallised food packaging plastics waste pyrolysis." Energy **239**: 122070.

Zhang, C., M. Zhou, et al. (2015). "Modified iron-carbon as heterogeneous electro-Fenton catalyst for organic pollutant degradation in near neutral pH condition: Characterization, degradation activity and stability." Electrochimica Acta **160**: 254-262.

Zhong, X., W. Xie, et al. (2016). "Dolomite-Derived Ni-Based Catalysts with Fe Modification for Hydrogen Production via Auto-Thermal Reforming of Acetic Acid." Catalysts **6**(6).

Zhou, C., Z. Deng, et al. (2022). "Pyrolysis of typical solid wastes in a continuously operated microwave-assisted auger pyrolyser: Char characterization, analysis and energy balance." Journal of Cleaner Production **373**: 133818.

Zhou, H., M. Ma, et al. (2022). "Integrated green complexing agent and biochar modified nano zero-valent iron for hexavalent chromium removal: A characterisation and performance study." Science of The Total Environment **834**: 155080.

Zhuang, Q. L., T. Kyotani, et al. (1994). "DRIFT and TK/TPD Analyses of Surface Oxygen Complexes Formed during Carbon Gasification." Energy & Fuels **8**(3): 714-718.

CAPÍTULO 5

Reformado Catalítico de Mezcla Modelo de Alquitrán

En este capítulo se estudia la eliminación del alquitrán de la gasificación de biomasa mediante el reformado catalítico. Se empleó una mezcla modelo de alquitrán representativa de las principales familias químicas, aromáticos monocíclicos (tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno), aromáticos bicíclicos (naftaleno), nitrogenado (quinoleína) y oxigenados (fenol).

Los estudios se realizaron en un sistema continuo de reacción a escala de laboratorio con un reactor de lecho fijo en donde se evaluaron cuatro catalizadores de bajo costo y reciclados (Fe/C, RP, NiMo/Al y Dol). El sistema de reacción permitió estudiar el efecto de la temperatura, el tiempo de reacción, la velocidad espacial (WHSV) y la relación agua: alquitrán (W:T).

El objetivo de este capítulo fue evaluar la actividad catalítica de los cuatro catalizadores frente al reformado de alquitrán y encontrar las condiciones operativas que favorezcan el proceso. Buscando maximizar la eliminación del alquitrán, relación H_2:CO y poder calorífico inferior (LHV). Además, se analizó la desactivación de los catalizadores a través de los depósitos carbonosos (coque) con diferentes técnicas analíticas (TPO, DRX y DRIFT) y se correlacionaron con el comportamiento catalítico.

5.1. Desarrollo experimental

5.1.1. Mezcla modelo de alquitrán

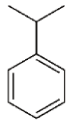
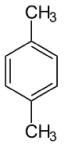
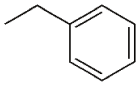
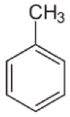
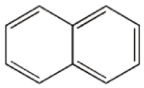
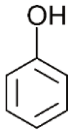
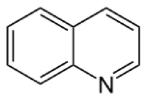
Se realizó una revisión de la literatura para identificar qué compuestos químicos son los más representativos en la mezcla de alquitrán en la gasificación de biomasa. Sin desconocer que el alquitrán producido depende de diversos factores como el tipo de biomasa, tipo de gasificador, agente gasificante y condiciones de operación (temperatura y presión).

En diferentes trabajos (Milne, Evans et al. 1998; Guan, Kaewpanha et al. 2016; Prando, Shivananda Ail et al. 2016; Valderrama Rios, González et al. 2018) reportan composiciones típicas de alquitrán conformadas por valores aproximados de 30% benceno, 15-25% tolueno, 10-15 % naftaleno, 7% fenólicos, 14-22 % hidrocarburos aromáticos monocíclicos, 10% hidrocarburos aromáticos bicíclicos, 10% heterocíclicos y otros.

Los compuestos mencionados, corresponden con el alquitrán generado en la gasificación de biomasa de tipo lignocelulósica como son los residuos agroforestales y su composición porcentual dependerá de las condiciones operativas del proceso de gasificación.

En la **Tabla 5.1** se muestran los compuestos que conforman la mezcla de alquitrán según su naturaleza química como también algunas propiedades. En la solución de la mezcla modelo se usó metanol como solvente y los compuestos como el tolueno, naftaleno, fenol y quinoleína presentan una concentración de 1000 ppm cada uno, mientras que el cumeno, xileno y etilbenceno de 500 ppm.

Tabla 5.1. Compuestos de la mezcla modelo de alquitrán de estudio.

Compuestos modelos aromáticos de un solo anillo sin heteroátomos		
Cumeno BDH chemicals, 95%	Densidad: 0.86 g/cm3 Masa molar: 120.19 g/mol Punto de ebullición: 152.7 °C Solubilidad en agua: insoluble Solubilidad: metanol	
Xileno Riedel de Haen, 98%	Densidad: 0.86 g/cm3 Masa molar: 106.16 g/mol Punto de ebullición: 144 °C Solubilidad en agua: insoluble Solubilidad: metanol	
Etilbenceno Fluka, 98%	Densidad: 0.86 g/cm3 Masa molar: 106.17 g/mol Punto de ebullición: 136 °C Solubilidad en agua: 0.015 g/L Solubilidad: metanol	
Tolueno Cicarelli, 99.9%	Densidad: 0.86 g/cm3 Masa molar: 92.14 g/mol Punto de ebullición: 111 °C Solubilidad en agua: 0.47 g/L Solubilidad: metanol	
Compuestos modelo poliaromáticos y/o con heteroátomos (Oxígeno, Nitrógeno)		
Naftaleno Sigma Aldrich, 99%	Densidad: 1.14 g/cm3 Masa molar: 128.17 g/mol Punto de ebullición: 218 °C Solubilidad en agua: 31.6 mg/L Solubilidad: metanol	
Fenol Biopack, 99%	Densidad: 1.07 g/cm3 Masa molar: 94.11 g/mol Punto de ebullición: 181.7 °C Solubilidad en agua: 83 g/L Solubilidad: metanol	
Quinoleína J.T. Baker chemical, 99%	Densidad: 1.09 g/cm3 Masa molar: 129.16 g/mol Punto de ebullición: 237 °C Solubilidad en agua: Ligeramente soluble Solubilidad: metanol	

5.1.2. Acondicionamiento de los catalizadores

Los catalizadores empleados en el reformado catalítico de la mezcla modelo de alquitrán fueron Fe/C, RP, NiMo/Al y Dol, los cuales se describieron en el **Capítulo 3.** Estos fueron molidos, tamizados a un tamaño de partícula entre 0.500- 0.250 mm (35-60 mesh) y reducidos in-situ con un flujo de H_2 de 50 mL/min por 1 h a la temperatura de reacción.

Finalmente se purgó con un flujo de N_2 de 80 mL/min por 1 h para evitar cuantificar H_2 residual, proveniente del proceso de reducción.

5.1.3. Test catalítico

Los experimentos de reformado catalítico de la mezcla modelo de alquitrán se realizaron en un sistema continuo a escala laboratorio como se muestra en la **Figura 5.1**. Está compuesto por un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de 30 cm de longitud y 1 cm de diámetro interno, puesto dentro de un horno calefactor con control de temperatura (controladores NOVUS). La mezcla de alquitrán y el agua fue alimentada por la parte superior del reactor con 2 bombas de HPLC. El reactor posee un lecho de sólido inerte (carburo de silicio) para asegurar la vaporización de la mezcla y del agua antes de entrar en contacto con el lecho catalítico. Además, se mantuvo el flujo de N_2 de 80 mL/min como gas de arrastre para barrer los productos de reacción (controlador GFC-AALBORG). Los productos formados son enfriados por un sistema de condensación compuesto por un intercambiador de carcasa y tubo, donde circula una corriente de agua a temperatura ambiente. Los gases no condensables pasaron por el colector de gases y el volumen fue cuantificado al pasar por un medidor de gases (ELSTER BK-G1.6). Las muestras gaseosas y liquidas fueron analizadas off-line cada 30 min.

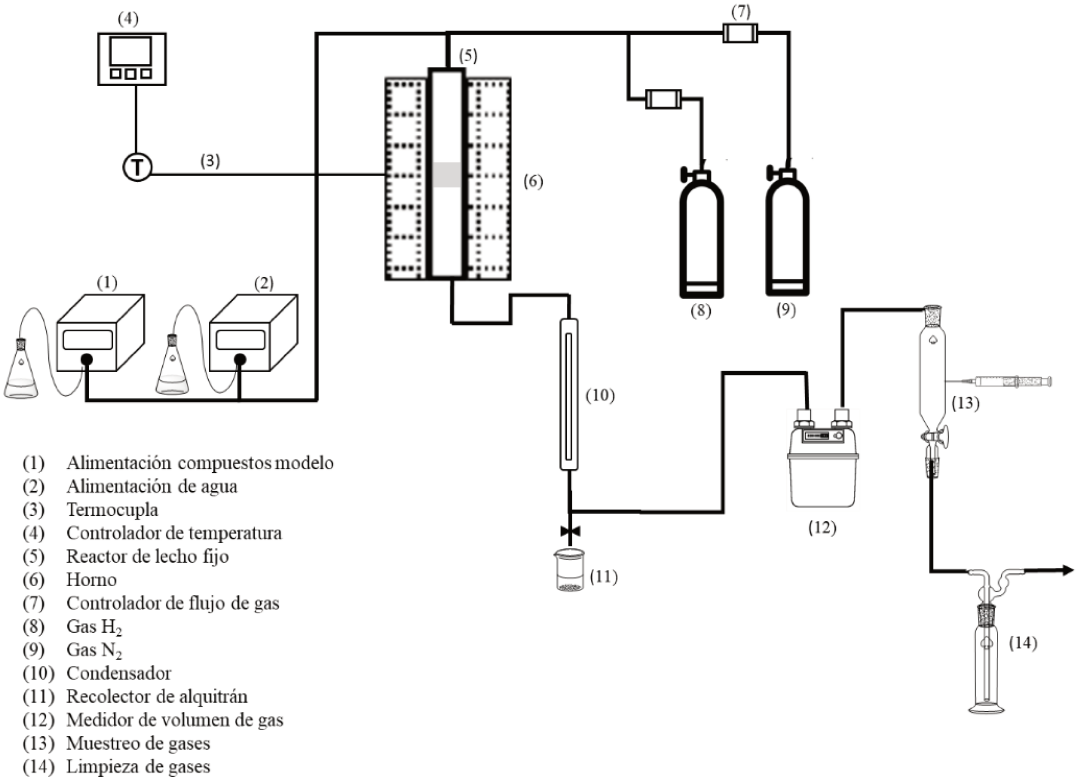


Figura 5.1. Sistema de reformado catalítico a escala laboratorio.

Se evaluó el efecto de la temperatura (600 y 700 °C), el tiempo de reacción (30-240 min), la relación molar agua: alquitrán (W:T= 0, 0.22, 0.45) y la velocidad espacial (Weight Hourly Space Velocity: WHSV = 23.8 y 47.6 h^{-1}) calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\mathbf{WHSV}(h^{-1}) = \frac{\text{Flujo másico mezcla alquitrán}}{\text{Masa de catalizador}}$$

Obteniendo los resultados de la conversión de la mezcla modelo, relación molar H_2:CO, poder calorífico inferior (LHV) y la desactivación del catalizador. El caudal de la mezcla modelo de alquitrán se mantiene contante en todos los ensayos a 0.5 mL/min.

Las muestras liquidas tanto de reactivos como productos, fueron analizadas en un cromatógrafo de gases con Detector de Ionización de Llama (FID) marca Shimadzu 2014 con columna capilar HP INNOWax con fase de Polietilenglicol (PEG), de 30 m de longitud, 0.32 mm diámetro interno y un espesor de 0.5 µm. Las condiciones operativas del análisis cromatográfico se muestran en la **Figura 5.2**.

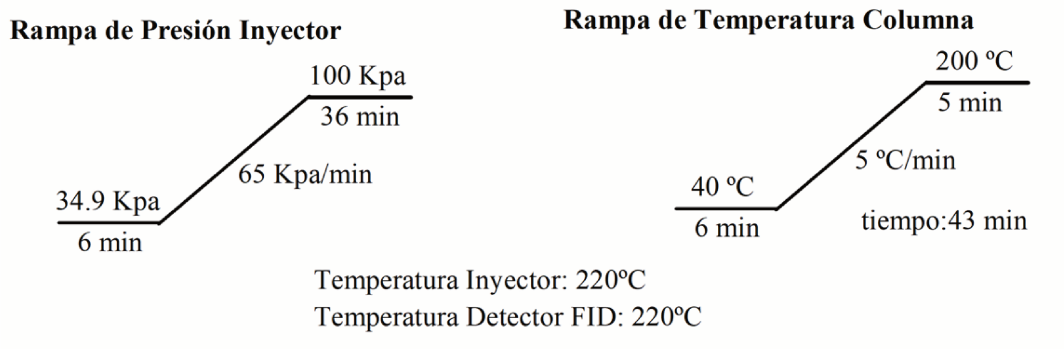


Figura 5.2. Condiciones cromatográficas GC-FID

Para la identificación y cuantificación de los compuestos en la mezcla modelo de alquitrán se utilizó el tiempo de retención de los compuestos puros, un estándar externo (dioxano: 2060 ppm) y las curvas de calibración de los compuestos.

Por otro lado, los gases no condensables fueron analizados en un cromatógrafo de gases con Detector de Conductividad Térmica (TCD) marca Shimadzu 2014 con columna empacada marca Carbosphere de 2 m de longitud, 0.53 mm de diámetro interno, un espesor de 1 µm y el gas carrier usado fue N_2 con un flujo de 35 mL/min. Las condiciones operativas del análisis cromatográfico se observan en la **Figura 5.3**.

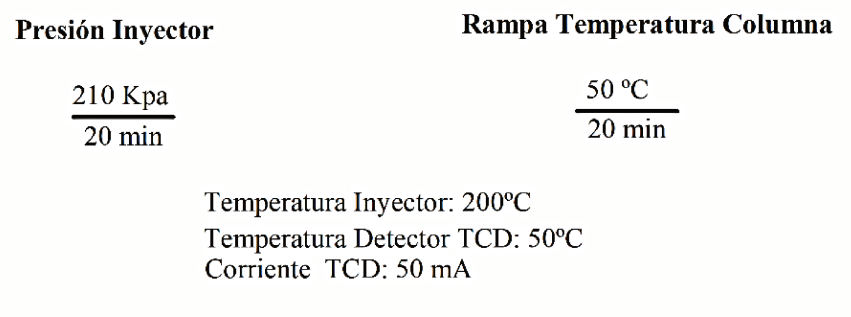


Figura 5.3. Condiciones cromatografícas GC-TCD

En la identificación de los productos gaseosos no condensables se usaron los tiempos de retención de los compuestos gaseosos puros y para la cuantificación se integraron las áreas de los picos. Los datos de integración obtenidos como áreas bajo las curvas y los factores de respuesta permitieron determinar la conversión de alquitrán, composición de gas, relación H_2:CO y poder calorífico inferior (LHV) a través de las siguientes ecuaciones:

$$\textbf{Conversión}\ (\%) = \left[\frac{(F_{\text{alquitrán, A}} - F_{\text{alquitrán, P}})}{F_{\text{alquitrán, A}}}\right] * 100$$

Donde:
$F_{\text{alquitrán, A}}$: Flujo másico de alquitrán alimentado al reactor (g/h).
$F_{\text{alquitrán, P}}$: Flujo másico de alquitrán no convertido a la salida del reactor (g/h).

$$\textbf{Compocisión gas}\ (\%) = \left[\frac{N_i}{N_t}\right] * 100$$

Donde:
N_i: Flujo molar i en el producto gaseoso (mol/h).
N_t: Flujo molar total de gases generados (mol/h).

$$\textbf{Relación } \mathbf{H_2:CO} = \frac{\text{moles } H_2 \text{ generados}}{\text{moles CO generados}}$$

$$\textbf{LHV}\left(\frac{MJ}{Nm^3}\right) = \sum X_i * LHV_i$$

Donde:
LHV: Poder calorífico inferior (MJ/Nm^3) (Nm^3: 1 m^3 normalizado de gas a 0 ºC y presión atmosférica).
X_i: Fracción molar i en el producto gaseoso.
LHV_i: Poder calorífico inferior de cada compuesto (MJ/Nm^3): LHV_{H_2}:11.2; LHV_{CO}: 13.1; LHV_{CH_4}:37.1 LHV_{CO_2}:0

5.2. Estudio de control difusional

En el sistema de reacciones heterogéneas estudiadas, el acceso a la superficie del catalizador tiene que superar dos resistencias: la externa que está relacionada con la capa límite que rodea al catalizador y la interna con el tamaño de los poros para acceder a la superficie interna del

catalizador. La cinética o velocidad global se verá afectada por el impacto de estas dos resistencias.

El objetivo de este capítulo es comparar el comportamiento de los catalizadores frente al reformado de alquitrán, para ello es necesario que el sistema de reacción se encuentre bajo control químico. Las condiciones de reacción, fuerza impulsora (concentración), tamaño de poros de los catalizadores en relación con el tamaño molecular de los reactivos y productos; tienen impacto en la eficiencia del catalizador y velocidad global del proceso.

La influencia de la etapa de difusión interna de la partícula catalítica sobre la velocidad global, se hace mayor cuando la reacción superficial es muy rápida. Esto generalmente ocurre cuando el catalizador se encuentra en forma de gránulos, pellets y/o el diámetro de los poros es pequeño. Por otro lado, se tiene que los efectos de la difusión externa desde el seno de la fase fluida hasta la superficie de la partícula catalítica y viceversa, surgen cuando el catalizador no recibe la cantidad suficiente de reactivos que puede transformar o cuando está saturado de un determinado producto (Fogler 2013). Para asegurar que las reacciones estén bajo control químico, se debe confirmar que no existan problemas difusionales externos e internos.

5.2.1. Problemas difusionales externos

Para determinar la ausencia de problemas difusionales externos se empleó el criterio de Mears (Mears 1971) para cada uno de los catalizadores con la siguiente ecuación:

$$\omega = \frac{r_{obs} R_0}{k_c C_g} < \frac{0.15}{n}$$

Donde:

r_{obs} : Velocidad observada de la reacción (mol/cm^{3}s)
R_0: Radio promedio del catalizador (0.0188 cm).
k_c: Constante de equilibrio (cm/s)
C_g: Concentración inicial en fase gas (mol/cm^3)
n : Se asume orden 1 de reacción.

Para emplear la anterior ecuación es necesario conocer la constante de equilibrio (k_c), por lo que se utilizan algunas correlaciones (Petrovic and Thodos 1968) para determinar los números adimensionales de Sherwood, Schmidt y Reynolds. Se tomó la quinoleína como compuesto modelo de estudio, debido a sus menores valores de velocidad de reacción frente a los demás compuestos modelo y el N_2 por ser el gas carrier durante el reformado.

$$\varepsilon . Sh = 0.357 . Re^{0.641} . Sc^{0.33}$$

$$Sh = \frac{k_c d_p}{2 D_e}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_g D_e}$$

$$Re = \frac{G . d_p}{\mu}$$

Donde:

Sh: Número adimensional de Sherwood.
Sc: Número adimensional de Schmidt.
Re: Número adimensional de Reynolds.
ε: Porosidad del lecho
d_p: Diámetro de partícula (cm)
μ: Viscosidad dinámica (g/cm.s)
D_e: Difusividad molecular (cm^2/s)
ρ_g: Densidad del gas (g/cm^3)
G: Velocidad másica (g/s)

En la **Tabla 5.2** se muestran los valores de r_{obs} y criterio de Mears (ω). Este último está por debajo de 0.15 (ω << 0.15) para los cuatro catalizadores. Concluyendo que las reacciones de reformado desarrolladas en este capítulo se realizan en ausencia de problemas difusionales externos.

Tabla 5.2. Criterio de Mears para los catalizadores.

Catalizador	r_{obs} (mol/cm^{3}s)	ω
Fe/C	1.03x10^{-5}	0.00288
NiMo/Al	1.43x10^{-5}	0.00285
RP	4.8x10^{-6}	0.00134
Dol	1.52x10^{-5}	0.00454

5.2.2. Problemas difusionales internos

Para determinar la ausencia de problemas difusionales internos, se empleó el criterio experimental del módulo de Weisz-Prater para cada uno de los catalizadores (Fogler 2013).
El módulo de Weisz-Prater representado por el número adimensional (ϕ), compara la cantidad de reactivo que reacciona sobre la superficie del catalizador con la cantidad de reactivo que llega desde el seno de la fase fluida hasta la superficie catalítica y se determina de la siguiente manera:

$$\phi = \frac{L_c^2(-r_{obs})}{D_{ef}C_g}$$

Donde:

L_c^2: Radio promedio del catalizador (cm^2)
r_{obs}: Velocidad observada de la reacción (mol/cm^3s)
D_{ef}: Coeficiente de difusividad efectiva (cm^2/s)
C_g: Concentración inicial en fase gas (mol/cm^3)

La difusión interna es despreciable cuando ϕ es << 1. Para realizar los cálculos de difusividad que se usan para la determinación del módulo de Weisz-Prater (ϕ) se tomó la quinoleína como compuesto de estudio, debido a que presentó la menor velocidad de reacción frente a los demás compuestos modelo (tolueno, cumeno, xileno, etilbenceno, fenol y naftaleno) y a que el metanol es el reactivo en exceso por lo que no tendría problemas difusionales internos.
Para determinar la D_{ef} en los catalizadores, primero se establece el tipo de difusividad a la cual corresponde (Knudsen o molecular), mediante el valor del parámetro λ:

$$\lambda \cong 10^3/P$$

Donde

λ : Longitud de trayectoria media de las moléculas (Å)

P: presión (atm)

Si $\lambda \geq 5\overline{r_p}$ existe difusión Knudsen y si $\overline{r_p} > 5\lambda$ existe difusión molecular:

$$\lambda \geq 5\overline{r_p}(\text{Å})$$

Donde:
$\overline{r_p}$: Corresponde al radio promedio del poro (Å).

Para los cuatro catalizadores (Fe/C, NiMo/Al, Dol y RP) se cumplió que λ: 1000 es mayor a $5\overline{r_p}(\text{Å})$: 115; por lo que es válido usar la difusividad de Knudsen para determinar la difusividad efectiva, como sigue a continuación:

$$D_K = 9700 \times \overline{r_p} \times \sqrt{T/PM}$$

$$D_{ef} = (D_K \times \varepsilon)/\Upsilon$$

Donde:

D_k: Difusividad de Knudsen (cm^2/s)
PM: Peso molecular de la quinoleína (g/mol)
T: Temperatura (k)
ε: Porosidad
Υ: Tortuosidad (se considera igual a 3).

En la **Tabla 5.3** se muestran los valores determinados de la difusividad efectiva, velocidad de reacción observada y el módulo de Weisz-Prater para los cuatro catalizadores. Evidenciando que todos los valores del módulo de Weisz-Prater están por debajo de 1 ($\phi << 1$), con órdenes de magnitud entre 10^{-4}-10^{-2}. Concluyendo que las reacciones de reformado desarrolladas en este capítulo se realizan en ausencia de problemas difusionales internos.

Tabla 5.3. Módulo de Weisz-Prater para los catalizadores.

Catalizador	D_{ef} (cm^2/s)	r_{obs} (mol/cm^3s)	ϕ
Fe/C	0.00033	$1.03x10^{-5}$	0.00015
NiMo/Al	0.00021	$1.43x10^{-5}$	0.036
RP	0.000094	$4.8x10^{-6}$	0.00026
Dol	0.000017	$1.52x10^{-5}$	0.004

5.3. Balance de Materia

El balance de materia cuantifica los átomos de carbono presentes en los diferentes productos, no importa cómo los átomos de carbono se combinen durante las reacciones, sino que el mismo número debe estar presente antes y después de las mismas de acuerdo a la ley de conservación de la materia. Tomando en cuenta que para la cuantificación se utilizaron diferentes técnicas analíticas, formación de otras especies no cuantificadas y pérdida de materia durante el proceso, el balance es susceptible a no cerrar al 100 %.

Para el balance se consideraron como moles de carbono a la entrada, las correspondientes al alquitrán y metanol alimentado. Mientras que las moles de carbono a la salida, son las correspondientes a los compuestos en fase gaseosa y liquida, como también al coque generado en los catalizadores durante las reacciones de reformado. A continuación, se muestra la expresión empleada para la determinación del balance:

$$\textbf{Balance de Carbono}\ (\%) = \frac{\mathrm{Mol}_{Cs} + \mathrm{Mol}_{C\ coque}}{\mathrm{Mol}_{Ce}} * 100$$

Donde:

Mol_{Cs}: Moles de C en fase gas y líquida a la salida del reactor (mol C)
$\mathrm{Mol}_{C\ coque}$: Moles de C del coque residual determinado por TPO (mol C)
Mol_{Ce}: Moles de C a la entrada del reactor (mol C)

Como se muestra en la **Figura 5.4** con los cuatro catalizadores el balance de carbono fue superior a 95%. El porcentaje faltante puede estar atribuido a formación de otras especies tales como hidrocarburos de C_2–C_4 en muy bajas concentraciones no detectables en el análisis GC-TCD (<1ppm) realizado a la corriente gaseosa.

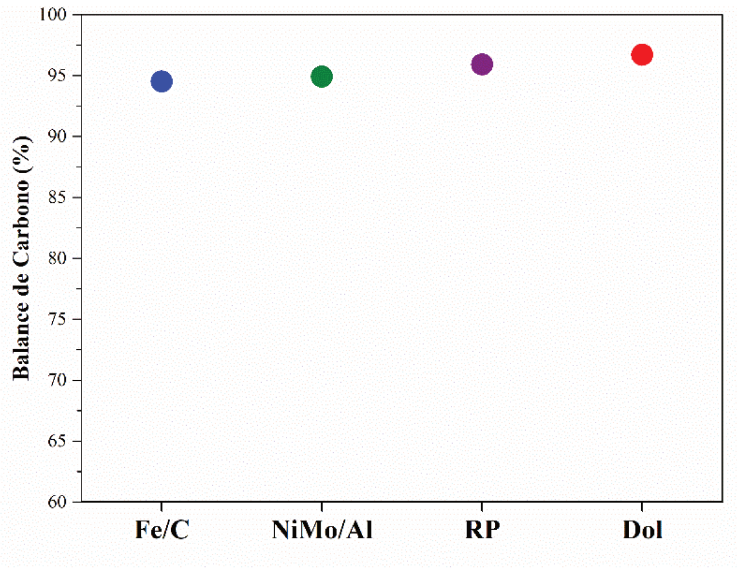


Figura 5.4. Balance de carbono en catalizadores (●) Fe/C; (●) RP; (●) NiMo/Al; (●) Dol. Durante el reformado a 600°C con WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45.

5.4. Evaluación catalítica del reformado

Durante el reformado catalítico de la mezcla modelo de alquitrán ocurren una serie de reacciones que pueden darse de manera simultánea o individual (reacciones **1** a **10**) (Ashok, Dewangan et al. 2020), las cuales tendrán lugar dependiendo de las condiciones del reformado. En este trabajo se estudió el efecto de diferentes condiciones como: la temperatura, el tiempo de reacción, la velocidad espacial (WHSV) y la relación agua: alquitrán (W:T).

Nombre	**Reacción**	**#**
Reformado seco:	$C_nH_m\ (Alquitrán) + nCO_2 \rightarrow \left({}^{m}/_{2}\right) H_2 + 2nCO$	**(1)**
Reformado con vapor:	$C_nH_m\ (Alquitrán) + nH_2O \rightarrow \left(n + {}^{m}/_{2}\right) H_2 + nCO$	**(2)**
Craqueo térmico:	$C_nH_m\ (Alquitrán) \rightarrow zC + C_XH_Y\ (alquitrán\ menor) + gas$	**(3)**
Hidrocraqueo / Hidroreformado:	$C_nH_m\ (Alquitrán) + H_2 \rightarrow CO + H_2 + CH_4 + \cdots + coque$	**(4)**
Water gas shift (WGS):	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	**(5)**
Metanación:	$CO + 3H_2 \rightarrow H_2O + CH_4$	**(6)**
Hidrogenacion de carbón:	$2H_2 + C \leftrightarrow CH_4$	**(7)**
Reformado de metano con vapor:	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO$	**(8)**
Gasificación carbón:	$C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$	**(9)**
Reacción Boudouard:	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	**(10)**

5.4.1. Efecto del tiempo de reacción

La conversión de alquitrán de los diferentes catalizadores a lo largo del tiempo de reacción se muestra en la **Figura 5.5**. Las condiciones de reacción de estos ensayos son: 600°C,

WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45. Al final de reacción (240 min), el orden de actividad fue NiMo/Al (58.1%) > Dol (56.3%) > Fe/C (37.3%) > RP (36.9%).

La tendencia de conversión a lo largo del tiempo fue diferente para cada catalizador, resaltando que los cuatro catalizadores lograron una conversión total en los primeros 30 min de reacción. La actividad de RP y Fe/C disminuyó de manera similar, cayendo a una conversión de ~37% a los 240 min. Por el contrario, Dol alcanzó un valor de conversión estable (56.3%) a partir de los 120 min mientras que NiMo/Al en los últimos 150 min disminuyó lentamente su conversión, llegando al ~60% a los 240 min. Como se discutió en el **Capítulo 4**, la presencia de diferentes sitios activos en los catalizadores tales como: Ni, Mo, Fe, Si, Ti, $CaCO_3$, $MgCO_3$, entre otros, pueden favorecer las reacciones **(1)** a **(4)**, como se evidencia **Figura 5.5**.

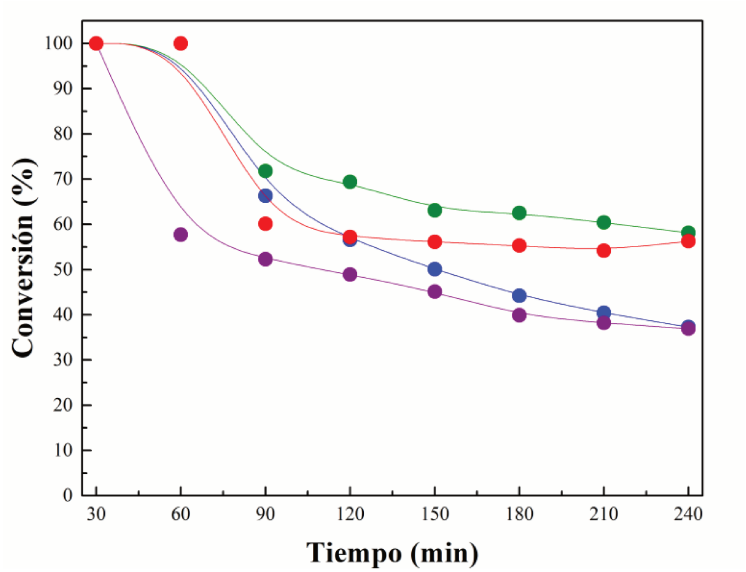


Figura 5.5. Conversión de alquitrán en el tiempo de reformado. (●) Fe/C; (●) RP; (●) NiMo/Al; (●) Dol. (600°C con WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45).

La **Figura 5.6** muestra la conversión por grupos de compuestos de la mezcla modelo de alquitrán a lo largo del tiempo de reformado catalítico, la cual comprende compuestos aromáticos de un solo anillo (tolueno, etilbenceno, xileno, cumeno), naftaleno, quinoleína y fenol.

Para Fe/C, NiMo/Al y Dol se evidencia que durante los primeros 60 min la conversión es del 100% para cada grupo de compuestos, mientras que con RP a este tiempo la conversión ya empieza a disminuir.

Con NiMo/Al, RP y Dol se aprecia una conversión sostenida con ligeras disminuciones a través del tiempo a partir de los 90 min, mientras que con Fe/C se observa una tendencia a la disminución de la conversión durante los 240 min.

Los compuestos como los aromáticos de un anillo y el fenol muestran la mayor conversión en los cuatro catalizadores a través del tiempo. Por el contrario, el naftaleno y la quinoleína

presentan la menor conversión, siendo para Fe/C, RP y Dol inferiores al 30% y para NiMo/Al entre 40-50%. Este comportamiento puede estar relacionado con la mayor fuerza de adsorción de los compuestos de un anillo y el fenol sobre la superficie de los catalizadores, generando una disminución en la conversión del naftaleno y quinoleína (Jess 1996; Qian and Kumar 2017). Además, algunos estudios muestran que en mezclas modelo de alquitrán, el orden de conversión va decreciendo con la complejidad o número de anillos aromáticos de la molécula, debido a que se necesita mayor energía de activación para su craqueo (Buentello-Montoya, Zhang et al. 2019; Kong, Zhang et al. 2019).

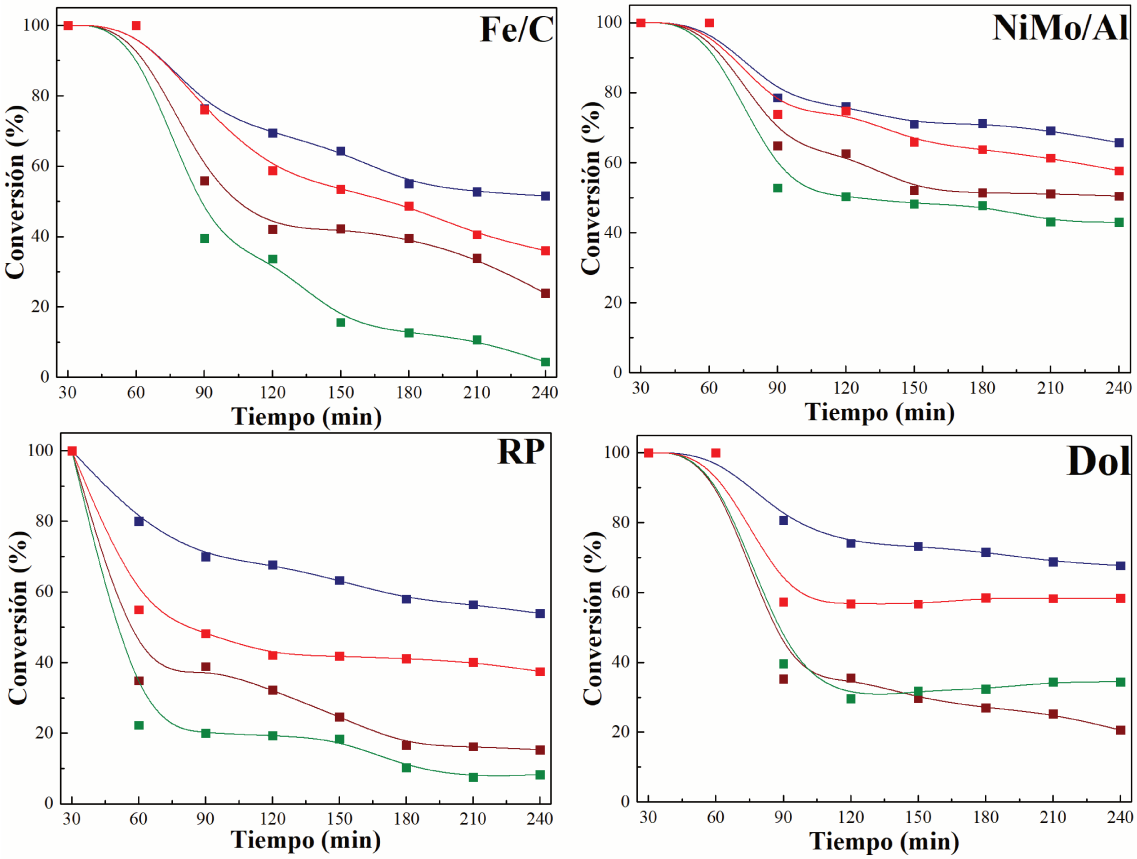


Figura 5.6. Conversión de los diferentes compuestos de alquitrán. (■) aromáticos de un anillo, (■) naftaleno, (■) quinoleína y (■) fenol (600 ºC con WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45).

En la **Figura 5.7** se muestra la composición de los gases generados a lo largo del reformado de la mezcla modelo de alquitrán. Se puede notar que el contenido de hidrocarburos ligeros (C_2-C_4) fue nulo con los cuatro catalizadores, en todas las condiciones estudiadas.

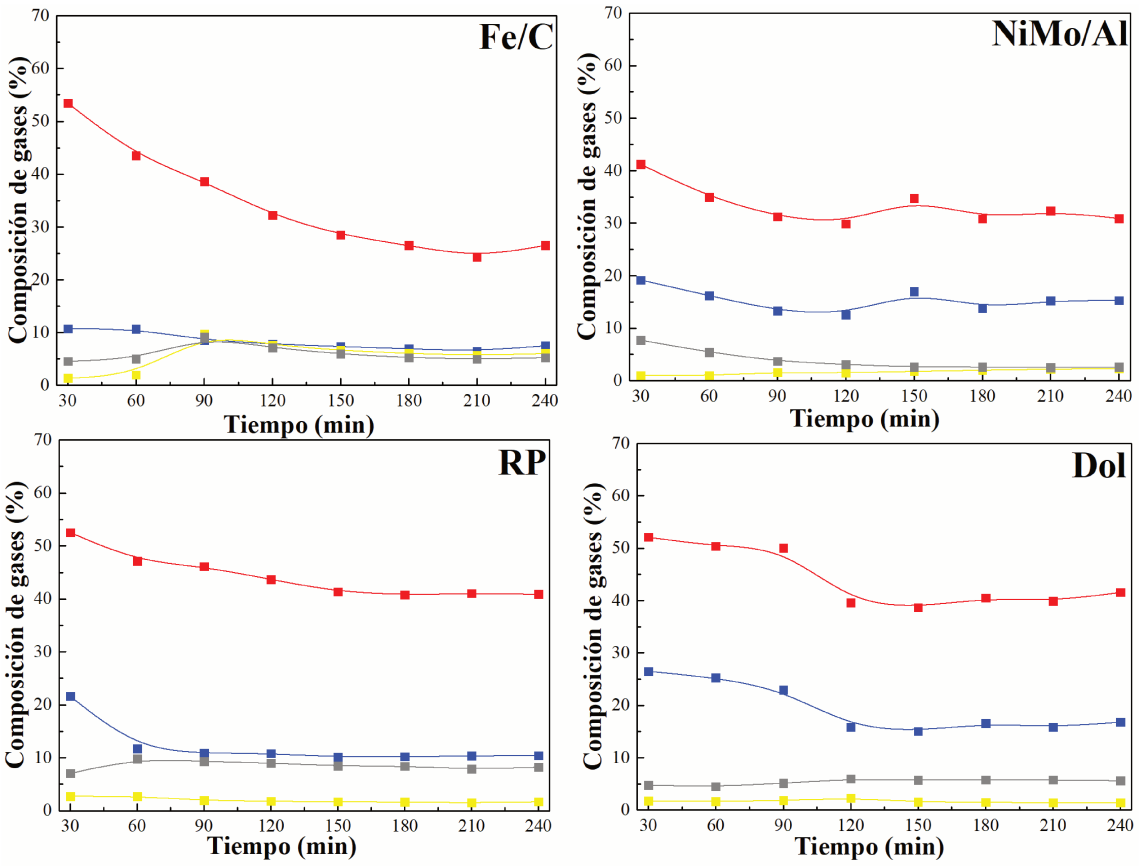


Figura 5.7. Composición del gas en el tiempo del reformado de alquitrán (■) H_2, (■) CO, (■) CH_4 y (■) CO_2. (600°C con WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45).

Se evidencia un comportamiento diferente en la composición de los gases para cada catalizador durante el tiempo de reformado. Para el Fe/C en los primeros 90 min se pueden observar las mayores variaciones con una notable disminución del porcentaje de H_2, el cual durante todo el reformado mantuvo esa tendencia. Mientras, el CO, CO_2 y CH_4 a partir de este mismo tiempo mantienen su composición sin considerables cambios. Los catalizadores RP, NiMo/Al y Dol presentaron una ligera disminución en la composición del H_2 y CO durante los primeros 120 min y después mantienen la composición durante el tiempo de reformado.

En NiMo/Al y Dol se observa un mayor contenido de CO, mientras que en Fe/C y RP el porcentaje de este gas es menor. Lo que sugiere que NiMo/Al y Dol pueden favorecer reacciones tales como la de gasificación de carbón **(9)** y Boudouard **(10)**.

El contenido de CH_4 es menor al 5 % para todos los catalizadores excepto para el Fe/C con una producción de ~10 % a los 240 min, lo que puede atribuirse a un favorecimiento de la reacción de metanación **(6)** por parte de este catalizador como se ha reportado en otros trabajos (Azhar Uddin, Tsuda et al. 2008; Wu, Pei et al. 2021); lo que está correlacionado con el menor valor de H_2 producido con este mismo catalizador.

5.4.2. Efecto de la temperatura

En la **Figura 5.8** se puede observar el efecto de la temperatura entre 600 y 700°C sobre la conversión de alquitrán a WHSV= 23.8 h^{-1} y W:T = 0.45 para todos los catalizadores. El mayor efecto del cambio de temperatura se nota en la actividad catalítica del NiMo/Al. En este catalizador el aumento de temperatura de reacción resultó en un alza del 40 %, consiguiendo así una conversión final de ~100 %. Lo anterior se puede atribuir a una mejor interacción entre Ni y Mo a temperaturas cercanas y/o por encima de los 700 °C (Xue, Zhou et al. 2015) promoviendo las reacciones de reformado **(1)** y **(2)**. Para Fe/C y RP se evidencia un ligero aumento de conversión (<10%) con la mayor temperatura, mientras que con Dol este parámetro no mostro un efecto marcado.

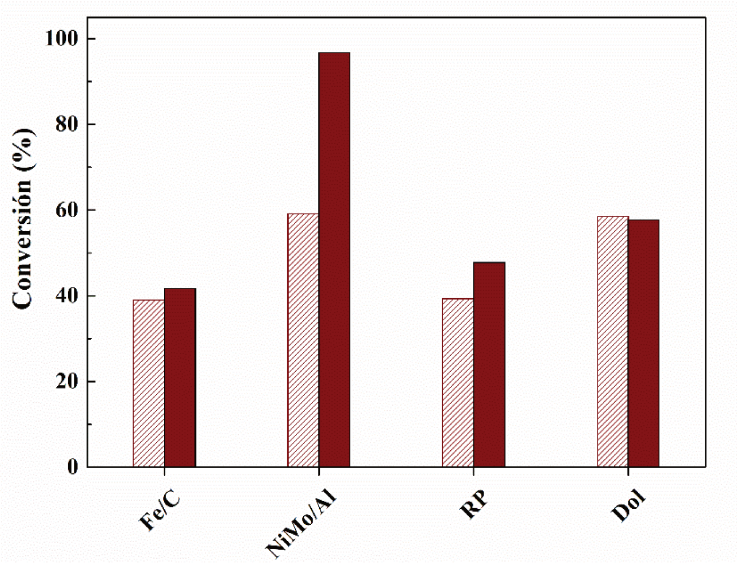


Figura 5.8. Conversión de alquitrán con los diferentes catalizadores a (▨) 600 °C y (■) 700 °C.
(WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45 a 240min)

La **Figura 5.9** evidencia el efecto de la temperatura en la conversión de los compuestos de alquitrán agrupados en aromáticos de un solo anillo (tolueno, etilbenceno, xileno, cumeno), naftaleno, quinoleína y fenol.

La conversión es diferente para cada uno de los compuestos que conforman la mezcla modelo. El aumento de la temperatura tuvo un efecto positivo sobre la conversión de aromáticos de un anillo, la cual aumenta para todos los catalizadores. Sin embargo, en la conversión del naftaleno, quinoleína y fenol hay un comportamiento variable con el efecto de la temperatura.

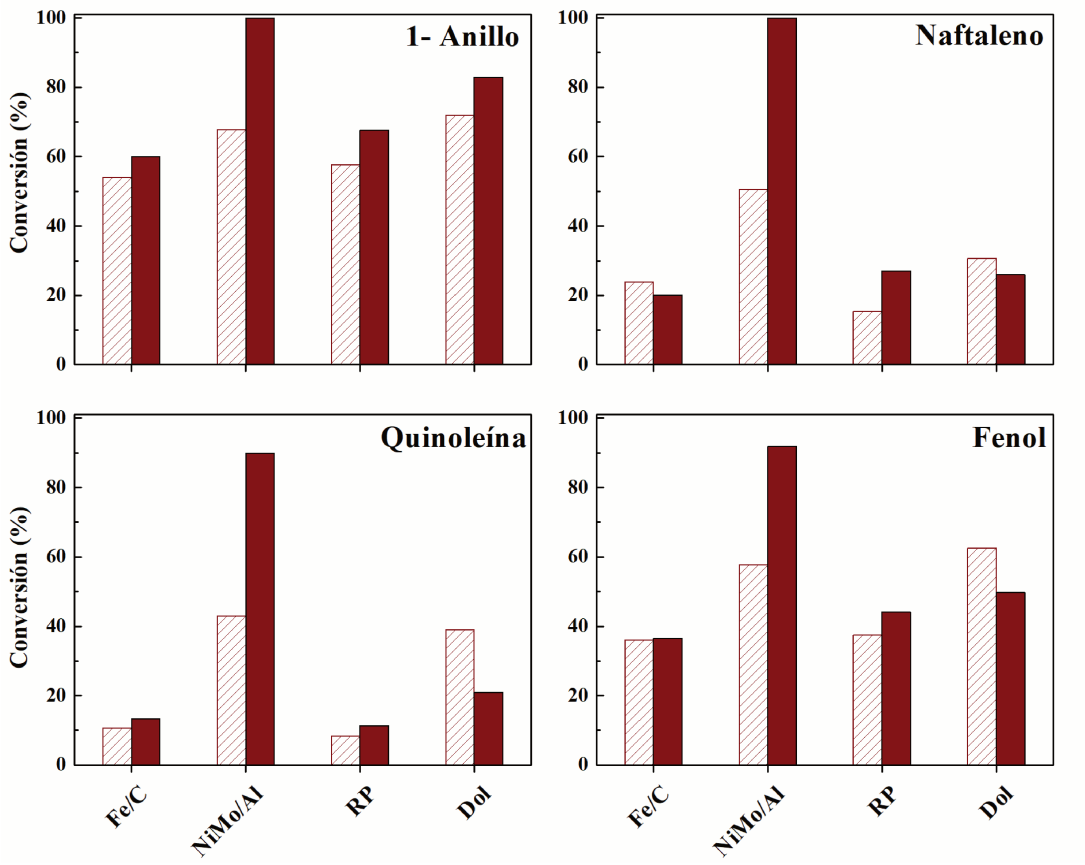


Figura 5.9. Conversión de diferentes compuestos de alquitrán. Aromáticos de un anillo, naftaleno, quinoleína y fenol a (▨) 600 °C y (■) 700 °C. (WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45 a 240min)

Con Dol, el aumento de la temperatura tiene un efecto negativo en la conversión, lo cual podría estar desfavoreciendo las reacciones **(1-4)** para estos compuestos, que compiten por sitios activos en el catalizador. Lo anterior se atribuye a las reacciones de reformado de alquitrán que se producen por adsorción secuencial y reacciones superficiales, por lo que a 700°C el catalizador Dol podría sufrir reducción considerable en la adsorción de compuestos de alquitrán e inhibir los pasos siguientes de la reacción (Jess 1996; Qian and Kumar 2017).

En cambio, el Fe/C y RP muestran una leve mejora en la conversión de los compuestos estudiados con el aumento de la temperatura, con excepción del naftaleno en el caso de Fe/C en el que se nota una ligera caída en la conversión con el aumento de la temperatura de reformado.

Con NiMo/Al todos los compuestos a 700 ºC tuvieron conversiones superiores al 90%, lo cual concuerda con lo discutido para la **Figura 5.8**.

La **Figura 5.10** muestra la composición de los gases producidos durante el reformado de la mezcla modelo de alquitrán con las dos temperaturas de estudio. En general, se obtuvieron mayores porcentajes de gases con los cuatro catalizadores durante el reformado a 700 ºC.

En Fe/C se evidenció un aumento en la composición de H_2 y CO mientras que CH_4 y CO_2 disminuyeron ligeramente, lo que podría deberse a que a mayor temperatura se están

favoreciendo reacciones como la de reformado de metano **(8)** y la de Boudouard **(10)** (Pinto, Franco et al. 2003). Para NiMo/Al el efecto de la temperatura fue más notorio, con aumentos considerables en los porcentajes de los cuatro gases (aumentos de hasta 40 %); lo que indicaría que con el aumento de 100 ºC se pueden estar promoviendo las reacciones de reformado de alquitrán **(1-2)**, WGS **(5)** y metanación **(6).** Mientras que con RP y Dol solo aumentan los porcentajes de H_2 y CO, lo que puede deberse a las reacciones de gasificación de carbón **(9)** y Boudouard **(10)**.

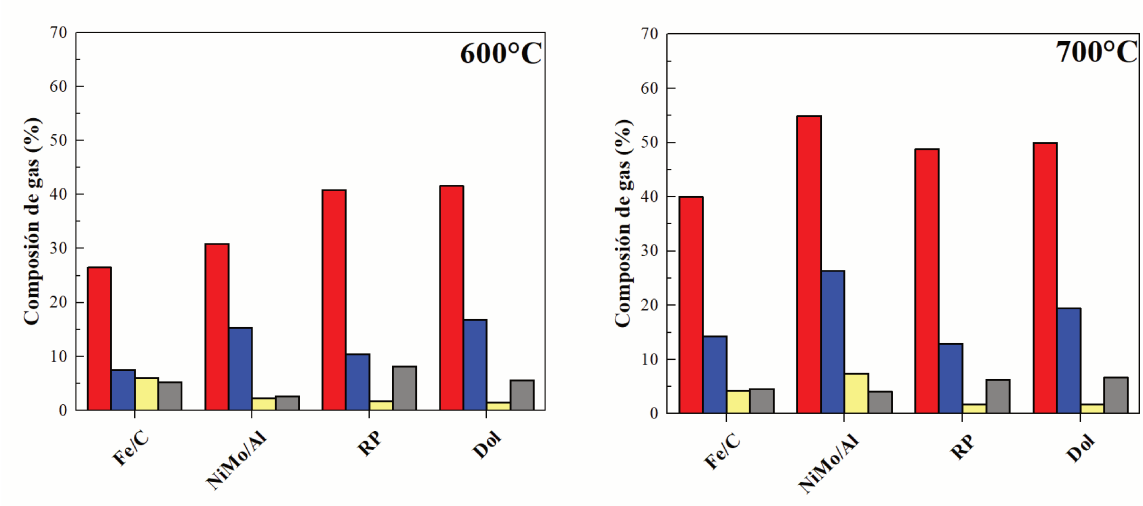


Figura 5.10. Composición del gas en el tiempo de reformado del alquitrán (■) H_2, (■) CO, (■) CH_4 y (■) CO_2, a 600 y 700°C (WHSV=23.8 h^{-1} y W:T=0.45 a 240min).

En la **Tabla 5.4** se reportan los valores de relación H_2:CO y el LHV para los catalizadores evaluando el efecto de la temperatura. El aumento de esta produce una caída significativa de la relación H_2:CO para Fe/C como resultado del aumento en el porcentaje de CO; previamente discutido. Para NiMo/Al, RP y Dol no se observaron diferencias significativas en la relación H_2:CO con la variación de la temperatura, debido a que los porcentajes aumentaron de manera proporcional para ambos gases a 700 ºC.

En cuanto al LHV, los cuatro catalizadores tuvieron valores mayores con la temperatura de 700°C. Destacándose NiMo/Al que presentó el mayor valor, lo que podría deberse al mayor rendimiento a gases por su alta conversión de alquitrán. En general para los 4 catalizadores el aumento en el LHV, se puede atribuir a que a mayor temperatura se favorece la actividad catalítica, llevando a una mayor conversión de los compuestos de alquitrán y por ende un aumento en la generación de gases, entre los que se tienen el H_2, CO, y CH_4 los cuales realizan aporte al poder calorífico.

Tabla 5.4. Valores de poder calorífico inferior (LHV) y relación H_2:CO obtenidos a diferentes temperaturas (WHSV= 23.8 h^{-1}; W:T= 0.45).

Parámetro	Fe/C		NiMo/Al		RP		Dol	
Temperatura (°C)	600	700	600	700	600	700	600	700
H_2:CO	3.54	2.71	1.90	2.01	3.92	3.78	2.47	2.49
LHV (MJ/Nm^3)	5.61	6.75	5.47	12.47	6.58	7.07	7.39	8.38

5.4.3. Efecto de la velocidad espacial

En la **Figura 5.11** se muestra el efecto de la velocidad espacial (WHSV) en la conversión de alquitrán. Para lo que se estudiaron dos valores de WHSV= 47.6 y 23.8 h^{-1} a 600°C, 240 min de reacción y un W:T=0.45. Un menor WHSV (mayor cantidad de catalizador) conduce a un aumento significativo en la conversión de alquitrán para todos los catalizadores, esto se explica por el mayor tiempo de residencia del alquitrán en el lecho catalítico y también a una mayor concentración relativa de sitios activos disponibles; aumentando la posibilidad de adsorción de los compuestos de alquitrán en la superficie y las reacciones. El NiMo/Al y RP duplican la conversión de alquitrán al reducir a la mitad el WHSV, mientras el aumento en la conversión en Fe/C y Dol fue cercana al 30 %.

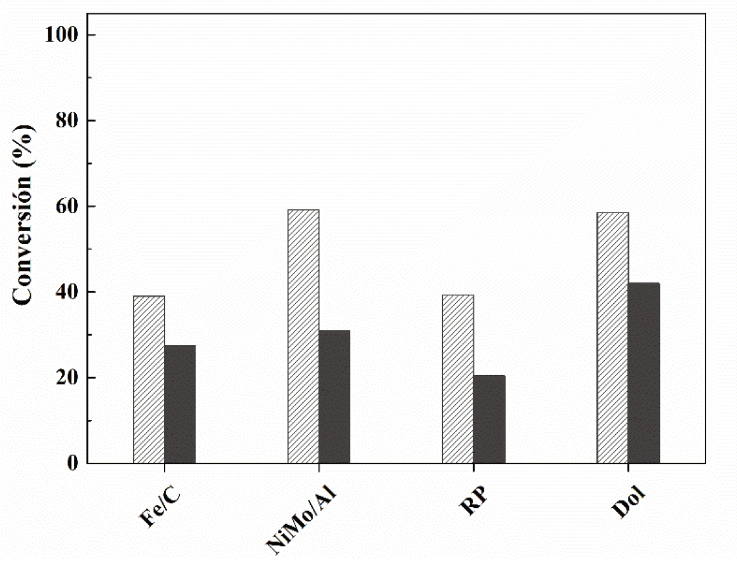


Figura 5.11. Conversión de alquitrán con los diferentes WHSV (▨) 23.8 h^{-1} y (■) 47.6 h^{-1}. (T= 600 ºC y W:T=0.45 a 240min).

