



CICLO 2020

DESAFIOS Y OPORTUNIDADES EN BIOMASA Y BIOENERGÍA RURAL EN IBEROAMERICA

Organizada por Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural

www.cytcd.org/es/rebibir
www.redrebibir.wordpress.com
redrebibir@gmail.com

24.06.2020

Transmite: NODO CHILE
Grupo:
Universidad del Bío-Bío



TEMA WEBINAR:
"Nano-partículas de Ni y Co soportadas en aerogeles derivados de biomasa para la limpieza de gases de gasificación"

DISERTANTE:
DR. ING. LUIS ANTEAGA PÉREZ

Con el apoyo de:



Nano-partículas de Ni y Co soportadas en aerogeles derivados de biomasa para la limpieza de gases de gasificación

Presenta: Dr. Luis E. Arteaga-Pérez

Laboratorio de Procesos Térmicos y Catalíticos. Universidad del Bio-Bio
Unidad de Desarrollo Tecnológico. Universidad de Concepción



Red Iberoamericana de Tecnologías
de Biomasa y Bioenergía Rural.



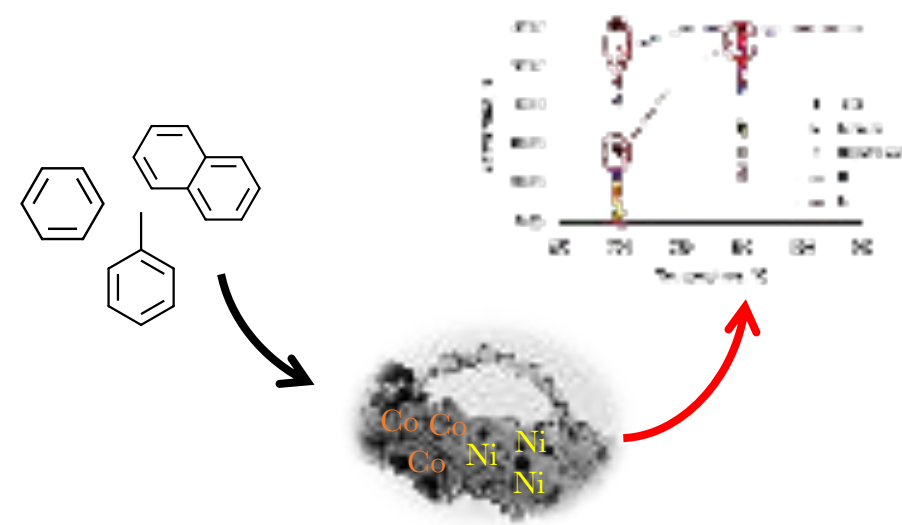
Contact Info

Telf: +56 41 311 1691

larteaga@ubiobio.cl

<https://orcid.org/0000-0003-3982-4165>

- 1.- Introducción
- 2.- Síntesis y caracterización de materiales
- 3.- Ensayos con gases modelo. Cinética de conversión.
- 4.- Ensayos con gases reales. Eficiencia.
- 5.- Conclusiones
- 6.- Agradecimientos



1.- Introducción

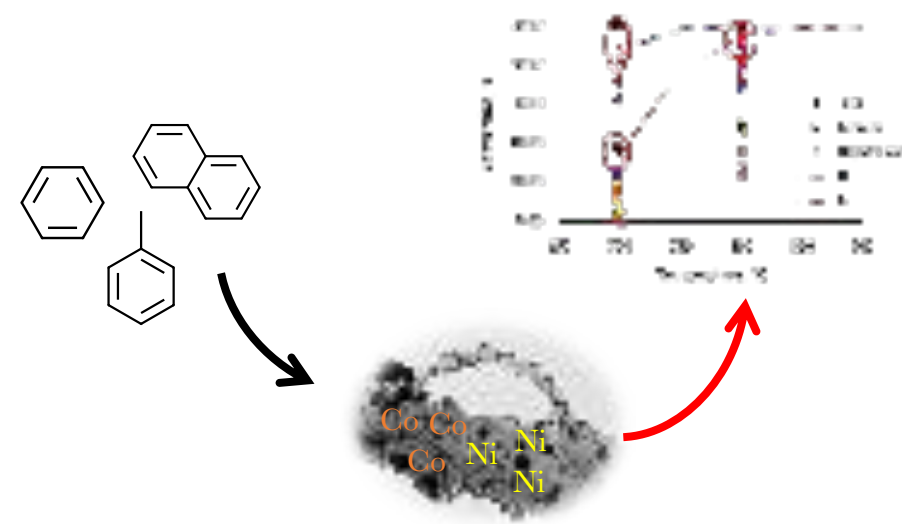
2.- Síntesis y caracterización de materiales

3.- Ensayos con gases modelo. Cinética de conversión.

4.- Ensayos con gases reales. Eficiencia.