La **Figura 5.12** muestra el efecto del WHSV en la conversión de los compuestos de alquitrán: aromáticos de un anillo (tolueno, etilbenceno, xileno, cumeno), naftaleno, quinoleína y fenol. Notándose que la conversión es diferente para cada uno de los compuestos de alquitrán con la

variación del WHSV, siendo para todos los compuestos y con los cuatro catalizadores mayor la conversión con el menor WHSV, lo que es consistente con la **Figura 5.11**.

Por otro lado, el efecto del WHSV es más notorio en el reformado de compuestos como naftaleno y quinoleína, lo que concuerda con lo reportado en la literatura (Azancot, Bobadilla et al. 2022). Dado que estos compuestos presentan estructuras de mayor tamaño o complejidad en comparación con las de un anillo.

Es importante notar que con Dol se observan buenas conversiones (10-70%) para los grupos de alquitrán en ambas condiciones de WHSV, lo que concuerda con los resultados de conversión. Esto debido a su capacidad para generar rupturas de los compuestos por su naturaleza básica (Corella, Caballero et al. 2003).

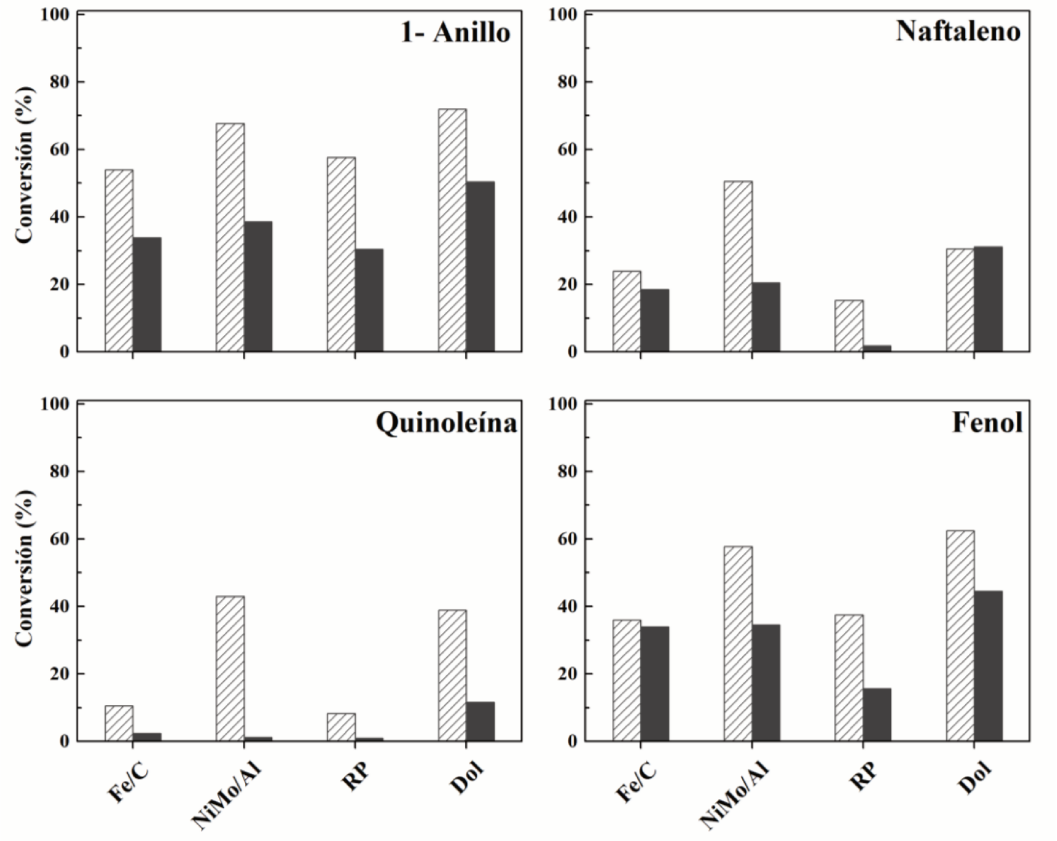


Figura 5.12. Conversión de los diferentes compuestos de alquitrán. Aromáticos de un anillo, naftaleno, quinoleína y fenol a WHSV (▨) 23.8 h^{-1} y (■) 47.6 h^{-1}. (T= 600 °C y W:T=0.45 a 240min).

En la **Figura 5.13** se muestra la composición de los gases producidos durante el reformado de la mezcla modelo de alquitrán con las dos condiciones de WHSV estudiadas. En estos resultados se observa que el mayor valor de WHSV genera una disminución en los porcentajes de los gases, pero se mantiene una tendencia en la composición de estos para cada uno de los catalizadores. Este comportamiento es atribuido a que a un mayor WHSV (47.1 h^{-1}) el

rendimiento a la producción de gas disminuye, lo que concuerda con los resultados de conversión de alquitrán (**Figura 5.12**).

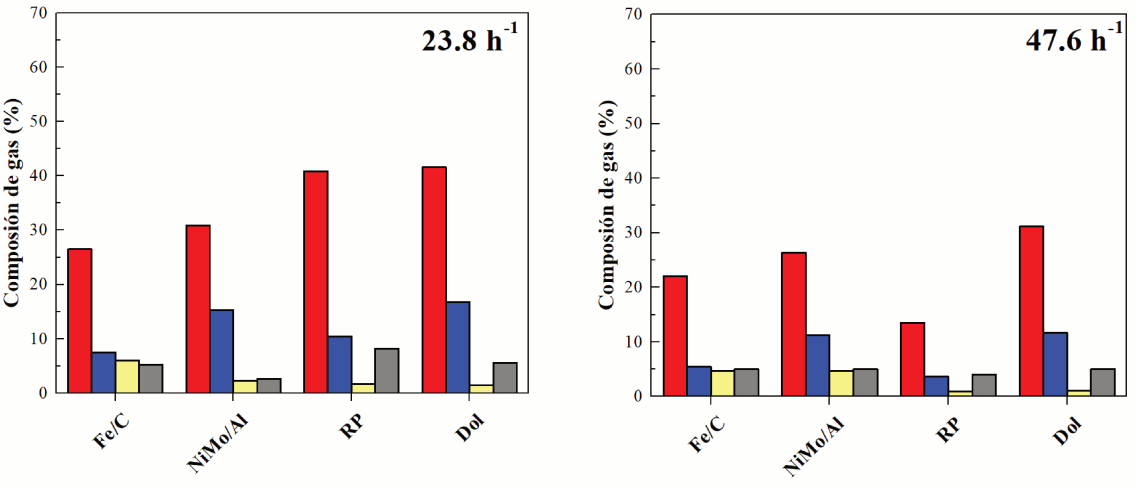


Figura 5.13. Composición del gas generado durante el reformado de alquitrán (■) H_2, (■) CO, (■) CH_4 y (■) CO_2 (con WHSV 23.8 h^{-1} y 47.6 h^{-1}, T= 600 ºC y W:T=0.45 a 240min).

En la **Tabla 5.5**. se muestra la relación H_2:CO y el LHV de los gases generados (H_2, CO, CO_2 y CH_4) durante el reformado catalítico con ambas condiciones de WHSV con los cuatro catalizadores.

Tabla 5.5. Valores de poder calorífico inferior (LHV) y relación H_2: CO obtenidos a diferentes WHSV (600 ºC; W:T= 0.45).

Parámetro	**Fe/C**		**NiMo/Al**		**RP**		**Dol**	
WHSV (h^{-1})	23.8	47.6	23.8	47.6	23.8	47.6	23.8	47.6
H_2:CO	3.54	4.09	1.90	2.35	3.92	3.72	2.47	2.67
LHV (MJ/Nm^3)	5.61	4.93	5.47	6.16	6.58	2.34	7.39	5.41

Los resultados mostraron que con el menor WHSV (mayor cantidad de catalizador), los catalizadores Fe/C, NiMo/Al y Dol mostraron una leve caída en la relación H_2:CO, mientras que RP presentó un ligero aumento.

Respecto del LHV, con el menor WHSV (23.8 h^{-1}) se obtienen valores mayores de LHV para Fe/C, RP y Dol, debido a la mayor conversión de alquitrán y por ende al aumentó en el rendimiento hacia la producción de los gases que hacen contribución al poder calorífico (H_2, CO y CH_4). En NiMo/Al se evidenció una disminución en el LHV, el cual puede estar atribuido a un menor porcentaje de CH_4 con esta condición, debido a que se favorece la reacción de reformado de metano **(8)**. Siendo el CH_4 en el gas con mayor contribución de poder calorífico (Chen, Li et al. 2019).

5.4.4. Efecto de la relación agua: alquitrán

El aporte de vapor de agua en el reformado de alquitrán presenta un rol importante. Por lo cual, se estudió la variación de la relación agua: alquitrán (W:T) en las reacciones a 600°C con un WHSV= 23.8 h^{-1}. Para estudiar este parámetro se mantuvo el flujo de alimentación del alquitrán y se varió el del vapor de agua, evaluándose tres relaciones de W:T= 0, 0.22 y 0.45.

En la **Figura 5.14** se observa la conversión de alquitrán para cada uno de los catalizadores variando el W:T, evidenciándose una disminución de la conversión de alquitrán para los catalizadores Dol y Fe/C con el mayor valor de W:T, lo que podría deberse a procesos de adsorción competitiva entre los compuestos de alquitrán y el agua, disminuyendo la actividad catalítica en ambos catalizadores. En el catalizador de Fe/C el anterior efecto fue más significativo, observándose que con los menores valores de W:T (0 y 0.22) la conversión fue completa, mientras que con el mayor W:T de 0.45 disminuyó alrededor de un 40%; lo que apunta a que la adsorción del alquitrán es un paso limitante de la velocidad del mecanismo de reacción (Meng, Zhao et al. 2019; Zhu, Pastor-Pérez et al. 2020; Song, Deng et al. 2021). Una tendencia similar en la conversión de alquitrán fue observada con Dol, con la diferencia de que la conversión disminuyó de 80 a 60% con W:T de 0 y 0.45, respectivamente. Por otro lado, para los catalizadores de RP y NiMo/Al la conversión respecto a las tres variaciones de W:T fluctuó en un 5%, por lo que se considera que esta variable no tuvo un efecto notable con estos dos catalizadores.

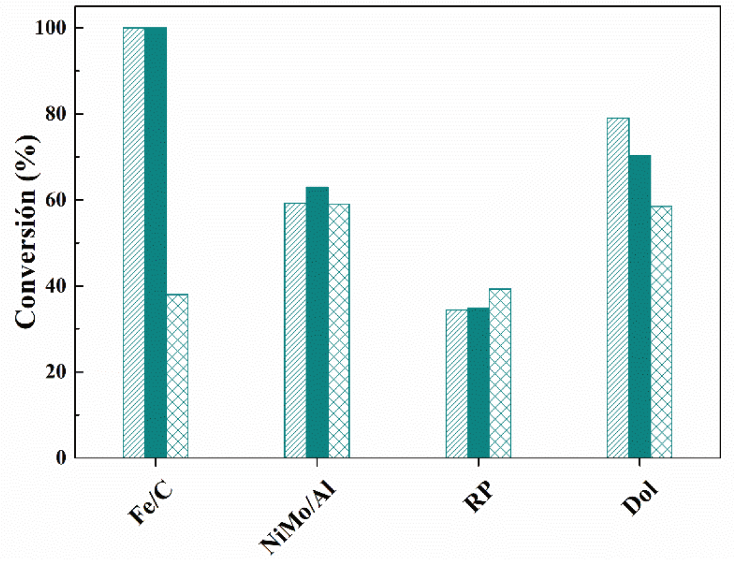


Figura 5.14. Conversión de alquitrán con las diferentes relaciones de W:T (▨) 0, (■) 0.22 y (▩)0.45 (T= 600 ºC y WHSV=23.8 h^{-1} a 240min)

La **Figura 5.15** muestra el efecto del W:T en la conversión de los diferentes compuestos de alquitrán: aromáticos de un solo anillo (tolueno, etilbenceno, xileno, cumeno), naftaleno,

quinoleína y fenol. Notándose que con el catalizador de Fe/C el efecto del W:T es más marcado, tal como se discutió previamente para la conversión total de alquitrán, además este efecto es más evidente para la quinoleína seguido del naftaleno, fenol y por último los aromáticos de un anillo.

Con el NiMo/Al la conversión de los aromáticos de un anillo y los fenólicos no muestran importantes variaciones, mientras que la conversión del naftaleno con la menor relación W:T= 0 presenta una conversión casi nula. En las dos condiciones con aporte de vapor de agua con W:T de 0.22 y 0.45 se obtuvieron conversiones de naftaleno ~80 y 50%, respectivamente. Lo que muestra la importancia del vapor de agua para reformar compuestos más complejos con este catalizador.

Por otro lado, RP no muestra una tendencia en la conversión de los diferentes compuestos de alquitrán con la variación de W:T, pero se evidencia que predomina el reformado de compuestos de 1anillo y fenólicos. Para Dol se observa un comportamiento similar en el reformado de estos grupos con las 3 variaciones de W:T. Además, se observa un buen reformado de moléculas más complejas como el naftaleno y la quinoleína, lo que justifica los valores obtenidos en la conversión de alquitrán total.

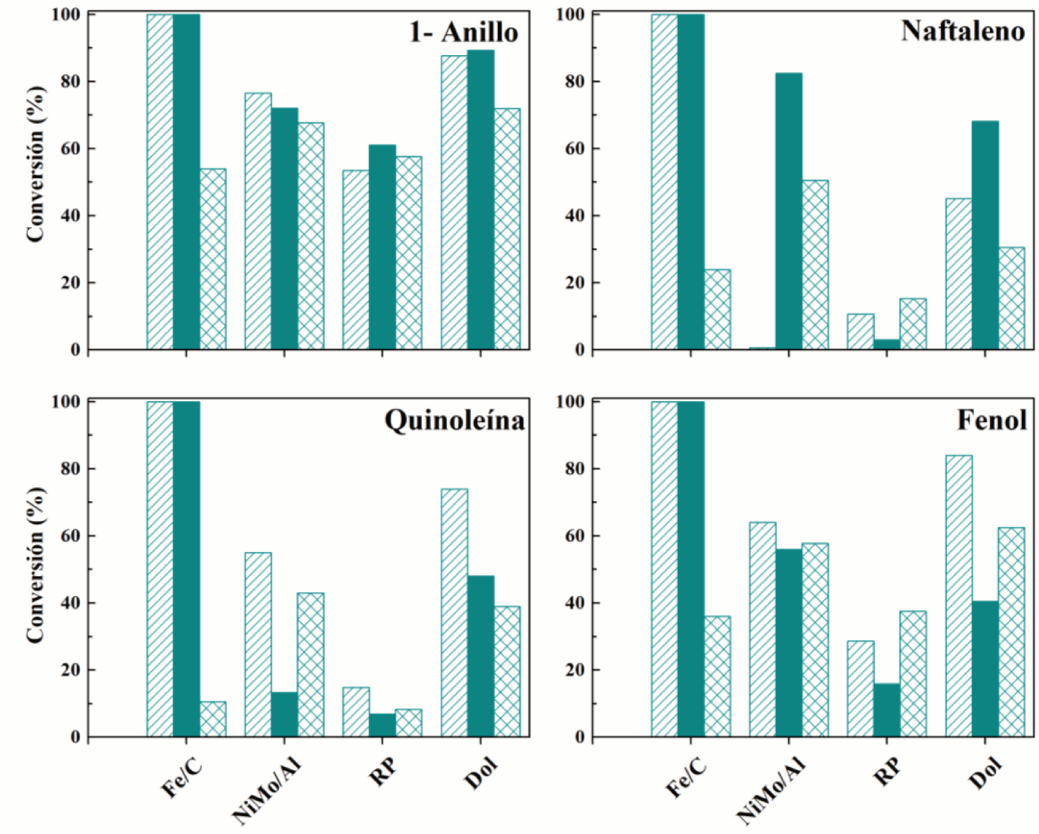


Figura 5.15. Conversión de los diferentes compuestos de alquitrán. Aromáticos de un anillo, naftaleno, quinoleína y fenol a W:T (▨) 0, (■) 0.22 y (▩) 0.45 (T= 600 ºC y WHSV 23.8 h^{-1} a 240min).

En la **Figura 5.16** se observan los resultados del efecto de la relación W:T en la composición del gas para cada uno de los catalizadores. En general, la composición de los gases es consistente con la conversión de alquitrán (**Figura 5.14**). Evidenciando para Fe/C y Dol los mayores porcentajes de H_2 y CO cuando la relación W:T es la más baja, en comparación con las demás variaciones de W:T las cuales mostraron porcentajes relativamente menores. En este sentido, se favorece la producción de H_2 y CO por la reacción de reformado seco **(1)** con estos catalizadores. Por otro lado, con relaciones W:T bajas se obtienen mayores porcentajes de CH_4 con la mayoría de los catalizadores, indicando la prevalencia de la reacción de metanación **(6)**. El catalizador de Fe/C mostró un cambio significativo en la composición de gases con el valor intermedio de W:T= 0.22, observándose que en esta condición se promueve notablemente la reacción de metanación **(6)**, como se discutió anteriormente este W:T es un valor óptimo en Fe/C que mejora los rendimiento hacia la producción de este gas. De hecho, con Fe/C se observan los mayores porcentajes de CH_4 para las relaciones W:T estudiadas, en comparación con los demás catalizadores.

En NiMo/Al y Dol la composición de gases tienen similares proporciones para las tres variaciones de W:T, aunque disminuyen ligeramente los porcentajes de los gases al aumentar el W:T. En RP se aprecia un comportamiento similar al mencionado anteriormente, con excepción del porcentaje de CO_2 que fue mayor con W:T 0.45, lo que indica que se favorece la reacción de WGS **(5)**.

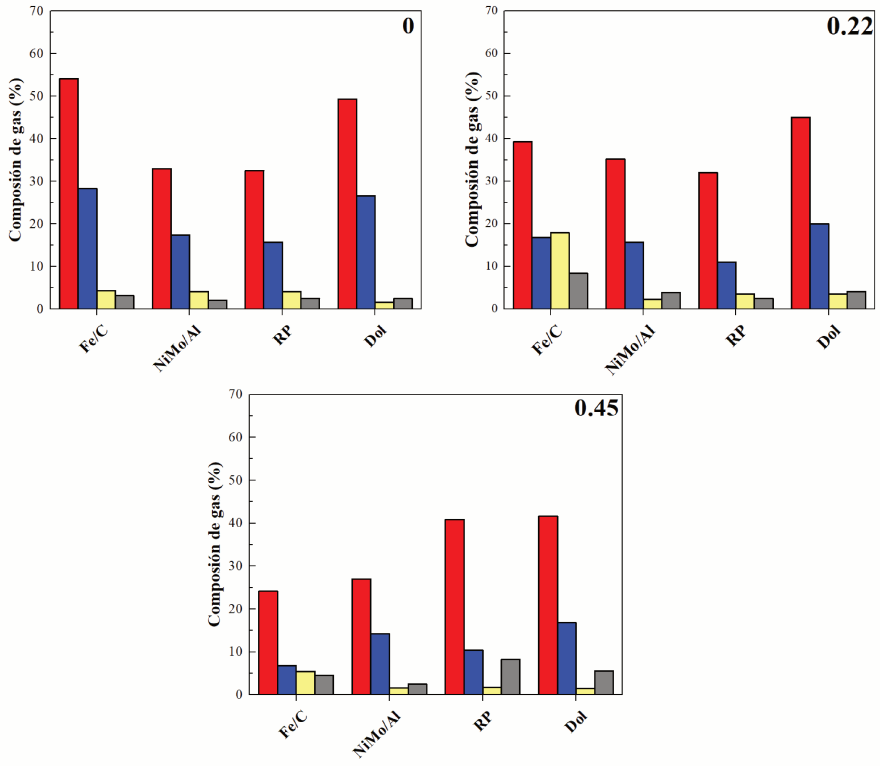


Figura 5.16. Composición del gas generado durante el reformado de alquitrán (■) H_2, (■) CO, (■) CH_4 y (■) CO_2 (con W:T=0, 0.22 y 0.45, WHSV 23.8 h^{-1} y T= 600 ºC a 240min).

En la **Tabla 5.6** se reportan los valores de H_2:CO y LHV obtenidos variando la relación W:T. Con las relaciones de W:T de 0.22 y 0.45 se puede evidenciar una tendencia hacia el aumento en la relación H_2:CO. Respecto al LHV, los resultados muestran que con los valores más bajos de W:T (0 y 0.22) tiende a aumentar en los cuatro catalizadores. Lo que puede ser consecuencia del mayor contenido de CH_4 y menor de CO_2, este último gas no aporta al LHV.

Tabla 5.6. Valores de poder calorífico inferior (LHV) y relación H_2: CO a diferentes W:T (600°C; WHSV= 23.8 h^{-1}).

W:T	LHV (MJ/Nm^3)				H_2:CO			
	Fe/C	NiMo/Al	RP	Dol	Fe/C	NiMo/Al	RP	Dol
0	11.37	7.50	7.10	9.61	1.91	1.95	2.20	1.85
0.22	13.24	6.85	6.53	9.29	2.33	2.24	2.90	2.18
0.45	5.61	5.47	6.58	7.39	3.54	1.90	3.92	2.47

5.5. Estudio de desactivación catalítica

La caracterización mediante espectroscopia DRIFT y DRX se realizó bajo el mismo procedimiento descrito en el **Capítulo 3**. A través de estos análisis se observaron las características fisicoquímicas de los catalizadores antes y después de su uso en la reacción de estudio, permitiendo observar de manera cualitativa la presencia de coque en los catalizadores usados.

En la **Figura 5.17** se presentan los espectros DRIFT característicos de los catalizadores frescos y usados, los cuales están normalizados sobre la misma línea base. Se observa que las bandas características de todos los catalizadores se encuentran solapadas por la presencia de coque residual, incluso los espectros de los catalizadores coqueados están por encima de los frescos y es más evidente en los catalizadores de Dol, NiMo/Al y Fe/C.

Al analizar el espectro DRIFT de Dol fresco se observan bandas de vibración típicas de los carbonatos. En Fe/C fresco, el espectro DRIFT muestra bandas solapadas típicas del soporte de carbón activado, que presenta grupos funcionales superficiales como grupos carboxilos, carbonilos, éter, epóxidos, lactonas, fenólicos entre otros, los cuales tienen diferentes vibraciones y bandas asignadas en los espectros típicos de IR.

Para NiMo/Al fresco se evidencia la presencia de vibraciones del soporte de alúmina, (O-H y Al-O) y en el espectro de RP fresco se observan diferentes grupos funcionales presentes en la superficie de este catalizador, este espectro es muy similar al del Fe/C que posee carbón activado como soporte. Los espectros de los catalizadores frescos fueron analizados en detalle en el **Capítulo 4**.

Al comparar los espectros de los cuatro catalizadores frescos con los usados, se observaron picos solapados debido a la presencia de diferentes contribuciones del coque; lo que indica la

presencia de este en la superficie de los catalizadores después del reformado. Los picos del coque se evidencian por las bandas correspondientes al estiramiento del enlace C-H entre 3100-2200 cm^{-1} de los grupos de CH, CH_2 o CH_3 de alifáticos y anillos aromáticos del coque. También se observaron bandas entre 2200-1700 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H (sobretonos) y -C=C- de anillos aromáticos (Ar). Entre 4000-3500 cm^{-1} se identificaron bandas correspondientes a la vibración O-H asociada a grupos carboxílicos (COOH) y aminas (N-H). Además, se observaron bandas entre 1000-600 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de flexión C−O−C de los compuestos carbonilos, carboxílicos y compuestos no convertidos (Zhang, Shao et al. 2014; Juybar, Khanmohammadi Khorrami et al. 2020).

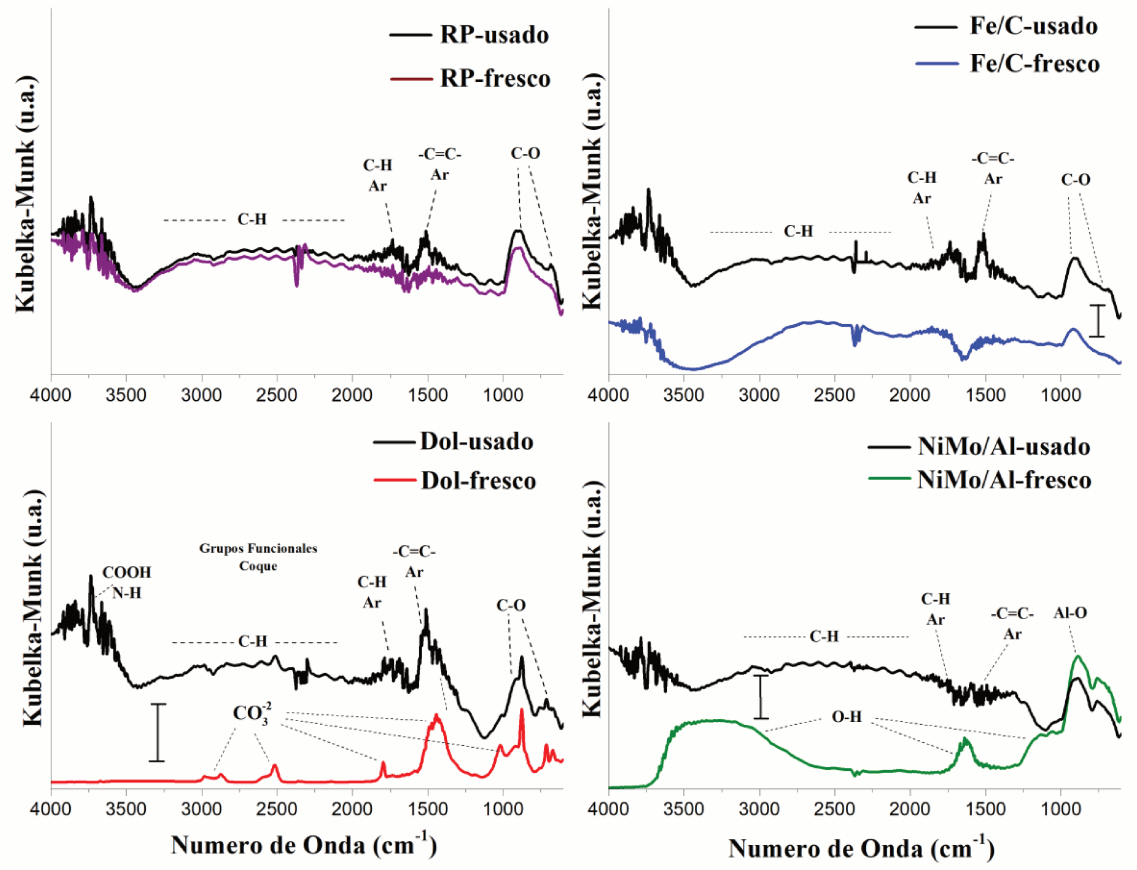


Figura 5.17. Espectros DRIFT de catalizadores frescos y usados (600°C, relación W: T=0.45, WHSV= 23.8 h^{-1}).

En la **Figura 5.18** se observan los difractogramas DRX de los 4 catalizadores frescos y usados con sus correspondientes referencias de base de datos.

Para NiMo/Al fresco y usado, se observan picos característicos de γ-alúmina (2θ = 37.7°, 45.9° y 66.9°), Ni metálico (2θ = 44.5°) y Mo (2θ = 40.5°) (Dieuzeide, Iannibelli et al. 2012; Priecel, Kubička et al. 2020), que se superponen con algunos picos del soporte (γ-alúmina). En NiMo/Al

usado se observa la presencia de coque por el pico representativo de carbono grafítico (2θ = 27°).

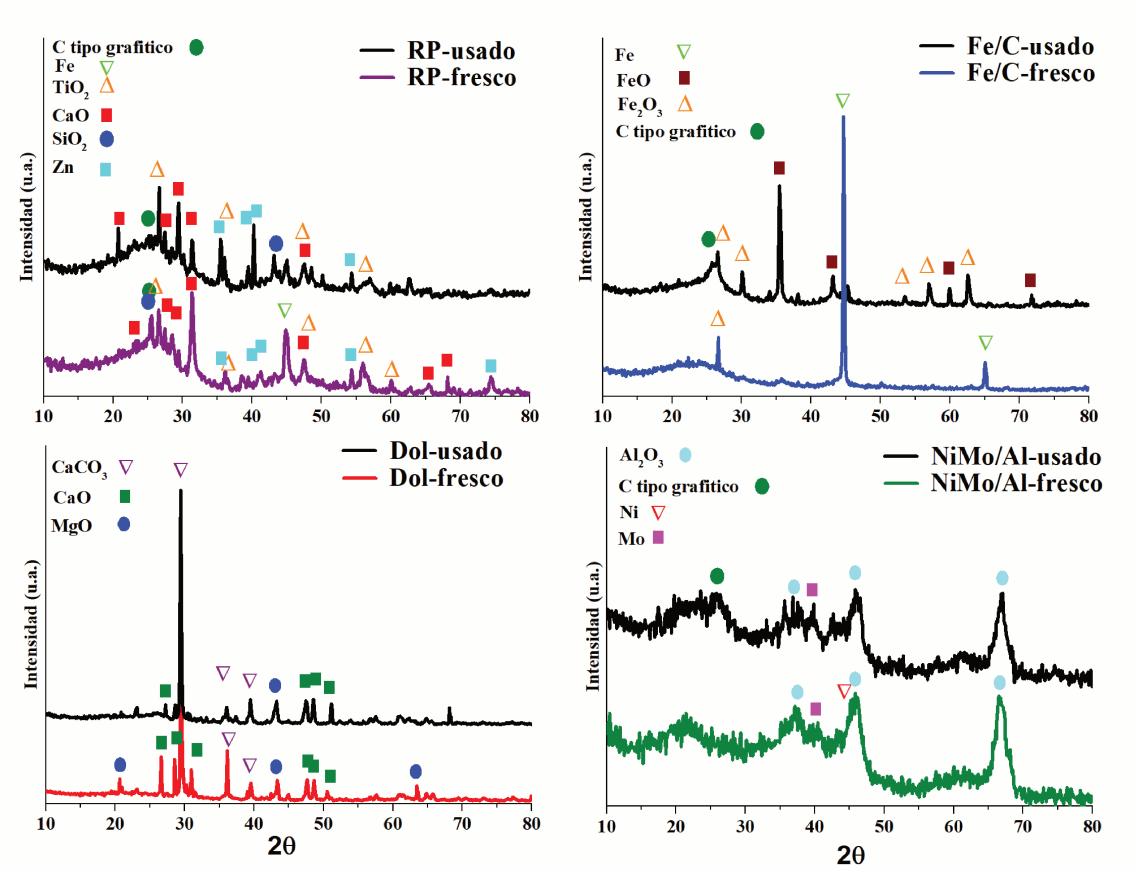


Figura 5.18. DRX catalizadores frescos y usados (600°C, relación W:T=0.45, WHSV= 23.8 h^{-1}).

Dol fresco presenta los picos característicos del $CaCO_3$ (2θ = 29.4°, 35.9° y 39.5°), CaO (2θ = 26.6º, 28.5º, 30.9°, 47.6°, 48.6º y 50.5º) y MgO (2θ = 20.6º, 43.3° y 63.4°) (Mohammadi, Ghaemi et al. 2015), se evidencia que Dol usado pierde intensidad en varios de estos picos representativos, debido a la presencia de coque residual.

Para Fe/C fresco se observan los picos característicos de Fe metálico (2θ = 44.6° y 64.9°) y de Fe_3O_4 (2θ =26.5°), no se observan contribuciones del soporte de carbón activado. Por otro lado, el Fe/C usado muestra una transformación del Fe metálico, por lo que se evidencian diferentes óxidos de Fe como el FeO (2θ = 35.5°, 43.2°, 60.5° y 71.7°), Fe_3O_4 (2θ =26.5°, 29.7°, 53.5°, 57.3° y 62.7°) y un pico marcado de coque tipo grafítico (2θ = 27°) (Najmi, Yunos et al. 2018).

Para RP fresco y usado los espectros de difracción muestran varios picos de mediana intensidad, dada la variedad de componentes presentes en este sólido. En RP fresco muestra picos de Fe metálico, CaO, TiO_2 (2θ = 26.5°, 36.5º, 47.6°, 56.3° y 60.5°), Zn (2θ = 35.5°, 40.2°, 54.4° y74.4º) y el SiO_2 (2θ = 25.5°) (Thamaphat, Limsuwan et al. 2008; Kanagalasara and Venkatesha 2011; Liu, Zhao et al. 2012). En RP usado se observa un pico característico atribuido al coque y presencia de los diferentes componentes inorgánicos.

Relacionando el análisis cualitativo DRIFT y DRX para los catalizadores frescos y usados, es evidente que la disminución en la conversión de alquitrán durante el reformado puede ser ocasionada por la presencia de coque en la superficie de los catalizadores. Este comportamiento puede atribuirse a la conversión incompleta de los compuestos modelo de alquitrán evaluado.

La **Figura 5.19** y **Tabla 5.7** muestran los perfiles TPO y los valores de coque depositado en los catalizadores, determinado a través de la deconvolución de los picos de TPO. Este análisis se realizó para evaluar la variación de la relación W:T en el reformado con cada uno de los catalizadores.

En los perfiles TPO se muestra la contribución de ambos tipos de coque en los catalizadores, tipo amorfo (temperaturas <600 ºC) y grafítico (temperaturas >600 ºC) (Zhang, Shao et al. 2014; Zhang, Owen et al. 2019; Juybar, Khanmohammadi Khorrami et al. 2020), como se evidencia en los perfiles TPO hay una mayor contribución de coque tipo amorfo en Fe/C y NiMo/Al; esto puede estar relacionado con la acidez superficial determinada en el análisis DRIFT de Piridina, **Capítulo 4**. Mientras que con RP y Dol se vio favorecida la formación de coque tipo grafítico como se evidencia en los perfiles TPO, estos catalizadores tienen menor o incluso nula acidez superficial.

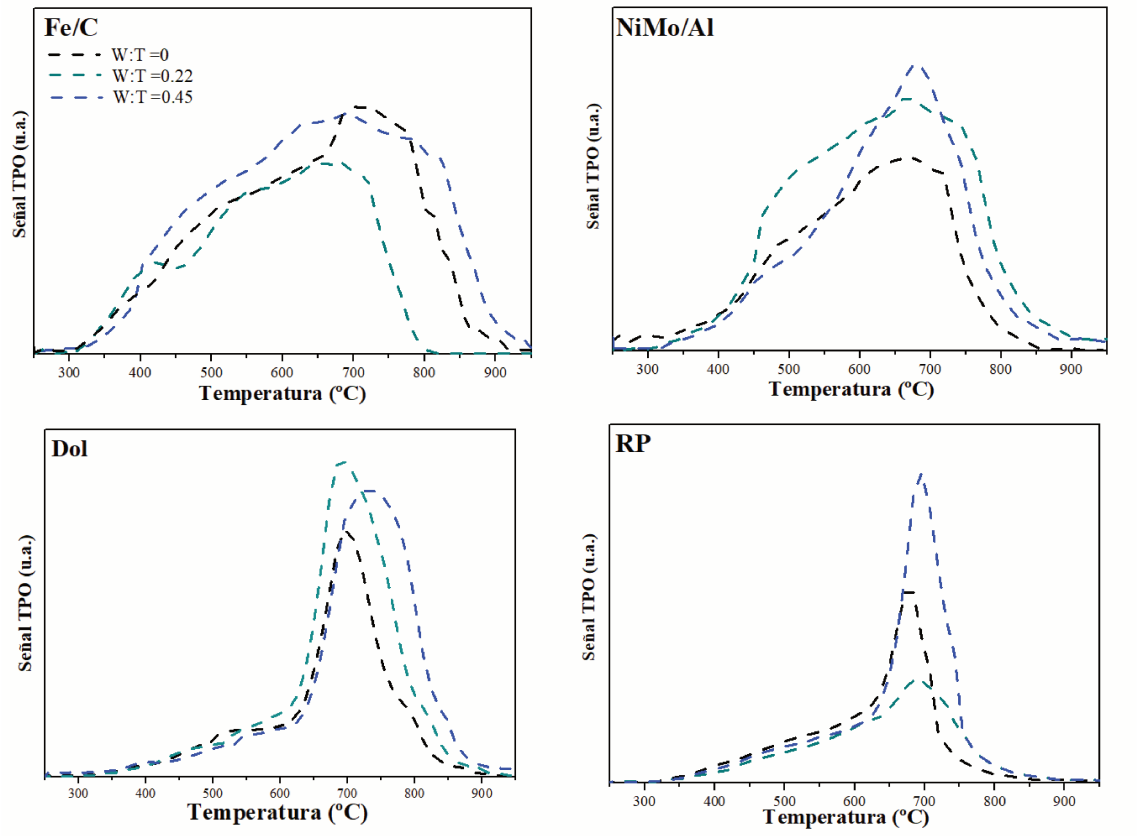


Figura 5.19. Análisis TPO para los catalizadores usados a (**---**) W:T=0, (---) W:T=0.22 y (---) W:T=0.45 (600°C y WHSV= 23.8 h^{-1}).

Los resultados de la **Tabla 5.6** muestran que el aporte de vapor de agua reduce el contenido de coque en Fe/C y RP (W:T= 0.22), este comportamiento puede ser atribuido a que el vapor adicional promueve la reacción de gasificación de carbón **(9)**. Por otro lado, con el mayor aporte de vapor de agua (W:T=0.45), el porcentaje de coque residual aumenta en todos los catalizadores, siendo más marcado en Dol y NiMo/Al, los cuales tienen el menor contenido de coque durante el reformado seco (W:T:0).

Tabla 5.7. Valores de contenido de coque a diferentes relaciones de W:T (600°C; WHSV= 23.8 h^{-1}).

W:T	Coque (mg C/g cat)			
	Fe/C	NiMo/Al	RP	Dol
0	1.2	1.5	5.2	1.6
0.22	0.8	3.9	3.1	7.7
0.45	3.3	4.7	6.6	16.7

Correlacionando la conversión de alquitrán (%) con la variación de la relación W:T (**Figura 5.14**) y el contenido de coque, se observa que los catalizadores de Fe/C y RP tienen un óptimo a W:T=0.22. Mientras que para NiMo/Al y Dol es a W:T= 0, obteniéndose buenos porcentajes de conversión de alquitrán y bajos contenidos de coque. Es importante destacar que Fe/C y Dol mostraron disminución considerable en la conversión de alquitrán a la mayor relación W:T, lo que se correlaciona con el mayor incremento del contenido de coque.

La desactivación causada como efecto del aporte de vapor de agua, podría estar atribuido a la competencia entre los compuestos de alquitrán y el agua por los sitios activos durante las reacciones de reformado con vapor **(2)**. Según estudios bibliográficos (Zhu, Pastor-Pérez et al. 2020; Song, Deng et al. 2021) este tipo de adsorción competitiva puede generarse por la afinidad del agua con los sitios activos de Ni, Fe, entre otros; generando procesos de desactivación y disminuyendo la actividad catalítica. También se evidenció en los resultados que el naftaleno y la quinoleína presentaron disminución en su conversión con el aumento del W:T (**Figura. 5.15**), estos compuestos no convertidos podrían promover la formación del coque en la superficie del catalizador, lo que concuerda con el contenido de coque observado.

5.6. Conclusiones parciales

Las reacciones de reformado catalítico de los compuestos modelo de alquitrán, se realizaron en ausencia de limitaciones de transferencia de materia (bajo control químico).

Los catalizadores evaluados presentaron diferencias en el comportamiento catalítico con las variables estudiadas en el reformado de compuestos modelos de alquitrán. En general,

mostraron mayores conversiones de alquitrán y valores de LHV con el menor WHSV. Con Fe/C se observó el mayor efecto al variar la relación W:T, encontrando que sin aporte de vapor de agua (W:T=0) la conversión de alquitrán fue completa aunque la relación H_2:CO fuera menor a 2, mientras que con aporte de vapor de agua (W:T=0.45) la relación H_2:CO aumento a ~3.5. Con RP se evidenció un comportamiento similar en cuanto la relación W:T y H_2:CO, con un valor de casi 4 en esta última para la condición de W:T=0.45, siendo el mayor valor alcanzado para este parámetro en comparación con los demás catalizadores. En el caso de Dol, mantuvo una la relación H_2:CO de ~ 2.3 en casi todas las pruebas. Por último, NiMo/Al fue el catalizador con mayor influencia respecto a la temperatura, con conversión casi total de alquitrán en el tiempo de estudio (240 min) a la mayor temperatura (700°C).

Los análisis de DRX, DRIFT y TPO mostraron la presencia de coque, lo que se correlaciona con la actividad catalítica de los catalizadores evaluados. Se observó que el contenido de coque aumenta con el aporte de vapor de agua durante el reformado y que con Dol se evidencia el mayor porcentaje de coque.

Los catalizadores evaluados presentaron actividad en el reformado de compuestos modelos de alquitrán, destacándose los catalizadores residuos de otros procesos con conversiones significativas de alquitrán y/o buena calidad del gas obtenido. El carácter bimetálico de NiMo/Al mostró buena actividad a pesar de ser un catalizador reciclado de una unidad de hidrodesulfuración (HDS). Por otro lado, la actividad del RP se debe a la presencia de metales provenientes de los residuos sometidos a pirólisis, los cuales se evidenciaron a través del ICP, SEM-EDX y DRX. Por lo anterior, estos catalizadores son promisorios para el reformado catalítico teniendo en cuenta que su obtención no requiere de procesos de síntesis catalítica, al ser residuos industriales de otros procesos (consideraciones económicas y ambientales).

5.7. Referencias bibliográficas

Ashok, J., Dewangan, N., Das, S., Hongmanorom, P., Wai, M. H., Tomishige, K., & Kawi, S. 2020. Recent progress in the development of catalysts for steam reforming of biomass tar model reaction. *Fuel Processing Technology*, 199: 106252.

Azancot, L., Bobadilla, L. F., Centeno, M. A., & Odriozola, J. A. 2022. Catalytic reforming of model biomass-derived producer gas. *Fuel*, 320: 123843.

Azhar Uddin, M., Tsuda, H., Wu, S., & Sasaoka, E. 2008. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts. *Fuel*, 87(4): 451-459.

Buentello-Montoya, D., Zhang, X., Marques, S., & Geron, M. 2019. Investigation of competitive tar reforming using activated char as catalyst. *Energy Procedia*, 158: 828-835.

Chen, G., Li, J., Liu, C., Yan, B., Cheng, Z., Ma, W., Yao, J., & Zhang, H. 2019. Low-Temperature Catalytic Cracking of Biomass Gasification Tar Over Ni/HZSM-5. *Waste and Biomass Valorization*, 10(4): 1013-1020.

Dieuzeide, M. L., Iannibelli, V., Jobbagy, M., & Amadeo, N. 2012. Steam reforming of glycerol over Ni/Mg/γ-Al2O3 catalysts. Effect of calcination temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(19): 14926-14930.

Fogler, H. S. 2013. *Elements of Chemical Reaction Engineering*: Pearson Higher Education & Professional Group.

Guan, G., Kaewpanha, M., Hao, X., & Abudula, A. 2016. Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58: 450-461.

Jess, A. 1996. Catalytic upgrading of tarry fuel gases: A kinetic study with model components. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 35(6): 487-494.

Juybar, M., Khanmohammadi Khorrami, M., & Bagheri Garmarudi, A. 2020. FTIR/PLS and SVM multivariate calibrations to determination of the coke amount into the deactivated catalysts and the product of the methanol to gasoline conversion. *Infrared Physics & Technology*, 105: 103229.

Kanagalasara, V., & Venkatesha, T. 2011. Zn–ZrO 2 nanocomposite coatings: Elecrodeposition and evaluation of corrosion resistance. *Applied Surface Science - APPL SURF SCI*, 257: 8929-8936.

Kong, X., Zhang, H., Li, X., Xu, R., Mubeen, I., Li, L., & Yan, J. 2019. Destruction of Toluene, Naphthalene and Phenanthrene as Model Tar Compounds in a Modified Rotating Gliding Arc Discharge Reactor. *Catalysts*, 9(1): 19.

Liu, Y., Zhao, X., Li, J., Ma, D., & Han, R. 2012. Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. *Desalination and Water Treatment - DESALIN WATER TREAT*, 46: 1-9.

Mears, D. E. 1971. Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 10(4): 541-547.

Meng, J., Zhao, Z., Wang, X., Chen, J., Zheng, A., Huang, Z., Wei, G., & Li, H. 2019. Steam reforming and carbon deposition evaluation of phenol and naphthalene used as tar model compounds over Ni and Fe olivine-supported catalysts. *Journal of the Energy Institute*, 92(6): 1765-1778.

Milne, T. A., Evans, R. J., & Abatzaglou, N. 1998. Biomass gasifier"Tars": their nature, formation, and conversion.

Mohammadi, M., Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., & Hemmati, A. 2015. Adsorption of cadmium (II) and nickel (II) on dolomite powder. *Desalination and Water Treatment*, 53(1): 149-157.

Najmi, N. H., Yunos, N. F. M., Othman, N. K., & Asri Idris, M. 2018. Characterisation of Reduction of Iron Ore with Carbonaceous Materials. *Solid State Phenomena*, 280: 433-439.

Petrovic, L. J., & Thodos, G. 1968. Mass Transfer in Flow of Gases through Packed Beds. Low Reynolds Number Region. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 7(2): 274-280.

Pinto, F., Franco, C., André, R. N., Tavares, C., Dias, M., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. 2003. Effect of experimental conditions on co-gasification of coal, biomass and plastics wastes with air/steam mixtures in a fluidized bed system. *Fuel*, 82(15): 1967-1976.

Prando, D., Shivananda Ail, S., Chiaramonti, D., Baratieri, M., & Dasappa, S. 2016. Characterisation of the producer gas from an open top gasifier: Assessment of different tar analysis approaches. *Fuel*, 181: 566-572.

Priecel, P., Kubička, D., Vázquez-Zavala, A., Antonio de los Reyes, J., Pouzar, M., & Čapek, L. 2020. Alternative Preparation of Improved NiMo-Alumina Deoxygenation Catalysts. *Frontiers in Chemistry*, 8.

Qian, K., & Kumar, A. 2017. Catalytic reforming of toluene and naphthalene (model tar) by char supported nickel catalyst. *Fuel*, 187: 128-136.

Song, W., Deng, C., & Guo, S. 2021. Effect of Steam on the Tar Reforming during Circulating Fluidized Bed Char Gasification. *ACS Omega*, 6(17): 11192-11198.

Thamaphat, K., Limsuwan, P., & Ngotawornchai, B. 2008. Phase characterization of TiO2 powder by XRD and TEM\n. *Nat. Sci.*, 42: 357-361.

Valderrama Rios, M. L., González, A. M., Lora, E. E. S., & Almazán del Olmo, O. A. 2018. Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. *Biomass and Bioenergy*, 108: 345-370.

Wu, Y., Pei, C., Tian, H., Liu, T., Zhang, X., Chen, S., Xiao, Q., Wang, X., & Gong, J. 2021. Role of Fe Species of Ni-Based Catalysts for Efficient Low-Temperature Ethanol Steam Reforming. *JACS Au*, 1(9): 1459-1470.

Xue, Y., Zhou, S., Brown, R. C., Kelkar, A., & Bai, X. 2015. Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor. *Fuel*, 156: 40-46.

Zhang, H., Shao, S., Xiao, R., Shen, D., & Zeng, J. 2014a. Characterization of Coke Deposition in the Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Derivates. *Energy & Fuels*, 28(1): 52-57.

Zhang, H., Shao, S., Xiao, R., Shen, D., & Zeng, J. 2014b. Characterization of Coke Deposition in the Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Derivates. *Energy & Fuels*.

Zhang, Y. S., Owen, R. E., Shearing, P. R., Maskell, W. C., Brett, D. J. L., & Manos, G. 2019. A study of coke formed by heavy oil volatilization/decomposition on Y-zeolite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 141: 104630.

Zhu, H. L., Pastor-Pérez, L., & Millan, M. 2020a. Catalytic Steam Reforming of Toluene: Understanding the Influence of the Main Reaction Parameters over a Reference Catalyst. *Energies*, 13(4): 813.

CAPÍTULO 6

Diseño, Construcción y Puesta a Punto del Sistema de Gasificación a Escala Banco

En este capítulo se presenta el diseño, construcción y puesta a punto del sistema de gasificación a escala banco; compuesto por una unidad de alimentación continua, un reactor de lecho fluidizado burbujeante autotérmico, seguido por algunas unidades de retención de sólidos (ciclón y filtro de partículas) y aguas abajo un reformador catalítico con reactor de lecho fijo. Las pruebas de la puesta a punto del sistema de gasificación se realizaron en modo no catalítico utilizando un material inerte (arena) como sólido fluidizante.

Se establecieron los procedimientos para el acondicionamiento y alimentación de la biomasa, la cual fue aserrín de pino. También se plantearon los protocolos para el procesamiento y análisis de las muestras gaseosas, líquidas y sólidas obtenidas del proceso de gasificación; para las dos primeras, se pone a punto la técnica de Adsorción y Extracción en Fase Solida (SPA y SPE). Las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases (GC) con detector de ionización de llama (FID) y conductividad térmica (TCD).

Por último, se verificó el funcionamiento del sistema mediante los análisis másicos y energéticos para las pruebas realizadas en modo no catalítico.

6.1. Diseño y construcción del sistema de gasificación a escala banco

El sistema de gasificación para este estudio fue diseñado y construido a escala banco con el fin de darle un carácter de investigación aplicada y desarrollo tecnológico. Este tipo de escalado permite estudiar el proceso en un volumen relativamente pequeño, pero logrando un comportamiento similar al de escala industrial. El trabajo experimental se orientó hacia la puesta a punto del sistema para alcanzar los principales objetivos del escalado tipo banco; entender los fenómenos fisicoquímicos, detectar los pasos críticos en las operaciones, seleccionar alternativas instrumentales de control y monitoreo para la gasificación continua de la biomasa.

En el diseño y construcción del equipo se emplearon conocimientos empíricos, distintas ecuaciones e información bibliográfica que permitieron el dimensionamiento de cada una de las unidades. El diseño y construcción fue un trabajo conjunto con el taller mecánico de INCAPE.

6.1.1. Reactor de lecho fluidizado burbujeante

El reactor de gasificación es la unidad donde ocurre el proceso de gasificación de la biomasa. Existen diferentes tipos de reactores a emplear en la tecnología de gasificación: lecho fijo (de tiro ascendente o descendente), lecho fluidizado (burbujeante o circulante) (Basu 2010; Sansaniwal, Pal et al. 2017) entre otros.

Para el desarrollo de este trabajo se eligió el reactor de lecho fluidizado burbujeante, este tipo de reactor ha sido el menos estudiado por su complejidad en la fluidización del lecho aunque tiene grandes ventajas como una mayor capacidad de gasificación, contenido de alquitrán medio-bajo

y mejoras en la transferencia de materia y energía (Perry, Green et al. 1984; Motta, Miranda et al. 2018).

Para el diseño del reactor se tomó como base lo reportado por (Pengmei, Chang et al. 2003) y se empleó un material inerte (arena) como material fluidizante. Este sólido fue utilizado durante el diseño, construcción y puesta a punto del sistema. En la **Tabla 6.1** se presentan algunas propiedades físicas de la arena (Hamdhan and Barry 2010; Koppatz, Pfeifer et al. 2011).

Tabla 6.1. Propiedades físicas de la arena.

Muestra	Tamaño partícula (mm)	Densidad aparente (g/cm^3)	Conductividad (W/m.K)	Dureza (Mohs)
Arena	0.25 -0.50	1.7	0.25-1.7	>5

Para determinar algunos parámetros se realizaron pruebas de fluidizado con el material inerte, por lo que se construyó un reactor de vidrio con similares dimensiones al reactor de gasificación a construir. En este reactor de vidrio se fluidizó la arena variando el caudal volumétrico del gas y se determinó: la masa a fluidizar, velocidad mínima de fluidizado (valor mínimo del flujo de gas que atravesará el lecho de partículas manteniéndolo en estado fluido), velocidad máxima de fluidizado (valor límite en que el material fluidizado no es arrastrado con la fase gaseosa al exterior del reactor) y las alturas máxima y mínima de fluidizado. En la **Tabla 6.2** se observan los parámetros determinados para el reactor de lecho fluidizado y sus dimensiones. Además, en la **Figura 6.1** se muestra el esquema del reactor de lecho fluidizado.

Tabla 6.2. Parámetros para diseño del reactor de lecho fluidizado.

Parámetro	Valor
d_l: Diámetro de la zona del lecho [m]	0.04
d_{free}: Diámetro del freeboard [m]	0.057
F_{max}: Flujo volumétrico máximo de fluidizado [L/min]	50
F_{min} :Flujo volumétrico mínimo de fluidizado [L/min]	5
u_{max}: Velocidad máxima de fluidización [m/s]	0.66
u_{min} :Velocidad mínima de fluidización [m/s]	0.06
H_{min}: Altura mínima de fluidización [m]	0.25
H_{max} : Altura máxima de fluidización [m]	0.82
TDH: Altura del freeboard [m]	0.56
Ht : Altura total de reactor [m]	1.38
Masa sólido fluidizado (inerte o catalizador) [g]	400

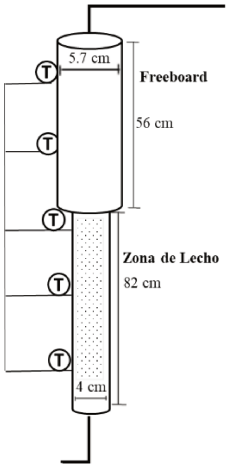


Figura 6.1. Esquema de reactor de lecho fluidizado.

En la **Figura 6.2** se puede observar el reactor de gasificación de lecho fluidizado, construido en acero inoxidable (304) con paredes de espesor de 2.77 mm, el reactor tiene 2 tramos con diferentes dimensiones; en la parte inferior un diámetro de 4 cm y longitud 82 cm (lecho fluidizado), mientras que en la parte superior tiene un diámetro de 5.7 cm y longitud de 56 cm. Este último denominado freeboard o TDH (Transport Disengaging Height), es la altura crítica donde las partículas suspendidas caen nuevamente al lecho por acción de la fuerza de gravedad (Perry, Green et al. 1984). Adicionalmente, el reactor cuenta con sistema de bridas para acoplar o desacoplar tanto en la parte inferior como superior. La temperatura es monitoreada con 5 termocuplas tipo K a lo largo del reactor (dispuestas cada 25 cm).



Figura 6.2. Reactor de gasificación sin y con aislación térmica (imagen real y renderizada).

En la parte inferior del reactor hay un distribuidor de gas, el cual está compuesto por una malla de acero inoxidable de 4 cm de diámetro y tamiz #60 (250 mm) que hace también de soporte del sólido cuando no está en condición de fluidizado. Además, permite que la ceniza pase al colector de cenizas.

En la parte inferior lateral se encuentra la entrada de gas propano que está asociado a un generador eléctrico de alto voltaje 8000v con una bujía, con el cual se genera la chispa para el encendido del equipo. Una vez alcanzada la temperatura de ignición de la biomasa, se suspende la alimentación de gas propano y se realizan las pruebas en modo autotérmico.

En la parte superior del reactor de gasificación se instaló un medidor de presión marca GV de hasta 100 psi (~7 bar) y una válvula de escape. Esta última, tiene doble función como válvula de seguridad (alivio) y para el ingreso de catalizador o material inerte al lecho fluidizado. Cabe resaltar que el reactor de gasificación tiene aislación térmica, con una camisa de lana mineral y una cubierta de acero inoxidable.

6.1.2. Unidad de alimentación

Para establecer la forma de alimentar la biomasa y los agentes gasificantes, se tuvo en cuenta que el reactor es de tipo fluidizado y continuo. Por cuestiones operativas las entradas de alimentación del agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua) están por debajo de la alimentación de la biomasa para lograr su fluidizado.

6.1.2.1. Alimentación de la biomasa

En la **Figura 6.3** se muestra la unidad de alimentación de biomasa que está conformada por una tolva de acero inoxidable (304) conectada en su parte inferior a un tornillo sinfín, la tolva es cónica en la parte inferior y cilíndrica en la superior.

Las dimensiones se determinaron asumiendo un flujo másico de biomasa de 1 kg/h, la densidad del aserrín de pino (0.24 g/cm^3) y un tiempo de operación continua de al menos 3 h. La tolva tiene una capacidad volumétrica ~13 L, en la parte cilíndrica tiene una altura de 80 cm, diámetro de 15 cm y en la parte cónica 20 cm de altura. En la parte superior tiene un cierre con bridas y un visor que permite observar el interior de la tolva y en la parte inferior tiene un tapón que facilita la limpieza. Además, tiene asociado en la parte externa un motor que hace que la tolva constantemente este vibrando para mantener en movimiento el material contenido y minimizar algunos fenómenos negativos (formación de arco) que afectan la alimentación continua.

La alimentación de la biomasa se realiza a través del tornillo sinfín que tiene una longitud de 40 cm y diámetro de 1.5 cm. El tornillo es de acero inoxidable en forma de hélice con un espaciado de 3 cm y está dispuesto desde la tolva de alimentación hasta el centro del reactor. El funcionamiento del tornillo es a través del acoplamiento a un motor trifásico SIEMENS

1LA7063-4AB10 de 0.18 kW, controlado por un variador de frecuencia (50 Hertz); el cual se regula de acuerdo al flujo másico de alimentación. El tornillo en los 15 cm más próximos al reactor de gasificación tiene una camisa de refrigeración para disminuir los problemas en la alimentación ocasionados por el calentamiento de la materia prima.

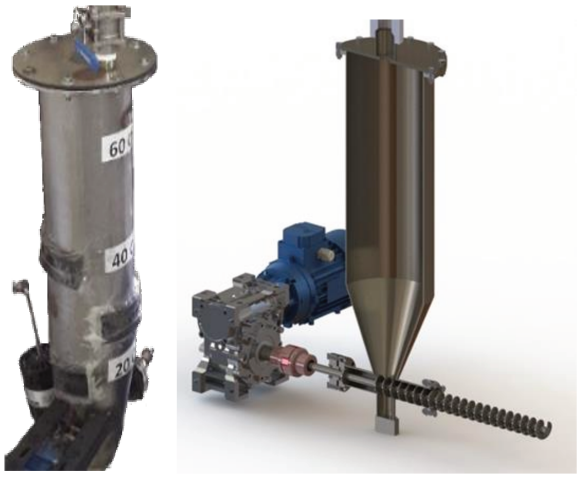


Figura 6.3. Unidad de alimentación de biomasa (imagen real y renderizada).

6.1.2.2. Alimentación de los Agentes Gasificantes (AG)

Aire y oxígeno como agente gasificante: El aire fue el agente gasificante que inicialmente se probó en el equipo debido a sus ventajas económicas y facilidad de uso. El sistema de alimentación de aire está compuesto por un compresor marca BTA TOOlS modelo: IA272063, que cuenta con una serie de filtros de aire para la retención de humedad y un rotámetro ODIN con válvula aguja el cual regula entre 10-100 L/min (**Figura 6.4**). En el caso del oxígeno (tipo industrial: 99.8%), fue alimentado desde un tubo de oxígeno y dosificado al reactor de lecho fluidizado por medio de un rotámetro marca LIGA el cual regula entre 0-8 L/min. Además, se cuenta con un medidor de gases modelo BK-G1.6 con una capacidad máxima de 2.5 m^3/h y un medidor de presión marca GV de hasta 60 psi (~4 bares) dispuesto antes del ingreso de los AG al reactor para su control.



Figura 6.4. Alimentación y control del flujo volumétrico de aire.

Vapor de agua como agente gasificante: La unidad de generación y alimentación de vapor está compuesta de una bomba dosificadora Dosivac modelo Dec10/70 con capacidad máxima de 6 L/h, que inyecta agua a un evaporador eléctrico con exceso de área de transferencia (**Figura 6.5**). El vapor sobrecalentado es dirigido al reactor de lecho fluidizado a través de un caño, el cual es aislado térmicamente para asegurar el ingreso del agua en estado gaseoso.



Figura 6.5. Alimentación de vapor de agua (bomba e intercambiador de calor).

6.1.3. Unidad de retención de material particulado

La unidad de retención de partículas está compuesta por un ciclón con colector de partículas construido en acero inoxidable (304) y con sistema de conexión bridada.

El ciclón es una unidad operativa que permite la separación de partículas muy pequeñas de una corriente gaseosa, se caracteriza por ser una unidad muy sencilla, de alta eficiencia y bajo costo. Los ciclones pertenecen al conjunto de dispositivos que desempeñan su función mediante el sistema de separación inercial, el cual utiliza una aceleración en la masa de gas para separar los sólidos pesados contenidos en los gases, su diseño aprovecha la fuerza centrífuga para separar las partículas del gas por medio de la fuerza gravitatoria (Perry, Green et al. 1984; Leith and Jones 1997). Para una construcción eficiente del ciclón se tienen en cuenta la velocidad del gas que entra al ciclón. De acuerdo a los trabajos de Mujumdar (Mujumdar 1995; Nebra, Silva et al. 2000; Mujumdar 2007) el rango de velocidad en la que se asegura una correcta eliminación de las partículas es 15-30 m/s (**Figura 6.6**).

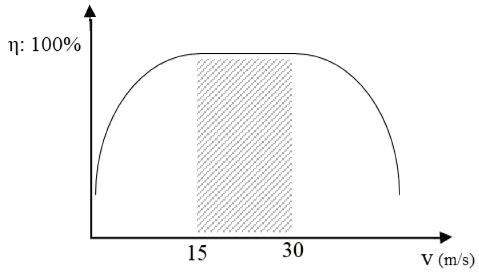


Figura 6.6. Rendimiento de ciclón según velocidad del gas (Mujumdar 2006).

Adicionalmente, se han establecido dos configuraciones de alta eficiencia determinadas por Swift y Stairmand para la construcción del ciclón a partir de las relaciones geométricas (**Tabla**

6.3 y **Figura 6.7**). A continuación, se definen los parámetros geométricos de un ciclón con alta eficiencia establecido por las configuraciones nombradas (Mujumdar 2006).

D: Diámetro del ciclón

De: Diámetro del caño por el que sale el gas del ciclón.

a: Diámetro del caño por el que ingresa el gas al ciclón.

b: Longitud del caño de ingreso del gas al interior del ciclón.

S: Longitud del caño de salida del gas al interior del ciclón.

H: Altura total del ciclón.

h: Altura de la parte cilíndrica del ciclón.

B: Diámetro del caño por el que salen los sólidos del ciclón.

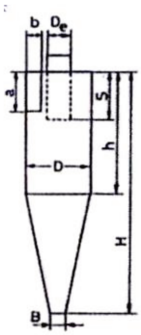


Figura 6.7. Parámetros geométricos para el ciclón (Mujumdar 2006).

Tabla 6.3. Parámetros geométricos según configuración para el ciclón (Mujumdar 2006).

Parámetros geométricos	Swift	Stairmand
D/D	1.00	1.00
a/D	0.44	0.50
b/D	0.21	0.20
De/D	0.40	0.50
S/D	0.50	0.50
h/D	1.40	1.50
H/D	3.90	4.00
B/D	0.40	0.37

Las características del ciclón construido se observan en la **Figura 6.8** y **Tabla 6.4**. De acuerdo a las velocidades de entrada mínima y máxima de los gases, se realizó los cálculos de los parámetros como se observa en la **Tabla 6.5**, estos son similares a las configuraciones de Swift y Stairmand, lo que indica una buena eficiencia en el sistema de separación de partícula construido. Además, los valores de velocidad de gas del sistema están dentro del rango establecido en la curva de Mujumdar.



Figura 6.8. Ciclón y vaso colector (imagen real y renderizada).

Tabla 6.4. Dimensiones del ciclón y colector de partículas.

Parámetros geométricos	Valor
D: Diámetro del ciclón [mm]	85
a: Diámetros de entrada del gas [mm]	6.4
De: Diámetros de salida del gas [mm]	24
h: Altura del cuerpo del ciclón [mm]	80
H: Altura total del ciclón [mm]	260
b: Longitud del caño de entrada del gas [mm]	9.5
S: Longitud del caño de salida del gas [mm]	40
B: Diámetro del caño por el que salen los sólidos [mm]	21.8
Volumen colector de partículas [L]	1
Velocidad de entrada del gas [m/s]	8 - 31.1
Eficiencia de separación ciclón [%]	85

Tabla 6.5. Parámetros geométricos del ciclón construido.

Parámetros geométricos	
D/D	1.00
a/D	0.08
b/D	0.11
De/D	0.28
S/D	0.47
h/D	0.94
H/D	3.01
B/D	0.26

6.1.4. Unidad de reformado catalítico

El propósito de esta unidad es transformar el contenido de alquitrán residual en un gas de síntesis. La unidad de reformado es un reactor continuo de lecho fijo, las dimensiones se determinaron a partir de la densidad del lecho catalítico (**Tabla 6.6**) y masa de catalizador a usar (~150 g), la cual corresponde a una velocidad espacial de (WHSV) ~6 h^{-1}. Esta condición es similar a las reportadas en otros estudios de reformado (Rapagnà, Jand et al. 1998; Yang, Xu et al. 2010; Chang, Chang et al. 2014; Di Giuliano, Foscolo et al. 2021).

Tabla 6.6. Propiedades físicas de los catalizadores empleados en el reformado catalítico.

Catalizador	Tamaño promedio partícula (mm)	Densidad aparente (g/cm^3)
Dol	0.500 -0.850	1.480
RP	0.500 -0.850	0.670
NiMo/Al	0.500 -0.850	0.960
Fe/C	0.500 -0.850	0.870

En la **Figura 6.9** se muestra el esquema de la unidad de reformado y una imagen del reactor construido en acero inoxidable (304). Este tiene una longitud de 38 cm, diámetro de 3.5 cm y en el interior tiene una base hueca con una malla (tamiz #35) de acero inoxidable, la cual sirve de soporte para el lecho catalítico. Este último, tiene una longitud entre 15-20 cm dependiendo de la densidad del catalizador y en la parte superior del reactor tiene un sistema de brida, en el cual está la entrada de una termocupla tipo K con la que se controla la temperatura del lecho catalítico (controlador automático NOVUS N480D) y el ingreso de la corriente gaseosa. El horno asociado al reactor es de 1000 W lo que permite temperaturas de hasta 800 °C. Además, antes y después del reactor de reformado se encuentran los toma muestras de gases.

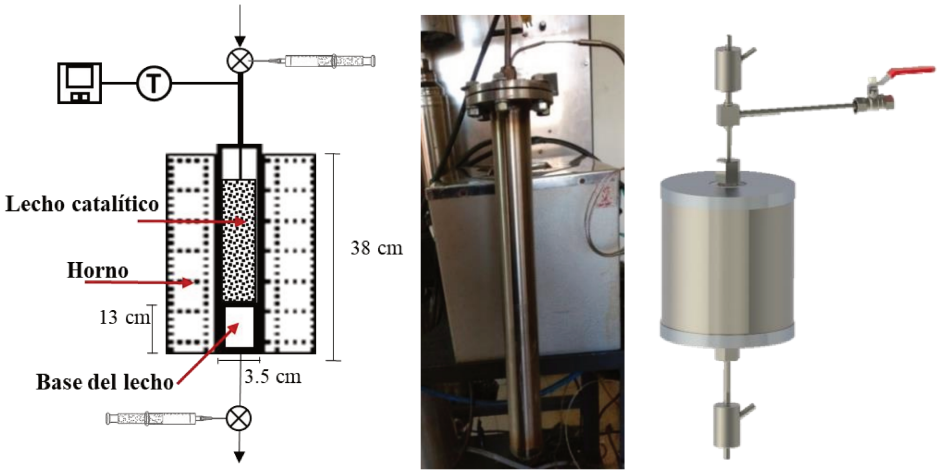


Figura 6.9. Unidad de reformado catalítico (esquema, imagen real y renderizada).

6.1.5. Unidad de acondicionamiento de gases

La unidad de enfriamiento y lavado de gases se emplea para enfriar la corriente gaseosa y condensar el alquitrán que no fue eliminado aguas arriba (gasificación y/o reformado catalítico). Está conformado por una torre de lavado de gases con recirculación de agua y un reservorio, construidos en acero inoxidable; la torre de lavado es una columna a contracorriente, el agua ingresa por la parte superior a un distribuidor tipo ducha mientras que los gases ingresan por la parte inferior lateral y el agua tras el lavado sale por la base de la torre hacia el reservorio.

En la **Figura 6.10** se puede observar la unidad de acondicionamiento construida. La ducha tiene una capacidad volumétrica de ~1 L y las dimensiones se determinaron asumiendo una relación de ~20 entre la altura y el diámetro de la torre (L/D: 90cm/4cm), para asegurar el contacto entre el gas y el agua que fluyen de manera continua.

El reservorio se construyó con una capacidad de ~6.5 L, de los cuales se deja un volumen libre del 30%. Entre la torre de lavado y el reservorio hay una bomba Periférica marca Lusqtoff elevadora de agua (modelo: CPM150), la cual bombea ~2 L/min de manera continua en un sistema cerrado hasta que la temperatura del agua recirculada es ~50 ºC, momento en el que se realiza el cambio de agua limpia a temperatura ambiente y se continua con el sistema cerrado de recirculación. Los gases son dirigidos al medidor volumétrico de salida, modelo G6K con una capacidad máxima de 10 m^3/h.

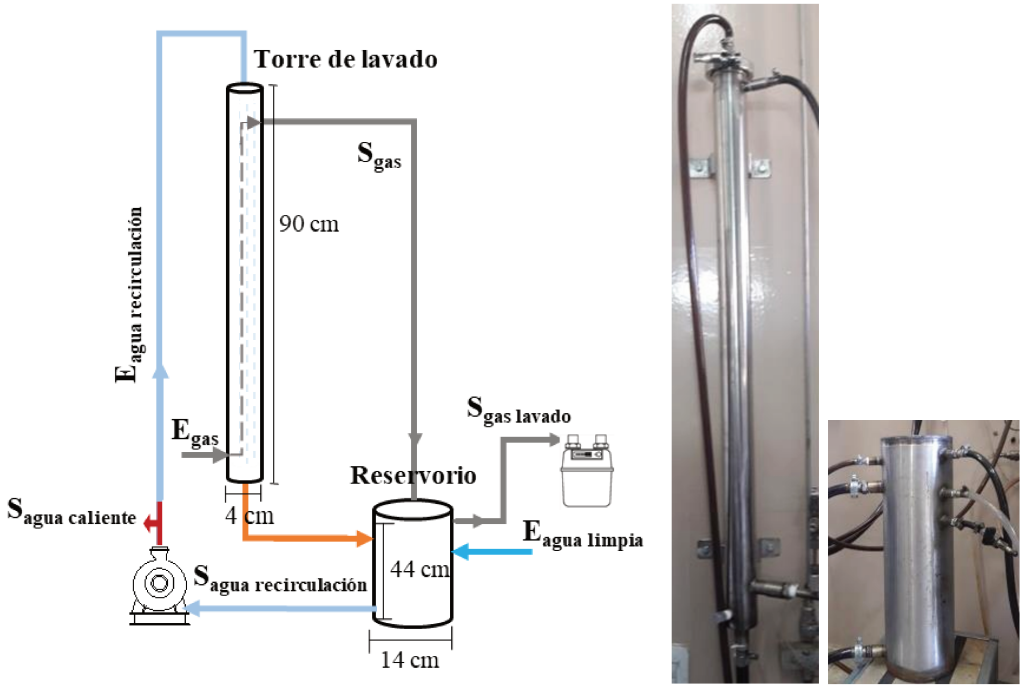


Figura 6.10. Unidad de acondicionamiento de gases (esquema e imagen real).

6.2. Modificaciones funcionales del equipo de gasificación

Tras la construcción de las unidades previamente descritas, fue necesario modificar o adicionar algunas unidades al equipo de gasificación para su correcto funcionamiento. Los cambios que se realizaron fueron los siguientes:

(**1**) Se adicionó a la unidad de alimentación una tolva secundaria con el propósito de no limitar el tiempo de gasificación a la capacidad de la tolva. Por lo que se instaló una segunda tolva construida en acero inoxidable (304) y de forma geométrica similar a la tolva principal, pero con una capacidad volumétrica inferior (~7 L).

En la **Figura 6.11** se puede observar la configuración de la tolva principal y secundaria, las cuales están conectadas a través de una válvula hermética que permite la recarga de la tolva principal durante la prueba. En la tolva secundaria también se dispuso una válvula, la cual permite las recargas; con lo que se asegura una continuidad en la operación.

Además, en el interior de la tolva principal se instaló una placa de acero (70 cm x 6 cm) que ayuda a evitar la compactación del aserrín de pino.



Figura 6.11. Unidad de alimentación de biomasa con tolva principal y secundaria (imagen real y renderizada).

(**2**) se adicionó a la salida del ciclón un filtro de partículas, con el propósito de filtrar el material particulado que no fue retenido por el ciclón debido a su eficiencia del 85%. Este filtro tiene un diseño radial que hace que los gases y el material particulado ingresen por la parte superior y pasen a través del área radial de la malla (tamiz #14) recubierta con fibra de vidrio, a través de la cual quedan retenidos los sólidos y solo pasan los gases, los cuales salen por la parte inferior del filtro.

En la **Figura 6.12** se puede observar el filtro, el cual tiene 15 cm de altura y 10 cm de diámetro. Se encuentra calefaccionado a 350 °C por una resistencia de 1000 W y 220 V evitando que se

condensen los compuestos de alquitrán. Además, tiene un controlador automático de temperatura (NOVUS N480D) y está aislado térmicamente con una camisa de lana mineral y una cubierta de acero inoxidable.



Figura 6.12. Filtro de partículas vista interna y externa (imágenes reales y renderizada).

Con estas modificaciones el sistema de gasificación a escala banco, quedo conformado como se muestra en la **Figura 6.13**, compuesto por la unidad de alimentación de biomasa (**1** y **2**) y de agentes gasificantes (**4**: oxígeno, **5**: aire, **6**: vapor de agua y **7**: vaporizador), el reactor de gasificación de lecho fluidizado autotérmico (**8**), unidades de retención de partículas (**10** y **11**), reformador catalítico (**12**), unidad de acondicionamiento de gases con recirculación (**13** y **14**) y el medidor volumétrico de gases generado (**15**). Como se plantea en el esquema, el sistema tiene una configuración para el desarrollo de pruebas con o sin el reformador catalítico (**12**) en serie aguas abajo del gasificador. Esto se logró con la configuración de válvulas, antes y después de la unidad de reformado catalítico que permiten que este aislada, sin afectar la operación.

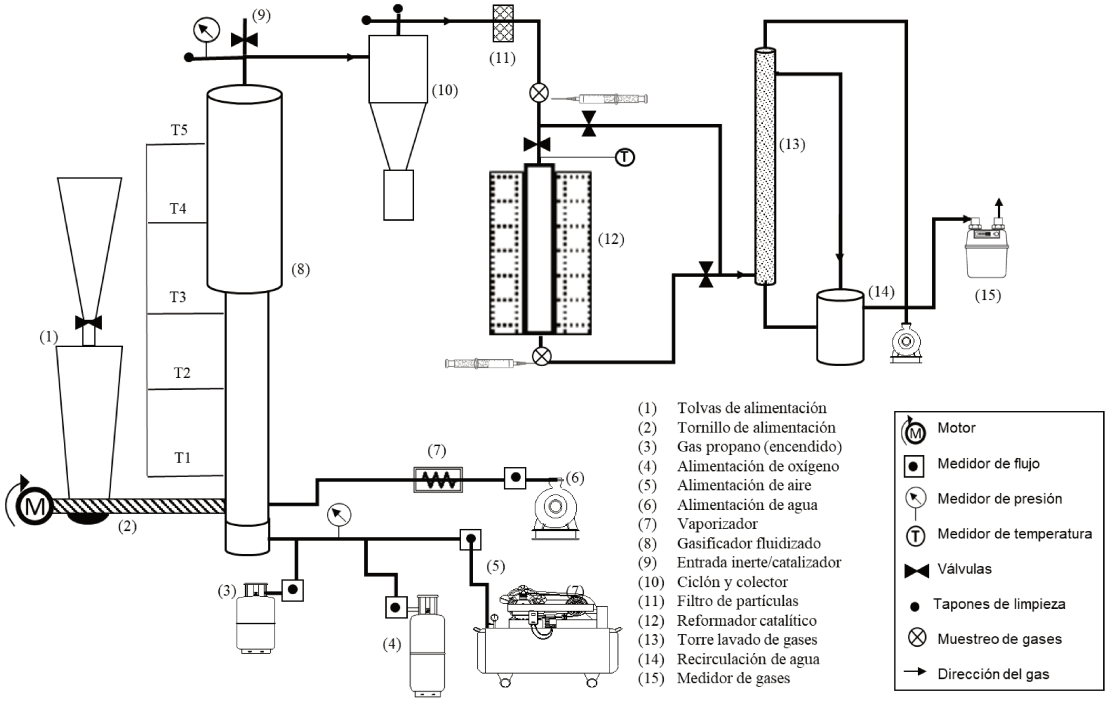


Figura 6.13. Esquema del sistema de gasificación a escala banco.

El sistema cuenta con diversos dispositivos de medición de flujo, presión, temperatura y toma de muestras, que permiten controlar las condiciones operativas durante las experiencias y determinar el avance de la reacción de gasificación y reformado.

En la **Figura 6.14** se muestra la imagen real y renderizada del sistema de gasificación a escala banco. El equipo ocupa un área de 2 m^2 y la mayoría de partes que conforman el sistema están sobre una mesada móvil rodante, facilitando su ubicación en otros espacios para tareas de mantenimiento, limpieza o pruebas en espacios exteriores.

Para el funcionamiento del equipo se necesita suministro eléctrico de alta potencia y agua de red a emplearse en el sistema de enfriamiento del tornillo y acondicionamiento de gases.



Figura 6.14. Sistema de gasificación (imagen real y renderizada).

6.3. Puesta a punto de la operación del sistema de gasificación

La puesta a punto del sistema de gasificación se realizó tras tener el equipo conformado como se mostró previamente. Se empleó como biomasa de alimentación el aserrín de pino, este fue seleccionado por su disponibilidad como residuo en la región (Stoffel 2016; FAO 2018) y por su naturaleza lignocelulósica (Collard and Blin 2014).

En las experiencias no catalíticas se utilizó arena (SiO_2) como material fluidizante, por su estabilidad fisicoquímica y uso en diferentes estudios con reactores de tipo fluidizado (Koppatz, Pfeifer et al. 2011; Motta, Miranda et al. 2018).

En esta etapa se realizaron alrededor de 25 pruebas de gasificación en modo no catalítico (con arena), con aire como agente gasificante y duración de gasificación de 2-5 h. Durante estas experiencias se puso a punto el encendido del gasificador, la alimentación de la biomasa y agente gasificante (aire), el procedimiento para toma de muestras y su procesamiento. Para esto último, se tomaron muestras gaseosas que permitieron identificar los compuestos presentes en la corriente gaseosa, para poner a punto la técnica de adsorción y extracción en fase sólida (SPA y SPE). Además, se estableció el procedimiento para procesar los residuos sólidos (char y cenizas) obtenidos de las pruebas de gasificación.

6.3.1. Protocolo de encendido del gasificador

Como se trabaja con un sistema de gasificación autotérmico, es necesario llegar a la temperatura de ignición de la biomasa a gasificar, con el fin de garantizar el autosostenimiento del proceso de gasificación. Para esto, se generó una chispa usando un generador eléctrico de 8000v conectado a una bujía la cual está ubicada en la parte inferior lateral del gasificador en este mismo sector del caño ingresa el aire y el gas propano (**Figura 6.15**). El flujo volumétrico de estos gases, se determinó a través de ensayos en los que se varió el flujo de ambos combustibles respecto al aumento de la temperatura en el tiempo, con el fin de llegar en el menor tiempo posible al punto de ignición del aserrín de pino. Este fue previamente determinado a través del análisis termogravimétrico (TGA), en el que se observa que la descomposición térmica del material ocurre a ~350 ºC (**Capitulo 4, Figura 4.11**).

El flujo volumétrico del aire para el encendido tiene un límite máximo de 50 L/min para evitar que el material fluidizante (arena) sea arrastrado al ciclón y uno mínimo de 5 L/min que garantice que la llama de encendido no se ahogue con la masa del material fluidizante (400 g de arena); esto fue determinado en la **sección 6.1.1** diseño del reactor.

En la **Figura 6.16** se muestra el perfil de temperatura de encendido con un flujo de aire y propano de 30 y 1.5 L/min respectivamente, así como un esquema del reactor donde se muestra la disposición de las medidas de temperatura a lo largo del reactor empezando su numeración de abajo hacia arriba. Se observa que con esta mezcla de gas de encendido (relación aire: propano de 20:1), las temperaturas más cercanas al punto de ingreso de la biomasa T_1 y T_2 alcanzan una temperatura >350 ºC a ~35 min, indicando que se puede iniciar la alimentación del aserrín de manera gradual. Seguido a esto, se cierra el ingreso de gas propano y se desconecta el generador eléctrico, continuando la alimentación continua de aserrín y del agente gasificante según los

flujos correspondientes a la prueba, gasificando de forma autotérmica con una temperatura de proceso constante.



Figura 6.15. Punto de encendido de la chispa.

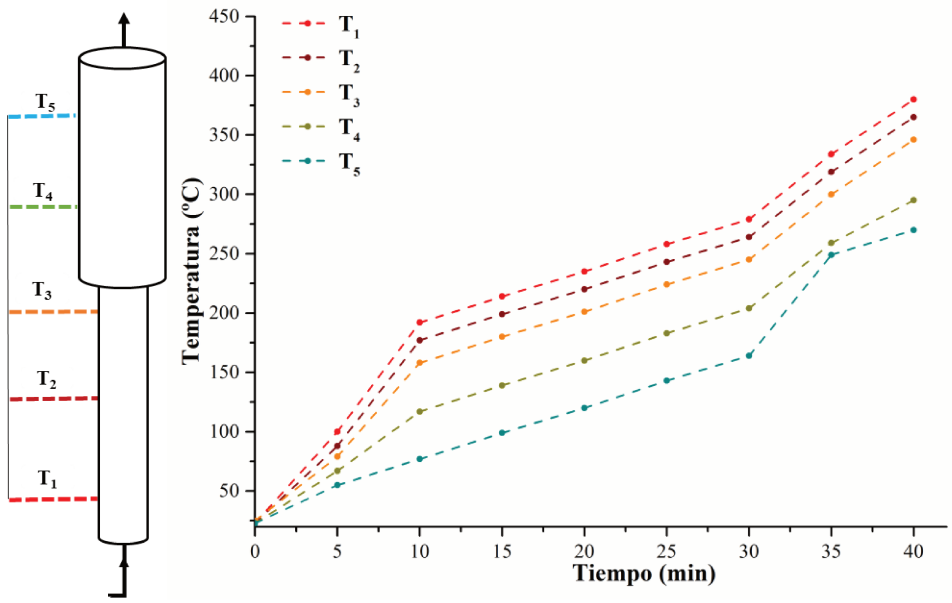


Figura 6.16. Perfil de temperatura durante el encendido (400 g arena, relación aire: propano de 20:1)

6.3.2. Pruebas de acondicionamiento y alimentación del aserrín de pino

Las pruebas de alimentación de la biomasa se realizaron con el propósito de llegar a una operación continua, estable y autotérmica.

Durante las pruebas iniciales de alimentación del aserrín de pino se evidenció la compactación del material al interior de la tolva principal, pese a la acción ejercida por la placa instalada al interior de la tolva. Lo anterior se debe a la humedad del material por lo que se decide secarlo previamente. Por lo tanto, el aserrín fue tratado a 120°C por 48 h en estufa y almacenado (con sílice gel) por un periodo máximo de 20 -24 h hasta su gasificación.

Se estudió la continuidad de la alimentación variando tres tamaños de partícula de aserrín de pino: **(1)** >1.4 mm, **(2)** 0.85-1.4 mm y **(3)** 0.50-0.85 mm (**Figura 6.17**). Para evaluar este parámetro, se realizaron pruebas en frío (sin gasificación) con el tornillo de transporte en su capacidad máxima, equivalente a 30 rpm (**Tabla 6.7**).

Los resultados muestran un flujo discontinuo de aserrín con los mayores tamaños de partícula **(1)** y **(2)**; este comportamiento podría estar relacionado con la mayor heterogeneidad de los tamaños y formas. Mientras que para la muestra de menor tamaño: **(3)** 0.500-0.850 mm se observa un flujo continuo de alimentación, debido a su menor tamaño y homogénea forma, mejorando la distribución del material en el tornillo de alimentación. Con lo anterior, se determinó que el tamaño adecuado de aserrín de pino para la alimentación durante las pruebas de gasificación era de 0.500-0.850 mm **(3)**.



(1) >1.4 mm **(2) 0.85-1.4 mm** **(3) 0.50-0.85 mm**

Figura 6.17. Aserrín de pino de diferentes tamaños.

Para la alimentación de biomasa se realizó la calibración del tornillo de alimentación, relacionando la frecuencia (Hertz) del variador con la velocidad del motor (rpm) y el flujo másico de alimentación. Con la muestra **(3)** se determinaron los valores para las siguientes alimentaciones de aserrín de pino: 0.240, 0.420, 0.840 y 1.680 kg/h (**Tabla 6.7**).

Establecidos los flujos de alimentación a partir de la calibración del tornillo, se prosiguió a realizar pruebas en caliente (gasificación) con el objetivo de obtener los perfiles de temperatura.

Tabla 6.7. Calibración de la alimentación en frío.

Aserrín pino	Frecuencia motor (Hertz)	Velocidad tornillo (rpm)	Flujo másico (kg/h)	Observación
(1)	50	30	0.250	Flujo discontinuo
(2)	50	30	0.380	Flujo discontinuo
(3)	50	30	1.680	Flujo continuo
(3)	25	15	0.840	Flujo continuo
(3)	13	8	0.420	Flujo continuo
(3)	7	5	0.240	Flujo continuo

En la **Figura 6.18** se pueden observar los perfiles de temperatura respecto el tiempo de gasificación para cada uno de los flujos de alimentación establecidos anteriormente. Estas gráficas muestran los valores de temperatura a lo largo del reactor (T_1 a T_5) de manera creciente desde el punto inferior cerca de la alimentación hasta la parte superior del reactor, con un flujo de aire correspondiente a una relación equivalente de ER: 0.35 similar a lo sugerido en algunos reportes (Gil, Corella et al. 1999; Mai and Nguyen 2020) como óptimo para el proceso de gasificación.

Los perfiles inician en ~40 min, que es el lapso de tiempo del proceso de encendido. Se observó que con la alimentación de aserrín de 0.240 kg/h el perfil es inestable en T_1 y T_2 (correspondiente a los primeros 50 cm del reactor, esto puede deberse al bajo flujo de alimentación), ocasionando que la temperatura fluctué y no alcance una estabilidad térmica. Además, T_4 y T_5 (correspondiente a los 50 cm superiores del reactor) se encuentran por debajo de 300 ºC lo que podría generar la condensación del alquitrán y ocasionar problemas operativos. Por otro lado, los perfiles de temperatura con la alimentación de 0.840 y 1.680 kg/h mostraron temperaturas >400 ºC a lo largo del reactor. Para ambas pruebas T_1 y T_2 es de ~ 650 ºC, esta temperatura es alcanzada a ~65 min y se mantiene durante toda la gasificación (~180 min). Finalmente, se estableció que el flujo de alimentación de biomasa a emplear es de 0.840 kg/h; debido a que permite una operación de manera continua, estable y autotérmica. Teniendo en cuenta que el sistema de gasificación tiene una capacidad mínima y máxima de 0.420 y 1.680 kg/h, respectivamente.

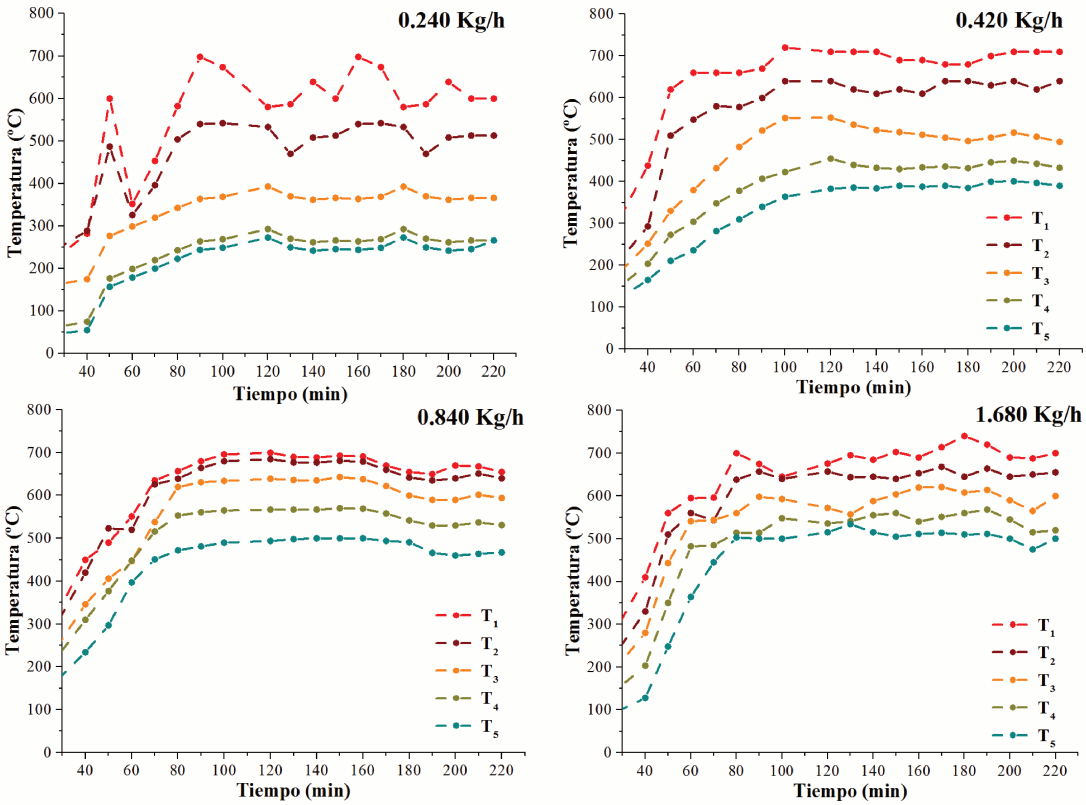


Figura 6.18. Perfiles de temperatura con la variación del flujo másico de la alimentación (con ER: 0.35 y 400 g de arena).

6.3.3. Alimentación del Agente Gasificante (AG)

Después de seleccionar el flujo másico de alimentación de la biomasa se establecieron las condiciones de flujo del agente gasificante, alimentando aire y una mezcla de aire con vapor de agua mediante la variación de la relación equivalente (ER) y relación de vapor/biomasa (SB), las cuales se definen según las siguientes ecuaciones:

$$\textbf{Relación Equivalente (ER)}:: \frac{n_{O_2}\ \text{Alimentadas}}{n_{O_2}\ \text{Estequimetricas}}$$

$$\textbf{Relación de vapor/biomasa (SB)}: \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{\text{biomasa}}}$$

Donde:

$n_{O_2\,\text{Alimentadas}}$: Moles de O_2 alimentadas (mol)
$n_{O_2\,\text{Estequiométrico}}$: Moles de O_2 estequiométrico para combustión total (mol)
$\dot{m}_{H_2O}$: Flujo másico de vapor de agua (kg/min)
$\dot{m}_{\text{biomasa}}$: Flujo másico de biomasa alimentada (kg/min)

Como se muestra en la **Figura 6.19**, se realizaron 4 pruebas de gasificación con el mismo flujo de alimentación de aserrín de pino (0.840 kg/h), variando el flujo volumétrico de aire entre 18-40 L/min que equivale a una relación equivalente (ER) de 0.25-0.55.

Se evidencia que para ER:0.25 las temperaturas (T_1-T_5) se mantienen entre 300-550 ºC, debido a los bajos flujos de aire que favorecen los procesos de pirólisis y que pueden producir mayor cantidad de alquitrán, como también su condensación en el reactor por las bajas temperaturas (Li and Suzuki 2009).

Para un ER: 0.55 se observa que las temperaturas (T_1-T_5) se mantienen entre 650-950 ºC, este flujo alto de aire favorece los procesos de combustión, generando una corriente gaseosa en la que prevalece el CO_2. Además, a mayores temperaturas y dependiendo del tipo de biomasa puede favorecerse la formación de compuestos contaminantes como NO_x, SO_x entre otros (Feng, Li et al. 2003; Zhang, Kajitani et al. 2010; Huynh and Kong 2013). Adicionalmente, las altas temperaturas pueden causar desgaste de los materiales, afectando la durabilidad y estabilidad mecánica del reactor de gasificación.

Por el contrario, con un ER de 0.35 y 0.45 las temperaturas (T_1-T_5) se mantienen entre 400-650 y 500-750 ºC respectivamente. Estas temperaturas se consideran aceptables para la operación del equipo evitando la condensación del alquitrán en el reactor.

A partir de estos resultados, se eligieron los ER de 0.35 y 0.45 con temperaturas de gasificación (T_2) de ~650 y 750 ºC, respectivamente.

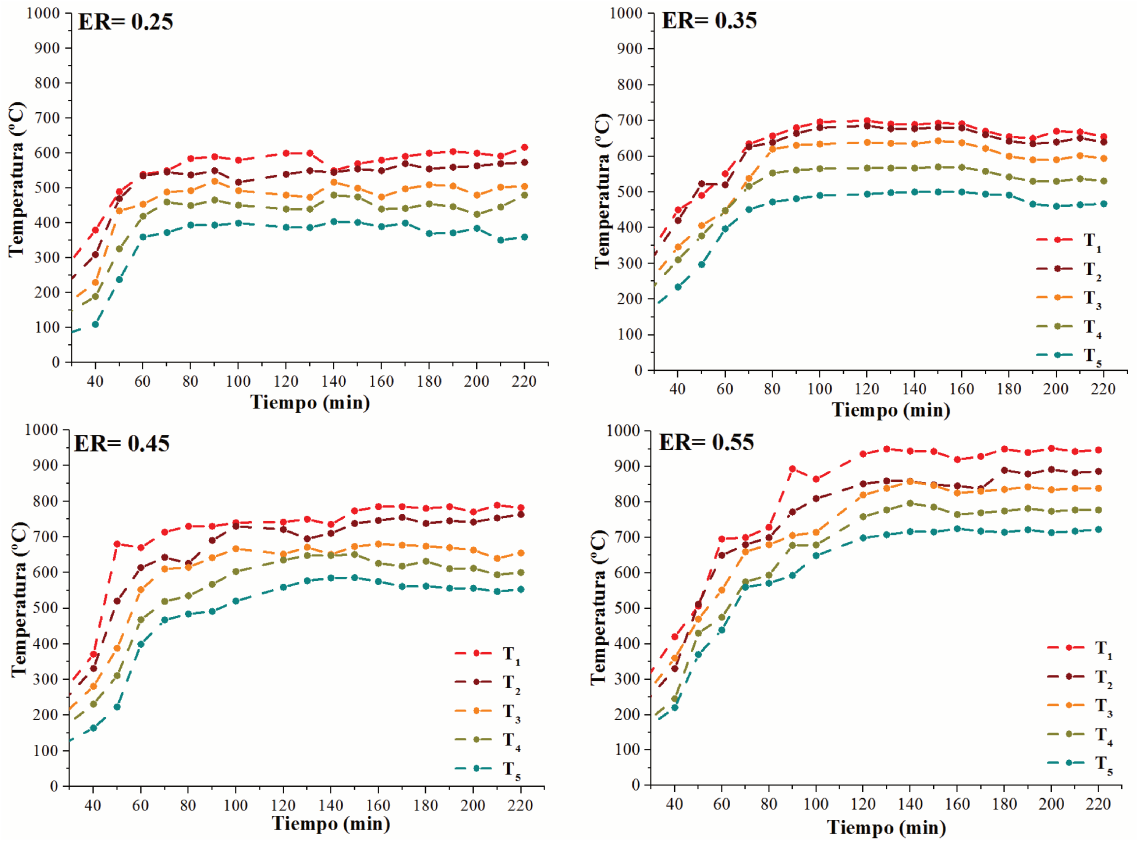


Figura 6.19. Perfiles de temperatura con la variación del ER (con flujo de alimentación: 0.840 kg/h y 400 g de arena).

Luego de seleccionar los valores de ER, se evaluó el efecto del vapor de agua en la temperatura del sistema de gasificación, con la finalidad de elegir el flujo volumétrico de agua a alimentar. Para lo anterior se realizan 4 pruebas de gasificación con el mismo flujo de alimentación de aserrín de pino (0.840 kg/h), flujo de aire de 32 L/min que corresponde al ER: 0.45 elegido, el cual presenta la mayor de temperatura (750 ºC). Esto debido a que el ingreso de vapor ocasiona una caída en la temperatura final (600 ºC) por el sobrecalentamiento del vapor y las reacciones endotérmicas que se promueven con el aporte de agua.

Para estudiar este parámetro se varió el flujo volumétrico de agua que ingresa al vaporizador con valores de 0, 6, 12 y 20 mL/min; que corresponden a SB de 0, 0.003, 0.006, 0.009, respectivamente. Para estas pruebas, se procedió a encender el equipo como se estableció en la sección **6.3.1**, llegando a una temperatura estable sin aporte de vapor. Posteriormente pasados 20 min se llega a una nueva condición de estabilidad térmica con el aporte de vapor de agua al sistema.

En la **Figura 6.20,** se muestran los perfiles de temperatura en el sistema a lo largo del tiempo en función del flujo de agua. El perfil de temperatura sin vapor de agua, muestra que los valores de T_1 a T_5 se mantienen entre 500-750 ºC como se observó en la elección del ER: 0.45. Por el contrario, el perfil con el mayor aporte de agua (20 mL/min) muestra un descenso en las

temperaturas a ~60 min, llegando a T_1-T_5 entre 350-550 ºC; lo que puede generar problemas operativos y desfavorecer algunas reacciones en el sistema de gasificación.

Para los valores intermedios de flujo de agua de 6 y 12 mL/min, los perfiles muestran un comportamiento similar con valores de T_1 a T_5 de 500-650 ºC, siendo la temperatura promedio en T_1 y T_2 de ~650 ºC. Por la similitud en los perfiles y condiciones operativas, se eligió el mayor flujo de vapor de agua (12 mL/min), el cual podría favorecer reacciones de reformado con vapor durante la gasificación; esto puede ser de relevancia dado que los reportes bibliográficos han mostrado que el vapor de agua podría mejorar la calidad del gas (Cortazar, Santamaria et al. 2023). En este sentido, se determinó un flujo de agua de 12 mL/min correspondiente a un SB: 0.006.

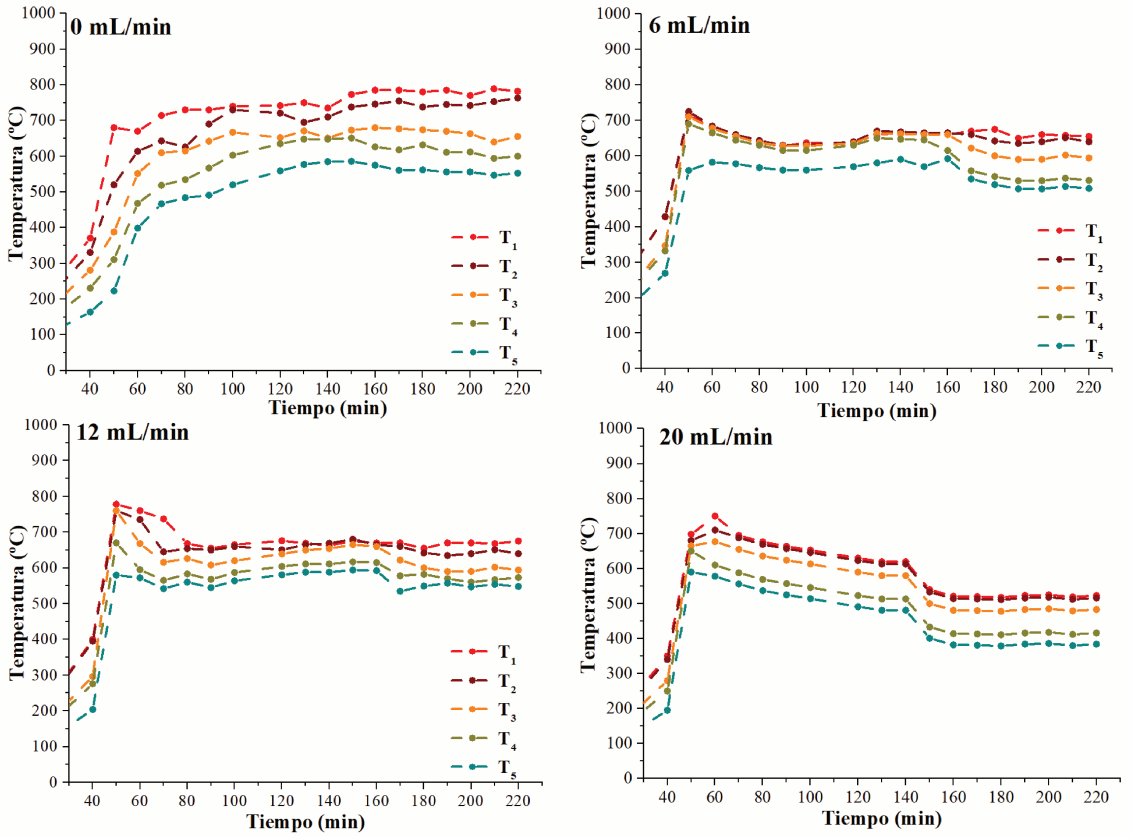


Figura 6.20. Perfiles de temperatura con la variación del flujo de agua: 0, 6, 12 y 20 mL/min (con flujo alimentación: 0.840 kg/h, 400 g de arena y ER: 0.45).

6.3.4. Técnica de toma y procesamiento de muestras

En esta sección se pone a punto la toma y procesamiento de las muestras gaseosas y de los residuos sólidos generados durante la gasificación (residuo carbonoso y cenizas).

6.3.4.1. Toma de muestras por Adsorción en Fase Solida (SPA)

Para determinar el contenido de alquitrán se utilizó el método de adsorción en fase sólida (SPA). Las ventajas de este método en comparación con el método convencional de captura en frío, son su simplicidad, precisión y reproducibilidad (Israelsson, Seemann et al. 2013).

El principio de este método es que los compuestos de alquitrán de la fase de gaseosa queden adsorbidos en una fase sólida. Los puntos de muestreo se colocaron después del filtro de partículas y del reactor de reformado catalítico, la temperatura se mantiene por encima de 300 ºC para evitar la condensación de alquitrán. Los gases se analizan en muestras tomadas con un volumen de 600 mL, con lo que se obtiene una adsorción, extracción y detección cromatográfica representativa y cuantificable.

La muestra se toma manualmente con una jeringa conectada a un cartucho que contiene el adsorbente y una aguja que es insertada a través de un septum para tomar la muestra de gas caliente (**Figura 6.21**), la corriente de gas pasa por el adsorbente donde queda retenido el alquitrán y el gas pasa a la jeringa de gases para su respectivo análisis cromatográfico en GC-TCD. Mientras que el cartucho se refrigera para que no haya pérdida de compuestos volátiles hasta el momento de la elución, según la literatura (Israelsson, Seemann et al. 2013) debería realizarse dentro de las 24 h posteriores al muestreo para evitar la desorción de los componentes más volátiles.

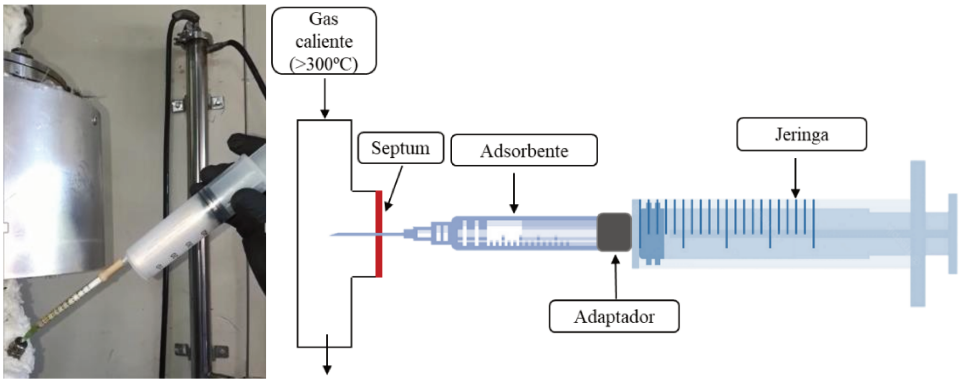


Figura 6.21. Sistema de muestreo con la técnica SPA (imagen real e ilustración).

En la bibliografía (Brage, Yu et al. 1997; Van de Kamp, De Wild et al. 2006; Israelsson, Seemann et al. 2013) reportan el uso de un adsorbente del tipo base de aminopropil/sílice en la técnica SPA para la cuantificación del alquitrán, en estos trabajos utilizan entre 100 a 500 mg de adsorbente en el cartucho. Para esta tesis se eligió el mismo tipo de sólido como adsorbente, de la marca Agilent Bondesil-NH_2. Los ensayos se realizaron utilizando muestras modelos de los principales y más representativos compuestos orgánicos en el alquitrán. Según la literatura, los valores de concentración de tolueno, fenol y otros compuestos de alquitrán de una corriente

típica de gasificación de biomasa están entre 1000–3000 ppm por compuesto (Brage, Yu et al. 2000; Rios, González et al. 2018; Chen, Zhao et al. 2019; Zhang and Pang 2019).

En esta tesis se escogieron tres compuestos de referencia con diferente naturaleza química, como son los aromáticos de un anillo (tolueno), aromáticos policíclico (naftaleno) y fenólicos (fenol) empleando como estándares internos hexadecano y 4-etoxifenol para poner a punto la técnica de SPA; posteriormente se determinó la masa de absorbente a utilizar.

En la **Figura 6.22** se muestra el porcentaje de adsorción de los tres compuestos variando la masa del adsorbente en el cartucho. Se observa que entre 200-500 mg de adsorbente en el cartucho, los porcentajes de adsorción del tolueno, naftaleno y fenol mostraron un ligero aumento con valores en el rango de 56-64%, 62-78% y 97-99%, respectivamente. En este sentido, se tomó como referencia 350 mg de adsorbente para la toma de muestra en el análisis SPA.

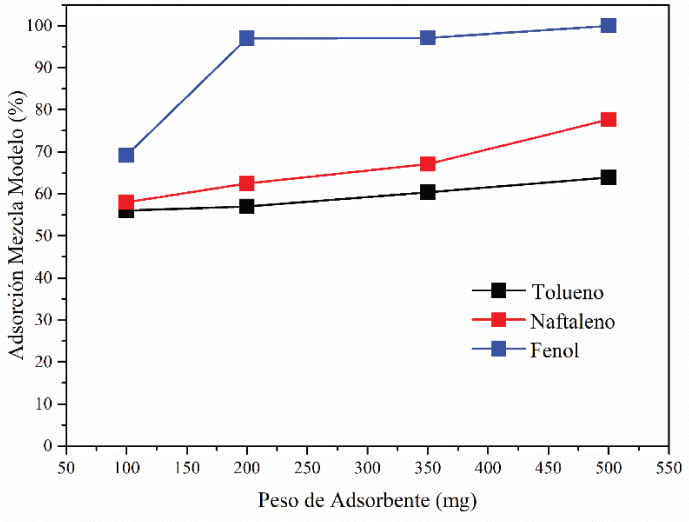


Figura 6.22. Porcentaje de adsorción de la mezcla modelo (3000 ppm) variando masa de adsorbente.

En la **Tabla 6.8** se reportan datos de reproducibilidad de la adsorción de la mezcla modelo con 1000 ppm de cada compuesto en el adsorbente y estándares internos. Los resultados muestran que la adsorción de compuestos de alquitrán tiene un error relativo ≤ 3.0 %, indicando reproducibilidad de la técnica con el adsorbente y la masa elegida (350 mg).

Tabla 6.8. Datos de reproducibilidad de la técnica SPA.

SPA	**%Adsorción Aromáticos de un anillo**	**%Adsorción Aromáticos Policíclicos**	**%Adsorción Fenólicos**
Promedio	63.0	71.2	98.8
Desviación Estándar	1.9	1.9	1.3
Error Relativo (%)	3.0	2.7	1.3
Incertidumbre	± 1.9	± 1.9	± 1.3

Por otro lado, los gases no condensables que pasaron a través del cartucho SPA fueron analizados en un cromatógrafo GC-TCD marca Shimadzu 2014 con columna empacada marca Carbosphere de 2 m de longitud, 0.53 mm de diámetro interno, un espesor de 1 µm y el gas carrier usado fue nitrógeno con un flujo de 35 mL/min. Las condiciones operativas del análisis cromatográfico se observan en la **Figura 6.23**.

Presión Inyector	**Rampa Temperatura Columna**
210 Kpa / 20 min	50 ºC / 20 min

Temperatura Inyector: 200ºC
Temperatura Detector TCD: 50ºC
Corriente TCD: 50 mA

Figura 6.23. Condiciones cromatográficas GC-TCD

La identificación de los productos gaseosos no condensables se realizó comparando los tiempos de retención de los gases puros. Para la cuantificación se realizaron curvas de calibración con una mezcla estandarizada de gases para obtener los respectivos factores de respuesta. Los datos de integración obtenidos como áreas bajo las curvas y los factores de respuesta permitieron determinar la composición de gas, relación H_2:CO y poder calorífico inferior (LHV) a través de las siguientes ecuaciones:

$$\textbf{Composición gas}\ (\%) = \left[\frac{N_i}{N_T}\right] * 100$$

Donde:

N_i: Flujo molar de cada gas en el producto gaseoso (mol/h).

N_t: Flujo molar total de gases generados (mol/h).

$$\textbf{Relación } \mathbf{H_2:CO} = \frac{\text{moles } H_2 \text{ generado}}{\text{moles CO generado}}$$

$$\textbf{LHV}\left(\frac{MJ}{Nm^3}\right) = \sum X_i * LHV_i$$

Donde:

LHV: Poder calorífico inferior (MJ/Nm^3: kJ/L) (Nm^3: 1 m^3 normalizado de gas a 0 ºC y presión atmosférica).

X_i: Fracción molar de cada gas en el producto gaseoso.

LHV_i: poder calorífico inferior (MJ/Nm^3): LHV_{H2}:11.2; LHV_{CO}: 13.1; LHV_{CH4}:37.1; LHV_{CO2}:0; LHV_{N2}:0

$$\textbf{Rendimiento gas total}\left(\frac{\mathrm{Nm^3}}{\mathrm{kg_{biomasa}}}\right)=\left[\frac{\dot{v}_{\text{gas total}}}{\dot{m}_{\text{biomasa}}}\right]$$

$$\textbf{Rendimiento syngas}\left(\frac{\mathrm{Nm^3}}{\mathrm{kg_{biomasa}}}\right)=\left[\frac{\dot{v}_{\text{syngas}}}{\dot{m}_{\text{biomasa}}}\right]$$

Donde:

$\dot{v}_{\text{gas total}}$: Flujo volumétrico total ($\Sigma\ \dot{v}_{H2}+\dot{v}_{CH4}+\dot{v}_{CO}+\dot{v}_{CO2}+\dot{v}_{N2}$) ($Nm^3/h$)
$\dot{v}_{\text{syngas}}$: Flujo volumétrico gas de síntesis (syngas) ($\Sigma\ \dot{v}_{H2}+\dot{v}_{CH4}+\dot{v}_{CO}+\dot{v}_{CO2}$) ($Nm^3/h$)
$\dot{m}_{\text{biomasa}}$: Flujo másico de biomasa alimentada (kg/h)

6.3.4.2. Extracción en Fase Solida (SPE) de las muestras

Después de realizar el muestreo con la técnica de SPA se emplea la técnica de extracción en fase solida (SPE), donde se realiza la elución con eluyentes de diferente fuerza eluotrópica para la recolección de los alquitranes en dos fracciones. Este método es comúnmente empleado para la extracción de compuestos adsorbidos que se separan en función de sus propiedades químicas y físicas. Este método se basa en los principios de la cromatografía y entre sus ventajas están: el bajo tiempo de análisis, menor uso de solventes peligrosos, buena reproducibilidad y separación comparada con otros métodos como la extracción líquido-líquido.

De la misma manera que la técnica SPA, la de SPE se realizó con base en lo reportado en la literatura para el análisis de alquitrán (Brage, Yu et al. 1997; Israelsson, Seemann et al. 2013). Para realizar la elución del alquitrán adsorbido en el cartucho SPA, se utilizó el sistema de extracción que se muestra en la **Figura 6.24** donde se observa la forma en que se extraen, así como las muestras líquidas (eluciones) obtenidas de dicho proceso y que posteriormente son analizadas por cromatografía GC-FID.



Figura 6.24. Sistema de extracción con la técnica SPE (montaje para extracción y eluciones).

Como esta reportado en la literatura (Brage, Yu et al. 1997; Van de Kamp, De Wild et al. 2006; Israelsson, Seemann et al. 2013), la elución se realiza en 2 etapas: una elución aromática y una elución fenólica. Antes de la elución se agregan directamente al cartucho 200 µL de estándares internos hexadecano (750 ppm) y 4-etoxifenol (750 ppm), los cuales se disuelven en los solventes de elución. Para la extracción del alquitrán en el adsorbente, primero se eluye con 2 mL de diclorometano (DCM, marca: Cicarelli), para separar la fracción aromática del cartucho y después se eluye con 2 mL de una solución (1:1) DCM e isopropanol (IPA, marca: Cicarelli), la cual se emplea para la extracción de los compuestos fenólicos. Las eluciones fueron realizadas con un flujo bajo (0.1 mL/min), obteniendo dos eluciones: aromática y fenólica.

En la **Tabla 6.9** se reporta la reproducibilidad de la extracción de la mezcla modelo con 1000 ppm de cada sustancia en el adsorbente y estándares internos. Los resultados muestran que la extracción de compuestos de alquitrán tiene un error relativo ≤ 3%, indicando la reproducibilidad de la técnica.

Tabla 6.9. Datos de reproducibilidad de la técnica SPE.

SPE	% Extracción Aromáticos un anillo	% Extracción Aromáticos Policíclicos	% Extracción Fenólicos
Promedio	61.1	82.2	81.0
Desviación Estándar	1.2	1.9	1.3
Error Relativo (%)	1.9	3.0	1.3
Incertidumbre	± 1.2	± 1.9	± 1.3

Las dos muestras líquidas de las eluciones, son analizadas en un cromatógrafo GC-FID marca Shimadzu 2014 con columna capilar HP INNOWax de Polietilenglicol de 30 m de longitud, 0.32 mm diámetro interno y un espesor de 0.5 µm. Las condiciones operativas del análisis cromatográfico se observan en la **Figura 6.25.**

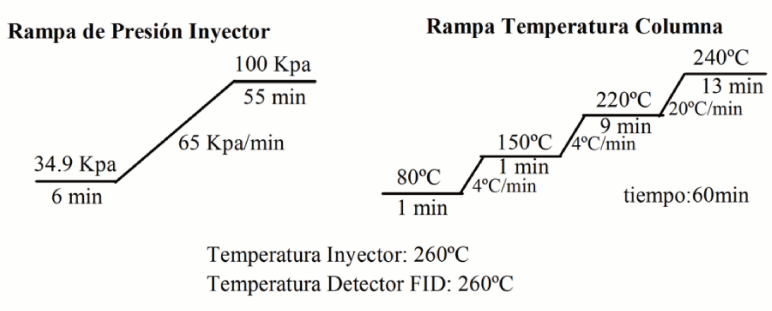


Figura 6.25. Condiciones cromatográficas GC-FID

La identificación de los compuestos de alquitrán se realizó agrupándolos por familias, tomando como referencia algunas clasificaciones reportadas en la literatura (Qin, Campen et al. 2015;

Valderrama Rios, González et al. 2018). Inicialmente se tomaron como referencia el tolueno, naftaleno y fenol, representativos de las familias de los compuestos aromáticos de un anillo, policíclicos y fenólicos; para la identificación de sus tiempos de retención en las mezclas analizadas con las condiciones cromatografías anteriormente nombradas. Además, se realizaron curvas de calibración de estos compuestos y los estándares internos (hexadecano y 4-etoxifenol) para obtener los respectivos factores de respuesta y usarlos como referencia para la cuantificación. Para determinar los tiempos de retención de los compuestos de alquitrán por familia se realizó en las mismas condiciones el análisis con cromatografía de gases acoplada a un detector de masas (equipo Thermo Scientific ISQ-Thermo Scientific Trace 1300), esto permitió discriminar el alquitrán por familias como se reporta en la **Tabla 6.10**.

Tabla 6.10. Clasificación del alquitrán por familias según tiempo de retención.

Clasificación alquitrán	Tiempo de retención (min)
Alifáticos	2.5-4.3
Aromáticos de un anillo	4.4-14
Aromáticos Policíclicos	14-20
Fenólicos	20-32
Otros	32-60

Los datos de integración obtenidos como áreas bajo las curvas, factores de respuesta, porcentajes de adsorción (SPA) y extracción (SPE) permitieron determinar el contenido de alquitrán (error ≤ 8.4 %) con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Alquitrán}_{GC} = C_{\text{alquitran GC}} * V_{SPE}$$

$$\text{Alquitrán}_{SPE} = \text{Alquitrán}_{GC} + \text{Alquitrán}_{GC} * \left(\frac{\%_{no\ extraído\ SPE}}{100}\right)$$

$$\text{Alquitrán}_{Final} = \text{Alquitrán}_{SPE} + \text{Alquitrán}_{SPE} * \left(\frac{\%_{no\ adsorbido\ SPA}}{100}\right)$$

$$\textbf{Contenido de alquitrán } \left(\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{Nm^3}}\right) = \left[\frac{\text{Alquitrán}_{Final}}{V_{\text{gas adsorbido}}}\right]$$

$$\textbf{Contenido de alquitrán } \left(\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{kg_{Biomasa}}}\right) = [\text{Contenido Alquitrán} * \text{Rendimiento gas total}]$$

Donde:

Alquitrán_{GC}: Masa de alquitrán determinados por GC (g)

$C_{\text{Alquitrán GC}}$: Concentración de alquitrán determinados por GC (g/L)

v_{SPE}: Volumen extraído por SPE (L)

Alquitrán $_{SPE}$: Masa de alquitrán extraída por SPE (g)

$\%_{\text{no extraído SPE}}$: Porcentaje de estándares no extraído por SPE (%)

Alquitrán $_{Final}$: Masa de alquitrán Final (g)

$\%_{\text{no adsorbido SPA}}$: Porcentaje de estándares no adsorbido por SPA (%)

$v_{\text{gas adsorbido}}$: Volumen de gas adsorbido (Nm^3)

6.3.4.3. Procesamiento de sólidos generados durante gasificación

Durante la gasificación de biomasa se generan productos gaseosos y sólidos como el residuo carbonoso (char) y las cenizas, los residuos sólidos quedan depositados en el fondo del gasificador de lecho fluidizado (colector de cenizas) mezclados con el material fluidizante. Además, en las unidades de retención de sólidos conformada por el ciclón y el filtro de partículas queda retenido el residuo carbonoso. Para cuantificar las cenizas y el residuo carbonoso, se realiza un tratamiento termogravimétrico; el cual consiste en pesar los residuos del fondo seguido de un tratamiento térmico a 700 ºC por 24 h y se asume que la pérdida de masa corresponde a la masa del residuo carbonoso mientras que la masa que se mantiene corresponde al material inerte (arena) y las cenizas generadas durante la gasificación del aserrín de pino.

$$\text{Char}_{\text{Fondo}} = R_{\text{Fondo eliminado}}$$

$$\textbf{Porcentaje de Char}\ (\%) = \left[\frac{R_{\text{Ciclón}} + R_{\text{Filtro}} + \text{Char}_{\text{Fondo}}}{\text{Biomasa Alimentada}}\right] * 100$$

$$\textbf{Porcentaje de Ceniza}\ (\%) = \left[\frac{R_{\text{Fondo}} - (R_{\text{Fondo-eliminado}} + M_{\text{solido fluidizante}})}{\text{Biomasa Alimentada}}\right] * 100$$

Donde:

Char $_{Fondo}$: Char en el residuo de Fondo (g)

R $_{Fondo}$: Residuo sólido obtenido en el reactor de gasificación (fluidizante gastado + char + cenizas) (g)

R $_{Fondo\ eliminado}$: Residuo de char eliminado a 700 ºC (g)

R $_{Ciclón}$: Residuo de char en el ciclón (g)

R $_{Filtro}$: Residuo de char en el filtro de partículas (g)

M $_{Sólido\ fluidizante}$: Sólido fluidizante usado después de la prueba de gasificación (g)

6.3.5. Protocolo de gasificación

Después de la construcción y puesta a punto del sistema de gasificación se estableció un protocolo. Inicialmente se planteó el caso más básico, que corresponde a pruebas en modo no

catalítico (arena en el lecho fluidizado), con aire/oxígeno y vapor de agua como agente gasificante y sin la unidad de reformado catalítico aguas abajo del gasificador.

En la **Figura 6.26** se muestra el diagrama de flujo con cada una de las etapas que conforman una prueba de gasificación, incluyendo las etapas previas y posteriores como son: el acondicionamiento de la biomasa, cuantificación del char y cenizas y el procesamiento del alquitrán por medio de las técnicas SPA y SPE.

Durante la prueba de gasificación se realiza una revisión del estado correcto del equipo en frío. Se coloca la biomasa al interior de las tolvas, se verifica que el flujo másico de alimentación del tornillo de transporte corresponda con el establecido para la prueba, se prosigue a cerrar todas las bridas, tapones y demás puntos de cierres para revisar las posibles fugas y corregirlas.

Tras las verificaciones en frío, se procede a encender el equipo a través del protocolo establecido. Luego de se continúa con la prueba de gasificación de manera autotérmica, tomando muestras de gases y alquitrán cada 60 min. Durante el proceso se realiza la verificación las temperaturas, presiones, flujos y la correcta operación del sistema.

Adicionalmente, durante la prueba se realizan llenados de las tolvas de alimentación de manera intermitente y de acuerdo a la necesidad del sistema, así como purgas de agua al sistema de acondicionado de gases para mantener el agua de la ducha a temperatura ambiente. Cabe resaltar que estas actividades no afectan la continuidad de la prueba.

Cuando finaliza la gasificación, se realiza el corte de alimentación de biomasa, del flujo del agente gasificante y se deja enfriar todo el sistema hasta llegar a temperaturas inferiores a los 100 ºC; se realiza la apertura de las unidades, limpieza y recolección de residuos sólidos del fondo, ciclón, colector y filtro de partículas.

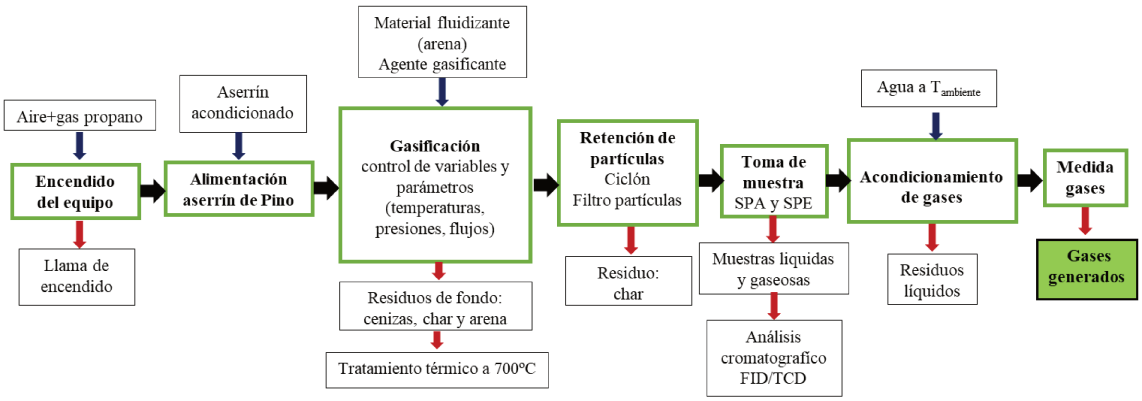


Figura 6.26. Diagrama de flujo de la gasificación en modo no catalítico.

6.4. Pruebas de gasificación en modo no catalítico

Con el protocolo de gasificación, las técnicas para procesamiento del alquitrán y de los residuos sólidos generados en el proceso ya establecidos, se estudió la gasificación en modo no catalítico del aserrín de pino en el gasificador a escala banco autotérmico de lecho fluidizado.

Al estudiar la gasificación de biomasa, es importante comprender que durante el proceso ocurren una serie de etapas que pueden ser simultáneas y/o progresivas, tal como se muestra en la **Figura 6.27**. En esta se observa el secado, pirólisis, combustión y reducción, generadas durante la gasificación en un reactor de lecho fluidizado (Motta, Miranda et al. 2018).

Inicialmente, ocurre el secado de la biomasa por encima de los 150 °C y la humedad se convierte en vapor. Luego a temperaturas superiores a 400°C se genera el craqueo térmico de la biomasa seca (pirólisis), generando char y gases condensables (alquitrán) y no condensables (H_2, CO, CO_2, CH_4, entre otros). El oxígeno del aire reacciona con las sustancias combustibles generadas (gases de pirólisis, alquitrán y char) oxidándolas de manera parcial o total; formando CO, CO_2, vapor y alquitrán residual. Posteriormente, tienen lugar las reacciones de reducción que se dividen en reacciones heterogéneas (el char reacciona con oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono e hidrógeno) y homogéneas (en donde los gases reaccionan entre sí).

Como consecuencia del proceso de oxidación, la entalpía de reacción es exotérmica lo que genera un aumento de la temperatura, favoreciendo el proceso de reducción el cual es endotérmico. Los anteriores procesos permiten obtener durante la gasificación una mezcla final de gases no condensables (H_2, CO, CH_4, CO_2, entre otros), compuestos de alquitrán, sólidos como el char y cenizas.

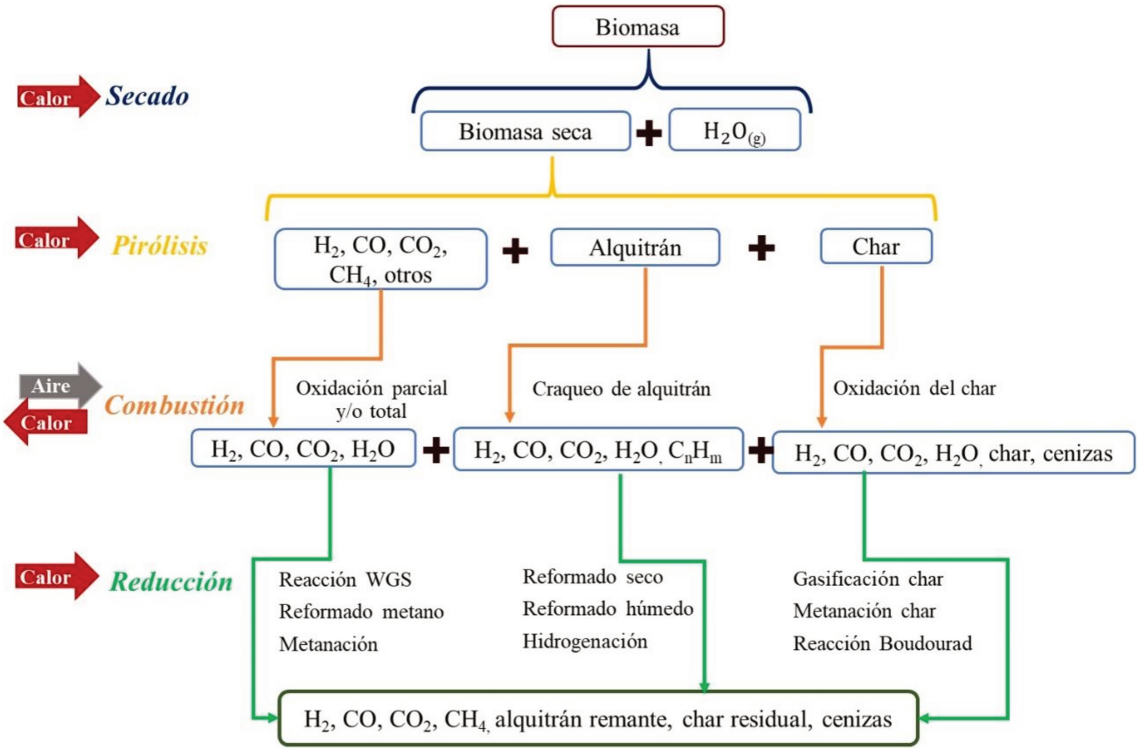


Figura 6.27. Etapas de la gasificación.

En esta sección se estudió el comportamiento del sistema de gasificación construido y se obtuvo los resultados iniciales de gasificación usando el material inerte (arena) como un punto de

partida para compararlos con los resultados de gasificación en modo catalítico en el siguiente capítulo**.** En estas pruebas se evaluó el efecto de diferentes condiciones de gasificación en modo no catalítico, tales como: relación equivalente (ER), relación vapor de agua/biomasa (SB) y tiempo de gasificación.

En la **Tabla 6.11** se reporta el compilado de las tres pruebas realizadas en modo no catalítico (400g de arena), en las que se usa el mismo flujo másico de alimentación de aserrín de pino (0.840 kg/h) y se varió el ER y SB.

Las pruebas están enumeradas de la siguiente manera: **1** (ER: 0.35, SB: 0), **2** (ER: 0.45, SB: 0) y **3** (ER: 0.45, SB: 0.006). En estas se reportan los valores de contenido de alquitrán, composición de gases, relación H_2:CO y LHV (kJ/L) a los 60 min de gasificación, manteniéndose la tendencia a lo largo de cada una de las pruebas. También se reportan los resultados de rendimiento de gases, cuantificación del char y cenizas generadas durante la prueba (180 min).

Tabla 6.11. Compilado pruebas de gasificación en modo no catalítico.

Prueba	**1**	**2**	**3**
Alimentación (kg/h)	0.84	0.84	0.84
Temperatura (°C)	650	750	650
ER	0.35	0.45	0.45
SB	0	0	0.006
Contenido de alquitrán (g/kg $_{biomasa}$)	149.6	106.0	96.5
Contenido de alquitrán (g/Nm^3)	60	40	30
Rendimiento gas total (Nm^3/kg $_{biomasa}$)	2.23	3.00	3.16
Rendimiento de syngas (Nm^3/kg $_{biomasa}$)	0.94	1.06	1.15
H_2 (%)	3	4	3
CO (%)	12	13	11
CH_4 (%)	3	3	3
CO_2 (%)	14	12	12
H_2:CO	0.25	0.30	0.27
LHV (kJ/L)	3	3.3	2.9
Char (%)	5.6	4.5	3.9
Cenizas (%)	1.5	2.3	2.5

En la **Figura 6.28** se muestra el cromatograma obtenido de las eluciones de alquitrán obtenidas a través de la técnica SPE realizada a los compuestos adsorbidos a través de SPA y analizadas en el GC-FID. En esta figura se muestran dos cromatogramas sobrepuestos, en negro el correspondiente a la elución aromática y en rosa el de la fenólica. Además, se señalan los picos correspondientes a los estándares internos (hexadecano y 4-etoxifenol) y compuestos de referencia (tolueno, naftaleno y fenol).

Los compuestos de alquitrán por familias fueron clasificados como se indicó en la **Tabla 6.10**; alifáticos (2.5-4.3 min), aromáticos de un anillo (4.4-14 min), aromáticos policíclicos (14-20 min), fenólicos (20-32 min) y otros (32-60 min). Se identificaron más de 50 compuestos, entre los que están: heptano, dodecano, tolueno, xileno, estireno, benzofurano, naftaleno, fenol, antraceno, acetol, furfural, tetrahidrofurano y otros. Es importante destacar que los grupos

clasificados y los compuestos observados concuerdan con los tiempos de retención de los compuestos de referencia como tolueno, naftaleno y fenol; los cuales nos permiten clasificar las familias de alquitrán de manera más concisa. De forma general los compuestos observados, concuerdan con el alquitrán obtenido de los procesos de gasificación de biomasa, según diferentes reportes bibliográficos (Yu, Zhang et al. 2014; Zhou, Dichiara et al. 2018).

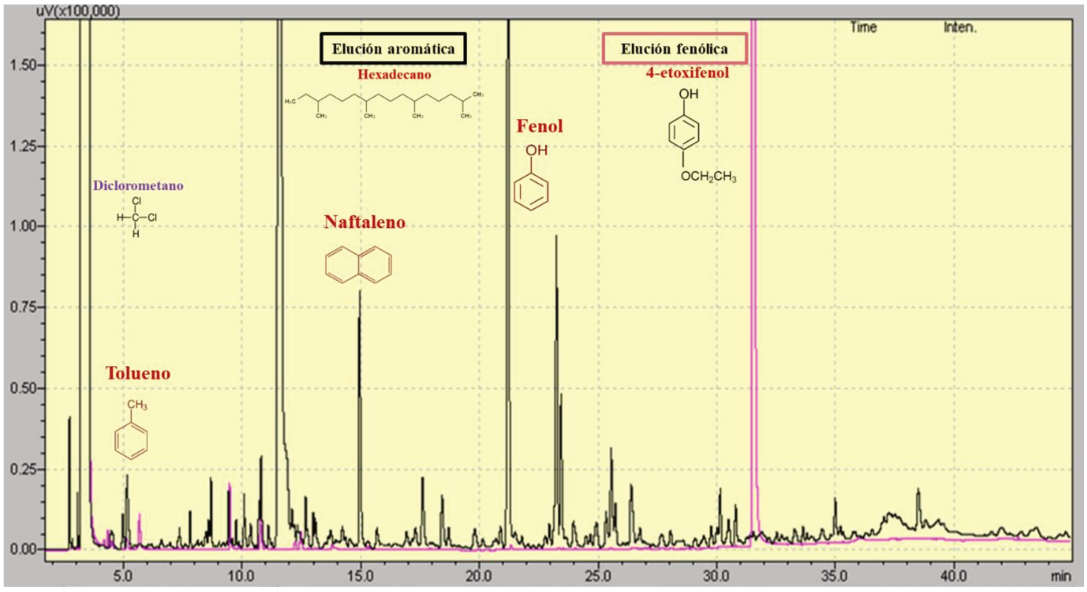


Figura 6.28. Cromatograma de compuestos de alquitrán con CG detector FID.

En la **Tabla 6.11** se reportan los resultados de contenidos de alquitrán en g/Nm^3 y g/kg$_{biomasa}$ para cada una de las pruebas realizadas. Adicionalmente, en la **Figura 6.30** se muestra el porcentaje (%) de los compuestos clasificados por familias: alifáticos, aromáticos de un anillo, aromáticos policíclicos, fenólicos y otros; en esta clasificación se agruparon los compuestos de referencia tolueno, fenol y naftaleno con su respectiva familia química.

Los resultados muestran contenidos de alquitrán de 60, 40 y 30 g /Nm^3 con las pruebas 1, 2 y 3, respectivamente. Siendo evidente un menor contenido de alquitrán al aumentar el ER, lo que es acorde con los valores obtenidos del contenido de char, rendimiento de gases y masa de alquitrán por kg de biomasa (**Tabla 6.11**).

Los resultados pueden atribuirse a la mayor temperatura (~750 ºC) en la prueba 2, con un ER superior y sin aporte de vapor de agua, favoreciendo termodinámicamente varias reacciones como craqueo, reducción, entre otras. Disminuyendo en cierta medida el contenido de alquitrán en el sistema autotérmico.

Se ha observado una relación entre el contenido de alquitrán y la temperatura, la cual es ilustrada en la **Figura 6.29**, mostrando que el rendimiento hacia la producción de alquitrán es menor a mayores temperaturas. Es importante resaltar que en sistemas autotérmicos como el estudiado, la temperatura depende del aporte del agente gasificante (ER y SB). En este sentido,

los resultados de las pruebas del presente estudio muestran contenidos de alquitrán de 30-60 g/Nm^3, similares a los reportado (Cortazar, Santamaria et al. 2023) para este tipo de sistemas con arena como material fluidizante (15-80 g/Nm^3) y a la tendencia mostrada en la **Figura 6.29**. Además, a temperaturas muy altas (>800 ºC) se logra la eliminación de gran parte del alquitrán, pero el remanente puede estar formado principalmente por compuestos más refractarios o aromáticos policíclicos que tienen estructuras más complejas y pueden generar dificultades para su eliminación aguas abajo (Li and Suzuki 2009).

Por otro lado, en la prueba 3 se observa el efecto positivo del aporte de vapor de agua en la mezcla de AG con el mayor ER, se evidencia que el agua contribuye a la disminución del contenido de alquitrán en un 25% comparada con la prueba con el mismo ER sin vapor de agua, lo que indicaría que se favorecen reacciones de reformado con vapor [C_nH_m + n H_2O → (n + m/2) H_2 +nCO] (Arregi, Amutio et al. 2018) siendo la prueba con el valor más bajo de contenido de alquitrán a pesar de que la temperatura fue menor (650 °C).

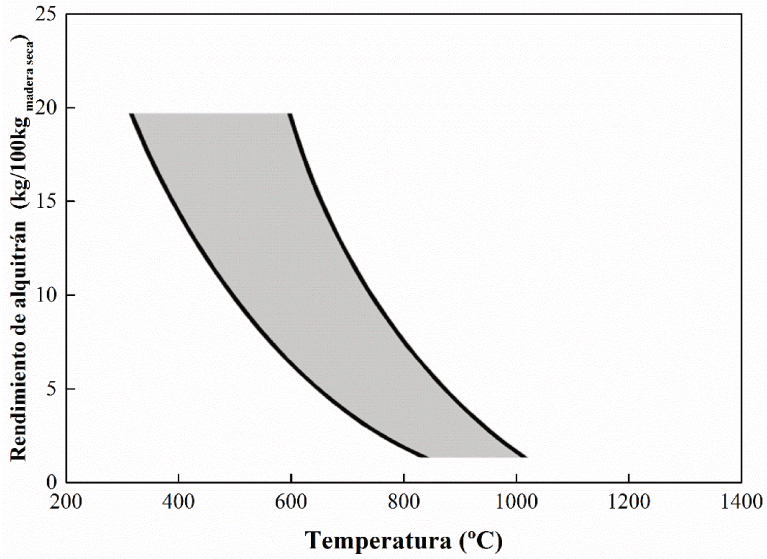


Figura 6.29. Rendimiento de alquitrán según la temperatura de gasificación (Li and Suzuki 2009).

Para los compuestos de alquitrán por familias, se observa que en las tres pruebas predominan los aromáticos de un anillo, seguido de los compuestos fenólicos. Adicionalmente, se evidencia que el aumento del ER y la presencia de vapor de agua, disminuyen en mayor medida los compuestos fenólicos, alifáticos y otros; lo que concuerda con la tendencia decreciente en el contenido total de alquitrán. Estos resultados son acordes a la formación de alquitrán durante los procesos de gasificación, la cual depende de las condiciones de gasificación (temperatura, agente gasificante, entre otros).

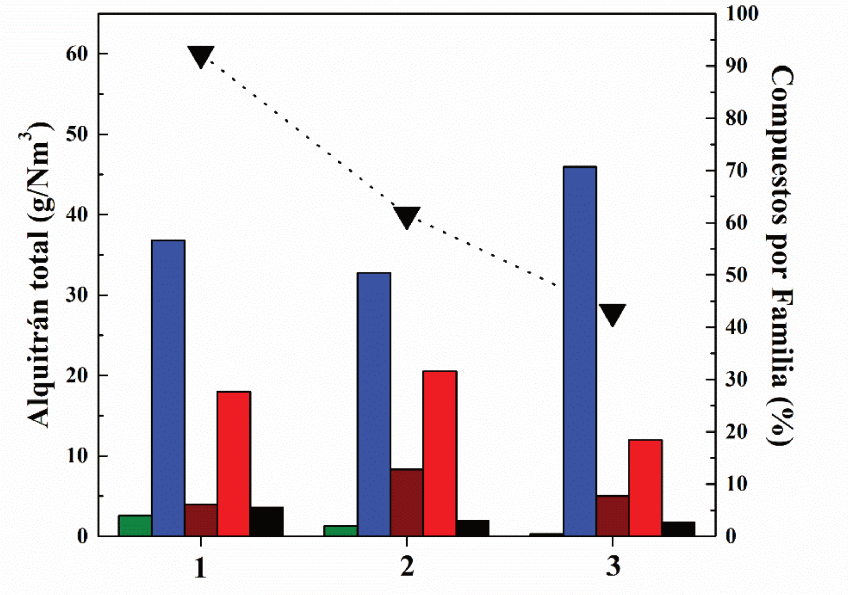


Figura 6.30. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos, ■ otros. Condición (**1**) ER: 0.35, SB:0 (**2**) ER: 0.45, SB:0 (**3**) ER: 0.45 y SB: 0.006.

En la **Figura 6.31** se muestra la formación de los diferentes compuestos de alquitrán de acuerdo a la temperatura de gasificación, este comportamiento fue propuesto por Baker (Baker, Brown et al. 1988) donde agrupó los diferentes compuestos de alquitrán en relación a la evolución térmica. También se observa la clasificación de los productos de la gasificación en primarios, secundarios y terciarios los cuales fueron agrupados por Evans y Milne (Milne, Evans et al. 1998) según su reactividad y temperatura.

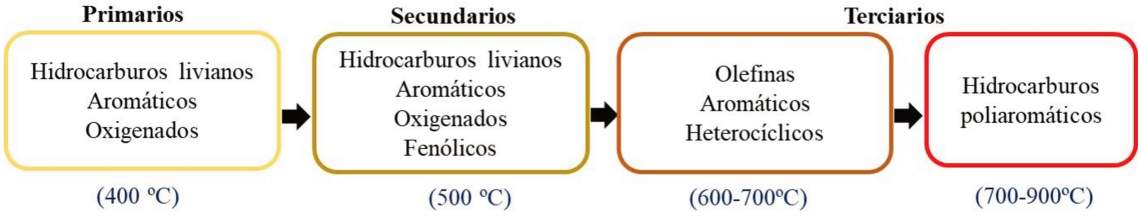


Figura 6.31. Formación del alquitrán respecto a la temperatura.

El alquitrán se forma durante la gasificación a través de diferentes reacciones que dependen de las condiciones del proceso, siendo la temperatura una de las principales promotoras a través de reacciones primarias que dan como productos hidrocarburos livianos, aromáticos y oxigenados. Posteriormente se dan reacciones secundarias que convierten compuestos oxigenados a hidrocarburos livianos y fenólicos. Finalmente, a temperaturas mayores a 600 ºC se empiezan a formar los aromáticos, heterocíclicos e hidrocarburos aromáticos policíclicos.

De acuerdo a la ruta de formación de alquitrán, la composición de estos en la prueba 1 (T: 650 °C) muestra que los compuestos primarios se pueden estar transformando a secundarios mediante diferentes reacciones como la deshidroxilación, desmetoxilacion y desmetilación de acuerdo a los mecanismos propuestos en la literatura (Zhou, Dichiara et al. 2018), formando hidrocarburos aromáticos y fenólicos, tal como se observó con la contribución del 80% de estas dos familias en el total del alquitrán.

Para la prueba 2 con T: 750°C, se observa una mayor transformación de los compuestos secundarios a terciarios, evidenciando una disminución en el porcentaje de la mayoría de las familias de alquitrán con excepción de los aromáticos policíclicos; los cuales aumentaron. En este caso, el aumento del ER y por ende de la temperatura generan que los compuestos fenólicos y alifáticos reaccionen entre sí, favoreciendo la formación de aromáticos policíclicos. Esto es acorde con los reportes (Sricharoenchaikul, Frederick et al. 2002; Zhou, Dichiara et al. 2018) que han propuesto diferentes mecanismos basados en la generación de heterocíclicos a partir de radicales libres generados con compuestos modelos como fenol, vanilina, olefinas, entre otros.

En la prueba 3, el efecto más significativo en el mecanismo de formación del alquitrán podría estar relacionado con el aporte de vapor de agua en la gasificación. Diferentes reportes (Cortazar, Santamaria et al. 2023) demuestran que la presencia de vapor de agua favorecen las reacciones de craqueo o de reformado de los compuestos de alto peso molecular, produciendo hidrocarburos menos refractarios con enlaces (C-O-C) o fenólicos que son más fáciles de transformar o eliminar durante la gasificación; lo que podría sustentar el aumento del porcentaje de compuestos aromáticos de un anillo (~75 %), la disminución en las demás familias y el menor contenido de alquitrán para esta prueba en comparación con las pruebas 1 y 2.

En la **Figura 6.32** se muestra el cromatograma obtenido de la inyección de los gases generados a través de las pruebas de gasificación no catalítica de aserrín de pino, donde se evidencia que se genera gas de síntesis (syngas): H_2, CO, CH_4 y CO_2. Además, en el cromatograma no se observa la presencia de óxidos de azufre y/o nitrógeno, ni de hidrocarburos livianos (etano, propano, etc); lo cual puede atribuirse a que no hay presencia de estas sustancias durante este proceso o están por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada (<1ppm). Estos resultados son positivos, dado que se observaron los compuestos de interés como: H_2, CO y CH_4, los cuales realizan aporte al poder calorífico.

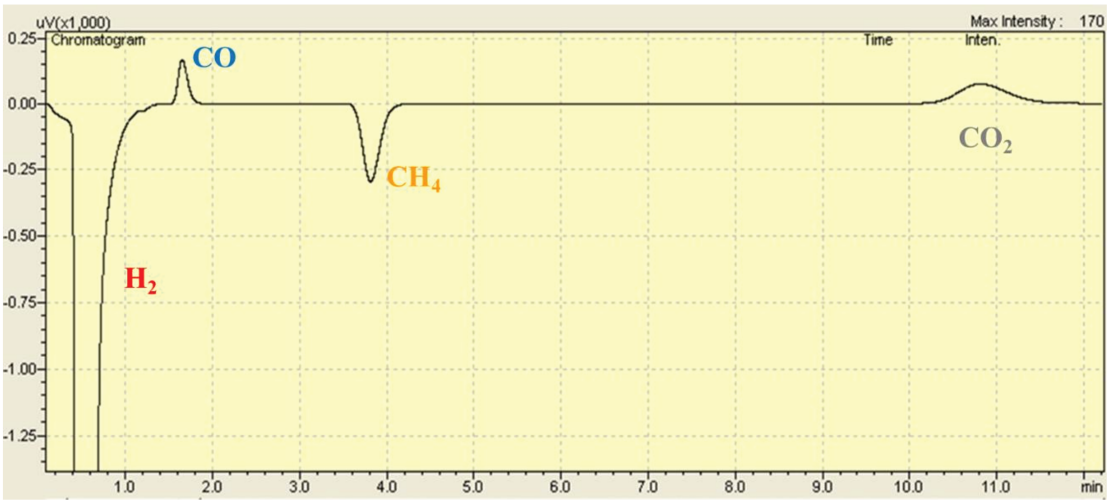


Figura 6.32. Cromatograma de gases con CG detector TCD.

En la **Tabla 6.11** se reporta la composición porcentual de los gases obtenidos en las pruebas 1, 2 y 3; los cuales fueron similares entre sí, con H_2: 2-3%, CO: 11.5-13%, CH_4: ~3%, CO_2: de 12-14% y con N_2 correspondiente al porcentaje restante de los gases (~68%). Los altos porcentajes de los dos últimos gases, está relacionado con el hecho de que el agente gasificante usado es aire; por lo que la calidad del syngas es baja debido a la dilución. Esto también es observado en los bajos valores de poder calorífico (LHV: ~3 kJ/L), lo que concuerda con lo reportado en otros estudios (Couto, Rouboa et al. 2013; Cortazar, Santamaria et al. 2023) con similares condiciones en el proceso donde obtienen LHV de 3-6 kJ/L.

Analizando los resultados de rendimiento de gas total y syngas de las pruebas realizadas se observan valores muy similares, pero con mayores rendimientos en las pruebas 2 y 3. Estos resultados pueden estar relacionados con el aumento del ER y la presencia de vapor de agua, favoreciendo mayor descomposición de la biomasa y char a través de reacciones como la de gasificación de char y el reformado con vapor de alquitrán.

Es importante destacar que los valores de rendimiento de gas total incluyen el aporte del N_2 (gas inerte aportado por el aire), mientras que el rendimiento del syngas no contiene al N_2.

En la **Figura 6.33** se reporta la composición de los gases (%) y LHV para cada una de las pruebas estudiadas. Se observa entre la prueba 1 y 2, que al aumentar el ER de 0.35 a 0.45 se da un leve aumento en el porcentaje de H_2 y CO, mientras el CO_2 disminuye ligeramente; lo cual concuerda con el mayor valor de LHV (>3 kJ/L) observado para la prueba 2. Lo anterior, se puede sustentar con el aumento de temperatura de 650 a 750 ºC debido al mayor aporte de AG (aire) en esta última. Este mismo comportamiento ha sido estudiado en la literatura (Wang and Chen 2013; Khezri, Wan Ab Karim Ghani et al. 2019) y puede ser atribuido a que a mayor temperatura se favorecen reacciones endotérmicas como Boudouard ($C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$) y reformado seco ($C_nH_m + (n/2)CO_2 \rightarrow 2nCO + (m/2)H_2$).

Por otro lado, en la prueba 3 con aporte de agua se observa una leve disminución en los porcentajes de los 4 compuestos gaseosos en comparación con la prueba 2 y valores similares a la prueba 1, presentando el menor valor de LHV (< 3 kJ/L).

Lo anterior se puede atribuir al proceso endotérmico generado por la presencia del vapor de agua, incrementando los requerimientos energéticos y disminuyendo así, el LHV en el proceso autotérmico. Además, los resultados muestran que la adición de vapor de agua aumenta el rendimiento hacia la producción total de gas, aunque no se evidencien cambios significativos en la composición de gases y relación H_2:CO en las pruebas evaluadas (**Tabla 6.11**).

Este comportamiento puede deberse a las reacciones de reformado de vapor (C_nH_m + (n/2) H_2O → (m⁄2 + n)H_2 + nCO) y WGS (CO + H_2O ↔ CO_2 + H_2) generadas por la adición de vapor de agua, impulsando una mayor producción de gas (Arregi, Amutio et al. 2018).

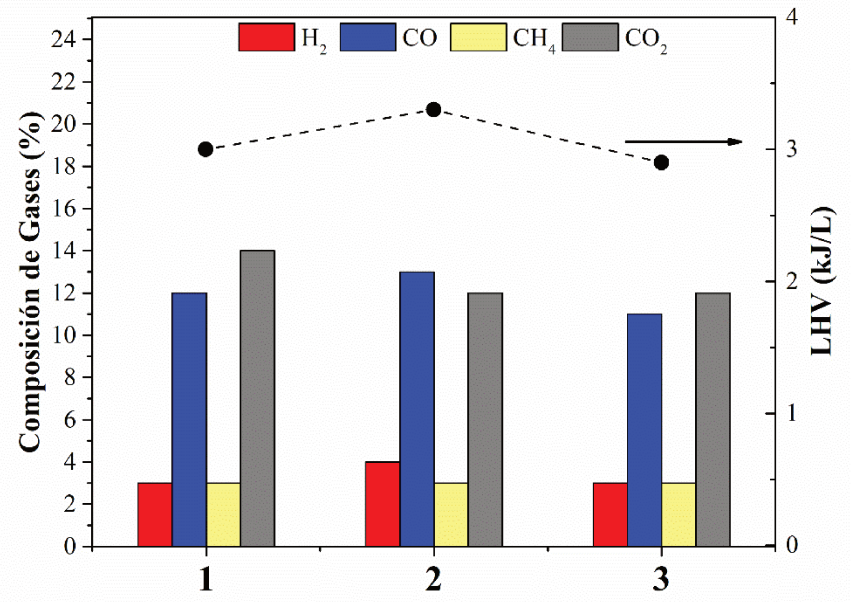


Figura 6.33. Composición gases (%) y LHV del gas (●). Condición (**1**) ER: 0.35, SB: 0 (**2**) ER: 0.45, SB: 0 (**3**) ER: 0.45 y SB: 0.006.

Basados en los resultados obtenidos en las pruebas con valores de poder calorífico y relación H_2:CO de ~3 kJ/L y ~0.30, respectivamente. Se puede establecer que estos valores están por debajo de los recomendados para aplicaciones directas en motores de combustión interna (>5 kJ/L) (Lee, Balu et al. 2013; Safarian, Unnthorsson et al. 2020). Lo anterior, muestra que el gas obtenido es pobre; lo cual es resultado del uso de aire como agente gasificante durante el proceso.

En la **Figura 6.34** se pueden observar los residuos sólidos generados durante la gasificación, tales como el char, cenizas y arena usada; los cuales conforman los residuos del fondo (a), mientras que la mayor parte del char queda en el ciclón y filtro de partículas (b). Posteriormente los residuos del fondo son sometidos al tratamiento termogravimétrico ya descrito (sección **6.3.4.3**).

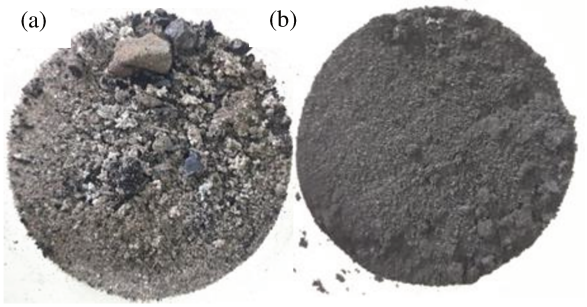


Figura 6.34. (a) Muestras solidas de residuos fondo y (b) residuos del ciclón-filtro partículas.

La **Tabla 6.11** muestra que los porcentajes de char y cenizas varían entre 3.9-5.6 y 1.5-2.5 %, respectivamente. Estos valores están en el rango reportado del análisis próximo realizado al aserrín de pino a través del análisis TGA (**Capítulo 4**).

Al analizar los resultados, se observa que la prueba 1 tiene el mayor porcentaje de char y menor cantidad de cenizas, esto podría estar asociado a la gasificación con menor aporte de aire como AG; generando menores porcentajes de descomposición del char en el sistema por la temperatura más baja.

Comparando las pruebas 2 y 3, se evidencia que la presencia de vapor de agua durante la prueba 3 disminuye en mayor medida el char del proceso y se obtiene un porcentaje similar de ceniza en comparación con la prueba 2, la disminución en la cantidad final de char podría estar relacionada con las reacciones heterogéneas durante la gasificación del mismo char ($C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$).

Por otro lado, el porcentaje de char para las tres pruebas fue < 6%, lo que es positivo para el proceso debido a que sugiere que hay un mayor rendimiento hacia la fase gaseosa.

Lo anterior, es una de las ventajas de gasificadores con lecho fluidizado en comparación con los de lecho fijo (Warnecke 2000; McKendry 2002). Adicionalmente, estos residuos de char o biochar pueden tener aplicaciones como material filtrante en tratamiento de aguas y como insumo para el suelo en el sector agropecuario (Oliveira, Patel et al. 2017).

6.4.1. Balance de masa y energía

Finalmente, se realizó el análisis másico y energético para las pruebas de gasificación en modo no catalítico, lo cual sirve para garantizar el cumplimiento de la ley de conservación de la materia y determinar la eficiencia energética del proceso.

En este tipo de procesos es común que los balances de materia no cierren en un 100%, ya que se pueden presentar perdidas de masa a lo largo del proceso por diferentes causas: fuga de gases,

material depositado sobre las paredes de las unidades, formación de otras especies no cuantificadas, error instrumental, diferentes técnicas de cuantificación, entre otras.

En la **Figura 6.35** se representan los flujos de materia y energía involucrada en el proceso de gasificación, para el estudio de los balances se toma como la unidad básica el gasificador que está compuesto del reactor de lecho fluidizado, ciclón y filtro de partículas.

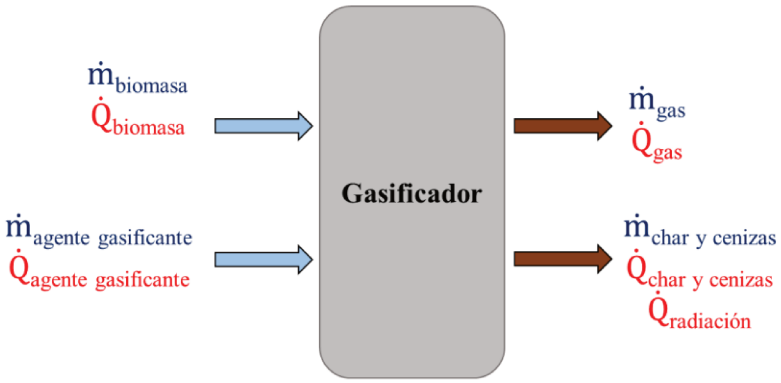


Figura 6.35. Esquema de los flujos de materia y energía.

Los balances de materia se realizaron a partir de la ley de la conservación de la materia y se calcularon con las siguientes ecuaciones:

$$\dot{m}_{biomasa} + \dot{m}_{agente\ gasificante} = \dot{m}_{gas} + \dot{m}_{Char + Cenizas}$$

$$\textbf{Balance de Masa}\ (\%) = \frac{\dot{m}_{gas} + \dot{m}_{Char + Cenizas}}{\dot{m}_{biomasa} + \dot{m}_{agente\ gasificante}} * 100$$

Donde:

$\dot{m}_{gas}$: Flujo másico de gas a la salida del reactor (g/min)
$\dot{m}_{Char + Cenizas}$: Flujo másico de char y cenizas generadas en el proceso (g/min)
$\dot{m}_{biomasa}$: Flujo másico de biomasa alimentada (g/min)
$\dot{m}_{agente\ gasificante}$: Flujo másico de agente gasificante alimentado (g/min)

En la **Tabla 6.12** se reportan los resultados del balance de masa para cada una de las tres pruebas evaluadas. Los resultados evidencian que el balance de materia en el sistema de gasificación construido es ≥ 96.5 %, lo cual es de gran importancia para validar los resultados obtenidos.

Tabla 6.12. Balance de masa para las pruebas de gasificación en modo no catalítico.

Prueba	**1**	**2**	**3**
Flujo másico de biomasa (g/min)	14.0	14.0	14.0
Flujo másico de agente gasificante (g/min)	26.0	36.6	36.6
Flujo másico de gas a la salida (g/min)	37.6	48.6	49.0
Flujo másico char (g/min)	0.8	0.6	0.5
Flujo másico de cenizas (g/min)	0.2	0.3	0.3
Balance de materia (%)	96.5	97.8	98.4

Adicionalmente, se determinó el rendimiento y potencia generada en el proceso. Partiendo de la expresión del balance de energía, con la cual se determina el calor del producto obtenido durante la gasificación con respecto a la alimentación.

El parámetro más representativo para evaluar el rendimiento energético de un equipo es la eficiencia, en particular la eficiencia del gas frío ($\eta_{frío}$). Esta es usada cuando el gas obtenido del proceso se emplea en diferentes aplicaciones a temperatura ambiente (no se aprovecha el calor sensible ($\dot{Q}_{\text{Sensible}}$)). El calor, eficiencia del gas frío y potencia generada se determinaron de la siguiente manera:

$$\dot{Q}_{\text{biomasa}} + \dot{Q}_{\text{agente gasificante}} = \dot{Q}_{\text{gas}} + \dot{Q}_{\text{pérdidas}}$$

$$\dot{Q}_{\text{biomasa}} = \dot{m}_{\text{biomasa}} * \text{PCI}_{\text{biomasa}}$$

Donde:

$\dot{Q}_{\text{biomasa}}$: Flujo de calor de biomasa a la entrada del reactor (kJ/h)
$\dot{Q}_{\text{agente gasificante}}$: Flujo de calor de agente gasificante a la entrada del reactor (kJ/h)
$\dot{Q}_{\text{gas}}$: Flujo de calor de gases a la salida del reactor (kJ/h)
$\dot{Q}_{\text{pérdidas}}$: Flujo de calor perdido en el proceso (kJ/h)
$\dot{m}_{\text{biomasa}}$: Flujo másico de biomasa a la entrada del reactor (kg/h)
$\text{PCI}_{\text{biomasa}}$: Poder calorífico inferior de la biomasa (kJ/kg)

$$\dot{Q}_{\text{agente gasificante}} = \dot{m}_{\text{agente gasificante}} * h_{\text{agente gasificante}}$$

$$\dot{Q}_{\text{gas}} = \dot{Q}_{\text{gas util}} + \dot{Q}_{\text{gas sensible}}$$

$$\dot{Q}_{\text{gas}} = \dot{m}_{\text{gas}} * \text{LHV}_{\text{gas}} + \dot{m}_{\text{gas}} * h_{\text{gas}}$$

Donde:

$\dot{m}_{\text{agente gasificante}}$: Flujo másico de agente gasificante a la entrada del reactor (kg/h)
$h_{\text{agente gasificante}}$: Entalpia de agente gasificante (aire a 27 ºC y vapor sobrecalentado:200 ºC) (kJ/kg)
$\dot{Q}_{\text{gas útil}}$: Flujo de calor de gas aprovechable (kJ/h)
$\dot{Q}_{\text{gas sensible}}$: Flujo de calor de gas sensible (kJ/h)
$\dot{m}_{\text{gas}}$: Flujo másico de gas a la salida del reactor (kg/h)
LHV_{Gas}: Poder calorífico inferior de gas a la salida del reactor (kJ/kg)
h_{gas} : Entalpia de gas a la temperatura de salida del reactor (kJ/kg)

$$\dot{Q}_{\text{Pérdidas}} = \dot{Q}_{\text{radiación}} + \dot{Q}_{\text{Char + Cenizas}}$$

Donde:

$\dot{Q}_{\text{Radiación}}$: Flujo de calor perdido por radiación (kJ/h)
$\dot{Q}_{\text{Char + Cenizas}}$: Flujo de calor perdido por char y cenizas (kJ/h)

$$\eta_{\text{frío}} = \frac{\dot{Q}_{\text{gas util}}}{\dot{Q}_{\text{biomasa}} + \dot{Q}_{\text{agente gasificante}}} * 100$$

$$P_G = \frac{\dot{Q}_{gas}}{3600}$$

$$P_E = P_G * \frac{\eta_{Motor}}{100}$$

Donde:

$\eta_{frío}$: Eficiencia de gas frío (%)
P_G : Potencia generada (kW)
P_E : Potencia generada (kW)
η_{Motor}: Eficiencia de un motor de combustión interna, se asume del 40 % (Panklib, Kim et al. 2013; Bates and Doelle 2017; Paykani, Chehrmonavari et al. 2022).

En la **Tabla 6.13** se pueden observar los resultados del análisis energético para las tres pruebas evaluadas en modo no catalítico, esto incluye los flujos de calor entrantes y salientes, así como la eficiencia del gas frío y la potencia generada en el proceso de gasificación.

Tabla 6.13. Balance de energía para las pruebas de gasificación en modo no catalítico.

Prueba	**1**	**2**	**3**
Flujo de calor de biomasa (kJ/h)	15593.8	15593.8	15593.8
Flujo de calor de agente gasificante (kJ/h)	496.8	712.8	2568.7
Flujo de calor gases de salida (kJ/h)	5220	6528	7134
Eficiencia del gas frío (%)	32	40	39
Potencia generada (kW)	1.0	1.1	1.3
Potencia eléctrica (kW)	0.6	0.7	0.8

Como ya se mencionó, el gas generado en el proceso se reconoce como un gas pobre dada las propias características del proceso, como es el agente gasificante empleado. No obstante, con los valores de LHV y potencia del gas, este podría ser empleado para proporcionar calor (Proto, Longo et al. 2016) o como parte de una mezcla para cogeneración de fuerza motriz en un motor de combustible dual (Bisht and Thakur 2019). Además, es importante destacar que los valores de eficiencia del gas frío determinados (32-40%) son aceptables para este tipo de tecnologías como la gasificación, según lo reportado en la literatura para diferentes tipos y tamaños de gasificadores (Umeki, Yamamoto et al. 2010; Wang, Burra et al. 2020).

6.5. Conclusiones parciales

Se diseñó y construyó un sistema de gasificación continuo a escala banco con diferentes unidades, como el reactor de gasificación de tipo lecho fluidizado burbujeante autotérmico y el reactor de reformado catalítico de lecho fijo; la mayoría de las unidades están construidas en acero inoxidable (304) y con aislación térmica. Además, a lo largo del sistema se tienen diferentes instrumentos de control y seguimiento (medidores de temperatura, presión y flujos).

Se puso a punto el sistema de gasificación en modo no catalítico, utilizando arena como material fluidizante. Además, se establecieron valores de flujo másico de alimentación de biomasa (aserrín de pino) de 0.840 kg/h, flujos volumétricos de agentes gasificante equivalentes con aire a un ER: 0.35 y 0.45, con mezcla de aire con vapor de agua a un SB: 0.006 y perfiles de temperaturas para las condiciones estudiadas.

Se estableció el protocolo de gasificación desde el acondicionamiento de la biomasa hasta la obtención del gas y procesamiento de las muestras a través de SPA y SPE acompañado de análisis GC-TCD/FID. Entendiendo que los puntos críticos del sistema están en la unidad de alimentación de la biomasa (tolva y tornillo de transporte) y el reactor de gasificación; lo anterior por la continuidad y constancia requerida en la alimentación de biomasa.

Se concluye que el sistema de gasificación en modo no catalítico funciona operativamente con balances de materia que cierran en valores $\geq$ 96.5 % y eficiencias del gas frío $\leq$ 40%, generando un gas de calidad pobre con contenido de alquitrán de 30-60 g /Nm^3, relación H_2:CO 0.22-0.3, poder calorífico inferior < 3kJ/L y una potencia generada de 1 - 1.3 kW. Por lo anterior, en los siguientes capítulos se hará énfasis en mejorar la calidad del gas generado a través del uso de catalizadores en el lecho fluidizado y aguas abajo en el reformador catalítico, además de la variación de agentes gasificantes (aire, oxígeno y vapor de agua).

6.6. Referencias bibliográficas

Arregi, A., M. Amutio, et al. (2018). "Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review." Energy Conversion and Management **165**: 696-719.

Baker, E., M. Brown, et al. (1988). Characterization and treatment of tars and biomass gasifiers, Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA).

Basu, P. (2010). Chapter 6 - Design of Biomass Gasifiers. Biomass Gasification and Pyrolysis. P. Basu. Boston, Academic Press**:** 167-228.

Bates, R. and K. Doelle (2017). "Syngas Use in Internal Combustion Engines - A Review." Advances in Research **10**: 1-8.

Bisht, A. S. and N. S. Thakur (2019). "Small scale biomass gasification plants for electricity generation in India: Resources, installation, technical aspects, sustainability criteria & policy." Renewable Energy Focus **28**: 112-126.

Brage, C., Q. Yu, et al. (1997). "Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation." Fuel **76**(2): 137-142.

Brage, C., Q. Yu, et al. (2000). "Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal." Biomass and Bioenergy **18**(1): 87-91.

Chang, A. C. C., L.-S. Chang, et al. (2014). "Steam reforming of gasification-derived tar for syngas production." International Journal of Hydrogen Energy **39**(33): 19376-19381.

Chen, J., K. Zhao, et al. (2019). "Identifying the roles of MFe2O4 (M=Cu, Ba, Ni, and Co) in the chemical looping reforming of char, pyrolysis gas and tar resulting from biomass pyrolysis." International Journal of Hydrogen Energy **44**(10): 4674-4687.

Collard, F.-X. and J. Blin (2014). "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin." Renewable and Sustainable Energy Reviews **38**: 594–608.

Cortazar, M., L. Santamaria, et al. (2023). "A comprehensive review of primary strategies for tar removal in biomass gasification." Energy Conversion and Management **276**: 116496.

Couto, N., A. Rouboa, et al. (2013). "Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas." Energy Procedia **36**: 596-606.

Di Giuliano, A., P. U. Foscolo, et al. (2021). "Kinetic Characterization of Tar Reforming on Commercial Ni-Catalyst Pellets Used for In Situ Syngas Cleaning in Biomass Gasification: Experiments and Simulations under Process Conditions." Industrial & Engineering Chemistry Research **60**(18): 6421-6434.

FAO (2018). Análisis espacial del balance energético derivado de biomasa.Metodología WISDOM Provincia de Santa Fe. Argentina.

Feng, J., W.-Y. Li, et al. (2003). "Studies of the release rule of NOx precursors during gasification of coal and its char." Fuel Processing Technology **84**(1): 243-254.

Gil, J., J. Corella, et al. (1999). "Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution." Biomass and Bioenergy **17**(5): 389-403.

Hamdhan, I. and C. Barry (2010). "Determination of thermal conductivity of coarse and fine sand soils." Bali, Indonesia: Proceedings World Geothermal Congress.

Huynh, C. V. and S.-C. Kong (2013). "Combustion and NOx emissions of biomass-derived syngas under various gasification conditions utilizing oxygen-enriched-air and steam." Fuel **107**: 455-464.

Israelsson, M., M. Seemann, et al. (2013). "Assessment of the Solid-Phase Adsorption Method for Sampling Biomass-Derived Tar in Industrial Environments." Energy & Fuels **27**(12): 7569-7578.

Khezri, R., W. A. Wan Ab Karim Ghani, et al. (2019). "Experimental evaluation of napier grass gasification in an autothermal bubbling fluidized bed reactor." Energies **12**(8): 1517.

Koppatz, S., C. Pfeifer, et al. (2011). "Comparison of the performance behaviour of silica sand and olivine in a dual fluidised bed reactor system for steam gasification of biomass at pilot plant scale." Chemical Engineering Journal **175**: 468-483.

Koppatz, S., C. Pfeifer, et al. (2011). "Comparison of the performance behaviour of silica sand and olivine in a dual fluidised bed reactor system for steam gasification of biomass at pilot plant scale." Chemical Engineering Journal - CHEM ENG J **175**: 468-483.

Lee, U., E. Balu, et al. (2013). "An experimental evaluation of an integrated biomass gasification and power generation system for distributed power applications." Applied Energy **101**: 699-708.

Leith, D. and D. L. Jones (1997). Cyclones. Handbook of Powder Science & Technology. M. E. Fayed and L. Otten. Boston, MA, Springer US**:** 727-752.

Li, C. and K. Suzuki (2009). "Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview." Renewable and Sustainable Energy Reviews **13**(3): 594-604.

Mai, P. and Q. Nguyen (2020). Gasification of Biomass.

McKendry, P. (2002). "Energy production from biomass (part 3): gasification technologies." Bioresource Technology **83**(1): 55-63.

Milne, T. A., R. J. Evans, et al. (1998). "Biomass gasifier"Tars": their nature, formation, and conversion."

Motta, I. L., N. T. Miranda, et al. (2018). "Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects." Renewable and Sustainable Energy Reviews **94**: 998-1023.

Mujumdar, A. S. (1995). Handbook of Industrial Drying, Second Edition, Revised and Expanded, Taylor & Francis.

Mujumdar, A. S. (2006). Handbook of Industrial Drying.

Mujumdar, A. S. (2007). "Book Review: Handbook of Industrial Drying, Third Edition." Drying Technology **25**(6): 1133-1134.

Nebra, S. A., M. A. Silva, et al. (2000). "DRYING IN CYCLONES—A REVIEW." Drying Technology **18**(3): 791-832.

Oliveira, F. R., A. K. Patel, et al. (2017). "Environmental application of biochar: Current status and perspectives." Bioresource Technology **246**: 110-122.

Panklib, T., M.-J. Kim, et al. (2013). "Gasification Technology for Electricity Generation in Rural Area." International Journal of the Computer, the Internet and Management **23**: 42-48.

Paykani, A., H. Chehrmonavari, et al. (2022). "Synthesis gas as a fuel for internal combustion engines in transportation." Progress in Energy and Combustion Science **90**: 100995.

Pengmei, J. Chang, et al. (2003). "Biomass Air−Steam Gasification in a Fluidized Bed to Produce Hydrogen-Rich Gas." Energy & Fuels - ENERG FUEL **17**.

Perry, R. H., D. W. Green, et al. (1984). Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill.

Proto, A. R., L. Longo, et al. (2016). "Energetic Characteristics of Syngas Obtained from Gasification of Hazelnut Prunings." Procedia - Social and Behavioral Sciences **223**: 835-840.

Qin, Y., A. Campen, et al. (2015). "The influence of different chemical compositions in biomass on gasification tar formation." Biomass and Bioenergy **83**: 77-84.
Rapagnà, S., N. Jand, et al. (1998). "Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas." International Journal of Hydrogen Energy **23**(7): 551-557.
Rios, M. L. V., A. M. González, et al. (2018). "Reduction of tar generated during biomass gasification: A review." Biomass and Bioenergy **108**: 345-370.
Safarian, S., R. Unnthorsson, et al. (2020). "Simulation of small-scale waste biomass gasification integrated power production: a comparative performance analysis for timber and wood waste."
Sansaniwal, S. K., K. Pal, et al. (2017). "Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **72**: 363-384.
Sricharoenchaikul, V., W. J. Frederick, et al. (2002). "Black Liquor Gasification Characteristics. 2. Measurement of Condensable Organic Matter (Tar) at Rapid Heating Conditions." Industrial & Engineering Chemistry Research **41**(23): 5650-5658.
Stoffel, R. (2016). Fraccionamiento de aserrín de pino destinado a una biorrefinería forestal, Universidad Nacional de La Plata.
Umeki, K., K. Yamamoto, et al. (2010). "High temperature steam-only gasification of woody biomass." Applied Energy **87**(3): 791-798.
Valderrama Rios, M. L., A. M. González, et al. (2018). "Reduction of tar generated during biomass gasification: A review." Biomass and Bioenergy **108**: 345-370.
Van de Kamp, W., P. De Wild, et al. (2006). "Tar measurement in biomass gasification, standardisation and supporting R&D." Research Centre of the Netherlands, report ECN-C—06-046.
Wang, L.-Q. and Z.-S. Chen (2013). "Gas generation by co-gasification of biomass and coal in an autothermal fluidized bed gasifier." Applied Thermal Engineering **59**(1-2): 278-282.
Wang, Z., K. G. Burra, et al. (2020). "Syngas evolution and energy efficiency in CO2-assisted gasification of pine bark." Applied Energy **269**: 114996.
Warnecke, R. (2000). "Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier." Biomass and Bioenergy **18**(6): 489-497.
Yang, X., S. Xu, et al. (2010). "Nickel supported on modified olivine catalysts for steam reforming of biomass gasification tar." Catalysis Communications **11**(5): 383-386.
Yu, H., Z. Zhang, et al. (2014). "Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification." Fuel **118**: 250-256.
Zhang, Y., S. Kajitani, et al. (2010). "Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace." Fuel **89**(2): 302-309.
Zhang, Z. and S. Pang (2019). "Experimental investigation of tar formation and producer gas composition in biomass steam gasification in a 100 kW dual fluidised bed gasifier." Renewable Energy **132**: 416-424.
Zhou, B., A. Dichiara, et al. (2018). "Tar formation and evolution during biomass gasification: An experimental and theoretical study." Fuel **234**: 944-953.

CAPÍTULO 7

Gasificación Catalítica a Escala Banco

En este capítulo se exponen los resultados y discusiones sobre la gasificación de aserrín de pino en modo catalítico en el lecho fluidizado del sistema a escala banco construido y puesto a punto en el **Capítulo 6**.

Se evaluaron 2 catalizadores, Dolomita (Dol) y Residuo de Pirólisis (RP) que fueron comparados con arena (blanco) para determinar el comportamiento catalítico, empleando como agente gasificante (AG) el aire y una mezcla de aire + vapor de agua. Se estudió la variación de la relación equivalente (ER) y la relación vapor/biomasa (SB) respecto a la conversión del alquitrán, relación H_2:CO y poder calorífico inferior (LHV). Además, se evaluó el comportamiento operativo a través de los perfiles de temperatura y del desgaste de los catalizadores durante la gasificación.

A partir de los resultados obtenidos, se seleccionó el catalizador para estudiar el efecto del agente gasificante (aire, oxígeno, vapor de agua y mezcla de estos). También, se analizó la estabilidad catalítica a través de la cuantificación de los depósitos carbonosos (coque/char) por termogravimetría (TGA), correlacionándola con el efecto del AG y el comportamiento catalítico durante la gasificación.

Por último, se presentan los resultados de la gasificación de una biomasa diferente al aserrín de pino para evaluar la versatilidad del equipo en cuanto a la biomasa a procesar. Se realizaron pruebas de gasificación alimentando rastrojo de sorgo, empleando el catalizador de Dol comparado con arena (blanco) y usando dos AG: aire y mezcla de aire + oxígeno con iguales condiciones de ER (0.45) y SB (0).

7.1. Gasificación catalítica con lecho fluidizado

El uso de catalizadores en reacciones de lecho fluidizado influye en procesos de transferencia de calor, materia y transformación catalítica. Los catalizadores empleados en las reacciones de gasificación, generalmente son materiales a base de metales alcalinos y alcalinotérreos que promueven el craqueo catalítico. Entre los más empleados, están los minerales naturales que generalmente son abundantes y económicos como la dolomita (Yu, Brage et al. 2009; Islam 2020), aunque también se usan catalizadores a base de char/biochar que tienen compuestos inorgánicos y grupos funcionales que promueven reacciones durante la gasificación (Klinghoffer, Castaldi et al. 2015; Zhang, Wang et al. 2023). En este estudio para las pruebas de gasificación catalítica se emplearon 2 catalizadores Dol y RP, los cuales no requieren de síntesis química (uno es un mineral y el otro un residuo de un proceso).

Los resultados fueron comparados con el blanco (arena) para determinar el efecto de los catalizadores y establecer el óptimo de acuerdo con su comportamiento catalítico y operativo en el proceso de gasificación catalítica en lecho fluidizado.

Además, se variaron los agentes gasificantes y sus parámetros ER y SB; los cuales pueden generar diferentes reacciones que afectan el proceso termoquímico. A continuación, se muestran algunas reacciones involucradas durante la gasificación (1-17) (Valderrama Rios, González et al. 2018; Khezri, Wan Ab Karim Ghani et al. 2019; Ashok, Dewangan et al. 2020).

Reacciones	**ΔH reacción (kJ/mol)**	**Nombre**	**#**
Biomasa húmeda → Biomasa seca + H_2O		Secado	1
Biomasa → H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O + $C_XH_YO_Z$ + alquitrán + char	Endotérmica (+)	Pirólisis	2
Reacciones de combustión de char			
$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	-111	Combustión parcial	3
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394	Combustión completa	4
Reacciones de char			
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+173	Reacción Boudouard	5
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+131	Gasificación de char	6
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-75	Metanación	7
Reacciones de compuestos gaseosos			
$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	-283	Oxidación de CO	8
$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	-242	Oxidación de H_2	9
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	-802	Oxidación de CH_4	10
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41	Water Gas Shift	11
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206	Metanación	12
Reacciones de alquitrán			
$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$	-715 a -2538	Oxidación parcial	13
$C_nH_m + (n/2)\ H_2O \rightarrow (m/2 + n)H_2 + nCO$	+740 a +2302	Reformado de vapor	14
$C_nH_m + (n/2)CO_2 \rightarrow 2nCO + (m/2)H_2$	+980 a +3112	Reformado seco	15
$C_nH_m + (2n\text{-}m/2)H_2 \rightarrow nCH_4$	-498 a -1815	Hidrogenación	16
$C_nH_m \rightarrow (m/4)CH_4 + (n\text{-}m/4)C$	-161 a -505	Craqueo térmico	17

7.1.1. Desarrollo experimental de la gasificación del aserrín de pino

El aserrín de pino gasificado en las pruebas fue previamente caracterizado y acondicionado como se explica en el **Capítulo 4** y **6**, respectivamente.

Los catalizadores Dol y RP empleados durante la gasificación fueron obtenidos y caracterizados, de acuerdo a lo descripto en el **Capítulo 3** y **4.** Las pruebas de gasificación se realizaron con un flujo de alimentación de 0.840 kg/h y una relación Catalizador/Biomasa (C/B): 0.16.

Inicialmente, se estudió el comportamiento catalítico de RP y Dol comparado con el blanco en el lecho fluidizado durante la gasificación con aire y mezcla de aire + vapor de agua como agente gasificante (AG), con diferente ER (0.35 y 0.45) y SB (0 y 0.006). Posteriormente, se evaluó el comportamiento operativo de los catalizadores utilizando aire como AG con un ER: 0.45 y SB: 0, permitiendo establecer el catalizador óptimo a nivel operativo.

Con el catalizador elegido se estudió el efecto del agente gasificante empleando diferentes AG: aire, aire + vapor de agua, aire + oxígeno, aire + oxígeno + vapor de agua, oxígeno + vapor de agua. En estas pruebas se uso el mismo ER: 0.45 y diferente SB (0 y 0.006). Para las pruebas realizadas con aire + oxígeno se empleó una relación aire: oxígeno de 3:1.

Durante las pruebas de gasificación se tomaron muestras cada 60 min, se procesaron por medio de la técnica de SPA y SPE. También los residuos del fondo, ciclón y filtro de partículas fueron tratados como se indicó en el **Capítulo 6**. En el caso de los residuos de fondo obtenidos de las pruebas de gasificación con RP se realizó el mismo tratamiento térmico, pero los datos fueron procesados de manera diferente dada su naturaleza carbonosa. Asumiendo que la masa que se mantiene después del tratamiento térmico corresponde a las cenizas generadas durante la gasificación del aserrín de pino y a las de RP, mientras que la masa descompuesta corresponde al char y al catalizador RP remanente (RP afectado por el porcentaje de descomposición térmica del análisis TGA en N_2, **Capitulo 4**). Además, se cuantificaron los depósitos carbonosos (coque /char) a través de la técnica de termogravimetría (TGA) en el catalizador Dol para las pruebas en las que se evaluó el efecto del agente gasificante.

7.1.2. Resultados de gasificación catalítica de aserrín de pino: efecto del catalizador

7.1.2.1. Comportamiento catalítico

En la **Tabla 7.1** se muestran los resultados de las pruebas de gasificación en modo catalítico empleando aire como AG con ER: 0.35 y SB: 0 (650 ºC). En esta tabla se reportan los valores de contenido de alquitrán, composición de gases, relación H_2:CO y LHV (kJ/L) a los 60 min de gasificación. También se reportan los resultados de rendimiento de gases, cuantificación del char y cenizas generadas en cada prueba para el tiempo total de gasificación (180 min), todos estos resultados fueron comparados con el blanco.

Tabla 7.1. Resultados gasificación con AG: aire, ER: 0.35 y SB: 0.

Catalizador	Blanco	Dol	RP
Temperatura (°C)	650	650	650
Contenido de alquitrán (g/kg $_{biomasa}$)	149.6	104.0	144.8
Contenido de alquitrán (g/Nm^3)	60.0	42.5	54.7
Conversión de alquitrán (%)	-	29.2	8.8
Rendimiento gas total(Nm^3/kg $_{biomasa}$)	2.1	2.3	2.4
Rendimiento de syngas (Nm^3/kg $_{biomasa}$)	0.9	1.0	1.0
H_2 (%)	3	4	5
CO (%)	12	9	15
CH_4 (%)	3	2	3
CO_2 (%)	14	18	15
H_2:CO	0.25	0.44	0.33
LHV (kJ/L)	3.0	2.5	3.6
Char %	5.6	5.2	6.2
Cenizas %	1.5	1.3	2.6

En la **Figura 7.1** se muestra el contenido de alquitrán y la composición porcentual por familias con las condiciones anteriormente nombradas. Se observa que los catalizadores Dol y RP presentan diferencias respecto al blanco, con valores más bajos de contenido de alquitrán por Nm^3 de gas generado y kg de biomasa procesada (**Tabla 7.1**). Se observó que la gasificación con Dol presenta la mayor actividad en el proceso, con una conversión de alquitrán del 29.2 % comparado con la arena. Mientras que RP muestra una menor actividad con 8.8 % de conversión (**Figura 7.1** y **Tabla 7.1**).

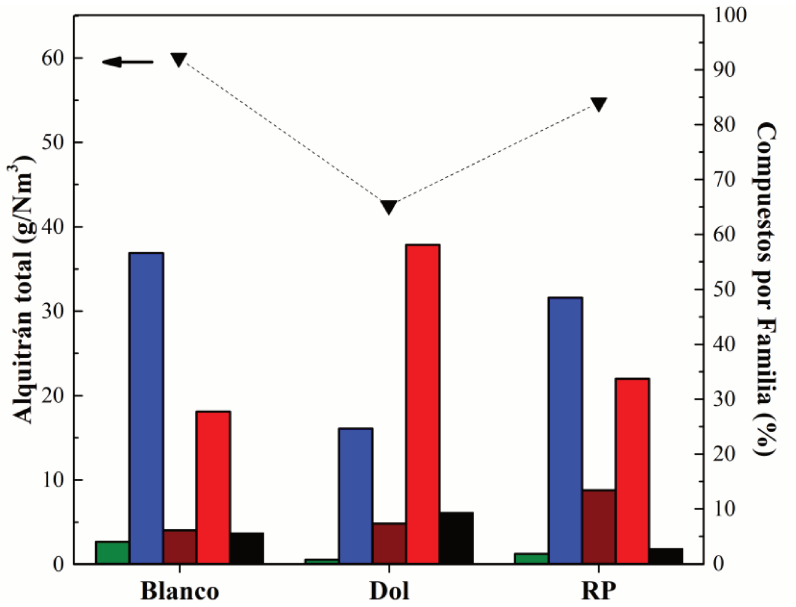


Figura 7.1. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos, y ■ otros, con ER: 0.35 y SB: 0.

En cuanto a la composición del alquitrán por familias, se observó que con Dol y RP los compuestos aromáticos de un anillo disminuyeron por debajo del 50%, mientras los fenólicos y aromáticos policíclicos incrementaron en comparación con la arena.

También se observan diferencias entre los dos catalizadores, que dejan en evidencia que el proceso de gasificación catalítica es variable de acuerdo a las propiedades del catalizador utilizado. Para Dol se puede observar que predominan los compuestos fenólicos ~60 % seguido de los aromáticos de un anillo con ~30%, mientras que con RP la composición es invertida con ~50 y 30 % de aromáticos de un anillo y fenólicos, respectivamente.

Con Dol se estarían promoviendo reacciones de hidratación y descarboxilación de los compuestos primarios formando principalmente fenólicos (compuestos secundarios). En la literatura también esta reportado que el CaO y MgO pueden catalizar una apertura progresiva de los compuestos aromáticos policíclicos formando fenoles y aromáticos de un anillo (Corella, Caballero et al. 2003). Adicionalmente, se ha evidenciado que mediante la formación de radicales libres, los compuestos primarios podrían convertirse en fenólicos y aromáticos debido a la naturaleza básica de Dol (Hervy, Olcese et al. 2019).

Con RP se observó un comportamiento diferente a la Dol, esto podría estar relacionado con la presencia de diferentes compuestos como el Ca, Si, Fe, Zn, Cu, Ni, Mo y a los grupos funcionales superficiales (**Capítulo 4**). Según lo reportado por (Milne, Evans et al. 1998) a 650 ºC pueden prevalecer los compuestos aromáticos y fenólicos, estos últimos podrían tener mayor interacción con los grupos funcionales del RP generando una mayor transformación o eliminación catalítica, efecto que puede estar promovido por los diferentes elementos presentes en el catalizador. También se observó un aumento en los compuestos aromáticos policíclicos que puede ser debido a la formación de radicales de alquitrán en la superficie del RP. Como se ha evidenciado en la literatura los catalizadores a base de char o biochar promueven la formación de aromáticos por fenómenos superficiales e intrapartícula (Abu El-Rub, Bramer et al. 2008; Zhang, Asadullah et al. 2013; Feng, Zhang et al. 2020).

En la **Figura 7.2** se pueden observar los resultados de la composición de los gases, relación H_2:CO y LHV en la condición evaluada. Se evidencia que con los catalizadores Dol y RP se obtienen valores de relación H_2:CO mayores al blanco, lo que está relacionado con un mayor porcentaje de H_2 generado durante la gasificación catalítica.

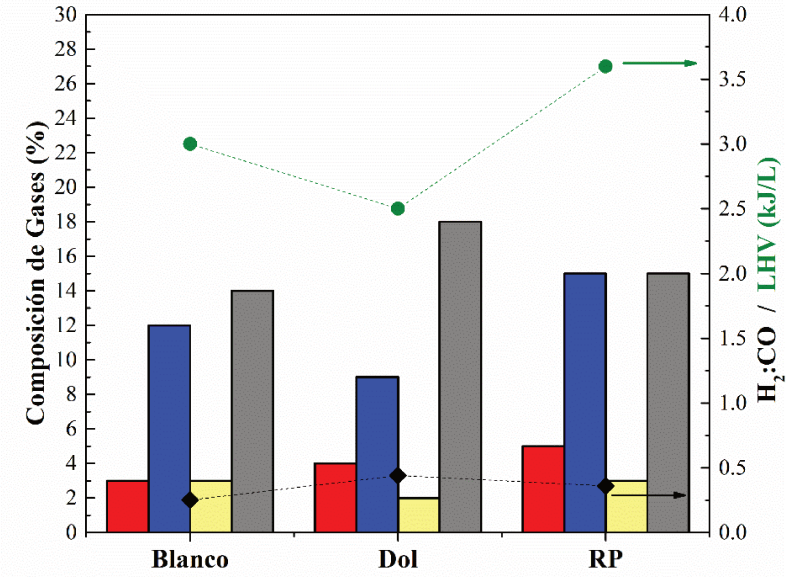


Figura 7.2. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4 y ■ CO_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.35 y SB: 0.

Los resultados de composición de gases muestran que RP presentó el mayor valor de CO, por lo que podría considerarse que la reacción de Boudouard (5) se ve favorecida con RP en comparación con el blanco y Dol. Adicionalmente, esta reacción puede ser favorecida por la naturaleza carbonosa y descomposición térmica del catalizador de RP durante la gasificación, realizando un aporte extra a los gases generados. Esto último ocasiona un aumento del poder calorífico en el gas obtenido con RP, debido a un mayor porcentaje de CO.

Para Dol, se observa una disminución en el CO lo que genera una disminución en el valor del LHV, siendo incluso menor al del blanco. En cuanto a los rendimientos de gas total, los resultados muestran que los catalizadores aumentan el rendimiento de este en un 6 y 12 % para Dol y RP, respectivamente (**Tabla 7.1**).

Al comparar los resultados de char y cenizas para la gasificación con aire y un ER: 0.35 (**Tabla 7.1**), se evidencia que Dol genera el menor porcentaje de char y cenizas, mientras que RP mayores valores en comparación con el blanco. Estos resultados pueden estar relacionados con las propiedades fisicoquímicas observadas en los catalizadores (**Capítulo 4**), en RP los valores pueden ser atribuidos a las cenizas aportadas por su descomposición térmica.

En la **Tabla 7.2** se muestran los resultados de la prueba de gasificación con un mayor aporte de aire, ER: 0.45 y SB: 0 (750 ° C). En esta tabla se reportan los valores de contenido de alquitrán, conversión de alquitrán, composición de gases, relación H_2:CO y LHV (kJ/L) a los 60 min de gasificación. También se reportan los resultados de rendimiento de gases, cuantificación del char y cenizas generadas en cada prueba para el tiempo total de gasificación (180 min), todos estos resultados fueron comparados con el blanco.

Tabla 7.2. Resultados gasificación con AG: aire, ER: 0.45 y SB: 0.

Catalizador	Blanco	Dol	RP
Temperatura (°C)	750	750	750
Contenido de alquitrán (g/kg $_{biomasa}$)	111.8	85.2	105.7
Contenido de alquitrán (g/Nm^3)	40.0	28.7	34.3
Conversión de alquitrán (%)	-	28.3	14.3
Rendimiento gas total(Nm^3/kg $_{biomasa}$)	3.0	2.9	3.1
Rendimiento de syngas (Nm^3/kg $_{biomasa}$)	1.1	1.1	1.2
H_2 (%)	4	4	6
CO (%)	13	10	13
CH_4 (%)	3	2	2
CO_2 (%)	12	15	14
H_2:CO	0.30	0.40	0.46
LHV (kJ/L)	3.3	2.7	3.3
Char %	4.5	4.4	5.7
Cenizas %	2.3	2.5	2.5

En la **Figura 7.3** se aprecia el contenido de alquitrán y la composición porcentual por familias con un ER: 0.45. Los resultados mostraron que los catalizadores de Dol y RP presentan menor cantidad de alquitrán comparados con la arena. Se observó una tendencia similar en la actividad de los catalizadores respecto a la gasificación con aire a un ER: 0.35, siendo Dol el catalizador con mayor conversión de alquitrán con un 28 %, mientras que RP mostró una actividad menor ~14 %. Esto muestra la buena performance de Dol durante la gasificación con aire en ausencia de vapor de agua (SB: 0).

Como se discutido en el **Capítulo 6**, el aumento del ER de 0.35 a 0.45 durante la gasificación con el blanco, disminuyó el contenido de alquitrán en la corriente gaseosa. En estas pruebas se

observó un efecto más marcado en la reducción del contenido de alquitrán debido a la presencia de los catalizadores al aumentar el ER; alcanzando valores de 28.7 y 34.3 g/Nm^3 para las pruebas de gasificación con Dol y RP, respectivamente. Mientras con un ER: 0.35 el contenido de alquitrán fue mayor en ~35% con ambos catalizadores.

Según lo reportado (Campoy, Gomez-Barea et al. 2010) este fenómeno puede deberse a la mayor disponibilidad de oxígeno en la zona de combustión, que reacciona con el alquitrán y disminuye su concentración. Por otro lado, en sistemas autotérmicos se genera un aumento en la temperatura de gasificación con el aumento del ER, debido a que se favorecen las reacciones de combustión (3, 4, 8-10) las cuales son exotérmicas, dando paso al craqueo catalítico del alquitrán.

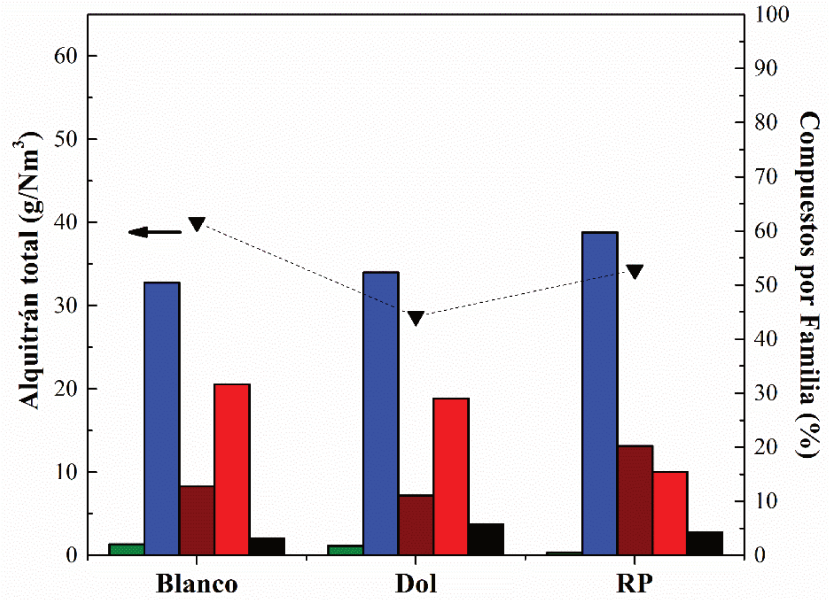


Figura 7.3. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0.

En cuanto a los resultados de composición porcentual por familias de alquitrán, se evidencia que la presencia de los catalizadores genera un aumento en el porcentaje de compuestos aromáticos de un anillo y disminución en los fenólicos, cuando se gasifica con un mayor ER. Lo anterior sugiere un comportamiento catalítico diferente durante la gasificación con ER: 0.45 comparado con el de 0.35. Adicionalmente, se observa que la composición de alquitrán es diferente para cada catalizador, mostrando que el proceso de gasificación catalítica es variable según las condiciones evaluadas.

Para Dol se puede observar que en el alquitrán predominan los compuestos aromáticos de un anillo ~ 55 %, seguido de los fenólicos con ~30% y en menor proporción los aromáticos policíclicos ~ 15 %. Mientras que con RP se tienen los aromáticos de un anillo con ~60%, seguido de los aromáticos policíclicos y fenólicos con ~ 20 y 15 %, respectivamente.

La transformación de los compuestos de alquitrán en la condición evaluada está relacionada con el efecto catalítico de los catalizadores y el incremento de la temperatura por el aumento del ER (750 ºC). Estos cambios favorecieron la formación de los aromáticos de un anillo por reacciones de craqueo térmico, deshidrogenación, adición de acetileno (C_2H_2) y ciclodeshidrogenación según lo reportado (Ledesma, Kalish et al. 2000).

El aumento de la temperatura también puede generar una conversión del alquitrán primario al secundario o terciario de acuerdo con la clasificación según la temperatura de gasificación (**Figura 6.31**), formando aromáticos de dos o más anillos mediante reacciones promovidas por radicales (Zhou, Dichiara et al. 2018). Además, la presencia de compuestos insaturados puede generar un incremento de hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante polimerización como se evidenció en RP (Guan, Luo et al. 2009).

En la **Figura 7.4** se muestran los resultados de los gases cuando se aumenta el ER, evidenciando que con los catalizadores Dol y RP se obtienen valores de relación H_2:CO mayores al blanco, mostrando que con esta condición (mayor ER) los catalizadores siguen favoreciendo una mejor calidad en el syngas. Esto se ve reflejado en el aumento porcentual de H_2 y la disminución del CO en comparación con el blanco. Al comparar los resultados obtenidos para la gasificación con ER: 0.35 (**Figura 7.2**), se observó una tendencia similar en la composición de los gases.

Para Dol se evidencia la disminución del CO de la corriente gaseosa, lo que sugiere procesos de oxidación (8 y 11) en los que se genera CO_2. Presentando Dol el menor contenido de CO y de LHV (< 3 kJ/L) en comparación con RP y el blanco.

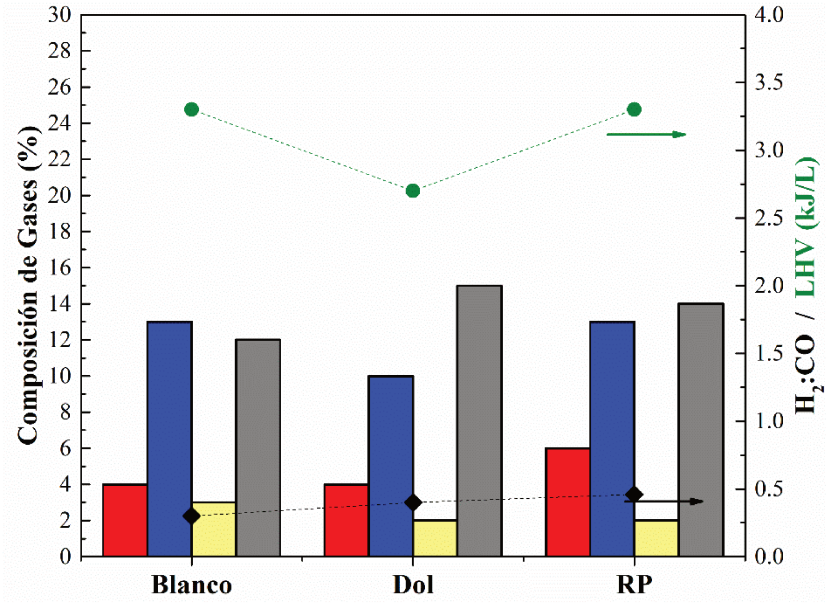


Figura 7.4. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4 y ■ CO_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0.

La presencia de los catalizadores no mostró cambios significativos en el rendimiento del syngas.

Con un mayor ER se obtuvo mayor rendimiento a gas total, este comportamiento puede deberse a los menores porcentajes de char al aumentar el ER (**Tabla 7.1; Tabla 7.2**) debido a que se favorece la gasificación del carbón por el aumento de la temperatura.

En la **Tabla 7.3** se muestra el compilado de las pruebas de gasificación empleando como agente gasificante aire y vapor de agua. A diferencia de las anteriores pruebas donde el AG fue aire con un ER: 0.45 (750 ºC), en esta condición se mantiene este ER y se adiciona vapor de agua (SB: 0.006); causando que la temperatura de gasificación sea de 650 ºC en lugar de 750 ºC, debido a que el sistema es autotérmico. En esta tabla se reportan los valores de contenido de alquitrán, conversión de alquitrán, composición de gases, relación H_2:CO y LHV (kJ/L) a los 60 min de gasificación. También se reportan los resultados de rendimiento de gases, cuantificación del char y cenizas generadas en cada prueba para el tiempo total de gasificación (180 min).

Tabla 7.3. Resultados gasificación con AG: aire +vapor de agua, ER: 0.45 y SB: 0.006.

Catalizador	**Blanco**	**Dol**	**RP**
Temperatura (°C)	650	650	650
Contenido de alquitrán (g/kg $_{biomasa}$)	96.5	44.8	48.3
Contenido de alquitrán (g/Nm^3)	30.0	15.9	17.0
Conversión de alquitrán (%)	-	47.0	43.3
Rendimiento gas total(Nm^3/kg $_{biomasa}$)	3.1	3.1	3.1
Rendimiento de syngas (Nm^3/kg $_{biomasa}$)	1.2	1.2	1.2
H_2 (%)	3	4	4
CO (%)	11	9	10
CH_4 (%)	3	2	2
CO_2 (%)	12	17	15
H_2:CO	0.27	0.44	0.40
LHV (kJ/L)	2.9	2.6	2.8
Char %	3.9	2.4	4.8
Cenizas %	2.5	1.0	2.0

En la **Figura 7.5** se muestra el contenido de alquitrán para los dos catalizadores y el blanco en gasificaciones con mezcla de aire y vapor de agua como agente gasificante. Se puede observar que, con esta condición los catalizadores disminuyen el contenido de alquitrán alcanzando valores para ambos de ~15 g/Nm^3, mostrando que Dol y RP tienen una actividad catalítica similar a cuando se emplea vapor de agua como AG.

Comparando la gasificación a igual ER, el vapor presenta un efecto positivo en la conversión del alquitrán, con reducciones del 50% durante las pruebas con SB: 0.006.

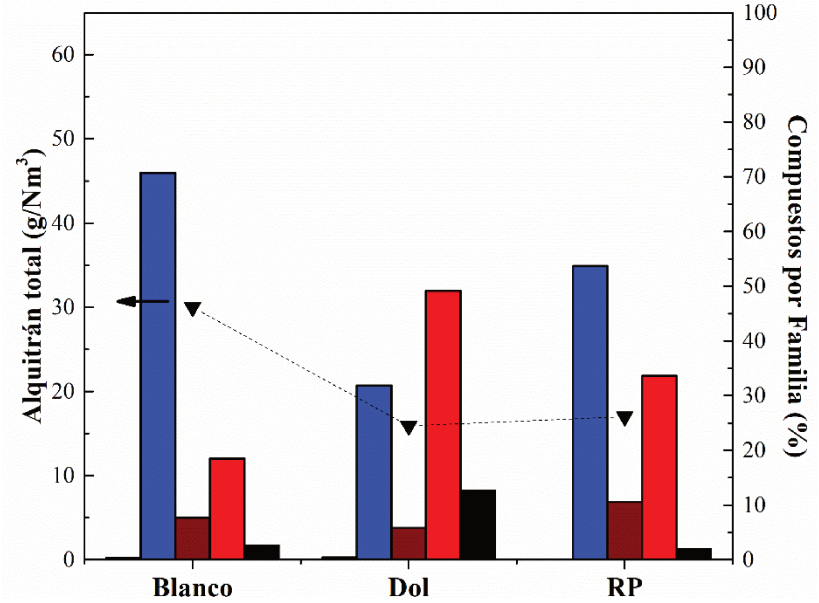


Figura 7.5. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0.006.

En la **Figura 7.5** también se pueden observar los resultados de composición porcentual por familias de alquitrán. Se destaca que los compuestos alifáticos en la fase gas son casi nulos, incluso con el blanco. Esto puede ser debido a la mayor facilidad del craqueo durante la gasificación dada la baja complejidad química de estos compuestos.

Por otro lado, se evidencia que los catalizadores disminuyen los compuestos aromáticos de un anillo con respecto al blanco, con un aumento marcado de los compuestos fenólicos. Este comportamiento puede ser ocasionado por la presencia de especies de O aportadas con el vapor de agua durante la gasificación; siendo el alquitrán obtenido con Dol, el que presenta el mayor porcentaje de fenólicos en comparación con RP y el blanco.

Un comportamiento similar en la composición de alquitrán por familia se obtuvo en las pruebas de gasificación con menor ER: 0.35 y sin aporte de vapor de agua (**Figura 7.1**), la cual tiene igual temperatura (650 ºC). Notándose, que la composición con ambos catalizadores también puede estar regida por el efecto de la temperatura.

En la **Figura 7.6** se pueden apreciar los resultados de los gases obtenidos durante la gasificación empleando la mezcla de AG. Los resultados muestran un aumento en los valores de relación H_2:CO con el uso de los catalizadores, debido al aumento del porcentaje del H_2 y la disminución del CO. Lo anterior, se atribuye al favorecimiento de la reacción de WGS (11) por la presencia de vapor de agua como agente gasificante (Pio, Gomes et al. 2022).

Respecto al poder calorífico (LHV) se aprecia una disminución en las pruebas con los catalizadores en comparación con el blanco, obteniéndose valores < 3 kJ/L. Además, se nota que el poder calorífico de los gases obtenidos con AG mezcla de aire y vapor de agua es menor

que con las condiciones anteriormente evaluadas (SB: 0), lo que puede deberse a que el aporte del vapor de agua favorece algunas reacciones endotérmicas como la gasificación del char y reformado de alquitrán (6 y 14).

El aumento del ER: 0.45 y el aporte de vapor de agua genero más rendimiento a gas total y syngas en comparación con las demás condiciones evaluadas (**Tabla 7.1** y **7.2**). Este comportamiento puede estar relacionado con los menores porcentajes de char observados en esta condición (ER: 0.45 y SB: 0.006), debido a que se favorece la gasificación del char en presencia de vapor de agua.

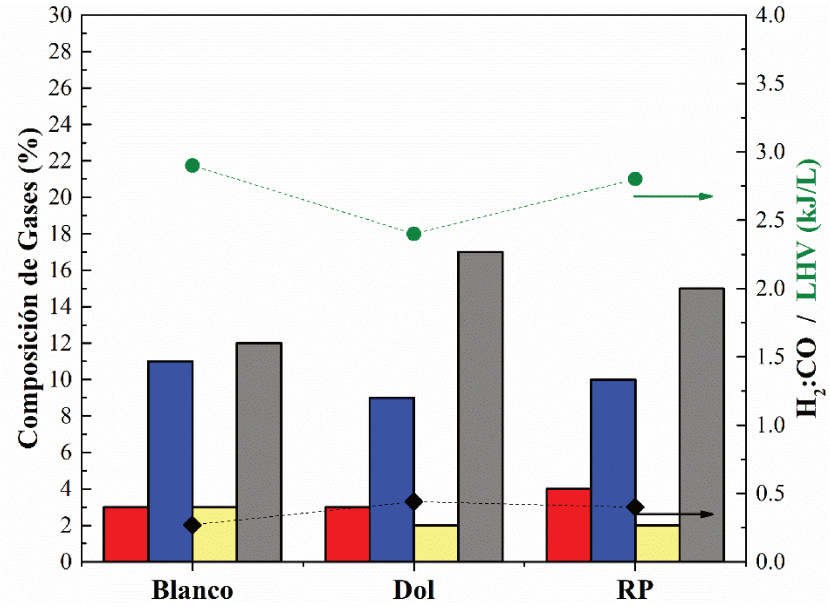


Figura 7.6. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4 y ■ CO_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0.006.

En la **Figura 7.7** se puede observar la evolución del contenido de alquitrán en el tiempo total de gasificación (60, 120 y 180 min) con Dol y RP con diferentes condiciones de AG. El contenido de alquitrán es diferente en cada condición estudiada, manteniendo una tendencia de disminución del alquitrán con el aumento de ER, así como con el aporte de vapor de agua para ambos catalizadores, como se mencionó anteriormente.

Además, se evidencia la buena estabilidad catalítica de Dol y RP durante las pruebas de gasificación, con respecto al contenido de alquitrán. Este mismo comportamiento de estabilidad a lo largo del tiempo de gasificación se apreció en la relación H_2:CO, LHV y rendimientos de syngas. Presentando para este último parámetro, valores de 1-1.2 $Nm^3/kg_{biomasa}$ con ambos catalizadores y con las tres condiciones estudiadas durante los 180 min de gasificación.

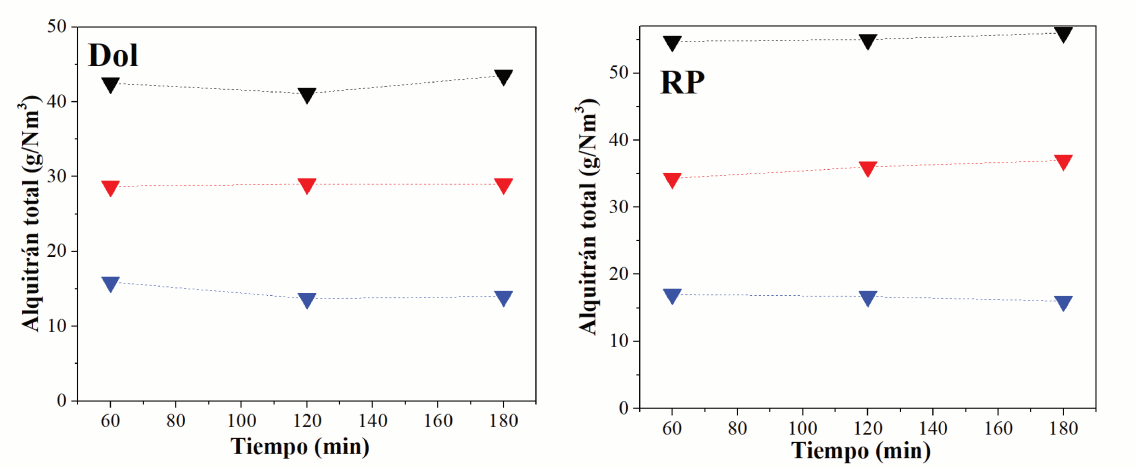


Figura 7.7. Evolución en el tiempo del alquitrán total para Dol y RP con diferentes condiciones de AG. ER: 0.35 y SB: 0 (▼), ER: 0.45 y SB: 0 (▼) y ER: 0.45 y SB: 0.006 (▼).

El comportamiento catalítico del proceso de gasificación puede variar según el gasificador autotérmico o alotérmico (calentamiento indirecto), tipo de catalizador empleado y relación catalizador/biomasa (C/B). Esta última, fue de 0.16 para las pruebas desarrollas en esta tesis, mientras que en lo reportado en otros trabajos de gasificación catalítica se emplean relaciones de C/B > 0.5 (Wongsiriamnuay, Kannang et al. 2013; Alipour Moghadam, Yusup et al. 2014). Adicionalmente, los resultados reportados en trabajos de gasificación catalítica en lecho fluidizado con aire como AG en sistemas autotérmicos y alotérmicos (Campoy, Gomez-Barea et al. 2010; Rakesh and Dasappa 2018; Valderrama Rios, González et al. 2018) muestran contenidos de alquitrán de 20-60 g/Nm^3. Lo anterior, evidencia el buen comportamiento catalítico de Dol y RP en el sistema empleado, dado que con baja relación C/B y un gasificador de tipo autotérmico, se alcanzaron contenidos de alquitrán de 15-55 g/Nm^3.

7.1.2.2. Comportamiento operativo

Después de estudiar el comportamiento catalítico de Dol y RP con respecto al blanco durante las pruebas de gasificación, es necesario analizar el comportamiento operativo de estos sólidos.

En la **Tabla 7.4** se presentan algunos valores determinados y reportados en la literatura para las propiedades físicas de los sólidos. Se puede observar que las densidades aparentes determinadas para Dol y arena son más altas que la de RP. También se aprecia que la conductividad térmica de dolomita y el residuo carbonoso (char) son mayores a la reportada para la arena. Lo que puede explicar las diferencias observadas en los perfiles de temperatura a lo largo del reactor.

Por último, la dureza es uno de los parámetros físicos más importantes en los reactores de lecho fluidizado porque incide en el desgaste físico de los sólidos durante el proceso.

Según lo reportado, la dolomita y arena poseen valores > 3.5 Mohs mientras que el char al tener como base una matriz carbonosa tiene una dureza < 2 Mohs. Lo anterior, permite entender que cada sólido presenta un comportamiento operativo diferente dependiendo de sus propiedades físicas.

Tabla 7.4. Propiedades físicas de los sólidos empleados en el lecho fluidizado (Hamdhan and Barry 2010; Koppatz, Pfeifer et al. 2011; Zhang, Chen et al. 2016; Tang, Wang et al. 2017; Guo, Li et al. 2018).

Muestra	Densidad Aparente* (g/cm^3)	Conductividad (W/m.K)	Dureza (Mohs)
Arena	1.70	0.25-1.70	>5.0
Dolomita	1.48	2.50-3.50	3.5-4.0
Residuo carbonoso (char)	0.67	0.40-2.50	<2.0

* Densidad aparente determinada para los sólidos empleados (arena, Dol y RP).

En la **Figura 7.8** se observan los perfiles de temperatura respecto al tiempo de gasificación para cada uno de los catalizadores evaluados, estos perfiles corresponden a pruebas de gasificación con un flujo másico de alimentación de 0.840 kg/h y un ER: 0.45.

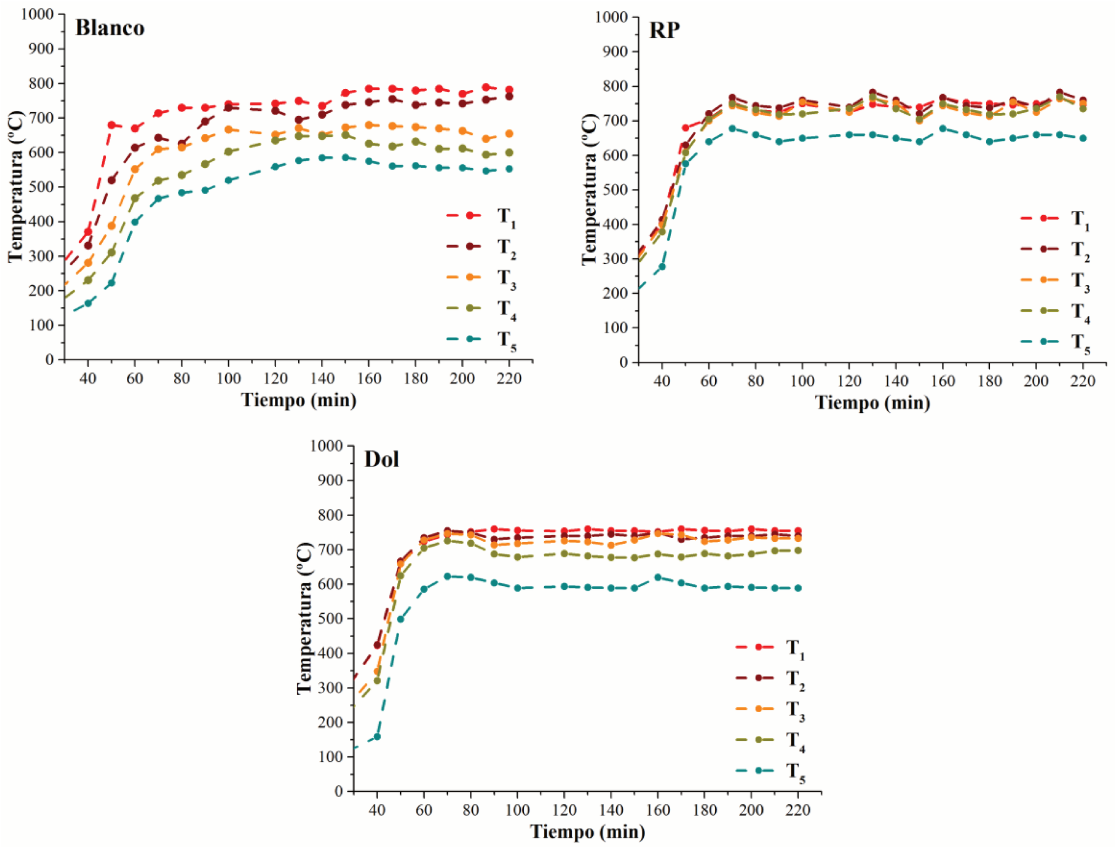


Figura 7.8. Perfiles de temperatura de cada uno de los sólidos (gasificaciones con ER: 0.45 y SB: 0).

Se evidencia que a los ~65 min T_1 y T_2 alcanzan los 750 ºC, la cual se mantiene durante toda la gasificación (~180 min). Los perfiles para las pruebas con Dol y RP son más estables que con la arena. Además, con los catalizadores el rango de temperaturas es más acotado con T_1-T_5 entre 750-600 °C, mientras que con la arena fue de 750-500 °C. Lo anterior puede ser atribuido a sus propiedades físicas como la densidad, conductividad, dureza y estabilidad térmica (**análisis TGA, Capitulo 4**).

Los perfiles de temperatura en el reactor de lecho fluidizado autotérmico varían de acuerdo a las condiciones del proceso y a las propiedades del sólido fluidizante. Estas últimas repercuten en otros fenómenos ocurridos al interior del reactor, como la atrición.

El desgaste físico o también conocido como atrición es el resultado de las colisiones entre las partículas, ocasionando una disminución del tamaño (generando finos). Durante el proceso de fluidizado se generan impactos entre las partículas y las paredes del reactor; por lo tanto, el desgaste dependerá de las condiciones como: medio fluidizante, temperatura, flujo de fluidización y dureza del sólido (Koppatz, Pfeifer et al. 2011; Scala, Chirone et al. 2013; Islam 2020).

En la **Tabla 7.5** se muestran los porcentajes de atrición determinados para los tres sólidos durante las pruebas de gasificación con un flujo másico de alimentación de 0.840 kg/h y un ER: 0.45. El procedimiento para determinar el porcentaje de atrición para el catalizador de Dol y la arena, se realizó a partir de la masa final determinada tras el tratamiento térmico a 700 ºC por 24 h en mufla para eliminar el char en el material fluidizante, luego se pasó por el tamiz #60 (0.250 mm) para obtener la masa correspondiente de finos (<0.250 mm) y estimar un porcentaje de atrición para los sólidos fluidizados durante la prueba de gasificación.

Para el catalizador de RP no fue posible replicar el anterior procedimiento dada su naturaleza química, por lo que se tamizo directamente (sin tratamiento térmico); determinando la masa de los finos (<0.250 mm), la cual se afecta por el porcentaje de char (~5.7 %) reportado en la **Tabla 7.2** para esta prueba y el valor resultante corresponde a los finos.

Tabla 7.5. Porcentaje de atrición de los catalizadores en lecho fluidizado (ER: 0.45).

Sólido	Tamaño inicial (mm)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Masa finos (<0.25 mm) (g)	Atrición (%)
Blanco (arena)	0.25 -0.50	400	375.2±1.1	24.8±1.1	6.2±0.3
Dol	0.25 -0.50	400	334.0±2.6	66.0±2.6	16.5±0.7
RP	0.25 -0.50	300*	201.7±1.5	98.3±1.5	24.6±0.4

*Masa inicial de RP afectada por el porcentaje de descomposición en atmosfera inerte (TGA-N_2)

En la **Figura 7.9** y **Tabla 7.5 s**e observan los porcentajes de atrición para los tres sólidos durante las pruebas ya mencionadas. El catalizador que presenta mayor porcentaje de atrición es

el RP, lo que puede estar relacionada con su baja dureza (<2 Mohs) en comparación con arena y Dol de 5 y 4 Mohs**,** respectivamente. Adicionalmente, RP tiene una menor estabilidad térmica debido a su composición estructural a base de carbono como se observó en los termogramas (**Capítulo 4**), donde RP presenta un 25% de descomposición térmica en atmosfera de N_2 y 70% en aire. Mientras que Dol tanto en aire como en N_2, no supera un 20% de descomposición térmica para la misma temperatura (750 ºC).

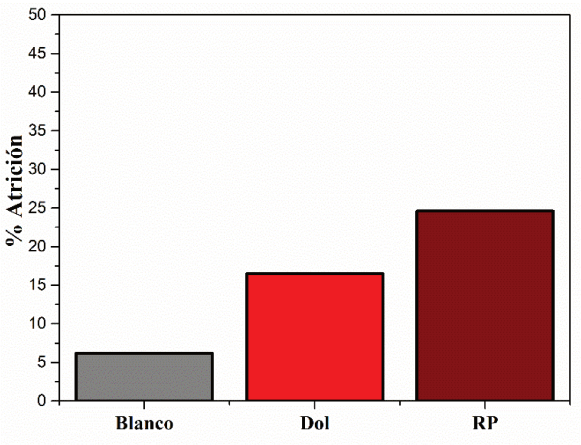


Figura 7.9. Porcentajes de atrición de los sólidos fluidizados con un ER: 0.45.

De acuerdo al comportamiento catalítico y operativo discutido previamente para los catalizadores RP y Dol, se determinó utilizar este último como catalizador en las pruebas a seguir, debido a que mostró mejores conversiones de alquitrán, mayor resistencia al desgaste físico, buena conductividad y estabilidad térmica.

Es importante destacar que ambos catalizadores presentaron buena actividad catalítica frente a la conversión de alquitrán y mejoras en la calidad del gas en comparación con el blanco. Además de reconocer que son catalizadores de bajo costo o incluso nulo, dado que Dol es un catalizador natural (Varjani 2022) y RP un residuo de un proceso industrial (pirólisis). Esto muestra las ventajas económicas y ambientales al no requerir procesos de síntesis catalítica, haciéndolos viables en aplicaciones de gasificación catalítica.

En relación a la calidad del gas pobre obtenido con ambos catalizadores, el contenido de alquitrán esta entre 16-55 g/Nm^3, la relación H_2:CO de 0.33-0.46 y LHV < 3.5 kJ/L; valores que no son aceptables para aplicaciones energéticas de manera directa (Proto, Longo et al. 2016). No obstante, este gas pobre es susceptible a mejoras a través del uso de mezclas de agente gasificante.

7.1.3. Resultados de gasificación catalítica de aserrín de pino: efecto del agente gasificante

Después de evaluar los catalizadores en el reactor de gasificación de lecho fluidizado y determinar que Dol presenta el mejor comportamiento catalítico y operativo. Se continua con la

evaluación del efecto del agente gasificante durante la gasificación. Para esto, se realizan pruebas usando aire, oxígeno, vapor de agua y mezcla de estas (relación aire: oxígeno de 3:1). Con un ER de 0.45, SB de 0 (sin aporte de vapor) y 0.006 (con aporte de vapor).

En la **Figura 7.10** se muestra el contenido de alquitrán y la composición por familias obtenido durante las pruebas de gasificación con Dol variando el AG. Se evidencia una marcada disminución del contenido de alquitrán cuando se usa una mezcla de aire + vapor de agua o aire + oxígeno, alcanzado reducciones de alquitrán de ~50% con respecto a la gasificación con aire. Cuando se usa como AG la mezcla de aire + oxígeno + vapor de agua, la reducción fue de ~55% de alquitrán. El menor contenido de alquitrán se alcanzó cuando el AG fue oxígeno + vapor de agua, con valores de 10 g/Nm^3 que corresponde a una disminución de ~65% del alquitrán de lo obtenido durante la gasificación con aire (28.7 g/Nm^3).

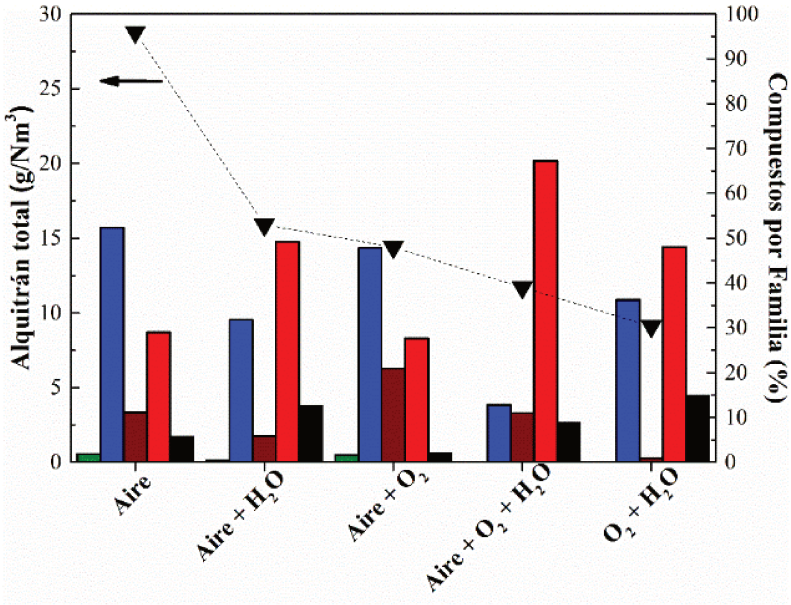


Figura 7.10. Pruebas de gasificación con Dol a los 60 min, ER: 0.45, SB: 0 (Sin H_2O) y SB: 0.006 (con H_2O). Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros.

Esto concuerda con los reportes que indican que la presencia de vapor de agua en la gasificación disminuye el contenido de alquitrán en la fase gaseosa, alcanzando valores ≤ 15 g/Nm^3 (Gil, Aznar et al. 1997; Cortazar, Santamaria et al. 2023).

Lo anterior puede deberse a que el agua favorece la formación de compuestos de alquitrán menos refractarios que tienen enlaces más fáciles de romper (Corella, Caballero et al. 2003). No obstante, un exceso de vapor en sistemas autotérmicos podría generar una disminución de la temperatura de gasificación, por lo que se tiene una limitante en cuanto a la cantidad de agua aportada al proceso. En los sistemas alotérmicos (calentados externamente) este inconveniente es menor ya que se puede controlar la temperatura. Permitiendo trabajar con mayor aporte de

agua, con lo que se puede llegar a una alta calidad en el gas sin afectar la temperatura del proceso (Pio, Gomes et al. 2022).

Por otro lado, al comparar las pruebas con aire y mezcla de aire + oxígeno, con o sin aporte de vapor de agua. Se evidencia un efecto en la reducción del contenido de alquitrán debido a la mayor disponibilidad de oxígeno en el proceso. Lo que favorece las reacciones de combustión (3, 4, 8-10) que promueven el craqueo del alquitrán (Milne, Evans et al. 1998). Al comparar, la mezcla de aire + oxígeno + vapor con la de oxígeno + vapor de agua, el contenido de alquitrán fue 20% menor en esta última; lo que concuerda con el efecto de los AG previamente discutido.

Respecto a la composición por familias, se puede observar que en las condiciones de gasificación que tienen aporte de agua (SB: 0.006) se favorece principalmente la formación de compuestos fenólicos con valores ≥ 50%, seguido de los aromáticos de un anillo (≤ 35%), aromáticos policíclicos y otros (≤ 15%), mientras que los alifáticos son casi nulos.

En la **Figura 7.11** se muestra el mecanismo propuesto por (Corella, Caballero et al. 2003), en el que se explica el efecto del vapor de agua en la eliminación o transformación de alquitrán durante la gasificación. Evidenciando que con el catalizador (Dol) y la molécula del agua se promueve la apertura progresiva del anillo del naftaleno generando moléculas gaseosas y compuestos de alquitrán más pequeños que podrían ser precursores de fenólicos, aromáticos y otros compuestos que se pueden craquear más fácilmente.

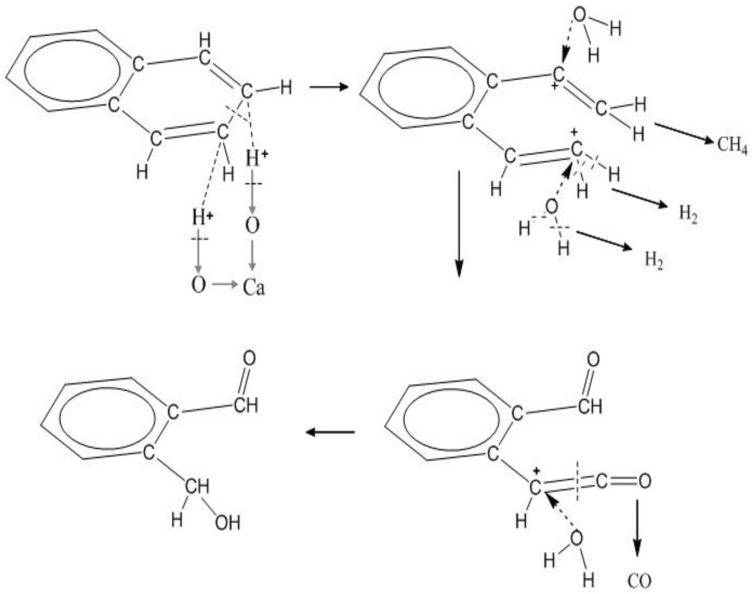


Figura 7.11. Mecanismo de apertura de anillo por efecto de Dol y vapor de agua (Corella, Caballero et al. 2003).

Por otro lado, en las pruebas de gasificación con aire y mezcla de aire + oxígeno sin aporte de vapor de agua (**Figura 7.10**), los compuestos de alquitrán que predominan son los aromáticos de un anillo con ~ 50 %, seguido de los fenólicos ~ 30%, luego los aromáticos policíclicos ≤ 25 % y en menor proporción los otros y alifáticos. Lo anterior está relacionado con la temperatura de

gasificación, la cual es mayor a estas condiciones; lo que favorece la formación de los aromáticos de un anillo por reacciones de craqueo térmico, deshidrogenación, adición de acetileno (C_2H_2) (Ledesma, Kalish et al. 2000) y la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante la formación de radicales libres, este último proceso fue más evidente cuando se utiliza la mezcla de aire con oxígeno.

En la **Figura 7.12** se muestra la composición de gases, relación H_2:CO y el poder calorífico (LHV) obtenido durante las pruebas de gasificación con Dol variando los agentes gasificantes.

En las pruebas con aire con y sin vapor de agua, la composición de gases es de ~69% de N_2, ~16% de CO_2 y el 15% restante son los gases de interés como el H_2, CO y CH_4. Lo que hace que su LHV sea ~2.6 kJ/L, debido al efecto diluyente del gas inerte del aire (N_2) y el CO_2 que no aportan al poder calorífico.

Este efecto diluyente es menos marcado, cuando se usa aire con oxígeno, el cual tiene un efecto directo en la composición de los gases generados. Debido a que la suma del N_2 y CO_2 es ~ 60%, mientras que el 40% restante corresponde a los gases de interés; por lo que el LHV es ≥ 6 kJ/L. De manera similar, al usar el oxígeno puro el efecto diluyente del N_2 se elimina, consiguiendo un LHV ≥ 9 kJ/L debido al aporte del H_2 con ~20%, CO ~20% y CH_4 ~10%.

Respecto a los resultados de relación H_2:CO, se evidencia un aumento de este parámetro en las pruebas con aire + oxígeno, debido a que se promueven las reacciones de combustión (3, 4, 8-10) y WGS (11) favoreciendo la producción de H_2. Por lo anterior, en las pruebas con aire o aire + vapor de agua como AG se obtuvieron valores de relación H_2:CO < 0.45, mientras que con aire + oxígeno fueron ≥ 0.5. Incluso, en la prueba con oxígeno y vapor de agua se obtuvo un valor de ~1.

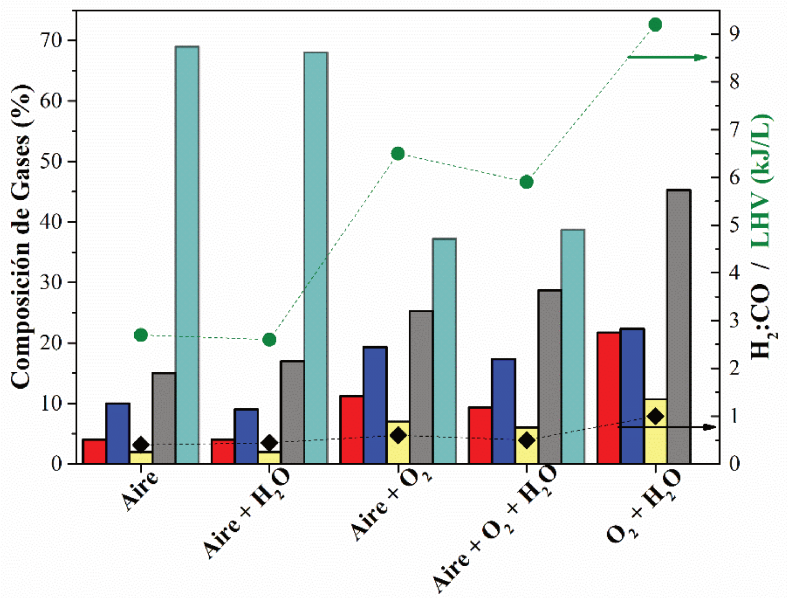


Figura 7.12. Pruebas de gasificación Dol a los 60 min, ER: 0.45 y diferente SB (sin H_2O de 0, con H_2O de 0.006). Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4, ■ CO_2, ■ N_2, LHV (●) y relación H_2: CO (♦).

Los resultados anteriores mostraron que la mezcla de oxígeno + vapor de agua es el agente gasificante que más favorece las condiciones del proceso, con mayor reducción de alquitrán (**Figura 7.10**), mayor relación H_2:CO (>1) y LHV (~9kJ/L), debido a que en estas condiciones se promueven principalmente reacciones de reformado con vapor (15) y WGS (11).

7.1.3.1. Estabilidad del catalizador Dol en la gasificación

Se estudió la estabilidad de Dol bajo las condiciones previamente evaluadas, a través de la actividad catalítica en el tiempo y la cuantificación de los depósitos carbonosos (coque/char) de los residuos de fondo (Dol usada).

En la **Figura 7.13** se puede observar la evolución del contenido de alquitrán en el tiempo total de gasificación (60, 120 y 180 min) para las pruebas con Dol y ER: 0.45, variando las condiciones del AG (aire, oxígeno y mezcla de estos), sin aporte de vapor SB (0) y con aporte SB (0.006). El contenido de alquitrán para cada una de las pruebas no muestra cambios significativos a través del tiempo, indicando una buena estabilidad catalítica de Dol en la gasificación con las condiciones estudiadas. Esto corrobora el buen comportamiento de este catalizador en la gasificación con lecho fluidizado usando diferentes agentes gasificantes.

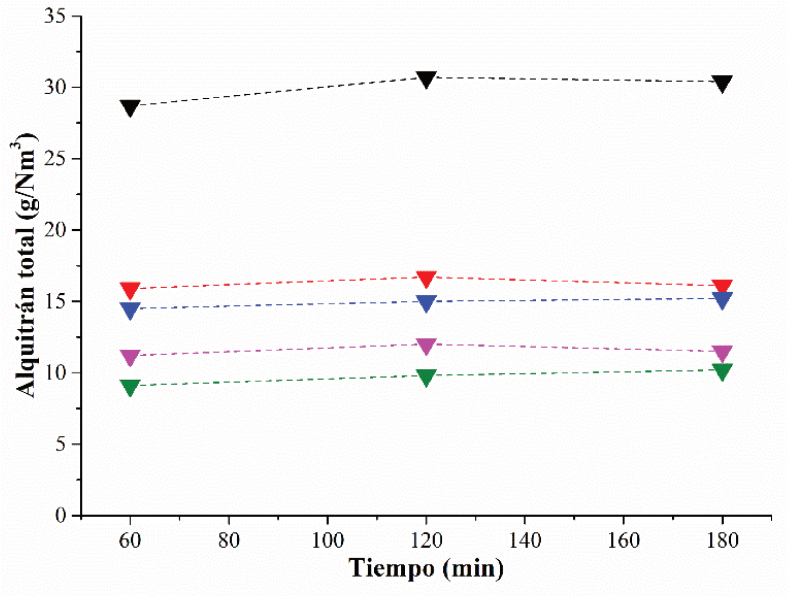


Figura 7.13. Evolución en el tiempo del alquitrán total para las pruebas de gasificación con Dol y ER: 0.45 en diferentes condiciones de AG. (▼) aire con SB: 0, (▼) aire + vapor con SB: 0.006, (▼) aire + oxígeno con SB: 0, (▼) aire + oxígeno + vapor con SB: 0.006 y (▼) oxígeno + vapor con SB: 0.006.

En la **Figura 7.14** se muestra el análisis TGA del catalizador usado con las diferentes condiciones evaluadas. Se observan las curvas TGA (% pérdida de peso) y DTG (derivada de la pérdida de peso), resultantes de la descomposición en flujo de aire. Este análisis brinda la

información para determinar el contenido de coque/char en Dol usada en comparación con el catalizador sin usar (Dol-fresco) (**Tabla 7.6**).

La curva de Dol fresco muestra una leve pérdida de masa (<3%) alrededor de los 400 ºC, luego entre 600 a 800 ºC se observa una mayor pérdida de ~20%, estos procesos están atribuidos a la eliminación de impurezas en Dol y/o perdida en masa por la descomposición de carbonatos presentes en el catalizador y corresponden con los picos DTG.

Los depósitos carbonosos de Dol usada fueron calculados por diferencia en la curva TGA entre 600 a 800 ºC (**Tabla 7.6**).

En general, no se aprecia cambios significativos en las curvas TGA y picos DTG, indicando bajos contenidos de coque/char; siendo de tipo grafitico > 600 ºC. Además, se destaca que la gasificación con aire como único AG (línea violeta), es la única condición que muestra un valor ligeramente mayor en comparación con Dol fresca y las demás condiciones. Este comportamiento podría deberse a que, bajo esta condición (AG: aire, ER: 0.45 y SB: 0) se favorece más la generación de coque/char en comparación con las demás condiciones, como se observa en la **Tabla 7.6.**

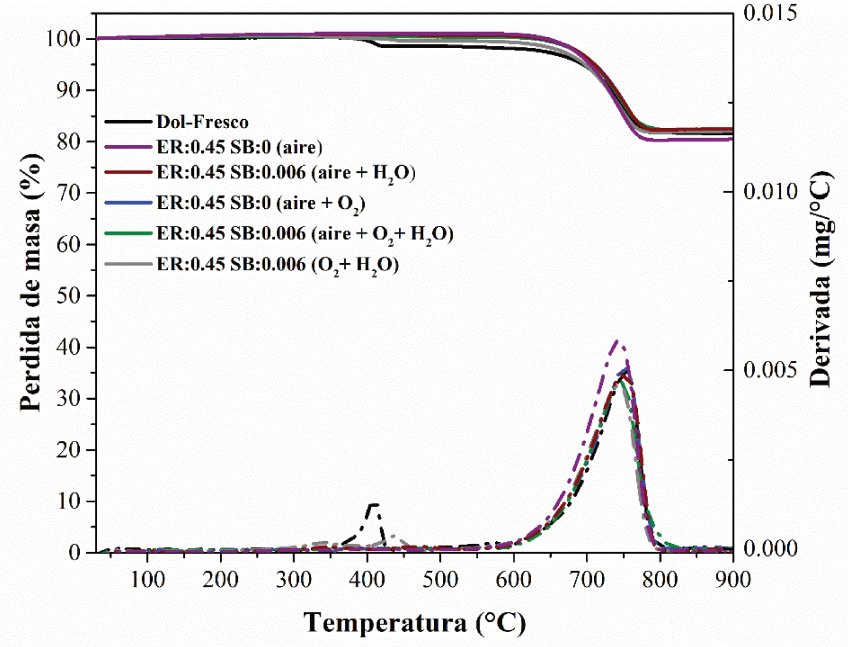


Figura 7.14. Análisis TGA para Dol en gasificación. Línea continua (TGA) y discontinua (DTG). Con diferentes condiciones de AG.

En la **Tabla 7.6** se presenta el contenido de coque/char (%) en Dol para cada una de las pruebas estudiadas. Se observan diferencias en la deposición de residuos carbonosos en el catalizador cuando se varían los AG. Con los AG conformados por la mezcla de aire + vapor y O_2 + vapor se genera 40 y 60 % menos de contenido de coque/char respectivamente, en comparación con aire solo como AG.

Tabla 7.6. Contenido de coque/char (%) en Dol en las pruebas con diferentes AG.

AG	ER	SB	Coque/char (%)
Aire	0.45	0.0	3.2
Aire + vapor de agua	0.45	0.006	1.9
Aire + oxígeno	0.45	0	1.4
Aire + oxígeno + vapor de agua	0.45	0.006	1.3
Oxígeno + vapor de agua	0.45	0.006	1.4

Como se discutió previamente, con la condición de AG: aire, ER: 0.45 y SB: 0; se obtiene el mayor porcentaje de coque/char con un 3.2% en comparación con las demás condiciones que presentaron valores de 1.3-1.9%. Esto puede atribuirse a que se puede favorecer la reacción de pirólisis (2) por el menor aporte de oxígeno, mientras que en las demás condiciones evaluadas el mayor aporte de oxígeno y/o vapor de agua, favorecen las reacciones de combustión (3 y 4) y gasificación de char (6) que disminuyen la formación de coque/char en el catalizador. Al correlacionar los porcentajes de coque/char obtenidos con el comportamiento catalítico de Dol en el tiempo (**Figura 7.13**), se puede determinar que el catalizador de Dol no muestra una disminución significativa en la conversión de alquitrán por desactivación por los bajos contenidos de coque/char observados; esto puede atribuirse a las propiedades fisicoquímicas de Dol como es su naturaleza básica, presencia de sitios activos de metales alcalinotérreos (Ca, Mg) y al estado fluidizado que pueden favorecer la buena estabilidad catalítica en el tiempo.

7.2. Gasificación catalítica de rastrojo de sorgo

Para el desarrollo de esta sección se empleó como residuo biomásico a gasificar, el rastrojo de sorgo para evaluar la versatilidad del sistema de gasificación en cuanto a la variación de la biomasa alimentada.

En estas pruebas se gasificó el rastrojo de sorgo acondicionado y caracterizado como se mencionó en el **Capítulo 3** y **4**, respectivamente.

Las pruebas de gasificación del rastrojo de sorgo se realizaron en el mismo equipo empleado durante la gasificación del aserrín de pino e iguales condiciones, como el tamaño del material a gasificar (0.50-0.84 mm), flujo de alimentación (0.840 kg/h) y empleó del catalizador Dol comparado con la arena (blanco), con una relación Catalizador/Biomasa (C/B): 0.16.

Se evaluó el efecto de dos condiciones de agente gasificante (AG): aire y mezcla de aire + oxígeno (relación aire: oxígeno de 3:1), con el mismo ER: 0.45 y SB: 0 (sin vapor de agua). Estas condiciones se eligieron, por las propiedades del rastrojo de sorgo como el poder calorífico inferior (LHV) que es 20% menor comparado con el aserrín del pino, ocasionando una temperatura de gasificación autotérmica de 600 ºC, lo que impide operativamente las

condiciones con aporte de vapor de agua, ya que generan una disminución de la temperatura debido a los procesos endotérmicos que tienen lugar bajo tales condiciones.

En las pruebas se determinó el contenido y composición del alquitrán, composición de gases, relación H_2:CO y poder calorífico inferior (LHV); a través de las muestras tomadas, procesadas y analizadas de manera similar que en la gasificación de aserrín de pino. También se procesaron los residuos sólidos del fondo, ciclón y filtro de partículas para las cuantificaciones de las cenizas y char generadas durante el proceso (**Capítulo 6**).

7.2.1. Resultados de las pruebas de gasificación de rastrojo de sorgo

En la **Tabla 7.7** se muestra el compilado de la prueba de gasificación del rastrojo de sorgo en modo catalítico con Dol empleando como AG: aire y una mezcla de aire + oxígeno, con un ER: 0.45 y SB: 0 (600 ºC). Se reportan los valores de contenido de alquitrán, composición de gases, relación H_2:CO y LHV (kJ/L) a los 60 min de gasificación. Así, como los resultados de rendimiento de gases, cuantificación del char y cenizas generadas en cada prueba. Todos estos resultados fueron comparados con el blanco.

Se puede observar que el contenido de alquitrán es menor cuando se emplea la mezcla de aire + oxígeno en comparación con aire, tanto con Dol como con el blanco. Esto podría deberse a la mayor disponibilidad de oxígeno de manera directa que puede promover reacciones de craqueo. Lo anterior, concuerda con el mayor rendimiento a syngas y menor contenido de char evidenciado en la gasificación con la mezcla de aire + oxígeno. El menor contenido de char es más marcado durante la gasificación catalítica en comparación con el blanco, lo que podría deberse a reacciones favorecidas en presencia de Dol como la reacción de Boudouard (5) y gasificación de char (6), que a su vez incrementan los rendimientos del syngas.

Tabla 7.7. Resultados gasificación de rastrojo de sorgo con AG: aire y mezcla aire + vapor de agua con ER: 0.45 y SB: 0.

Catalizador	**Arena**	**Dol**	**Arena**	**Dol**
Agente gasificante	aire	aire	aire + O_2	aire + O_2
Temperatura (°C)	600	600	600	600
Contenido de alquitrán (g/kg $_{biomasa}$)	120.5	84.5	35.4	22.9
Contenido de alquitrán (g/Nm^3)	43.5	30.5	26.0	15.3
Rendimiento de syngas (Nm^3/kg $_{biomasa}$)	0.8	0.8	0.9	1.0
H_2 (%)	3.5	3.7	11.0	13.0
CO (%)	8.5	8.8	21.0	22.0
CH_4 (%)	1.7	1.6	4.0	3.0
CO_2 (%)	18.5	19.0	18.0	15.0
H_2:CO	0.41	0.42	0.52	0.59
LHV (kJ/L)	2.1	2.2	5.6	5.5
Cenizas (%)	11.5	11.0	11.0	10
Char (%)	10.5	8.5	9.2	8.0

En comparación con las pruebas de gasificación del aserrín de pino con las mismas condiciones (**Tabla 7.2**, **Figuras 7.10** y **7.11**), se puede notar que la temperatura, rendimiento a syngas y LHV son menores en la gasificación del rastrojo de sorgo. Lo que concuerda, con los mayores porcentajes de cenizas y char obtenidos en las pruebas. Los cuales son acordes con los valores de la caracterización de las biomasas.

En estos análisis se apreció que el aserrín de pino tenía bajo contenido de ceniza (<2%) y un valor de LHV: 18564 kJ/kg. Mientras que, el rastrojo de sorgo presentó porcentajes de ceniza >10% y un LHV de 15229 kJ/kg; lo que puede explicar los mayores rendimientos de gas obtenidos en la gasificación del aserrín de pino (~1.2 $Nm^3/kg_{biomasa}$) en comparación con el rastrojo de sorgo (~0.9 $Nm^3/kg_{biomasa}$). Adicionalmente, la estabilidad térmica se alcanzó a los 750 ºC en la gasificación de aserrín de pino y a 600 ºC en la del rastrojo de sorgo.

En la **Figura 7.15** se muestra el contenido de alquitrán y la composición porcentual por familias con las condiciones evaluadas. Se observa que durante la gasificación con aire y Dol se obtienen valores de contenido de alquitrán de ~30 g/Nm^3 menores que con el blanco (43.5 g/Nm^3). Una tendencia similar se observó con las pruebas de gasificación con la mezcla aire + oxígeno obteniéndose los valores más bajos para Dol (15.3 g/Nm^3) en comparación con el blanco. Lo que evidencia que el catalizador Dol presenta una mejor actividad y que la mezcla de aire + oxígeno favorece la reducción de alquitrán en comparación con el uso de aire como AG. El efecto catalítico en la gasificación del rastrojo de sorgo coincide con el observado en la gasificación del aserrín de pino, con valores de contenidos de alquitrán similares.

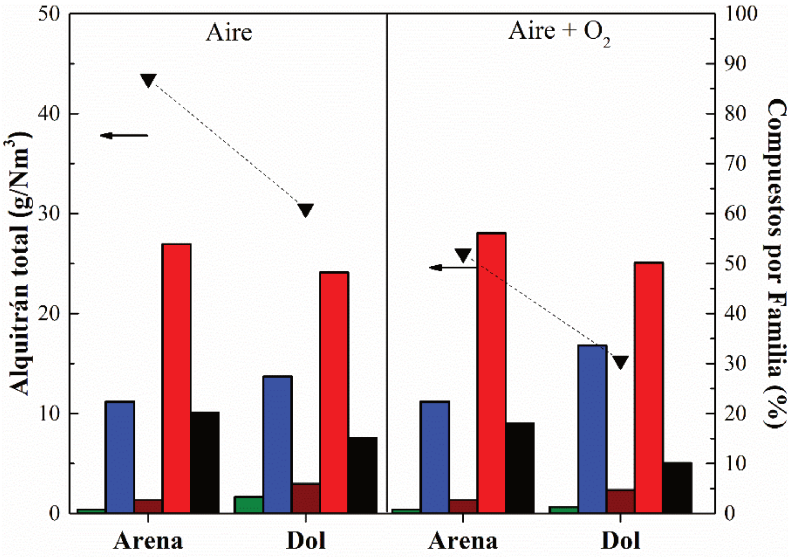


Figura 7.15. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0.

En la **Figura 7.15** también se reportan los resultados de composición porcentual por familias de alquitrán en las condiciones evaluadas. Los compuestos fenólicos presentan el mayor porcentaje (~50 %), seguido por los compuestos de un anillo con valores entre 22-33%, otros entre 10-20%

y en menor proporción los aromáticos policíclicos y alifáticos con valores < 10%. El alto porcentaje de fenólicos es acorde a la temperatura del proceso de gasificación autotérmico (600 ºC), según lo reportado en la bibliografía (Rakesh and Dasappa 2018).

En las pruebas con Dol los compuestos fenólicos y otros disminuyen, mientras que los aromáticos de un anillo y policíclicos aumentan. En este sentido con Dol se puede promover reacciones de craqueo de los compuestos fenólicos. Además, se puede evidenciar que la composición del alquitrán mantiene una tendencia similar con cada sólido (Dol y arena), independientemente del AG empleado durante la gasificación. Respecto a la composición por familias de alquitrán se aprecian diferencias entre las pruebas de gasificación del aserrín de pino y el rastrojo de sorgo, durante la gasificación de este último los compuestos que predominan son los fenólicos. Mientras que en la gasificación del aserrín de pino son los aromáticos de un anillo. Lo anterior, muestra una tendencia a generar compuestos fenólicos al gasificar rastrojo de sorgo lo que puede deberse a la composición elemental de este tipo de biomasa, que tiene mayor porcentaje de oxígeno (47%) en comparación con el aserrín de pino (37%).

En la **Figura 7.16** se muestra la composición porcentual de los gases, relación H_2:CO y poder calorífico inferior (LHV). El gas generado en las pruebas de gasificación con aire presenta una composición similar entre la gasificación catalítica con Dol y el blanco. Por lo que, los valores de relación H_2:CO y LHV son muy cercanos ~0.4 y ~2 kJ/L, respectivamente. Un comportamiento similar se evidencia en la prueba con Dol y arena con la mezcla de aire + oxígeno, obteniéndose valores parecidos respecto a la composición de gases, relación H_2:CO (0.52-0.59) y LHV (~5.5 kJ/L). Destacándose el valor de este último, debido a la menor dilución con N_2 de ~70 a 45%.

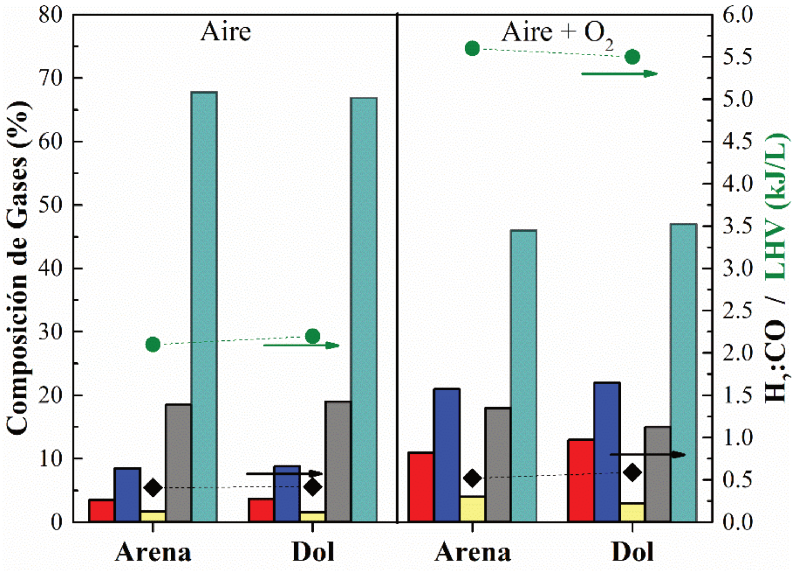


Figura 7.16. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4, ■ CO_2, y ■ N_2, LHV del gas (●) y relación H_2:CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0.

Comparando la composición de los gases y relación H_2:CO obtenidos en la gasificación del rastrojo de sorgo en relación a las del aserrín de pino, no se aprecian diferencias significativas. No obstante, el LHV presenta menores valores de 2.2-5.6 kJ/L con rastrojo de sorgo, mientras que con el aserrín de pino fue de 2.7-6.5 kJ/L.

Los resultados de las pruebas de gasificación de rastrojo de sorgo, muestran que el empleo del catalizador Dol y la mezcla de aire + oxígeno, generan un gas de mejor calidad respecto del obtenido en modo no catalítico (arena) y con aire como AG. Se observa un mayor efecto en la reducción de alquitrán y el aumento del LHV, alcanzando una calidad media del gas a partir de la gasificación catalítica de un residuo diferente al aserrín de pino, como es el rastrojo de sorgo.

7.3. Conclusiones parciales

Los catalizadores RP y Dol mostraron un efecto positivo en el proceso de gasificación catalítica en el reactor de lecho fluidizado, comparado con el blanco. Generando un gas con contenidos de alquitrán igual o menores a los reportados en la literatura en sistemas similares en los que emplean mayor masa de catalizador.

El catalizador de Dol mostró el mejor comportamiento a nivel catalítico y operativo respecto a la calidad del gas obtenido, perfiles de temperatura, estabilidad catalítica y física durante la gasificación. Además, es un catalizador de bajo costo y no requiere procesos de síntesis catalítica al ser un mineral natural.

El estudio sobre el efecto del agente gasificante, mostró la importancia de este en el proceso de gasificación. El cual está directamente relacionado con la calidad del gas obtenido respecto al contenido de alquitrán, poder calorífico y relación H_2:CO. Destacándose notoriamente el AG compuesto por oxígeno + vapor de agua, no obstante se destaca que la mezcla de aire más oxígeno con o sin vapor de agua también presenta valores aceptables.

El proceso de gasificación de aserrín de pino en modo catalítico con Dol en el lecho fluidizado con diferentes condiciones de AG (aire, oxígeno, vapor de agua y mezcla de estos), permite obtener un gas con calidad media; con una relación H_2:CO hasta de 1, LHV de 2.5- 9 kJ/L y contenido de alquitrán de 10-30 g /Nm^3. Para disminuir el alquitrán será de gran interés acoplar un reformador catalítico aguas abajo de la gasificación, buscando mejorar la calidad del gas.

La gasificación catalítica del rastrojo de sorgo en el sistema a escala banco, continúo y autotérmico, utilizando como agente gasificante aire y una mezcla de aire + oxígeno permitió mostrar la versatilidad de la tecnología en la gasificación de otro tipo de biomasa. Los resultados mostraron que con el rastrojo de sorgo también se puede obtener un gas de calidad media con una relación H_2:CO de ~0.6, LHV $\geq$ 5.5 kJ/L y contenido de alquitrán de ~15 g /Nm^3.

7.4. Referencias bibliográficas

Abu El-Rub, Z., E. A. Bramer, et al. (2008). "Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction." Fuel **87**(10): 2243-2252.

Alipour Moghadam, R., S. Yusup, et al. (2014). "Investigation on syngas production via biomass conversion through the integration of pyrolysis and air–steam gasification processes." Energy Conversion and Management **87**: 670-675.

Ashok, J., N. Dewangan, et al. (2020). "Recent progress in the development of catalysts for steam reforming of biomass tar model reaction." Fuel Processing Technology **199**: 106252.

Campoy, M., A. Gomez-Barea, et al. (2010). "Tar Reduction by Primary Measures in an Autothermal Air-Blown Fluidized Bed Biomass Gasifier." Industrial & Engineering Chemistry Research **49**.

Corella, J., M. A. Caballero, et al. (2003). "Two Advanced Models for the Kinetics of the Variation of the Tar Composition in Its Catalytic Elimination in Biomass Gasification." Industrial & Engineering Chemistry Research **42**(13): 3001-3011.

Cortazar, M., L. Santamaria, et al. (2023). "A comprehensive review of primary strategies for tar removal in biomass gasification." Energy Conversion and Management **276**: 116496.

Feng, D., Y. Zhang, et al. (2020). Mechanism of In-Situ Catalytic Cracking of Biomass Tar over Biochar with Multiple Active Sites.

Gil, J., M. P. Aznar, et al. (1997). "Biomass gasification in fluidized bed at pilot scale with steam–oxygen mixtures. Product distribution for very different operating conditions." Energy & Fuels **11**(6): 1109-1118.

Guan, Y., S. Luo, et al. (2009). "Steam catalytic gasification of municipal solid waste for producing tar-free fuel gas." International Journal of Hydrogen Energy **34**(23): 9341-9346.

Guo, F., X. Li, et al. (2018). "Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts." Energy Conversion and Management **167**: 81-90.

Hamdhan, I. and C. Barry (2010). "Determination of thermal conductivity of coarse and fine sand soils." Bali, Indonesia: Proceedings World Geothermal Congress.

Hervy, M., R. Olcese, et al. (2019). "Evolution of dolomite composition and reactivity during biomass gasification." Applied Catalysis A: General **572**: 97-106.

Islam, M. W. (2020). "A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal." Fuel **267**: 117095.

Khezri, R., W. A. Wan Ab Karim Ghani, et al. (2019). "Experimental evaluation of napier grass gasification in an autothermal bubbling fluidized bed reactor." Energies **12**(8): 1517.

Klinghoffer, N. B., M. J. Castaldi, et al. (2015). "Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification." Fuel **157**: 37-47.

Koppatz, S., C. Pfeifer, et al. (2011). "Comparison of the performance behaviour of silica sand and olivine in a dual fluidised bed reactor system for steam gasification of biomass at pilot plant scale." Chemical Engineering Journal **175**: 468-483.

Ledesma, E. B., M. A. Kalish, et al. (2000). "Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar." Fuel **79**(14): 1801-1814.

Milne, T. A., R. J. Evans, et al. (1998). "Biomass gasifier"Tars": their nature, formation, and conversion."

Pio, D. T., H. G. M. F. Gomes, et al. (2022). "Superheated steam injection as primary measure to improve producer gas quality from biomass air gasification in an autothermal pilot-scale gasifier." Renewable Energy **181**: 1223-1236.

Proto, A. R., L. Longo, et al. (2016). "Energetic Characteristics of Syngas Obtained from Gasification of Hazelnut Prunings." Procedia - Social and Behavioral Sciences **223**: 835-840.

Rakesh, N. and S. Dasappa (2018). "A critical assessment of tar generated during biomass gasification-Formation, evaluation, issues and mitigation strategies." Renewable and Sustainable Energy Reviews **91**: 1045-1064.

Scala, F., R. Chirone, et al. (2013). 6 - Attrition phenomena relevant to fluidized bed combustion and gasification systems. Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification. F. Scala, Woodhead Publishing**:** 254-315.

Tang, R., S. Wang, et al. (2017). "Adjustment of the Product Distribution over a Bifunctional Ca12Al14O33-Supported MnOx Catalyst from Cracking Gasification of the Petroleum Residue." Energy & Fuels **31**(6): 5995-6003.

Valderrama Rios, M. L., A. M. González, et al. (2018). "Reduction of tar generated during biomass gasification: A review." Biomass and Bioenergy **108**: 345-370.

Varjani, S. (2022). "Efficient removal of tar employing dolomite catalyst in gasification: Challenges and opportunities." Science of The Total Environment **836**: 155721.

Wongsiriamnuay, T., N. Kannang, et al. (2013). "Effect of operating conditions on catalytic gasification of bamboo in a fluidized bed." International Journal of Chemical Engineering **2013**.

Yu, Q. Z., C. Brage, et al. (2009). "Effects of Chinese dolomites on tar cracking in gasification of birch." Fuel **88**(10): 1922-1926.

Zhang, S.-p., Z.-q. Chen, et al. (2016). "The integrated process for hydrogen production from biomass: Study on the catalytic conversion behavior of pyrolytic vapor in gas–solid simultaneous gasification process." International Journal of Hydrogen Energy **41**(16): 6653-6661.

Zhang, S., M. Asadullah, et al. (2013). "An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning. Part II: Tar reforming using char as a catalyst or as a catalyst support." Fuel **112**: 646-653.

Zhang, S., J. Wang, et al. (2023). "Investigation into biochar supported Fe-Mo carbides catalysts for efficient biomass gasification tar cracking." Chemical Engineering Journal **454**: 140072.

Zhou, B., A. Dichiara, et al. (2018). "Tar formation and evolution during biomass gasification: An experimental and theoretical study." Fuel **234**: 944-953.

CAPÍTULO 8

Gasificación con Reformado Catalítico a Escala Banco

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas de gasificación con el reformador catalítico acoplado aguas abajo. Durante la etapa de reformado se evaluaron cuatro catalizadores (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al) previamente caracterizados y evaluados con una mezcla modelo de alquitrán **Capítulo 4 y 5.** Además, se estudió el reformado de la corriente gaseosa generada en el proceso de gasificación con diferente agente gasificante (AG): aire, oxígeno, vapor de agua y mezcla de estos, con dos relaciones equivalentes (ER): 0.35 y 0.45 y relación vapor/ biomasa (SB): 0 y 0.006. Se determinó el contenido de alquitrán, relación H_2:CO, poder calorífico inferior (LHV) y desactivación de los catalizadores. Para este último, se analizaron los depósitos carbonosos (coque) de manera cualitativa a través de DRX y DRIFT. También se cuantificaron a través de TGA y se correlacionó la desactivación con el comportamiento catalítico. Finalmente, se reporta el análisis másico y energético para las pruebas realizadas con el sistema de gasificación acoplada al reformador.

8.1. Gasificación con reformado catalítico

El uso del reformado catalítico aguas abajo de la gasificación tiene como propósito convertir el alquitrán de la corriente de gasificación en gases de interés (H_2, CO y CH_4), mejorando su calidad. Al igual, que en el proceso de gasificación catalítica de lecho fluidizado, los catalizadores empleados en el reformado deben cumplir algunos criterios como: eficiencia en el reformado de alquitrán, selectividad hacia los compuestos de interés, estabilidad catalítica, fácil regeneración y bajo costo (Zhang, Liu et al. 2018).

Los catalizadores comúnmente empleados en el reformado catalítico son los metales de transición soportados. Dentro de los catalizadores estudiados y que han mostrado buena conversión de alquitrán y bajo costo comparado con otros, están los de Fe y Ni soportados en diferentes materiales (Azhar Uddin, Tsuda et al. 2008; Hu, Laghari et al. 2018; Zhang 2018). También se tienen los catalizadores de char/biochar, los cuales presentan buena actividad debido a las especies catalíticas inherentes, así como a las unidades estructurales de carbono defectuosas en su superficie (Shen 2015).

Se evaluó el desempeño del reformado catalítico aguas abajo de la etapa de gasificación. En el gasificador se empleó Dol por su comportamiento catalítico y operativo (**Capítulo 7**) y en el reformador se estudió el comportamiento catalítico de cuatro catalizadores (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al) para establecer los óptimos en el sistema evaluado. Además, se analizaron las reacciones químicas involucradas en el reformado catalítico y que afectan la calidad del gas obtenido (**reacciones 1-17**, **sección 7.1**, **Capítulo 7**).

8.1.1. Desarrollo experimental

Las pruebas de gasificación con reformado catalítico acoplado aguas abajo, se realizaron en el sistema de gasificación autotérmico a escala banco, con una alimentación continúa de 0.840 kg/h de biomasa (aserrín de pino) y diferentes agentes gasificantes (AG). En la **Figura 8.1** se muestra el diagrama de flujo con los pasos que conforman las pruebas con una duración total de 150 min. Los primeros 60 min fueron solo con la etapa de gasificación y posteriormente se gasificó con el sistema de reformado aguas abajo. Se toman muestras cada 30 min en los puntos de muestreo antes y después del reformador (**Capítulo 6**).

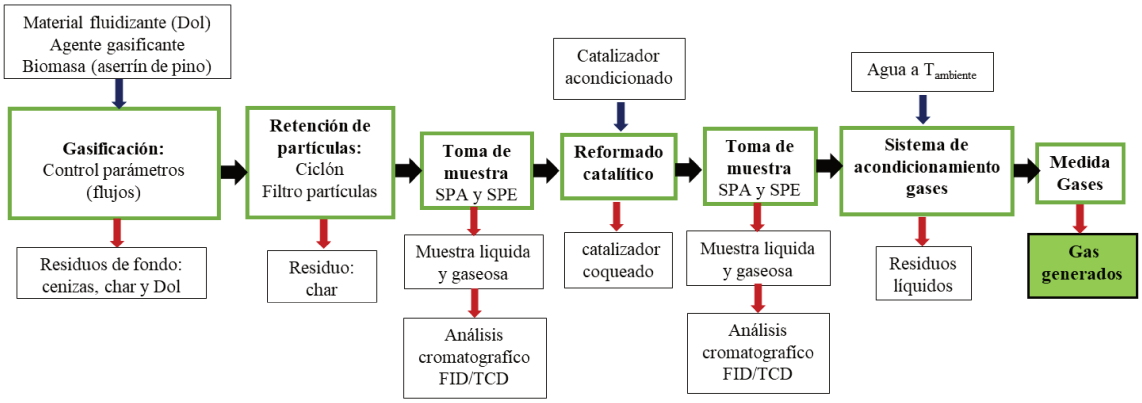


Figura 8.1. Diagrama de flujo de la gasificación y reformado catalítico en serie.

En el reactor de gasificación de lecho fluidizado se empleó el catalizador de Dol con una relación C/B de 0.16. Mientras que en el reformador catalítico de lecho fijo se emplearon 4 catalizadores (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al), con una velocidad espacial (WHSV): 6 h^{-1}. Los catalizadores empleados en el reformador fueron acondicionados previamente a la prueba, a un tamaño de 0.50-0.85 mm, reducidos en flujo de H_2 (100 mL/min) a 600°C por 1 h y se evacuó el H_2 residual con un flujo de N_2 de 80 mL/min por 30 min. El reactor de lecho fijo se mantuvo a 600 °C durante todas las pruebas de reformado.

Inicialmente, se estudió el efecto catalítico de los 4 catalizadores (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al) en el reformado de la corriente gaseosa generada de la gasificación catalítica con AG: aire y mezcla de aire + vapor de agua, con diferente ER (0.35 y 0.45) y SB (0 y 0.006).

Posteriormente, los catalizadores más promisorios se evaluaron en el reformado de la corriente gaseosa de gasificación con el empleo de nuevas mezclas de agentes gasificantes: aire + O_2, aire + O_2 + vapor de agua y O_2 + vapor de agua, variando el ER (0.35 y 0.45) y SB (0 y 0.006). En las pruebas con mezcla de aire + oxígeno se mantuvo una relación aire: oxígeno de 3:1.

Los depósitos carbonosos (coque) de los catalizadores empleados durante el reformado se analizaron cualitativamente (DRX y DRIFT) y cuantitativamente (TGA).

8.1.2. Resultados del efecto de los catalizadores en el reformado catalítico

En la **Tabla 8.1** se puede observar el compilado de las pruebas de gasificación con reformado catalítico en serie, empleando aire como AG con ER: 0.35 y SB: 0 (650 ºC). En esta tabla se reportan los valores de contenido de alquitrán, composición de gases, relación H_2:CO y LHV (kJ/L) a los 60 min del proceso de gasificación con Dol y del reformador catalítico con cada uno de los catalizadores evaluados (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al).

Tabla 8.1. Resultados gasificación y reformado catalítico con AG: aire, ER: 0.35 y SB: 0.

Catalizador	Gasificación	Reformado Catalítico			
	Dol*	Fe/C	Dol	RP	NiMo/Al
Temperatura (°C)	650	600	600	600	600
Contenido de alquitrán (g/Kg $_{biomasa}$)	104.2±4.3	37.1	24.4	22.6	27.0
Contenido de alquitrán (g/Nm^3)	43.9±3.9	16.0	11.0	9.3	11.8
Conversión de alquitrán (%)	-	62.3	74.2	78.2	72.3
H_2 (%)	4.3±0.4	6.0	6.0	9.0	9.0
CO (%)	11.3±1.9	10.0	10.0	15.0	13.0
CH_4 (%)	3.0±1.0	4.6	3.2	5.0	4.5
CO_2 (%)	15.4±1.5	14.5	16.3	15.0	11.0
H_2:CO	0.4±0.0	0.6	0.6	0.6	0.7
LHV (kJ/L)	3.1 ±0.6	3.7	3.2	4.8	4.4

* Valores promedios de las pruebas de gasificación con Dol.

En la **Figura 8.2** se muestra el contenido de alquitrán y la composición porcentual por familias con las condiciones anteriormente nombradas. Partiendo de Dol en el lecho fluidizado y comparándolo con los cuatro catalizadores (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al) aguas abajo en el reformador catalítico de lecho fijo.

La figura muestra la buena actividad de los catalizadores evaluados en el reformado catalítico, generando una disminución en el contenido de alquitrán del 62-78% comparado con lo obtenido en la etapa de gasificación. Los resultados muestran una conversión de alquitrán en el siguiente orden: RP > Dol > NiMo/Al > Fe/C.

También se observa la composición por familias, tanto de la etapa de gasificación como del reformado con cada uno de los catalizadores, notando que en las pruebas con Dol en el reformado catalítico, se mantiene la tendencia en la composición. Lo anterior, indica que se dan similares reacciones tanto en la etapa de gasificación (Dol) como en el reformado al emplear Dol. Mientras que, con los demás catalizadores hay diferencias en la composición del alquitrán después del reformado en comparación con la etapa de gasificación. Siendo notable el aumento de los aromáticos de un anillo, policíclicos y alifáticos, mientras que disminuyen los fenólicos; esto indica que en el proceso de reformado bajo estas condiciones, los compuestos fenólicos tienden a interaccionar marcadamente con los catalizadores Fe/C, RP y NiMo/Al favoreciendo reacciones de deshidratación, desmetoxilación y descarboxilación durante el reformado (Corella, Caballero et al. 2003). Así mismo, la alta concentración de compuestos fenólicos provenientes de la gasificación puede favorecer la formación de compuestos aromáticos

policíclicos mediante la transformación a ciclopentadieno y pérdida de CO según lo propuesto en la literatura (Sharma and Hajaligol 2003), lo que explica el aumento en el porcentaje de estos compuestos.

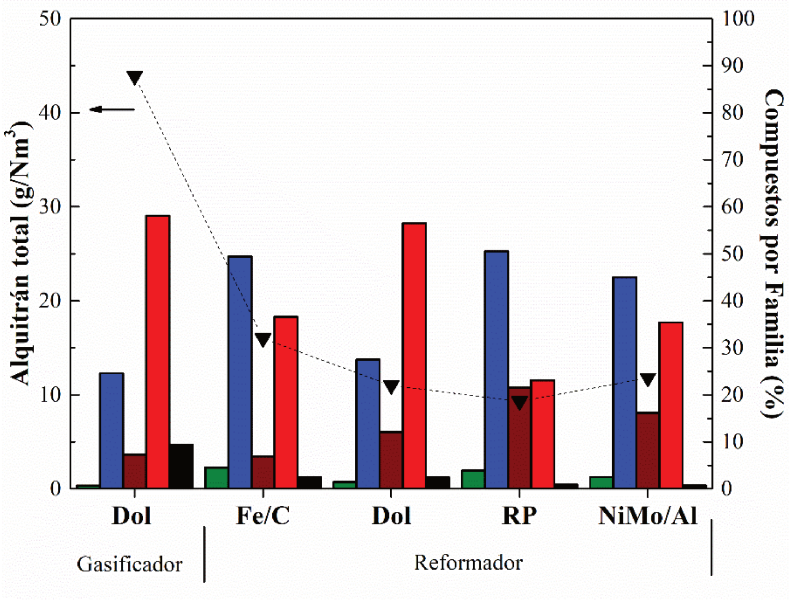


Figura 8.2. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.35 y SB: 0.

En la **Figura 8.3** se muestran los resultados de los gases obtenidos durante la gasificación tanto en el lecho fluidizado con Dol como en el reformador catalítico con los cuatro catalizadores (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al). Se puede observar que el porcentaje de H_2 aumenta con el proceso de reformado del gas, por lo que se obtuvieron mayores valores de relación H_2:CO.

En RP y NiMo/Al se evidenció el mayor aumento en el porcentaje de H_2 y CO, mientras que con Fe/C y Dol el aumento del H_2 fue menor y CO disminuyó, en comparación con la composición del gas en el proceso de gasificación. Por lo anterior, después del reformado con los cuatro catalizadores la relación H_2:CO fue de ~0.6, comparado con la etapa de gasificación que no supero el valor de 0.4.

Adicionalmente, es importante resaltar que el poder calorífico (LHV) del gas aumento después del reformado catalítico, pasando de 3.1 kJ/L en la gasificación a valores de ~ 3.7, 3.2, 4.8 y 4.4 kJ/L con Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al, respectivamente. Se puede notar que Dol presenta el menor valor, lo que se atribuye al menor porcentaje de CH_4 en su composición; este gas tiene el mayor aporte de poder calorífico lo que afecta el valor de LHV. Mientras que con Fe/C, RP y NiMo/Al se obtuvieron los mayores valores de LHV dada su composición.

Lo anterior refleja la buena actividad de los catalizadores en el reformador, convirtiendo el alquitrán a syngas. Es importante reconocer que cada uno de los catalizadores presenta un comportamiento diferente, por lo que la composición del gas y sus características también lo

son. Esto, como resultado de las reacciones que pueden ser favorecidas según el catalizador. Con los catalizadores Fe/C, RP y NiMo/Al se pudo favorecer la reacción de metanación y el reformado seco. Mientras con Dol podría estar ocurriendo la oxidación de metano y la WGS.

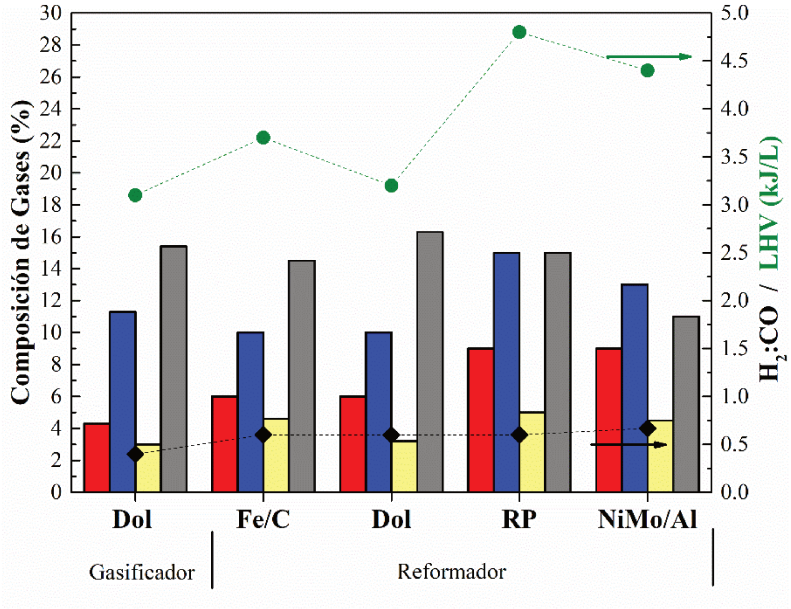


Figura 8.3. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4 y ■ CO_2, LHV del gas (●) y relación H_2:CO (♦). Con ER: 0.35 y SB: 0.

En la **Tabla 8.2** se puede observar el compilado de las pruebas de gasificación con reformado catalítico en serie empleando el mismo AG (aire) con un mayor ER, equivalente a 0.45 y un SB: 0 (750 ºC). En esta tabla se reportan los valores de contenido de alquitrán, composición de gases, relación H_2: CO y LHV (kJ/L) a los 60 min del proceso de gasificación con Dol y del reformador catalítico con cada uno de los catalizadores evaluados (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al).

Tabla 8.2. Resultados gasificación y reformado catalítico con AG: aire, ER: 0.45 y SB: 0.

Catalizador	Gasificación	Reformado Catalítico			
	Dol*	Fe/C	Dol	RP	NiMo/Al
Temperatura (°C)	750	600	600	600	600
Contenido de alquitrán (g/Kg $_{biomasa}$)	87.7±5.7	33.3	34.4	34.6	2.9
Contenido de alquitrán (g/Nm^3)	28.8±3.7	11.4	11.7	12.1	1.0
Conversión de alquitrán (%)	-	60.3	59.2	57.8	96.5
H_2 (%)	3.7±0.7	8.0	6.0	7.0	10.0
CO (%)	9.8±0.4	11.0	11.0	10.0	10.0
CH_4 (%)	2.0±0.0	3.0	3.0	4.5	5.0
CO_2 (%)	15±0.0	16.0	17.0	15	14.0
H_2:CO	0.40±0.1	0.7	0.6	0.7	1.0
LHV (kJ/L)	2.5±0.2	3.5	3.2	3.8	4.3

* Valores promedios de las pruebas de gasificación con Dol.

En la **Figura 8.4** se muestra el contenido de alquitrán y la composición porcentual por familias con las condiciones anteriormente nombradas. Partiendo de Dol en el lecho fluidizado y

comparada con los cuatro catalizadores (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al) aguas abajo en el reformador catalítico de lecho fijo.

En estas pruebas se aprecia un efecto positivo de los catalizadores en la disminución de alquitrán en el reformado catalítico, un comportamiento similar al observado en las pruebas con menor ER: 0.35 (**Figura 8.2**).

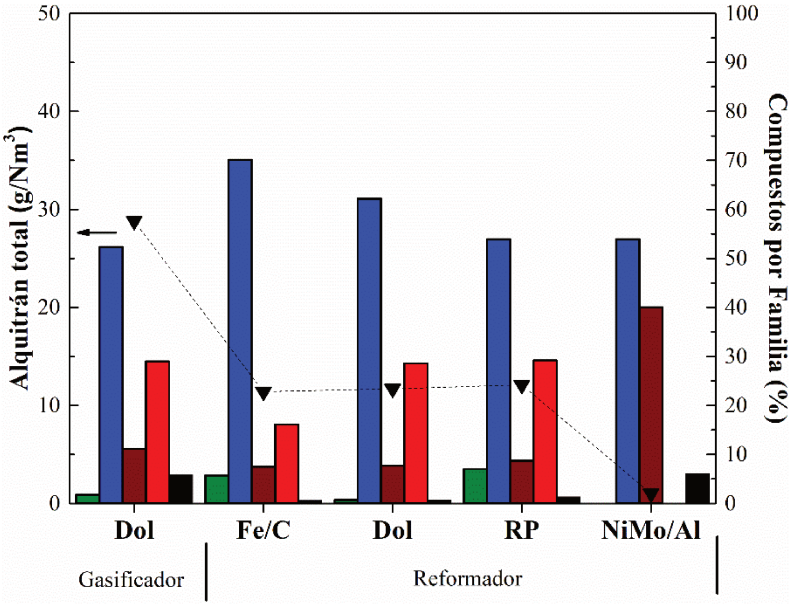


Figura 8.4. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0.

En las pruebas con ER: 0.45 se obtuvieron conversiones de alquitrán del 58-96% con los catalizadores evaluados en el reformado comparado con lo obtenido en la gasificación. Con NiMo/Al el contenido de alquitrán fue menor (1 g/Nm^3), con una conversión > 96%. Mientras que para los otros tres catalizadores se obtuvieron menores valores de conversión de alquitrán (~58-60%).

Con ER: 0.45 se obtuvo el siguiente orden de conversión de alquitrán: NiMo/Al > Fe/C > Dol > RP. Al compararlo con la condición de menor ER se evidenció un comportamiento diferente, siendo RP y Dol los catalizadores que presentaron la mayor eliminación de alquitrán.

Como se discutió en el **Capítulo 4**, NiMo/Al y Fe/C tienen mayores porcentajes de elementos metálicos (Ni, Mo y Fe) comparado con Dol y RP, estos elementos son conocidos por su alta capacidad de reformar (Zhang, Liu et al. 2018; Ashok, Dewangan et al. 2020). Por lo cual el alquitrán tiene mayor disponibilidad de sitios activos en estos catalizadores, mejorando su actividad bajo estas condiciones.

También se puede apreciar en la **Figura 8.4** la composición por familias, evidenciando que con los catalizadores Fe/C, Dol y RP se mantiene una tendencia en la composición de alquitrán obtenida después del reformado en comparación con la etapa de gasificación, siendo mayores los porcentajes de aromáticos de un anillo y fenólicos.

Para el reformado con NiMo/Al se observaron principalmente compuestos aromáticos de un anillo, policíclicos y otros; no se observó la presencia de fenólicos, ni alifáticos en la composición del alquitrán.

Bajo estas condiciones de gasificación (ER: 0.45 y SB: 0) durante el reformado se favorece la conversión de fenólicos y compuestos oxigenados mediante las reacciones de deshidratación, desmetoxilación y descarboxilación como se mencionó en la condición con el menor ER: 0.35 (Corella, Caballero et al. 2003). Este efecto fue mayor en el reformado con NiMo/Al donde aumentaron notablemente los compuestos aromáticos policíclicos.

En la **Figura 8.5** se observan los resultados de los gases obtenidos durante la gasificación con ER: 0.45 y reformado con los cuatro catalizadores (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al). Los resultados muestran que durante el proceso de reformado catalítico el porcentaje de H_2 aumenta notablemente y el CO se mantiene o aumenta levemente. Este cambio en la composición ocasiona que la relación H_2:CO pase de ~0.4 en la etapa de gasificación a valores entre 0.6-1 después del reformado catalítico, presentando el mayor valor con NiMo/Al.

La etapa de reformado catalítico aumenta el poder calorífico (LHV) pasando de 2.5 kJ/L a valores de ~ 3.5, 3.2, 3.8 y 4.3 kJ/L con Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al, respectivamente. Con esta condición de mayor aporte de aire durante la gasificación, en el reformado catalítico de la corriente gaseosa se pueden ver favorecidas las reacciones de WGS y reformado seco. Así, como también presenta una buena capacidad de metanación por parte de los catalizadores RP y NiMo/Al.

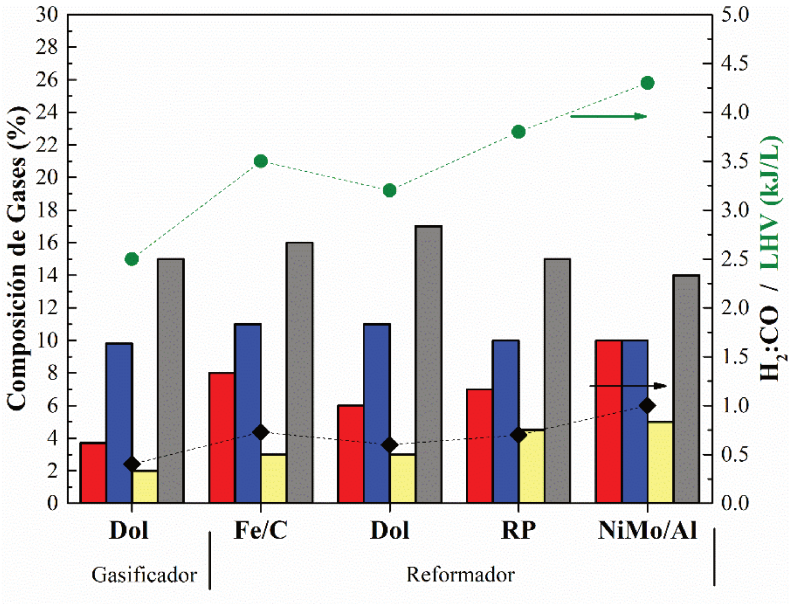


Figura 8.5. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4 y ■ CO_2, LHV del gas (●) y relación H_2:CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0.

En la **Tabla 8.3** se puede observar el compilado de las pruebas de gasificación con reformado catalítico en serie, empleando una mezcla de aire + vapor de agua como AG con un ER: 0.45 y SB: 0.006 (650 ºC). En esta tabla se reportan los valores de contenido de alquitrán, composición de gases, relación H_2:CO y LHV (kJ/L) a los 60 min del proceso de gasificación con Dol y del reformador catalítico con cada uno de los catalizadores evaluados (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al). A diferencia de las anteriores pruebas con aire como único AG, en esta condición se empleó aire más vapor de agua, por lo que la corriente gaseosa podría tener mayor contenido de agua participando en las reacciones del reformado catalítico.

Tabla 8.3. Resultados gasificación y reformado catalítico con AG: aire + vapor de agua, ER: 0.45 y SB: 0.006.

Catalizador	**Gasificación**	**Reformado Catalítico**			
	Dol*	**Fe/C**	**Dol**	**RP**	**NiMo/Al**
Temperatura (°C)	650	600	600	600	600
Contenido de alquitrán (g/Kg $_{biomasa}$)	46.8±4.9	1.7	14.5	9.9	15.2
Contenido de alquitrán (g/Nm^3)	15.9±3.3	0.6	4.8	3.4	5.2
Conversión de alquitrán (%)	-	96.2	69.8	78.6	67.3
H_2 (%)	2.6.±0.9	7.0	5.0	8.5	9.0
CO (%)	7.8±1.1	5.0	7.0	7.0	7.5
CH_4 (%)	1.6±0.4	4.0	3.0	3.0	4.0
CO_2 (%)	16.8±0.4	18.0	17.0	13.0	12.0
H_2:CO	0.3±0.1	1.5	0.7	1.2	1.2
LHV (kJ/L)	1.9±0.4	2.7	2.6	3.0	3.5

* Valores promedios de las pruebas de gasificación con Dol.

En la **Figura 8.6** se muestra el contenido de alquitrán y composición porcentual por familias para la gasificación y reformado en serie, empleando una mezcla de aire + vapor de agua como AG. En estas pruebas es notoria la reducción del alquitrán después del reformado catalítico, incluso desde la parte de gasificación con Dol es evidente un menor contenido de alquitrán ~16 g/Nm^3.

En el reformado se observó un buen comportamiento catalítico, llegando a conversiones de alquitrán de ~67-96% comparado con lo obtenido en la gasificación; con el siguiente orden de conversiones de alquitrán: Fe/C > RP > Dol > NiMo/Al. Con el catalizador de Fe/C se obtuvo el menor contenido de alquitrán (0.6 g/Nm^3) en la corriente gaseosa después del reformado, con una conversión del 96%. En el caso de los demás catalizadores también se obtuvieron buenos porcentajes de conversión, destacándose RP con una conversión de ~80%. Lo anterior, muestra que el vapor de agua que proviene en la corriente de la gasificación puede favorecer algunas reacciones del reformado de vapor, ayudando al craqueo o reformado de alquitrán de compuestos de alto peso molecular. De hecho, durante el proceso de gasificación con esta condición se favorece la formación de hidrocarburos con enlaces (C-O-C) o fenólicos que son más fáciles de transformar por la acción catalítica de los sólidos empleados en el reformador (Zhou, Dichiara et al. 2018; Cortazar, Santamaria et al. 2023).

Respecto a la composición por familias, se evidencia que después del reformado con Dol, RP y NiMo/Al se mantiene una tendencia en la composición de alquitrán en comparación con la etapa de gasificación. El reformado con estos catalizadores mostró mayores porcentajes de compuestos fenólicos seguido de aromáticos de un anillo, policíclicos y por último los alifáticos y otros. Mientras que con Fe/C, se puede observar que predominan los aromáticos de un anillo, fenólicos, seguido de los policíclicos y en bajos porcentajes los alifáticos y otros.

Es importante destacar que en comparación con lo obtenido en el reformado sin aporte de vapor de agua durante la gasificación (**Figuras 8.2** y **8.4**), en esta condición los compuestos fenólicos predominan después del reformado con la mayoría de los catalizadores, con excepción a lo obtenido con Fe/C. Observándose con este último una composición diferente, la cual puede ser atribuida a las reacciones ya discutidas (deshidratación, desmetoxilación y descarboxilación) promovidas por este catalizador.

Con NiMo/Al, RP y Dol se pueden promover reacciones de craqueo, alquilación e hidrólisis con las especies de O-H provenientes del vapor de agua, favoreciendo la formación de compuestos fenólicos (Zhou, Dichiara et al. 2018).

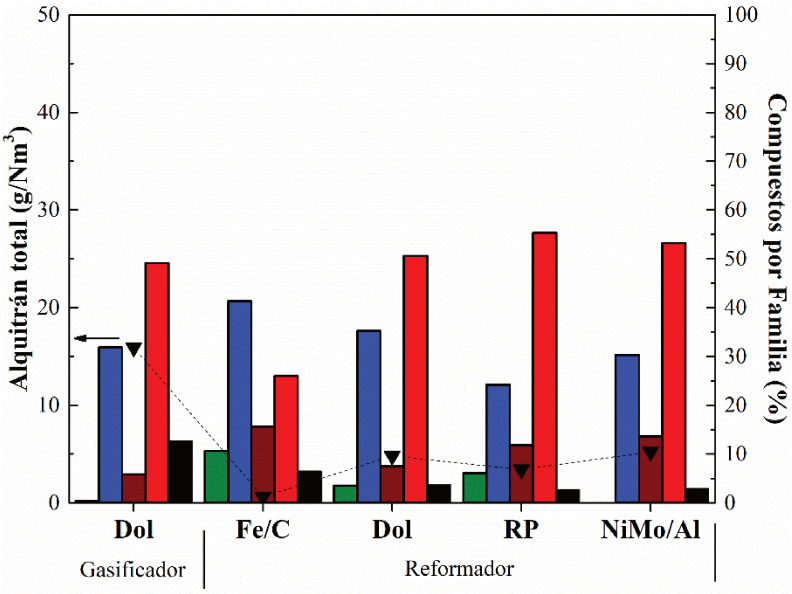


Figura 8.6. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0.006.

En la **Figura 8.7** se observan los resultados de los gases obtenidos durante la gasificación con ER: 0.45 y SB: 0.006 acoplado al reformador catalítico aguas a abajo (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al). Durante el reformado catalítico con los cuatro catalizadores se observa un incremento en el porcentaje de H_2 y CH_4, mientras que el CO decrece ligeramente. Con Fe/C y Dol se evidencian los mayores porcentajes de CO_2 con valores similares a los de la etapa de gasificación (~17%), mientras que con RP y NiMo/Al se obtienen porcentajes menores (~12%).

Como resultado de la composición de gases, se observó que la relación H_2:CO paso de ~0.3 en la etapa de gasificación a valores de 0.7-1.5 con el reformado catalítico; llegando a valores de H_2:CO ≥ 1.2 con Fe/C, RP y NiMo/Al, mientras que con Dol <1.

Adicionalmente, el poder calorífico (LHV) tuvo un incremento con el reformado catalítico pasando de 1.9 kJ/L en gasificación a valores de 2.7, 2.6, 3.0 y 3.5 kJ/L con Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al, respectivamente.

La composición de los gases después de reformado con los cuatro catalizadores se puede atribuir principalmente a las reacciones de WGS y reformado con vapor. Para el caso de RP y NiMo/Al se evidencia su capacidad para convertir el CO_2 a CH_4 a través de la reacción de metanación, mientras que con Fe/C y Dol podría estar predominado la reacción de oxidación de CO, lo cual es acorde con el mayor porcentaje de CO_2 obtenido.

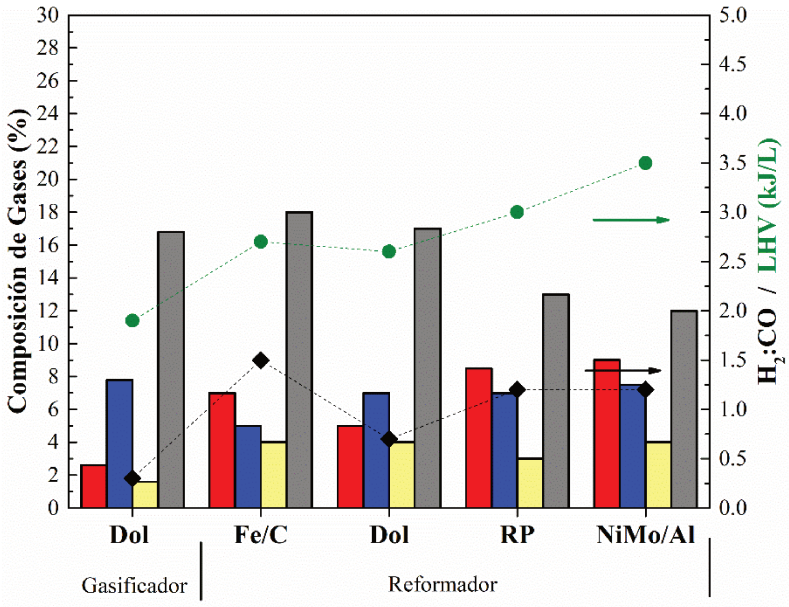


Figura 8.7. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4 y ■ CO_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0.006.

Tras evaluar los catalizadores (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al) reformando los gases generados durante la gasificación con aire y mezcla de aire + vapor de agua como agentes gasificantes; se reconoce que los cuatro catalizadores muestran altas conversiones de alquitrán, mayores valores de relación H_2:CO y LHV respecto a lo obtenido en la etapa de gasificación catalítica. Lo que indica que el uso del reformado catalítico acoplado al gasificador, es crucial en la mejora de la calidad de la corriente gaseosa.

Por otro lado, al considerar aspectos económicos y ambientales se eligen como catalizadores más promisorios el RP y NiMo/Al. Estos son residuos de otros procesos, lo que genera menos costos en consumibles durante el proceso y una contribución ambiental al hacer reusó de residuos industriales. Por tales motivos, estos catalizadores serán empleados en las siguientes

pruebas en la etapa del reformado aguas abajo de la gasificación con el uso de nuevas mezclas de agente gasificante.

8.1.3. Resultados del reformado catalítico durante la gasificación con diferente agente gasificante

En esta sección se estudió el reformado catalítico de la corriente gaseosa generada en la gasificación con el uso de nuevas mezclas de agente gasificante (aire + O_2, aire + O_2 + vapor de agua y O_2 + vapor de agua), con el propósito de evaluar el efecto del reformado al variar la corriente gaseosa a ser reformada con los catalizadores seleccionados (RP y NiMo/Al).
Por lo anterior, se compararon los resultados del reformado catalítico de la corriente gaseosa obtenida a partir de las siguientes condiciones de gasificación:

- Aire con ER: 0.35 y SB: 0.
- Aire con ER: 0.45 y SB: 0.
- Aire + vapor de agua con ER: 0.45 y SB: 0.006.
- Aire + oxígeno con ER: 0.35 y SB: 0.
- Aire + oxígeno con ER: 0.45 y SB: 0.
- Aire + oxígeno + vapor de agua con ER: 0.45 y SB: 0.006.
- Oxígeno + vapor de agua con ER: 0.45 y SB: 0.006.

En la **Tabla 8.4** se muestra el compilado de las pruebas de gasificación con reformado catalítico, empleando dos diferentes AG: aire y mezcla de aire + oxígeno con un ER: 0.35 y SB: 0 (650 ºC). En esta tabla se reportan los valores de contenido de alquitrán, composición de gases, relación H_2: CO y LHV (kJ/L) a los 60 min del proceso de gasificación con Dol y del reformador catalítico con cada uno de los catalizadores evaluados (RP y NiMo/Al).

Tabla 8.4. Resultados gasificación y reformado catalítico con AG: aire y mezcla aire + oxígeno, ER: 0.35 y SB: 0.

Etapa	**Gasificación**	**Reformado**		**Gasificación**	**Reformado**	
Catalizador	**Dol***	**RP**	**NiMo/Al**	**Dol***	**RP**	**NiMo/Al**
Agente gasificante	Aire	-	-	Aire + O_2	-	-
Temperatura (°C)	650	600	600	650	600	600
Contenido alquitrán (g/Kg $_{biomasa}$)	104.2±4.3	22.6	27	38.8±0.5	21.6	0.9
Contenido alquitrán (g/Nm^3)	43.9±3.9	9.3	11.8	26.6±0.4	15.1	0.7
Conversión de alquitrán (%)	-	78.2	72.3	-	43.2	97.4
H_2 (%)	4.3±0.4	9.0	9.0	10.1±1.8	13.0	19.0
CO (%)	11.3±1.9	15.0	13.0	19.7±3.8	18.0	20.0
CH_4 (%)	3.0±1.0	5.0	4.5	6.3±0.6	7.0	6.0
CO_2 (%)	15.4±1.5	15.0	11.0	19.7±3.1	19.0	22.0
H_2:CO	0.4±0.0	0.6	0.7	0.5±0.1	0.7	0.9
LHV (kJ/L)	3.1 ±0.6	4.8	4.4	6.0±0.7	6.0	7.0

* Valores promedios de las pruebas de gasificación con Dol.

En la **Figura 8.8** se muestra el contenido de alquitrán y la composición porcentual por familias con las condiciones anteriormente nombradas. En las pruebas donde el AG fue solo aire en la gasificación, se observa que ambos catalizadores durante el reformado tienen una conversión de alquitrán de ~75% en comparación con la etapa de gasificación, llegando a valores de 9.3 y 11.8 g/Nm^3 con RP y NiMo/Al, respectivamente. Por otro lado, en las pruebas del reformado catalítico de la corriente de la gasificación con mezcla de aire + oxígeno, se puede apreciar que con el NiMo/Al se obtuvo la mayor conversión de alquitrán (97.4 %), la cual corresponde a un contenido de alquitrán < 1 g/Nm^3. Mientras que el catalizador RP mostró una menor actividad y conversión (~ 43 %) en comparación con el reformado de la corriente gaseosa obtenida de la gasificación con aire.

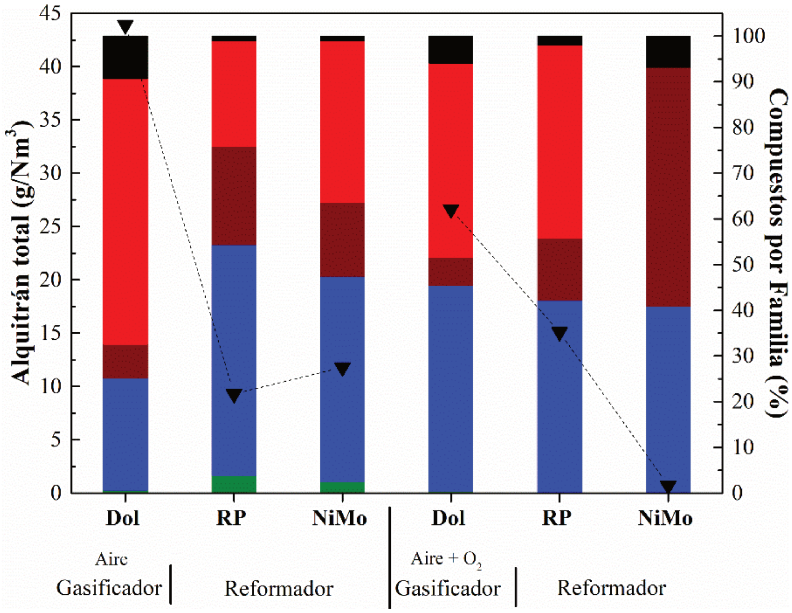


Figura 8.8. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.35 y SB: 0.

Es importante resaltar que el contenido de alquitrán es menor con la mezcla aire + oxígeno desde la etapa de gasificación en comparación con lo obtenido con aire. Debido a la mayor disponibilidad de oxígeno que favorece las reacciones de craqueo, aunque se mantenga el mismo (ER: 0.35). Por lo anterior, ingresa una corriente gaseosa con menor contenido de alquitrán a la etapa de reformado.

Los resultados muestran que con la corriente gaseosa obtenida de la gasificación con mezcla aire + oxígeno, el NiMo/Al mostró la mayor actividad y conversión de alquitrán. Este comportamiento puede ser atribuido a la mayor disponibilidad de sitios activos por ser un catalizador bimetálico con alta carga metálica que promueve favorablemente las reacciones de reformado. Por el contrario, RP presento la menor conversión de alquitrán, lo que sugiere un proceso de desactivación de los sitios activos por los componentes del alquitrán a reformar.

En la **Figura 8.8** también se observa la composición por familias de las pruebas comparadas. Se puede evidenciar que, durante el reformado de la corriente gaseosa proveniente de la gasificación con aire, disminuyen principalmente los compuestos fenólicos, los cuales están en mayor porcentaje en esta corriente.

Por el contrario, en el reformado de la corriente gaseosa de gasificación con la mezcla aire + oxígeno, la composición del alquitrán a reformar tiene principalmente compuestos fenólicos y aromáticos de un anillo. Se puede apreciar que el NiMo/Al reforma principalmente los compuestos fenólicos obteniendo una composición final de alquitrán conformada por aromáticos de un anillo y policíclicos. Para RP se puede considerar que predominan algunos procesos de desactivación generados por los componentes de la corriente gaseosa a reformar, lo que ocasiona una menor conversión.

Después del reformado con este catalizador se obtiene una composición conformada principalmente por fenólicos, aromáticos de un anillo y policíclicos.

En la **Figura 8.9** se pueden observar los resultados de los gases obtenidos durante la gasificación y el reformador catalítico con los catalizadores (RP y NiMo/Al). Los resultados muestran que en las pruebas estudiadas con aire y mezcla de aire + oxígeno, el porcentaje de H_2 aumenta considerablemente, mientras que el de CO se mantiene con valores similares; causando un aumento de la relación H_2:CO con ambos catalizadores en el reformado. Después del reformado catalítico del gas de gasificación de la mezcla de aire + oxígeno, se observó que la relación H_2:CO paso de ~0.5 en la etapa de gasificación a valores de 0.7-0.9, siendo el catalizador de NiMo/Al el que mostró los mejores resultados en cuanto a la relación H_2:CO.

Respecto al poder calorífico (LHV), con ambos catalizadores (RP y NiMo/Al) los valores de LHV aumentaron o se mantuvieron en ambas condiciones de AG evaluadas.

En el reformado del gas obtenido de la gasificación con mezcla de aire + oxígeno se obtuvieron valores de 6.0 y 7.0 kJ/L con RP y NiMo/Al, respectivamente. Además, se aprecia un menor efecto diluyente del N_2 en la composición de gas que se obtiene cuando se emplea esta mezcla en lugar de aire como AG; causando el aumento del poder calorífico de los gases. Este efecto se evidencia desde la etapa de gasificación y se mantiene durante el reformado.

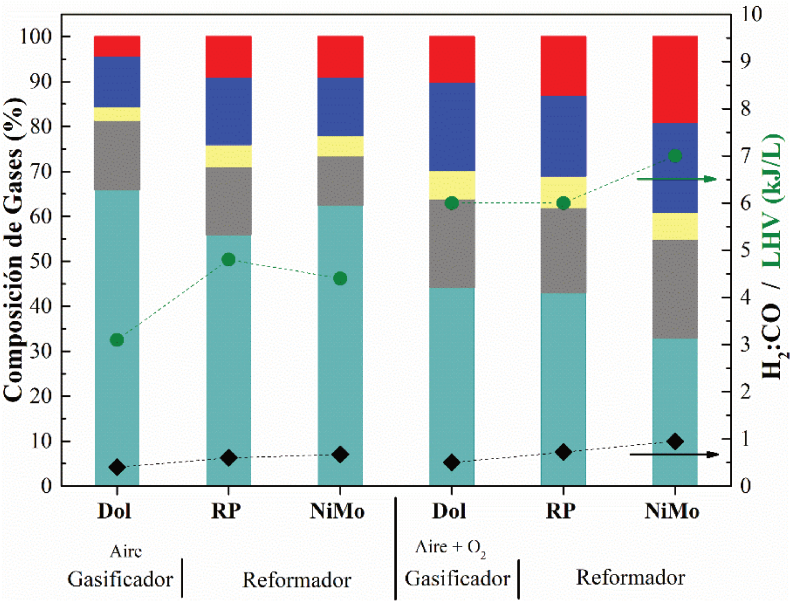


Figura 8.9 Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4, ■ CO_2, y ■ N_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.35 y SB: 0.

En la **Tabla 8.5** se muestra el compilado de las pruebas de gasificación con reformado catalítico, empleando dos diferentes AG: aire y mezcla de aire + oxígeno con un ER: 0.45 y SB: 0 (750 ºC). En esta tabla se reportan los valores de contenido de alquitrán, composición de gases, relación H_2: CO y LHV (kJ/L) a los 60 min del proceso de gasificación con Dol y del reformador catalítico con cada uno de los catalizadores evaluados (RP y NiMo/Al).

Tabla 8.5. Resultados gasificación y reformado catalítico con AG: aire y mezcla de aire + oxígeno, ER: 0.45 y SB: 0.

Etapa	**Gasificación**	**Reformado**		**Gasificación**	**Reformado**	
Catalizador	**Dol***	**RP**	**NiMo/Al**	**Dol***	**RP**	**NiMo/Al**
Agente gasificante	Aire	-	-	Aire + O_2	-	-
Temperatura (°C)	750	600	600	750	600	600
Contenido alquitrán (g/Kg $_{biomasa}$)	87.7±5.7	34.6	2.9	22.8±0.6	8.4	0.5
Contenido de alquitrán (g/Nm^3)	28.8±3.7	12.1	1.0	14.4±0.1	5.1	0.3
Conversión de alquitrán (%)	-	57.8	96.5	-	64.8	97.9
H_2 (%)	3.7±0.7	7.0	10.0	11.2±1.3	16.0	16.0
CO (%)	9.8±0.4	10.0	10.0	19.3±2.3	21.0	22.0
CH_4 (%)	2.0±0.0	4.5	5.0	7.0±1.0	8.0	6.0
CO_2 (%)	15.0±0.0	15.0	14.0	25.3±2.5	21.0	24.0
H_2:CO	0.4±0.1	0.7	1.0	0.6±0.0	0.8	0.7
LHV (kJ/L)	2.5 ±0.2	3.8	4.3	6.5±0.5	7.5	6.9

* Valores promedios de las pruebas de gasificación con Dol.

En la **Figura 8.10** se muestra el contenido de alquitrán y la composición porcentual por familias con las condiciones anteriormente nombradas, tanto de la etapa de gasificación como de la etapa del reformado catalítico (RP y NiMo/Al) aguas abajo.

Los resultados muestran que bajo esta condición de ER: 0.45 y SB: 0, independientemente de la corriente gaseosa de la gasificación, los catalizadores mantuvieron una tendencia en la conversión de alquitrán durante el reformado catalítico. Se puede observar que NiMo/Al presentó en ambas condiciones el mayor porcentaje de conversión ~97 % en comparación con lo obtenido durante la gasificación; con los menores contenidos de alquitrán ≤ 1 g/Nm^3. Este catalizador tiene altos valores de actividad catalítica, bajo diferentes contenidos de alquitrán y composición de gases. También se destacan los altos valores de actividad obtenidos con RP con conversiones de ~60 % durante el reformado.

En la **Figura 8.10** también se observa la composición por familias de alquitrán, tanto de la etapa de gasificación como del reformado con los catalizadores. Se puede notar que durante el reformado de la corriente gaseosa proveniente de la gasificación con aire y mezcla aire + oxígeno, el catalizador RP tiene una composición similar de alquitrán a la etapa de gasificación; obteniéndose principalmente aromáticos de un anillo, fenólicos y policíclicos.

En el caso del NiMo/Al, los resultados muestran que se favorece el reformado de compuestos oxigenados, por lo que se observa una mayor distribución hacia los aromáticos de un anillo y policíclicos después del reformado, este comportamiento concuerda con lo discutido previamente en este capítulo. Este efecto fue más notable cuando se reformó la corriente gaseosa de la gasificación con aire en comparación con la de gasificación con mezcla de aire + oxígeno. La composición del alquitrán final de NiMo/Al y RP después del reformado del gas de gasificación con mezcla de aire + oxígeno es de ~50 % de compuestos aromáticos de un anillo, mientras que fenólicos y aromáticos policíclicos están entre 20-25%.

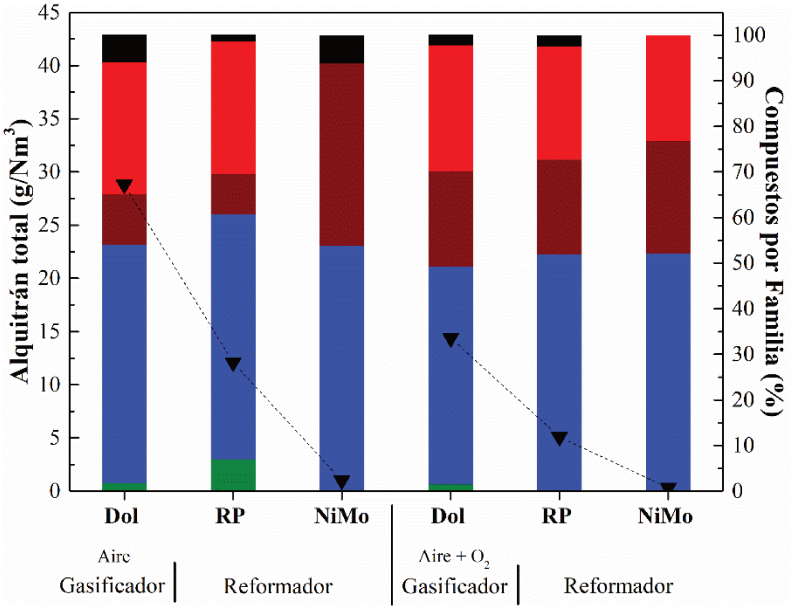


Figura 8.10. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0.

En la **Figura 8.11** se puede observar los resultados de los gases obtenidos durante la gasificación y el reformador catalítico en las condiciones estudiadas. Los resultados muestran que en las pruebas tanto con aire como con la mezcla de aire + oxígeno, el H_2 aumenta considerablemente y el CO ligeramente; obteniendo mayor relación H_2:CO con ambos catalizadores en el reformado. Durante el reformado del gas de gasificación de la mezcla de aire + oxígeno, se observó que la relación H_2:CO paso de ~0.6 en la etapa de gasificación a valores de 0.8 y 0.7, para RP y NiMo/Al, respectivamente.

Respecto al poder calorífico (LHV), los valores aumentaron independientemente de la condición de AG de gasificación. Durante las pruebas de reformado del gas de gasificación con mezcla de aire + oxígeno, el poder calorífico (LHV) paso de 6.5 kJ/L en gasificación a 7.5 y 6.9 kJ/L con RP y NiMo/Al, respectivamente. De la misma manera, se puede observar el menor efecto diluyente del N_2 en la composición del gas antes y después del reformado cuando se emplea la mezcla de aire + oxígeno en comparación con aire como AG.

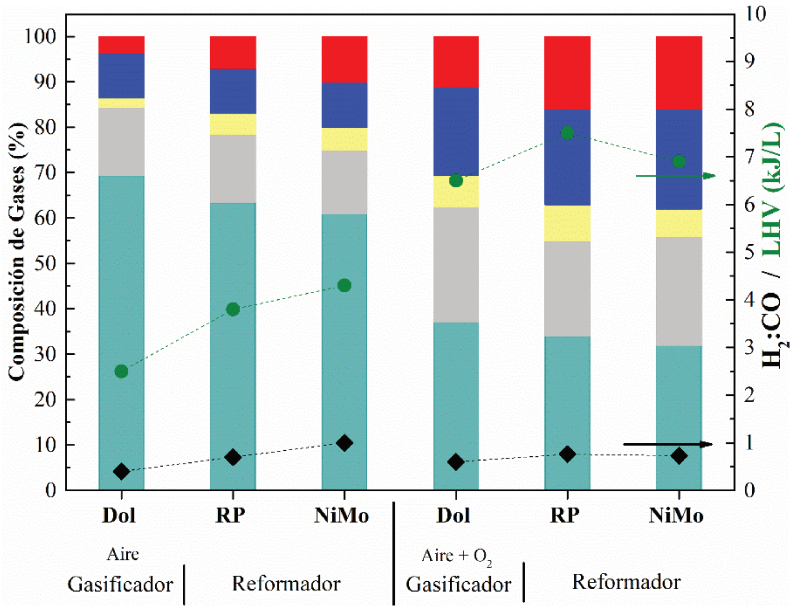


Figura 8.11. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4, ■ CO_2, y ■ N_2, LHV del gas (●) y relación H_2: CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0.

En la **Tabla 8.6** se muestra el compilado de las pruebas de gasificación con reformado catalítico, empleando tres diferentes mezclas de AG: aire + vapor, aire + oxígeno + vapor y oxígeno + vapor; con un ER: 0.45 y SB: 0.006 (650 ºC). En esta tabla se reportan los valores de contenido de alquitrán, composición de gases, relación H_2:CO y LHV (kJ/L) a los 60 min del proceso de gasificación con Dol y del reformador catalítico con RP y NiMo/Al.

Tabla 8.6. Resultados gasificación y reformado catalítico con AG: aire + vapor, aire + oxígeno + vapor y oxígeno + vapor, ER: 0.45 y SB: 0.006.

Etapa	Gasificación	Reformado		Gasificación	Reformado		Gasificación	Reformado	
Catalizador	**Dol***	**RP**	**NiMo/Al**	**Dol***	**RP**	**NiMo/Al**	**Dol***	**RP**	**NiMo/Al**
Agente gasificante	Aire+H_2O	-	-	Aire + O_2 +H_2O	-	-	O_2 +H_2O	-	-
Temperatura (°C)	650	600	600	650	600	600	650	600	600
Contenido de alquitrán (g/Kg $_{biomasa}$)	46.8±4.9	9.9	15.2	19.1±0.8	1.9	1.3	11.1±0.2	0.9	1.1
Contenido de alquitrán (g/Nm^3)	15.9±3.3	3.4	5.2	11.7±0.4	1.2	0.8	9.1±0.1	0.7	1.0
Conversión de alquitrán (%)	-	78.6	67.3	-	89.3	92.8	-	92.3	89.0
H_2 (%)	2.6±0.9	8.5	9.0	9.3±1.5	26.0	17.0	21.7±0.6	30.0	26.0
CO (%)	7.8±1.1	7.0	7.5	17.3±2.1	17.0	15.	22.3±0.6	14.0	19.0
CH_4 (%)	1.6±0.4	3.0	4.0	6.0±1.0	5.0	6.0	10.7±0.6	8.0	10.0
CO_2 (%)	16.8±0.4	13.0	12.0	28.7±3.2	19.0	25.0	45.7±1.2	48.0	45.0
H_2:CO	0.3±0.1	1.2	1.2	0.5±0.0	1.5	1.1	1.0±0.1	2.1	1.4
LHV (kJ/L)	1.9 ±0.4	3.0	3.5	5.9±1.2	7.0	6.4	9.2±0.1	8.1	9.0

* Valores promedios de las pruebas de gasificación con Dol.

En la **Figura 8.12** se muestra el contenido de alquitrán y la composición porcentual por familias para el gas generado en la gasificación y en el reformador catalítico con RP y NiMo/Al. Se puede observar que durante el reformado del gas de la gasificación con la mezcla de aire + vapor de agua, se obtiene un promedio de conversión ~ 73 % con ambos catalizadores.

Al analizar los resultados de las nuevas mezclas estudiadas (aire+ oxígeno + vapor y oxígeno + vapor de agua) se obtienen mayores porcentajes de conversión de alquitrán durante el reformado, con un valor promedio de ~ 90 %.

Es importante destacar que el contenido de alquitrán proveniente de la gasificación fue bajo en estas condiciones, por lo que los dos catalizadores (RP y NiMo/Al) mostraron alta actividad, con contenidos de alquitrán entre 1.2 -0.7 g/Nm^3.

En la **Figura 8.12** también se observa la composición por familias de alquitrán, tanto de la etapa de gasificación como del reformado con los catalizadores. Se puede apreciar que la composición del alquitrán después del reformado de la corriente gaseosa obtenida con aire + vapor de agua, mantiene una tendencia similar con ambos catalizadores. Mientras que, con las corrientes gaseosas de las otras dos mezclas de AG se evidencia una disminución en mayor medida de compuestos aromáticos de un anillo y fenólicos, obteniéndose principalmente aromáticos policíclicos y otros después del reformado; este comportamiento es más notorio con el catalizador de NiMo/Al.

La composición final obtenida del reformado de la corriente gaseosa obtenida de las mezclas de aire + oxígeno + vapor y oxígeno + vapor, con RP está conformada por los compuestos fenólicos (~ 40%), seguido de aromáticos de un anillo (~ 30%), otros (~10-30%) y aromáticos policíclicos (~10-20%). Mientras que con NiMo/Al predominan los compuestos aromáticos policíclicos (~40-60%), seguido de fenólicos (~10-25%) y aromáticos de un anillo (~25%).

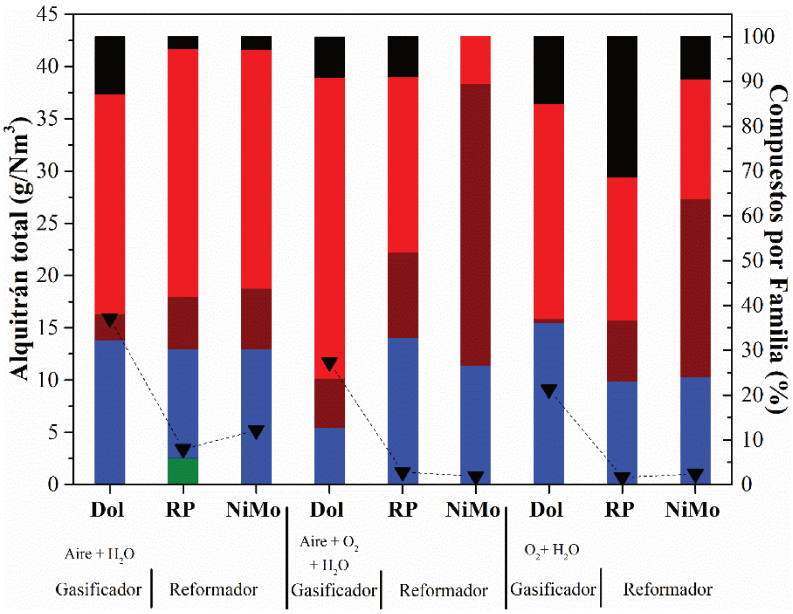


Figura 8.12. Alquitrán total (▼) y composición por familias (%) ■ alifáticos, ■ aromáticos de un anillo, ■ aromáticos policíclicos, ■ fenólicos y ■ otros. Con ER: 0.45 y SB: 0.006.

En la **Figura 8.13** se observan los resultados de los gases obtenidos durante la gasificación y el reformador catalítico con los dos catalizadores (RP y NiMo/Al). Los resultados muestran que, con ambos catalizadores, el porcentaje de H_2 aumentó considerablemente y el CO disminuyó; por lo que la relación H_2:CO aumento drásticamente durante el reformado.

El catalizador más destacado durante este proceso fue RP con valores de 1.2-2.1, mientras que con NiMo/Al se alcanzaron valores de relación H_2:CO ≤ 1.4. Lo anterior puede ser atribuido a la presencia de vapor de agua, que podría estar favoreciendo algunas reacciones de WGS, reformado de alquitrán y gasificación de char.

Respecto al LHV, durante el reformado del gas obtenido con la mezcla aire + O_2 + vapor de agua se observó que aumento de ~6 kJ/L en la gasificación a ~6.5 y 7 kJ/L en el reformado con NiMo/Al y RP, respectivamente. Mientras que, durante el reformado del gas de gasificación con la mezcla de O_2 + vapor de agua, el LHV disminuyó de ~9.1 kJ/L de la etapa de gasificación a valores ≤ 9 kJ/L en el reformado con RP y NiMo/Al; lo anterior se debe a que el reformado de la corriente gaseosa generada bajo estas condiciones (oxígeno + vapor) pudo favorecer algunas reacciones como la oxidación del metano y la WGS, generando mayor porcentaje de H_2 y menor de CO y CH_4, siendo estos dos últimos los que realizan mayor aporte de poder calorífico.

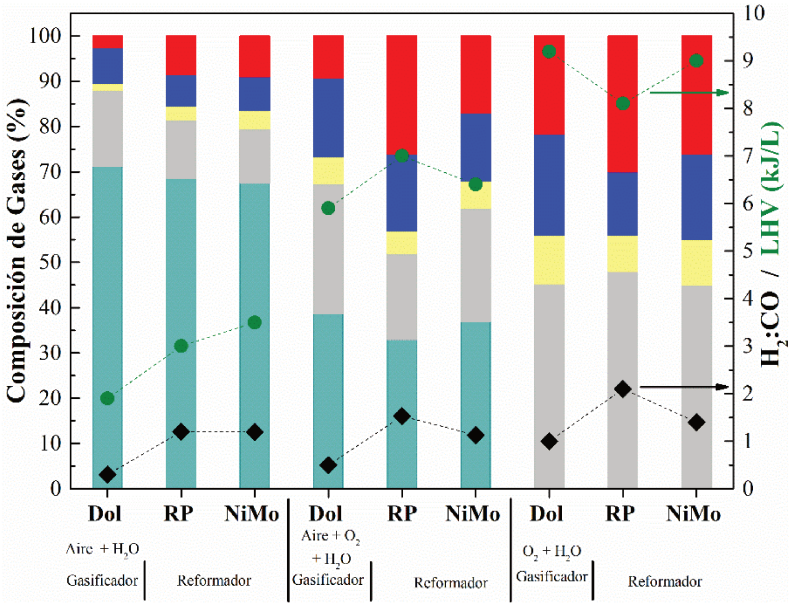


Figura 8.13. Composición gases (%) ■ H_2, ■ CO, ■ CH_4, ■ CO_2 y ■ N_2, LHV del gas (●) y relación H_2:CO (♦). Con ER: 0.45 y SB: 0.006.

A partir de los resultados, es evidente la buena performance catalítica de RP y NiMo/Al durante el reformado de las diferentes corrientes gaseosas obtenidas de la gasificación con variación de agentes gasificantes.

8.2. Estudio de desactivación catalítica en el reformado

La caracterización mediante espectroscopia DRIFT y DRX permite observar de manera cualitativa la presencia de coque en los catalizadores usados en el reformado catalítico (600 ºC) de la corriente gaseosa proveniente de la etapa de gasificación de aserrín de pino con una mezcla de aire + vapor de agua como agente gasificante con ER: 0.45 y SB: 0.006.

En la **Figura 8.14** se muestra los espectros DRIFT característicos de los cuatro catalizadores frescos y usados, los cuales están normalizados sobre la misma línea base. Se observa que las bandas características de todos los catalizadores se encuentran solapadas por la presencia de coque residual, incluso los espectros de los catalizadores coqueados están por encima de los frescos, este efecto es más evidente en los catalizadores de Fe/C, RP y NiMo/Al.

Al analizar el espectro DRIFT de Fe/C fresco, se aprecian bandas solapadas típicas del soporte de carbón activado, que presenta grupos funcionales superficiales como grupos carboxilos, carbonilos, éter, epóxidos, lactonas, fenólicos entre otros, los cuales tienen diferentes vibraciones y bandas asignadas en los espectros típicos de IR.

En el espectro de RP fresco se observan diferentes grupos funcionales presentes en la superficie de este catalizador debido a su naturaleza carbonosa, por lo que su espectro es similar al del Fe/C que posee carbón activado como soporte.

En el espectro DRIFT de Dol fresco se observan bandas de vibración típicas de los carbonatos y para NiMo/Al fresco se evidencian vibraciones del soporte de alúmina (O-H y Al-O).

Al comparar los espectros de los cuatro catalizadores frescos con los usados se observaron picos solapados debido a la presencia de diferentes contribuciones del coque, lo que indica la presencia de este en la superficie de los catalizadores después del reformado del gas proveniente de la etapa de gasificación. Los picos del coque se evidencian por las bandas correspondientes a el estiramiento del enlace C-H entre 3100 - 2200 cm^{-1} de los grupos de CH, CH_2 o CH_3 de alifáticos y anillos aromáticos del coque. También se observan bandas entre 2200 - 1700 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H (sobretonos) y -C=C- de anillos aromáticos (Ar). Entre 4000 - 3500 cm^{-1} se identificaron bandas correspondientes a la vibración O-H asociada a grupos carboxílicos (COOH) y aminas (N-H). Además, se observaron bandas entre 1400 - 600 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de flexión C−O−C de los compuestos carbonilos, carboxílicos y compuestos no convertidos (Zhang, Shao et al. 2014; Juybar, Khanmohammadi Khorrami et al. 2020).

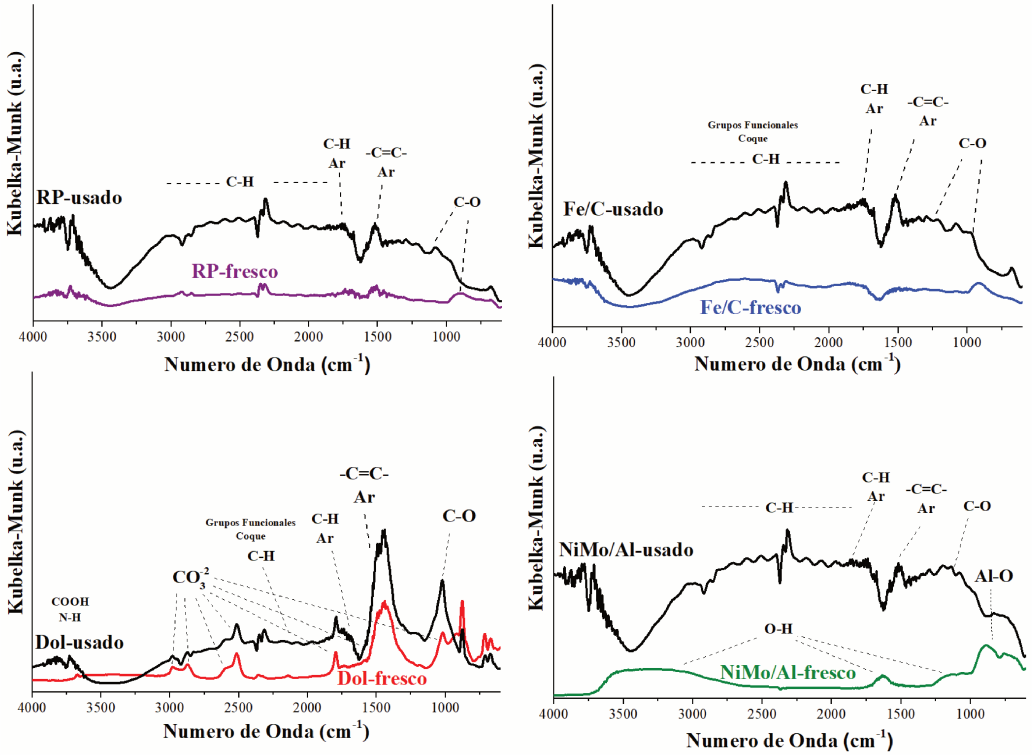


Figura 8.14. Espectros DRIFT de catalizadores frescos y usados en el reformado.

La **Figura 8.15** muestra los difractogramas DRX de los cuatro catalizadores frescos y usados con sus correspondientes referencias de base de datos.

Para RP fresco, los espectros de difracción muestran picos de Fe metálico (2θ = 44.6°), CaO (2θ = 22.1º, 29.4°, 31.7°, 43.0°, 66.5º y 68.1º), TiO_2 (2θ = 26.5°, 36.5º, 38.5º, 47.6°, 56.3°, 60.5° y 78.0º) (Thamaphat, Limsuwan et al. 2008). Zn (2θ = 36.5°, 40.2°, 54.4° y 74.4°) (Vathsala and

Venkatesha 2011), SiO_2 (2θ = 26.7° y 38.7º) (Liu, Zhao et al. 2012). Con RP se observa en ambos difractogramas (fresco y usado) un pico característico de C tipo grafítico (2θ = 27.8º), el cual tiene mayor intensidad en RP usado debido al coque generado durante el reformado. También se puede apreciar que algunos picos son más intensos en RP usado que en el fresco (2θ = 38.7º, 54.4º, 66.5º y 78.0º), lo que puede deberse a que se concentran algunos de los compuestos que conforman a RP durante el proceso térmico del reformado catalítico.

Para Fe/C fresco se observan los picos característicos de Fe metálico (2θ = 44.6°, 64.9°), Fe_3O_4 (2θ =26.5°) y no se observa contribuciones del soporte de carbón activado. Mientras que, en el Fe/C usado se aprecia una disminución en la intensidad de los picos del difractograma y una transformación del Fe metálico a óxidos como el FeO (2θ = 35.5°, 43.2° y 57.0°) y Fe_3O_4 (2θ =26.5°, 29.7°, 53.5° y 62.7°). También se puede apreciar un pico pequeño (2θ = 27°) que corresponde a coque tipo grafítico (Hirano, Kasai et al. 2016; Najmi, Mohd Yunos et al. 2018).

Dol fresco presenta los picos característicos del $CaCO_3$ (2θ = 29.4, 35.9° y 39.4°), CaO (2θ = 26.9°, 28.6º, 30.9°, 47.4° y 49.3°) y MgO (2θ = 20.7º, 42.8° y 62.2°) (Hemmati 2013; Zhong, Xie et al. 2016), se evidencia que Dol usado pierde intensidad en varios de estos picos representativos, debido a la presencia de coque residual.

Para NiMo/Al fresco y usado, se observa la presencia de picos característicos de γ-alúmina (2θ = 37.7°, 45.9° y 66.9°). Mientras que los picos característicos de Ni metálico (2θ = 44.5°) (Dieuzeide, Iannibelli et al. 2012) y Mo (2θ = 40.5°) (Alemán-Vázquez, Torres-García et al. 2005; Shen and Wang 2011; Priecel, Kubička et al. 2020) están solapados con algunos picos del soporte (γ-alúmina). En NiMo/Al usado se observa la presencia de óxido de níquel (2θ = 37.7°, 53.6º y 60.5º) y un pico intenso correspondiente a carbono grafítico (2θ = 27°) (Najmi, Mohd Yunos et al. 2018).

Relacionando el análisis cualitativo DRIFT y DRX para los catalizadores frescos y usados, es evidente la presencia de coque en la superficie de los catalizadores; la cual se atribuye a la conversión incompleta de los compuestos del alquitrán que vienen en la corriente gaseosa generada durante la gasificación previa al reformado.

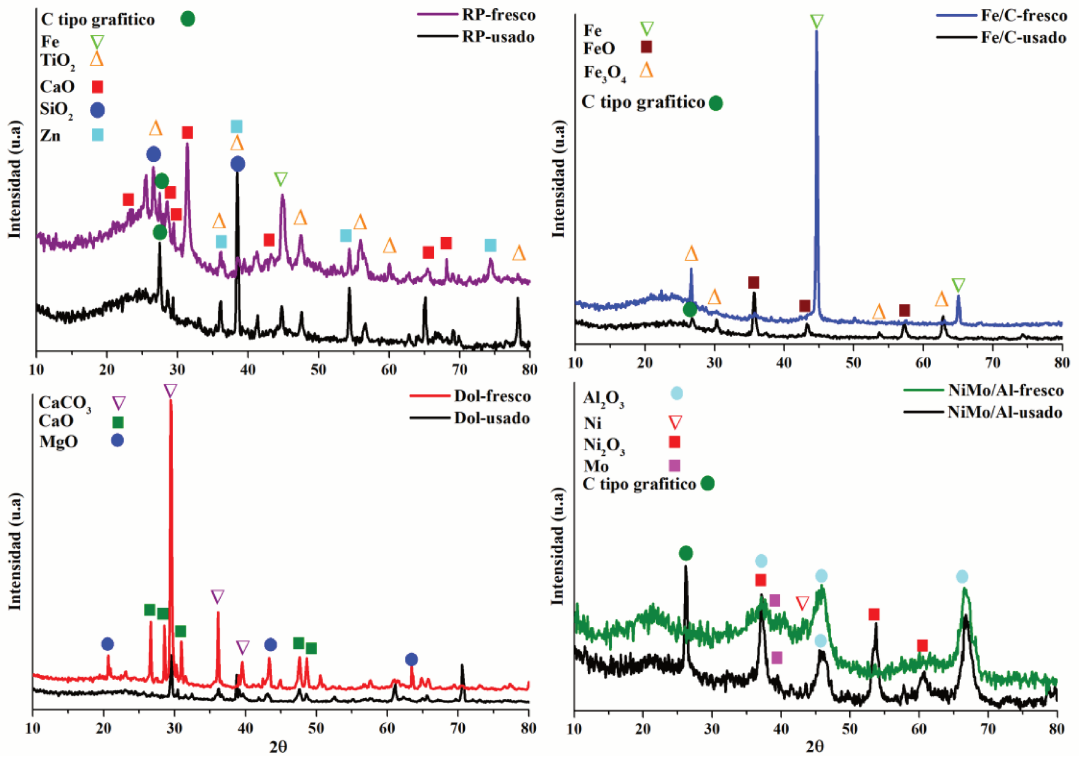


Figura 8.15. DRX de catalizadores frescos y usados en el reformado.

Para cuantificar los depósitos de coque observados de manera cualitativa con los análisis previos (DRIFT y DRX), se empleó la técnica cuantitativa de análisis termogravimétrico (TGA). Con esta se obtienen los contenidos de coque presente en los catalizadores después de ser empleados en el reformado catalítico (600 ºC) de la corriente gaseosa proveniente de la etapa de gasificación de aserrín de pino.

En la **Figura 8.16** se muestran las gráficas TGA/DTG para los cuatro catalizadores frescos y usados en el reformado con aire (ER: 0.35, SB: 0) y (ER: 0.45, SB: 0) y mezcla de aire + vapor de agua (ER: 0.45, SB: 0.006). A partir de las curvas TGA y DTG de los catalizadores frescos, se puede apreciar la desorción de agua a ~100 ºC y la pérdida de peso debido a la descomposición de los catalizadores a mayores temperaturas en presencia de aire, como se discutió en el **Capítulo 4**. Las curvas TGA muestran una mayor pérdida de peso o descomposición en los catalizadores usados comparados con el catalizador fresco lo cual se atribuye a la presencia de coque en estos catalizadores. Las curvas DTG para los catalizadores no muestran la presencia de coque tipo superficial (≤ 500 ºC), mientras que es evidente la de coque tipo grafítico (≥ 500 ºC) las cuales presentan mayor área o intensidad comparada con las curvas del catalizador fresco. Al comparar las curvas DTG de los catalizadores usados y sus respectivos picos máximos, se observa que el coque depositado en Dol y Fe/C tienen mayor dificultad para ser eliminarlo debido a que los picos máximos se observan a temperaturas mayores de ~750 y ~650°C, respectivamente. Mientras que en RP y NiMo/Al se observan picos

máximos a menores temperatura de ~600 y ~550° C, respectivamente; lo que indica que este tipo de coque está menos adherido a estos catalizadores.

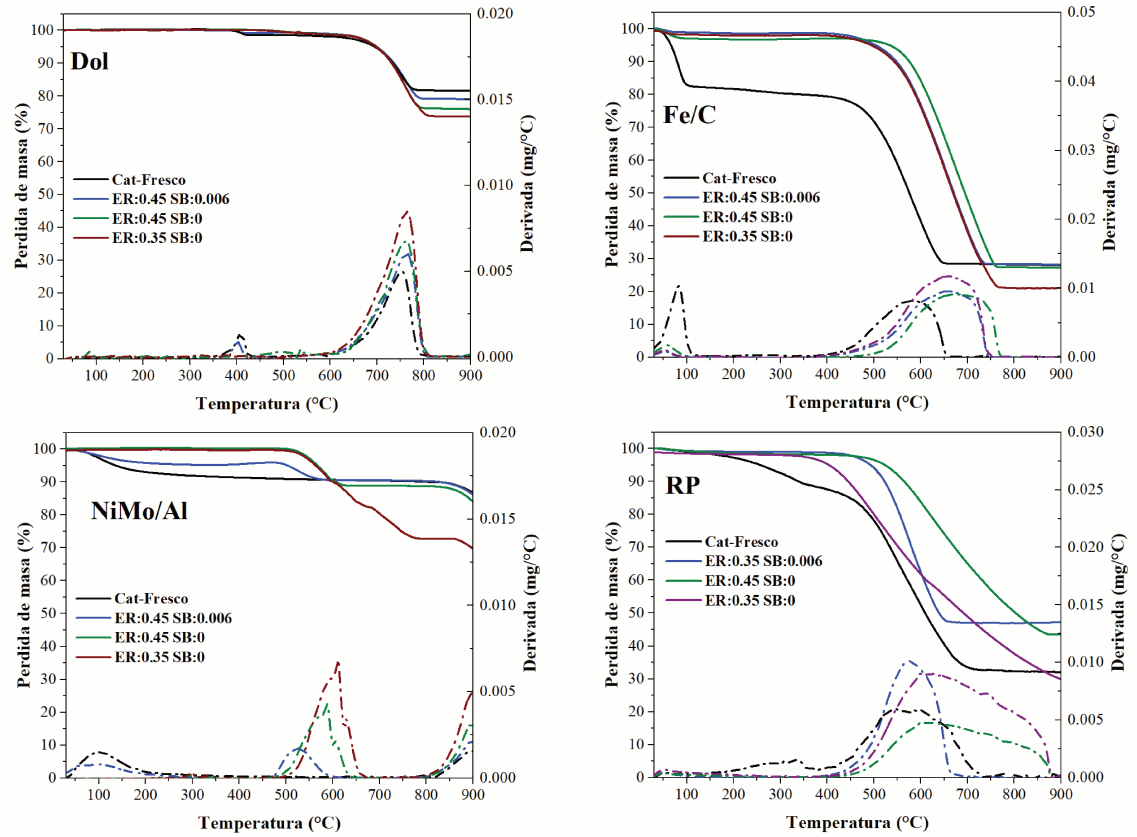


Figura 8.16. Análisis TGA en aire para los catalizadores frescos y usados en el reformado. Línea continua (TGA) y discontinua (DTG).

En la **Figura 8.17** se pueden observar las curvas de TGA/DTG para los catalizadores NiMo/Al y RP (frescos y usados) empleados en el reformado con mezcla aire + oxígeno (ER: 0.35, SB: 0) y (ER: 0.45, SB: 0), aire + oxígeno + vapor de agua (ER: 0.45, SB: 0.006), oxígeno + vapor de agua (ER: 0.45, SB: 0). Las curvas TGA muestran una mayor pérdida de peso o descomposición en los catalizadores usados comparados con los frescos, lo cual se atribuye a la presencia de coque en estos catalizadores. Las curvas DTG muestra un patrón similar a los analizados previamente, se evidencia la presencia de coque tipo grafítico (≥ 500 ºC). Comparando las curvas DTG de RP y NiMo/Al (usados) y sus respectivos picos máximos, se observa que el coque depositado en RP tienen mayor dificultad para ser eliminarlo (T: 650 °C) comparado con NiMo/Al (T: 550 °C). Las diferencias observadas en las curvas DTG de los catalizadores usados (**Figuras 8.16** y **8.17**) pueden atribuirse a la naturaleza de los catalizadores y sus interacciones con los compuestos de alquitrán, que generan diferentes tipos de coque en la superficie.

En la superficie del NiMo/Al se observó la presencia de un coque más fácil de descomponer en comparación con los demás catalizadores. Según reportes bibliográficos (Zhang, Shao et al. 2014; Ochoa, Bilbao et al. 2020) el coque tipo amorfo también clasificado como “soft coke”

tiene estructuras químicas menos complejas, facilitando su descomposición/oxidación térmica. Mientras que a temperaturas mayores se puede observar el coque tipo grafítico o "hard coke" que presenta estructuras químicas más complejas.

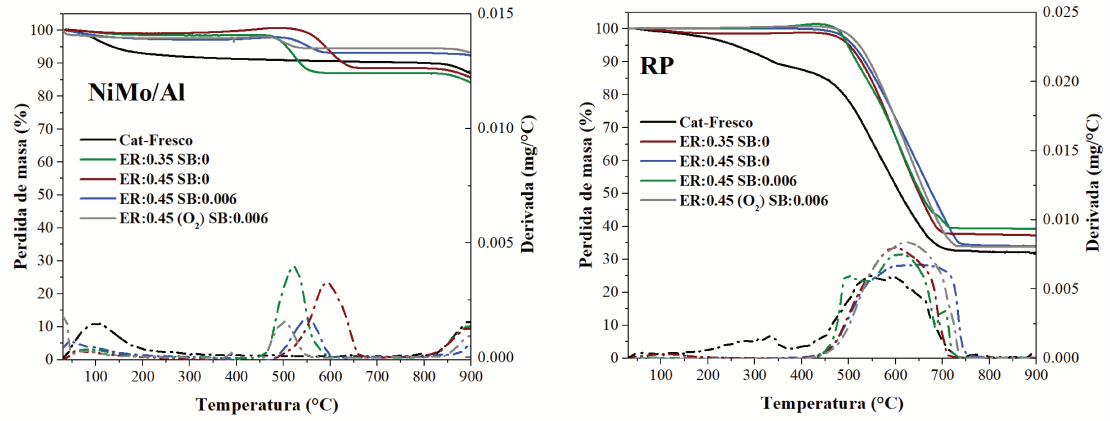


Figura 8.17. Análisis TGA en aire para los catalizadores frescos y usados en el reformado. Línea continua (TGA) y discontinua (DTG).

En la **Tabla 8.7** se muestra el contenido de coque (%) para los catalizadores empleados durante el reformado de la corriente gaseosa generada en la gasificación de aserrín de pino con diferentes ER, SB y agentes gasificantes.

En el reformado de la corriente gaseosa obtenida de la gasificación con aire y mezcla de aire + vapor de agua se observa que el porcentaje de coque disminuye en el siguiente orden: ER: 0.35, SB: 0 > ER: 0.45, SB: 0 > ER: 0.45, SB: 0.006; obteniéndose los menores porcentajes cuando se aumenta el ER y hay contribución de vapor durante la gasificación. Este comportamiento concuerda con el contenido de alquitrán alimentado del gasificador al reformador (**Tablas 8.1, 8.2** y **8.3**). En estas condiciones el contenido de coque fue menor con RP y Dol en comparación con NiMo/Al y Fe/C, lo que puede ser atribuido a la acidez superficial de los catalizadores (**Capítulo 4**); siendo RP y Dol los catalizadores con menor o nula acidez.

Para el reformado con NiMo/Al y RP de la corriente gaseosa obtenida de la gasificación con la mezcla de aire + O_2, aire + O_2 + vapor de agua y O_2 + vapor de agua, se observa que el porcentaje de coque en NiMo/Al es menor cuando se aumenta el ER y hay contribución de vapor durante la gasificación. Mientras que en RP es similar o levemente inferior cuando se aumenta el ER y hay contribución de vapor. En estas condiciones, el RP mostró en general mayor contenido de coque en comparación con NiMo/Al, lo que se relaciona con los compuestos provenientes de la gasificación (fenólicos, aromáticos de un anillo y policíclicos) que pueden generar mayor formación de coque en RP; lo que es acorde con los resultados de actividad catalítica observados (**Figuras 8.8** y **8.10**).

De manera general, se evidenció que la incorporación de vapor durante la gasificación reduce el contenido de coque en los catalizadores usados durante el reformado, debido a que se promueve

la reacción de gasificación de carbón. Se puede observar que, a mayor contenido de alquitrán en la corriente gaseosa alimentada desde el gasificador, es mayor el contenido de coque en los catalizadores empleados en el reformado.

Tabla 8.7. Contenido de coque en los catalizadores empleados en el reformado.

AG	ER	SB	Coque (%)			
			Fe/C	NiMo/Al	RP	Dol
Aire	0.35	0	23	15	11	10
Aire	0.45	0	20	10	7	6
Aire + H_2O	0.45	0.006	17	5	2	3
Aire + O_2	0.35	0	-	10	9	-
Aire + O_2	0.45	0	-	8	8	-
Aire + O_2 + H_2O	0.45	0.006	-	2	8	-
O_2 + H_2O	0.45	0.006	-	1	7	-

8.3. Balance de masa y energía

Finalmente, se realizó el análisis másico y energético para las pruebas de gasificación catalíticas con el reformador catalítico acoplado aguas abajo, siguiendo el procedimiento planteado en el **Capítulo 6**. Para las pruebas con la etapa de gasificación sin reformador se toma como unidad básica el gasificador (reactor de lecho fluidizado, ciclón y filtro de partículas), mientras que en las pruebas con el reformado aguas abajo del gasificador, se toma el gasificador y reformador catalítico como la unidad, como se representa en la **Figura 8.18.**

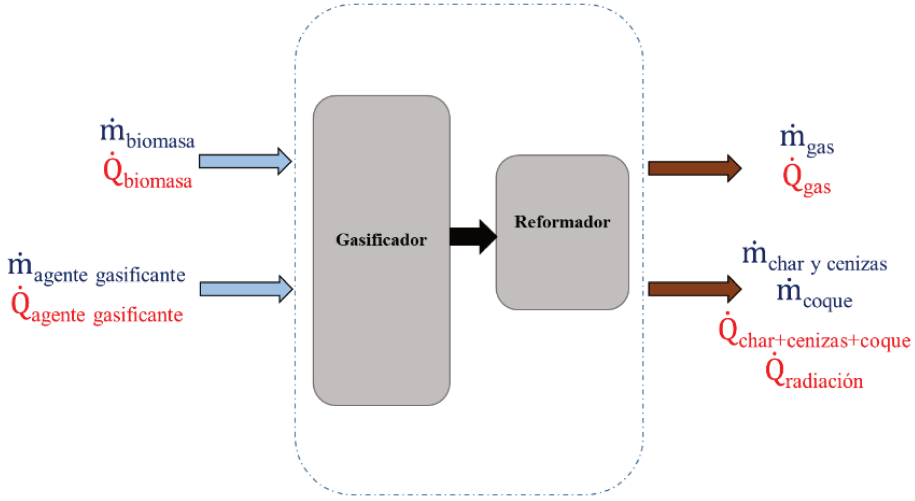


Figura 8.18 Esquema de los flujos de materia y energía para el sistema de gasificación catalítico con reformador en serie.

En la **Tabla 8.8** se reportan los resultados del análisis másico y energético para las pruebas de gasificación catalítica con y sin reformador en serie, esto incluye el porcentaje de cierre del balance de materia, eficiencia del gas frio (η_{Frio}), potencia generada (P_G) y potencia eléctrica (P_E) en el proceso de gasificación con y sin reformado catalítico.

Tabla 8.8. Resultados balance de materia y energía de las pruebas de gasificación y reformado catalítico.

Condición		Catalizador	AG	Balance de materia (%)	η_{Frio} (%)	P_G (kW)	P_E (kW)*
Gasificación ER: 0.35 SB: 0		Dol	Aire	96	40	1.1	0.7
	con Reformado	RP	-	95	60	1.8	1.1
		NiMo	-	95	58	1.6	1.0
Gasificación ER: 0.35 SB: 0		Dol	Aire + O_2	96	45	1.3	0.8
	con Reformado	RP	-	93	46	1.3	0.8
		NiMo	-	92	53	1.6	1.0
Gasificación ER: 0.45 SB: 0		Dol	Aire	95	37	1.1	0.7
	con Reformado	RP	-	93	56	1.6	1.0
		NiMo	-	93	63	1.8	1.1
Gasificación ER: 0.45 SB: 0		Dol	Aire + O_2	95	51	1.4	0.9
	con Reformado	RP	-	93	65	1.8	1.1
		NiMo	-	94	58	1.6	1.0
Gasificación ER: 0.45 SB: 0.006		Dol	Aire + H_2O	97	25	0.8	0.5
	con Reformado	RP	-	93	43	1.4	0.9
		NiMo	-	93	50	1.6	1.0
Gasificación ER: 0.45 SB: 0.006		Dol	Aire + O_2 + H_2O	97	37	1.1	0.7
	con Reformado	RP	-	95	51	1.6	1.0
		NiMo	-	92	48	1.4	0.9
Gasificación ER: 0.45 SB: 0.006		Dol	O_2 + H_2O	96	51	1.6	1.0
	con Reformado	RP	-	95	45	1.4	0.9
		NiMo	-	94	51	1.6	1.0

* Valores determinados con una eficiencia de motor del 40% (Panklib, Kim et al. 2013; Bates and Doelle 2017; Paykani, Chehrmonavari et al. 2022).

De los anteriores resultados, se puede apreciar que el balance másico para las pruebas donde se empleó solo la etapa de gasificación cerró con valores del 95-97%. Mientras que en las pruebas de gasificación con el reformador catalítico acoplado fueron del 92-95%, esta diferencia puede atribuirse a un mayor error instrumental, debido a que se tienen más variables a controlar (flujos volumétricos, toma y procesamiento de muestras de ambas etapas). Sin embargo, se consideran aceptables los balances para ambas configuraciones del sistema con o sin reformador.

Respecto a los valores de eficiencia del gas frio y la potencia generada, es notorio el efecto positivo del uso del reformador aguas abajo del gasificador, con eficiencias de gas frio de 43-65% y 1.8 kW de potencia generada después del reformado de la corriente gaseosa obtenida bajo algunas condiciones de gasificación. Los anteriores valores, sumados a los de contenido de alquitrán, relación H_2:CO y LHV obtenidos, evidencian la pertinencia de esta tecnología

catalítica para la gasificación y reformado de biomasa con el propósito de obtener un gas viable para aplicaciones energéticas, en particular para la generación de electricidad.

8.4. Conclusiones parciales

El reformado catalítico acoplado al gasificador aguas abajo es una buena alternativa para mejorar la calidad del gas obtenido del proceso de gasificación catalítica (Dol) empleando aire y mezclas de aire + vapor de agua como agente gasificante. Los catalizadores evaluados en el reformador (Fe/C, Dol, RP y NiMo/Al) son activos reformando la corriente gaseosa, mostrando altas conversiones de alquitrán, mayores valores de relación H_2:CO y LHV en comparación con lo obtenido en la etapa de gasificación.

Los catalizadores RP y NiMo/Al empleados en el reformado con diferentes corrientes gaseosas obtenidas de la gasificación con mezclas de aire + O_2, aire + O_2 + vapor de agua y O_2 + vapor de agua, mostraron buena performance catalítica. El NiMo/Al se destacó reformando la corriente gaseosa obtenida sin aporte de vapor de agua mientras que RP lo hizo con aporte de vapor. Siendo catalizadores atractivos desde el punto de vista económico y ambiental, ya que no requieren síntesis catalítica por ser residuos de otros procesos.

El análisis de desactivación catalítica durante el reformado, mostró que a mayor contenido de alquitrán en la corriente gaseosa alimentada desde el gasificador se genera mayor contenido de coque en los catalizadores durante el reformado. También fue evidente que la incorporación de vapor durante la gasificación reduce el contenido de coque en la etapa de reformado.

Con el sistema a escala banco de gasificación de biomasa acoplado al reformador catalítico se obtuvo un gas con calidad media; con una relación H_2:CO hasta de 2, LHV de 9 kJ/L y contenido de alquitrán <1g /Nm^3, se observaron eficiencias de gas frio de ~60% y una potencia generada de hasta 1.8 kW. Estos resultados evidencian la pertinencia de esta tecnología de gasificación y reformado catalítico de residuos biomásicos para generar un gas viable en aplicaciones energéticas.

8.5. Referencias bibliográficas

Alemán-Vázquez, L., E. Torres-García, et al. (2005). "Effect of the particle size on the activity of MoO x C y catalysts for the isomerization of heptane." Catalysis Letters - CATALYSIS LETT **100**: 219-226.

Ashok, J., N. Dewangan, et al. (2020). "Recent progress in the development of catalysts for steam reforming of biomass tar model reaction." Fuel Processing Technology **199**: 106252.

Azhar Uddin, M., H. Tsuda, et al. (2008). "Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts." Fuel **87**(4): 451-459.

Bates, R. and K. Doelle (2017). "Syngas Use in Internal Combustion Engines - A Review." Advances in Research **10**: 1-8.

Corella, J., M. A. Caballero, et al. (2003). "Two Advanced Models for the Kinetics of the Variation of the Tar Composition in Its Catalytic Elimination in Biomass Gasification." Industrial & Engineering Chemistry Research **42**(13): 3001-3011.

Cortazar, M., L. Santamaria, et al. (2023). "A comprehensive review of primary strategies for tar removal in biomass gasification." Energy Conversion and Management **276**: 116496.

Dieuzeide, M. L., V. Iannibelli, et al. (2012). "Steam reforming of glycerol over Ni/Mg/γ-Al2O3 catalysts. Effect of calcination temperatures." International Journal of Hydrogen Energy **37**(19): 14926-14930.

Hemmati, A. (2013). "Adsorption of cadmium (II) and nickel (II) on dolomite powder." Desalination and Water Treatment.

Hirano, Y., Y. Kasai, et al. (2016). "Unique Approach for Transforming Glucose to C3 Platform Chemicals Using Metallic Iron and a Pd/C Catalyst in Water." Bulletin of the Chemical Society of Japan **89**.

Hu, M., M. Laghari, et al. (2018). "Catalytic cracking of biomass tar over char supported nickel catalyst." Energy **145**: 228-237.

Juybar, M., M. Khanmohammadi Khorrami, et al. (2020). "FTIR/PLS and SVM multivariate calibrations to determination of the coke amount into the deactivated catalysts and the product of the methanol to gasoline conversion." Infrared Physics & Technology **105**: 103229.

Liu, Y., X. Zhao, et al. (2012). "Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption." Desalination and Water Treatment - DESALIN WATER TREAT **46**: 1-9.

Najmi, N. H., N. F. D. Mohd Yunos, et al. (2018). "Characterisation of Reduction of Iron Ore with Carbonaceous Materials." Solid State Phenomena **280**: 433-439.

Ochoa, A., J. Bilbao, et al. (2020). "Coke formation and deactivation during catalytic reforming of biomass and waste pyrolysis products: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **119**: 109600.

Panklib, T., M.-J. Kim, et al. (2013). "Gasification Technology for Electricity Generation in Rural Area." International Journal of the Computer, the Internet and Management **23**: 42-48.

Paykani, A., H. Chehrmonavari, et al. (2022). "Synthesis gas as a fuel for internal combustion engines in transportation." Progress in Energy and Combustion Science **90**: 100995.

Priecel, P., D. Kubička, et al. (2020). "Alternative Preparation of Improved NiMo-Alumina Deoxygenation Catalysts." Frontiers in Chemistry **8**: 216.

Sharma, R. K. and M. R. Hajaligol (2003). "Effect of pyrolysis conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **66**(1): 123-144.

Shen, L. and N. Wang (2011). "Effect of Nitrogen Pressure on the Structure of Cr-N, Ta-N, Mo-N, and W-N Nanocrystals Synthesized by Arc Discharge." Journal of Nanomaterials **2011**.

Shen, Y. (2015). "Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification." Renewable and Sustainable Energy Reviews **43**: 281-295.

Thamaphat, K., P. Limsuwan, et al. (2008). "Phase characterization of TiO2 powder by XRD and TEM\n." Nat. Sci. **42**: 357-361.

Vathsala, K. and T. V. Venkatesha (2011). "Zn–ZrO2 nanocomposite coatings: Elecrodeposition and evaluation of corrosion resistance." Applied Surface Science **257**(21): 8929-8936.

Zhang, H., S. Shao, et al. (2014). "Characterization of Coke Deposition in the Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Derivates." Energy & Fuels.

Zhang, H., S. Shao, et al. (2014). "Characterization of Coke Deposition in the Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Derivates." Energy & Fuels **28**(1): 52-57.

Zhang, S. (2018). "In-situ catalytic conversion of tar from biomass gasification over carbon nanofibers-supported Fe-Ni bimetallic catalysts." Fuel Processing Technology **182**: 77-87.

Zhang, Z., L. Liu, et al. (2018). "Preparation, modification and development of Ni-based catalysts for catalytic reforming of tar produced from biomass gasification." Renewable and Sustainable Energy Reviews **94**: 1086-1109.

Zhong, X., W. Xie, et al. (2016). "Dolomite-Derived Ni-Based Catalysts with Fe Modification for Hydrogen Production via Auto-Thermal Reforming of Acetic Acid." Catalysts **6**: 85.

Zhou, B., A. Dichiara, et al. (2018). "Tar formation and evolution during biomass gasification: An experimental and theoretical study." Fuel **234**: 944-953.

CAPÍTULO 9

Conclusiones Finales

En este capítulo se presentan las conclusiones generales y específicas de esta tesis, mostrando el alcance satisfactorio de los objetivos planteados. A continuación se mencionan los objetivos y se correlacionan con las conclusiones obtenidas.

9.1. Conclusión general

***Objetivo general*:** Estudiar la gasificación catalítica de residuos biomásicos con el propósito de obtener un gas de síntesis con potencial energético (buena relación H_2:CO, bajos contenidos de alquitrán y alto poder calorífico inferior (LHV)). Este objetivo se logrará a través de la construcción y puesta a punto de un sistema de gasificación catalítica a escala banco en el cual se estudiaran diferentes catalizadores de bajo costo a los que previamente se les evaluara la actividad catalítica frente al reformado de alquitrán. Además, se emplearán diferentes técnicas de caracterización para estudiar las propiedades de los catalizadores y correlacionar con el comportamiento observado durante el proceso de gasificación y reformado catalítico.

Conclusión general: Se estudió la gasificación catalítica de residuos biomásicos como el aserrín de pino a través de un sistema a escala banco de gasificación con reformador catalítico en serie, construido y puesto a punto para una alimentación de 0.420-1.680 kg/h y diferentes aportes de agente gasificante (aire, oxígeno, vapor de agua y mezcla de estos).

Se emplearon catalizadores de bajo costo (Dol y Fe/C) y reciclados de otros procesos (RP y NiMo/Al). En la etapa de gasificación se evaluaron Dol y RP en el lecho fluidizado y en el reformado Dol, RP, Fe/C y NiMo/Al en un reactor de lecho fijo. Estos fueron caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas que permitieron conocer sus propiedades y comprender su comportamiento catalítico durante el proceso.

Los mejores resultados de calidad de gas se alcanzaron con la configuración de la etapa de gasificación con Dol y aguas abajo en el reformador el catalizador NiMo/Al o RP, empleando como agente gasificante una mezcla de aire + O_2 + vapor de agua u O_2 + vapor de agua, con una relación equivalente (ER) de 0.45 y una relación biomasa/vapor (SB) de 0.006. Se obtuvo un gas de calidad media con valores de contenido de alquitrán $\leq$ 1.2 g /Nm^3, relación H_2:CO de 1.1- 2.1, poder calorífico inferior (LHV) ~ 9 kJ/L, eficiencias de gas frio entre 43-65 % y una potencia generada hasta de 1.8 kW con eficiencias energéticas operativas entre 50- 60 %.

Además, se realizaron pruebas de gasificación catalítica del rastrojo de sorgo mostrando la versatilidad del sistema de gasificación respecto a la alimentación de una biomasa diferente al aserrín de pino.

Finalmente, se realizaron pruebas de concepto en un generador eléctrico de combustión interna (marca: HYUNDAI, HHY2200F) alimentado con la corriente gaseosa generada durante la gasificación del aserrín de pino con la condición más favorable; con lo que se concluye que el gas obtenido a través de la tecnología de gasificación de residuos biomásicos a escala banco con

catalizadores de bajo costo y reciclados tiene el potencial para ser utilizado en aplicaciones energéticas, en particular en la generación de electricidad.

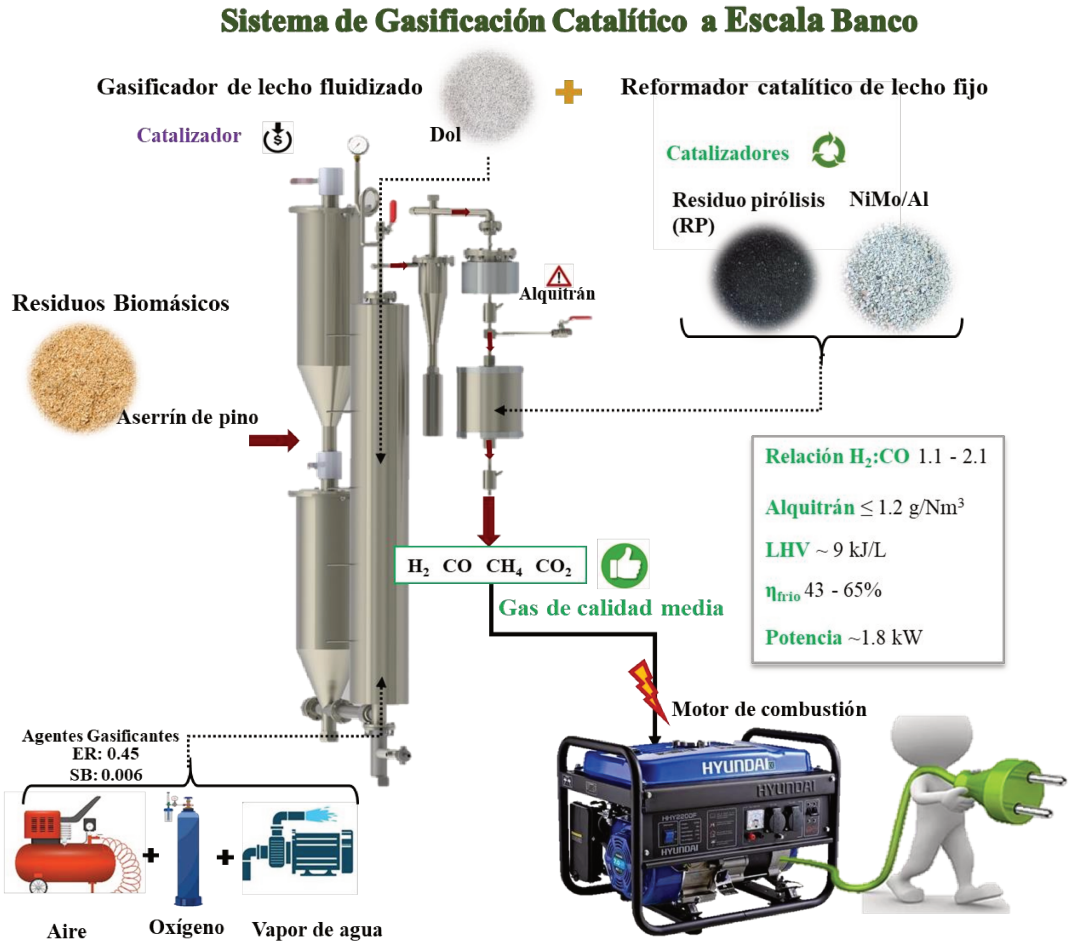


Figura 9.1. Resumen gráfico del proceso con las mejores condiciones.

9.2. Conclusiones específicas

Objetivo específico 1: Caracterizar los catalizadores a través de diferentes técnicas como: Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia electrónica de barrido (SEM) con EDX, fisisorción de N_2, oxidación a temperatura programada (TPO), espectroscopia infrarroja con reflectancia difusa (DRIFT) y análisis termogravimétrico (TGA).

Conclusión 1: Se caracterizaron los catalizadores Dol, Fe/C, RP y NiMo/Al mediante diferentes técnicas de caracterización y se identificaron sus fases activas, estructuras cristalinas, morfología, área superficial expuesta, grupos funcionales, acidez superficial y estabilidad térmica. Estas propiedades fisicoquímicas son las expuestas por los catalizadores en el proceso de gasificación y reformado catalítico. Adicionalmente, para el análisis de desactivación catalítica se realizó la

caracterización de los catalizadores frescos y después de su uso en los procesos catalíticos (usados).

Objetivo específico 2: Caracterizar los residuos biomásicos utilizados en el proceso de gasificación por medio del análisis próximo, último, termogravimétrico (TGA) y espectroscopia infrarroja con reflectancia difusa (DRIFT).

Conclusión 2: Mediante la caracterización de los residuos biomásicos como el aserrín de pino y el rastrojo de sorgo se obtuvieron los porcentajes de humedad, material volátil, carbón fijo y cenizas. Además, se determinó la composición elemental (CHON), grupos funcionales, estabilidad térmica y punto de ignición para ambas biomasas.
Con la información obtenida a través de la caracterización, se comprendió la naturaleza de la biomasa a gasificar y se realizaron los ajustes operativos en los parámetros de gasificación como: acondicionamiento de la biomasa, temperatura de inicio de la gasificación autotérmica, cálculo de la relación equivalente (ER) y relación vapor/biomasa (SB). Adicionalmente, se determinaron otras propiedades como el poder calorífico superior (HHV) e inferior (LHV) de las biomasas empleadas.

Objetivo específico 3: Evaluar la actividad de catalizadores de bajo costo y/o reciclados, en un sistema de reformado catalítico de lecho fijo a escala laboratorio con una mezcla de compuestos modelo de alquitrán típica de gasificación de residuos agroforestales.

Conclusión 3: Previo al uso de los catalizadores de bajo costo y/o reciclados en el reformado a escala banco, fueron evaluados en un sistema de reformado catalítico a escala laboratorio. Donde se estudio la actividad catalítica de los cuatro catalizadores Dol, Fe/C, RP y NiMo/Al.
Las pruebas se realizaron en un reformador catalítico de lecho fijo con flujo continuo de una mezcla modelo de alquitrán típica de gasificación de residuos agroforestales (tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno, naftaleno, quinoleína y fenol). Se evidenció que los cuatro catalizadores evaluados presentaron buena actividad en el reformado de la mezcla de compuestos modelo de alquitrán, en las condiciones estudiadas.

Objetivo específico 4: Estudiar las variables del proceso de reformado catalítico a escala de laboratorio (velocidad espacial (WHSV), temperatura y relación agua: alquitrán (W:T)) con el fin de establecer las condiciones de reacción que favorezcan la conversión de alquitrán, la maximización de la relación H_2:CO y poder calorífico inferior (LHV).

Conclusión 4: Se estudió el efecto de diferentes variables durante el reformado de la mezcla modelo de alquitrán a escala de laboratorio con cada uno de los catalizadores, notando el siguiente

efecto de las variables respecto a los parámetros de interés como la conversión de alquitrán, LHV y relación H_2:CO:

- Velocidad espacial (WHSV= 47.6 y 23.8 h^{-1}): esta variable mostró un efecto positivo con su menor valor (23.8 h^{-1}) que corresponde a una mayor masa de catalizador, obteniendo los mayores porcentajes de conversión de alquitrán y de LHV. Mientras que, la relación H_2:CO no mostró cambios significativos al variar el WHSV.

- Temperatura (600 y 700°C): el efecto de esta variable fue diferente en los catalizadores. El mayor efecto de la temperatura se observó con NiMo/Al, alcanzado conversión casi total de alquitrán y el doble de LHV durante el reformado a la mayor temperatura (700°C). Mientras con Fe/C, RP y Dol el comportamiento catalítico fue similar con ambas temperaturas. Respecto a la relación H_2:CO no se observó un efecto significativo al variar la temperatura durante el reformado con ninguno de los cuatro catalizadores.

- Relación agua: alquitrán (W:T= 0, 0.22 y 0.45): esta variable mostró diferente efecto sobre el comportamiento de los catalizadores en el reformado. El catalizador Fe/C tuvo el mayor efecto respecto a esta variable, se obtuvo una conversión completa de alquitrán sin o con bajo aporte de vapor de agua (W:T= 0 y 0.22) en comparación con el mayor aporte de vapor de agua (W:T=0.45) donde la conversión disminuyo a más de la mitad. Mientras que, para los otros tres catalizadores el efecto fue menos evidente respecto a la conversión de alquitrán obteniéndose valores similares. Respecto al LHV los mayores valores se obtuvieron sin aporte de vapor de agua (W:T=0). Contrario a las relaciónes H_2:CO que fueron mayores con aporte de vapor de agua (W:T=0.45), con excepción del NiMo/Al que mostró valores similares con las tres condiciones de W:T.

Tras estudiar el efecto de las variables previamente mencionadas, se determinó para cada uno de los catalizadores las condiciones que más favorecen el proceso de reformado catalítico a escala de laboratorio:

- Reformado con Fe/C: WHSV= 23.8 h^{-1}, temperatura: 600 ºC, W:T= 0, 0.22.
- Reformado con Dol: WHSV= 23.8 h^{-1}, temperatura: 600 ºC, W:T= 0.22.
- Reformado con RP: WHSV= 23.8 h^{-1}, temperatura: 600 ºC, W:T= 0.22, 0.45
- Reformado con NiMo/Al: WHSV= 23.8 h^{-1}, temperatura: 700 ºC, W:T= 0.22.

De acuerdo al comportamiento catalítico observado en los catalizadores evaluados, todos fueron elegidos para el proceso de reformado de la corriente gaseosa de la etapa de gasificación de residuos biomásicos a escala banco.

Cabe destacar que los catalizadores residuos de otros procesos, como el NiMo/Al y RP muestran un panorama promisorio, ya que presentaron buenas conversiones y buena calidad en el gas obtenido. Además, no requieren procesos de síntesis catalítica al ser residuos industriales de otros procesos (consideraciones económicas y ambientales).

Objetivo específico 5: Diseñar, construir y poner a punto un sistema de gasificación a escala banco que pueda procesar una alimentación de 0.5-2 kg/h de biomasa, conformado por diferentes unidades como el reactor de lecho fluidizado y aguas abajo un reformador catalítico de lecho fijo.

Conclusión 5: Se diseñó, construyó y puso a punto un sistema de gasificación continuo a escala banco con una capacidad mínima y máxima de 0.420 y 1.680 kg/h, respectivamente. Este sistema está compuesto por unidades de alimentación (material a gasificar y agentes gasificantes), reactor de gasificación de tipo lecho fluidizado burbujeante autotérmico, retención de sólidos, reactor de reformado catalítico de lecho fijo y acondicionamiento de gases. Además, a lo largo del sistema se colocaron diferentes instrumentos de control y seguimiento, como medidores de temperatura, presión y flujos.

Objetivo específico 6: Analizar el contenido de alquitrán y la composición del gas generado durante las pruebas evaluadas, mediante técnicas analíticas y cromatográficas.

Conclusión 6: Se puso a punto la toma de muestras, procesamiento y análisis de los gases y compuestos de alquitrán generados durante las pruebas de gasificación. Se establecieron como técnicas analíticas la Adsorción en Fase Solida (SPA) y la Extracción en Fase Solida (SPE). La composición de gases se determinó mediante cromatografía gaseosa con detector de conductividad térmica (GC-TCD) y el contenido y compuestos de alquitrán por cromatografía gaseosa con detector de ionización con llama (GC-FID). La identificación de los compuestos de alquitrán se realizó por cromatografía de gases acoplada a un detector de masas (GC-MS) la cual permitió su agrupación por familias de alquitrán: alifáticos, aromáticos de un anillo, aromáticos policíclicos, fenólicos y otros.

Objetivo específico 7: Establecer las condiciones de operación del proceso de gasificación en modo no catalítico, buscando minimizar el contenido de alquitrán, maximizar el rendimiento y calidad del gas producido.

Conclusión 7: Se establecieron las condiciones de operación del sistema de gasificación en modo no catalítico, para lo cual se realizaron más de 25 pruebas de gasificación de aserrín de pino empleando en el reactor de gasificación arena como material fluidizante y sin el reformador catalítico acoplado aguas abajo. Con estas pruebas se determinaron las condiciones a nivel operativo, el acondicionamiento del material a gasificar, el procedimiento de encendido y se

planteó el protocolo de gasificación que incluyo etapas previas, durante y posteriores a la gasificación. Durante las pruebas se varió el tamaño y flujos de alimentación del material a gasificar, flujos de agente gasificante y se realizó seguimiento a los perfiles de temperatura a lo largo del tiempo de gasificación. Se estableció el tamaño del material biomásico en un rango de 0.500-0.850 mm, un flujo másico de alimentación a gasificar de 0.840 kg/h, flujos volumétricos de agente gasificante con relaciones equivalentes con aire de ER: 0.35 y 0.45 correspondientes a temperaturas de gasificación de 650 y 750 ºC, respectivamente. Mientras que para la mezcla de aire + vapor de agua se estableció un ER de 0.45 y una relación vapor/biomasa de SB: 0.006, correspondiente a una temperatura de gasificación de 650 ºC.

Con las condiciones establecidas se realizaron pruebas en modo no catalítico, obteniendo balances de materia que cierran en valores $\geq$ 96.5 % y generación de un gas de calidad pobre con contenidos de alquitrán de 30-60 g /Nm^3, relación H_2:CO ~0.25, poder calorífico inferior (LHV) < 3kJ/L, potencia de 0.6-0.8 kW y eficiencias del gas frio $\leq$ 40%. De los resultados obtenidos se destacaron los correspondientes a las pruebas con un ER: 0.45 sin aporte de vapor de agua (SB: 0) y con aporte de vapor (SB: 0.006), siendo las condiciones más favorables respecto a la calidad del gas obtenido (menor contenido de alquitrán, maximización del rendimiento a gas, LHV y relación H_2:CO) durante las pruebas de gasificación en modo no catalítico de aserrín de pino.

Objetivo específico 8: Establecer las condiciones del proceso de gasificación en modo catalítico (reactor de gasificación de lecho fluidizado y de reformado de lecho fijo); para obtener un gas con potencial energético (buen rendimiento, bajo contenido de alquitrán, aceptable relación H_2:CO y alto poder calorífico).

Conclusión 8: Se establecieron las condiciones del proceso de gasificación en modo catalítico a través de la elección de los catalizadores más destacados tanto en la etapa de gasificación como en la del reformado y la configuración más favorable (gasificación sin/con reformador catalítico). Para lo anterior, se realizaron las pruebas en dos etapas, como se muestra a continuación:

- Primera etapa: se realizan pruebas con el reactor de gasificación sin reformador, en esta etapa se comparó el comportamiento catalítico y operativo de los sólidos (arena como blanco, el catalizador natural (Dol) y el reciclado (RP)) en el reactor de lecho fluidizado. Durante estas pruebas de gasificación se evaluaron las mismas condiciones de operación (AG, ER y SB) y una relación catalizador/biomasa (C/B) de 0.16.

  Se determinó que la calidad del gas obtenido fue mejor durante las pruebas en modo catalítico en comparación con el modo no catalítico. Se obtuvieron valores de contenido de alquitrán de 16-55 g/Nm^3, relación H_2:CO ~0.4 y LHV hasta de 3.6 kJ/L. Se determinó que el catalizador Dol tiene el mejor comportamiento catalítico y operativo respecto a la calidad del gas obtenido, perfiles de temperatura, estabilidad catalítica y física durante la

gasificación. Además de ser un catalizador de bajo costo y no requerir procesos de síntesis catalítica al ser un mineral natural. Por lo anterior, el catalizador Dol fue seleccionado para ser empleado en las pruebas de gasificación en el reactor de lecho fluidizado.

- Segunda etapa: se realizaron pruebas de gasificación empleando Dol en el lecho fluidizado y con el reformador catalítico acoplado al gasificador aguas abajo. En el reformador se evaluaron cuatro catalizadores (Dol, RP, NiMo/Al y Fe/C) con una velocidad espacial (WHSV) de 6 h^{-1} y las mismas condiciones de AG, ER y SB durante la gasificación.

  Se evidenció una mejor calidad del gas después del reformado catalítico en comparación con el gas obtenido en la gasificación. Lo cual es atribuido al buen efecto catalítico de los catalizadores evaluados en el reformado de la corriente gaseosa proveniente de la etapa de gasificación. Con conversión de alquitrán hasta del 97%, relación H_2:CO superiores a 1 y LHV hasta de 4.8 kJ/L.

  Por lo anterior, se concluye que la configuración óptima para el sistema de gasificación, incluye el reformador catalítico acoplado aguas abajo de la etapa de gasificación. Además, se destacan los catalizadores reciclados (RP y NiMo/Al) por su performance catalítica y por ser residuos industriales de otros procesos, que hacen que estos catalizadores sean promisorios para esta tecnología.

Objetivo específico 9: Estudiar el efecto del agente gasificante (AG) durante la gasificación catalítica de biomasa usando diferentes AG (aire, oxígeno, vapor de agua y mezcla de estos).

Conclusión 9: Se estudió el efecto del agente gasificante (AG) para la gasificación catalítica con el catalizador Dol en el lecho fluidizado y en el reformado catalítico se emplearon RP y NiMo/Al. Se estudiaron diferentes AG como aire, oxígeno, vapor de agua y mezcla de estos con un ER de 0.45, SB de 0 (sin aporte de vapor) y 0.006 (con aporte de vapor). El efecto del agente gasificante, se evaluó en la etapa de gasificación y también en el reformado de la corriente gaseosa proveniente de la gasificación.

- Se evidenció durante la etapa de gasificación catalítica la relación directa entre el agente gasificante y la calidad del gas obtenido respecto al contenido de alquitrán, poder calorífico (LHV) y relación H_2:CO. Se obtuvieron los contenidos de alquitrán más bajos con las pruebas de gasificación con mezclas de agente gasificante conformadas por aire + vapor de agua, aire + oxígeno + vapor de agua y oxígeno + vapor de agua en comparación con las pruebas donde se gasifico con aire como único AG. Respecto a la relación H_2:CO y LHV las mezclas de agente gasificante con las que se obtuvieron los mejores valores corresponden a las que contienen oxígeno; destacándose la mezcla de

oxígeno + vapor, con la cual se obtuvieron los valores más altos de relación H_2:CO (~1) y LHV (~9kJ/L) en la etapa de gasificación.

- En el reformado del gas proveniente de la gasificación con diferentes agentes gasificantes, se evidenciaron diferencias en el comportamiento catalítico según la corriente gaseosa y el catalizador empleado en el reformado. Se obtuvieron con NiMo/Al en el reformador los menores contenidos de alquitrán (0.7- 0.3 g/Nm^3) al reformar la corriente gaseosa de gasificación con mezcla de aire + oxígeno sin aporte de vapor de agua (SB: 0.006). Mientras que, con RP los menores contenidos de alquitrán (1.2- 0.7 g/Nm^3) fueron con las corrientes gaseosas obtenidas de la gasificación con aporte de vapor (SB: 0.006). Respecto a la relación H_2:CO, tanto con NiMo/Al como con RP en el reformador fue evidente el efecto positivo al reformar los gases generados con las mezclas con aporte de vapor de agua (SB: 0.006), obteniendo los mayores valores de relación H_2:CO: 1.1-2.1. En cuanto al LHV se alcanzaron los mayores valores (7- 9 kJ/L) al reformar la corriente gaseosa proveniente de la gasificación con aporte de oxígeno, debido al menor efecto diluyente del N_2, tal como se apreció en la etapa de gasificación.

FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

En esta sección se presentan las futuras líneas de investigación que permitirán dar continuidad al tema de estudio. Se continuará estudiando cada uno de los aspectos que conforman la tecnología de gasificación catalítica, como son el acondicionamiento y alimentación de diferentes tipos de materiales a gasificar, los catalizadores empleados tanto en la etapa de gasificación como en el reformado, un mayor escalado del sistema de gasificación y la variación de parámetros operativos. Con los resultados obtenidos en la presente tesis, se evidencia el potencial de esta tecnología y de los catalizadores empleados para la gasificación de biomasa a través de la obtención de un gas con potencial para la generación de energía eléctrica.
A partir de lo anterior, se propondrán los siguientes objetivos específicos para las futuras líneas de investigación:

Enfocadas a la alimentación a gasificar:

Realizar un inventario/estimación sobre la biomasa residual disponible en la región y categorizarla según su potencial para ser usada en procesos con fines energéticos.

Estudiar el acondicionamiento de diferentes materias primas como el picado, secado, densificación, peletizado entre otras; con el propósito de maximizar el aprovechamiento de materia residual disponible.

Realizar pruebas de gasificación con diferentes tipos de biomasas residuales (aserrín de diferentes tipos de maderas, rastrojos de sorgo, maíz, bagazo de caña de azúcar) y otros materiales como plásticos.

Realizar pruebas de cogasificación con diferentes materiales con el propósito de llegar a procesar una mezcla de composición similar a la masa de residuos que se deposita en los rellenos sanitarios y a partir de esto, obtener un gas con potencial energético.

Enfocadas a los catalizadores:

Evaluar la estabilidad (tiempo reacción, reusó y desactivación por coqueo) de Dol en la etapa de gasificación y de NiMo/Al, Dol, Fe/C y RP en el reformado.

Estudiar la regeneración del catalizador de NiMo/Al descartado de una unidad de hidrodesulfuración (HDS) y correlacionar el comportamiento catalítico del catalizador regenerado con el de referencia (sin uso en HDS).

Estudiar el acondicionamiento del catalizador de residuos de pirólisis (RP) para su uso tanto en gasificación como en reformado.

Estudiar la síntesis de catalizadores a partir de residuos como el char, empleándolos como soportes para impregnar fases metálicas y explorar las posibles aplicaciones del char obtenido durante la gasificación como: adsorbente, insumo para el mejoramiento de suelos o material a gasificar.

Enfocadas a la tecnología de gasificación:

Realizar el diseño de ingeniería para la optimización del aprovechamiento de la energía del proceso para aumentar su eficiencia energética.

Comparar el sistema de gasificación en estado autotérmico y alotérmico en cuanto la calidad del gas obtenido y sus rendimientos.

Optimizar la alimentación del material a gasificar para independizar la operación continua y constante de esta variable.

Escalar el sistema de gasificación catalítico a escala piloto.

Evaluar otras condiciones operativas tanto en la gasificación como en el reformado, a través de la variación de agentes gasificantes, relación equivalente (ER), relación vapor/biomasa (SB), temperatura de reformado, relaciones catalizador/ biomasa (C/B) en el gasificador y velocidad espacial (WHSV) en el reformador.

Estudiar diferentes rutas de acondicionamiento del gas generado de acuerdo a los requerimientos de calidad conforme a sus aplicaciones.

Estudiar la viabilidad técnica, económica y ambiental de la tecnología de gasificación catalítica a mediana escala frente a otras tecnologías de generación de energía.