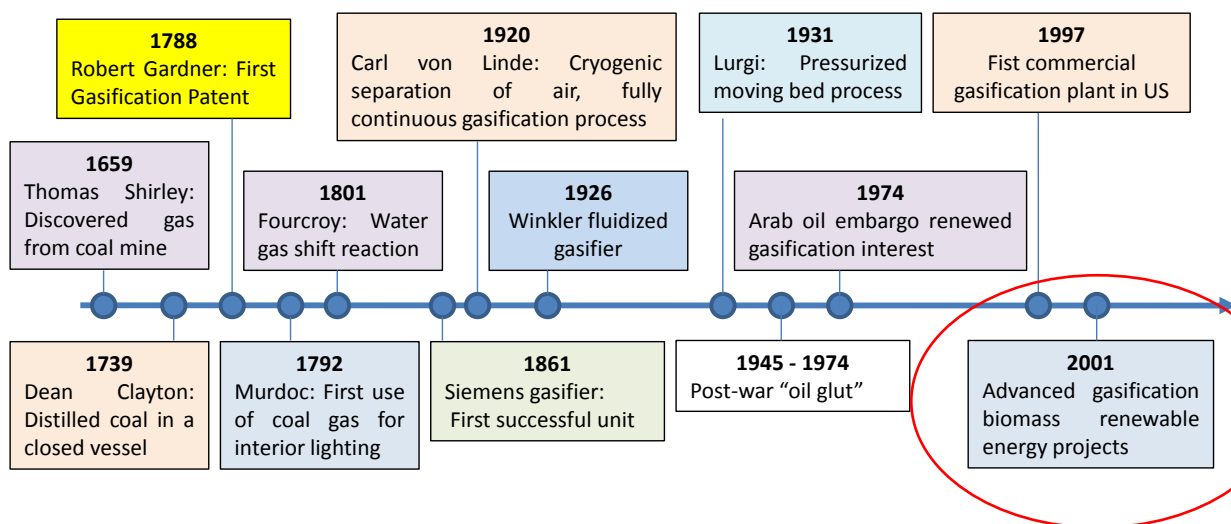
5.- Conclusiones

6.- Agradecimientos



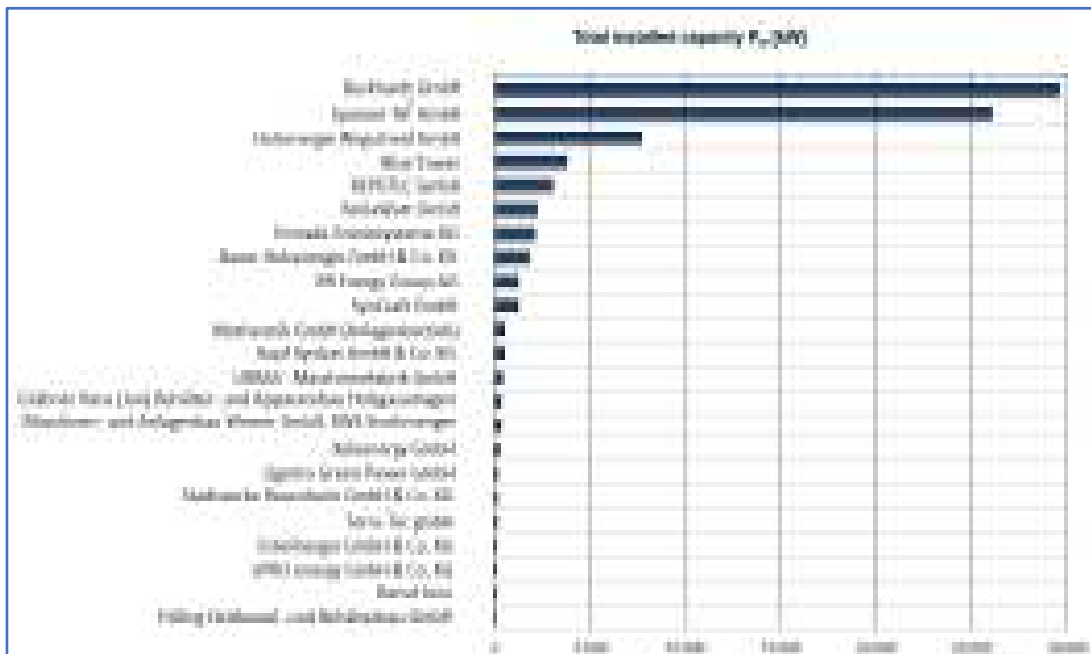
La **gasificación** es la conversión por *oxidación parcial*, a temperaturas elevadas, de una alimentación que contiene **carbón** en una *corriente gaseosa*.

Línea de tiempo



+80 Proyectos operativos en Europa

Fuente: [IEA Task33](#)



La generación CHP a pequeña escala sigue siendo atractiva:



Problema

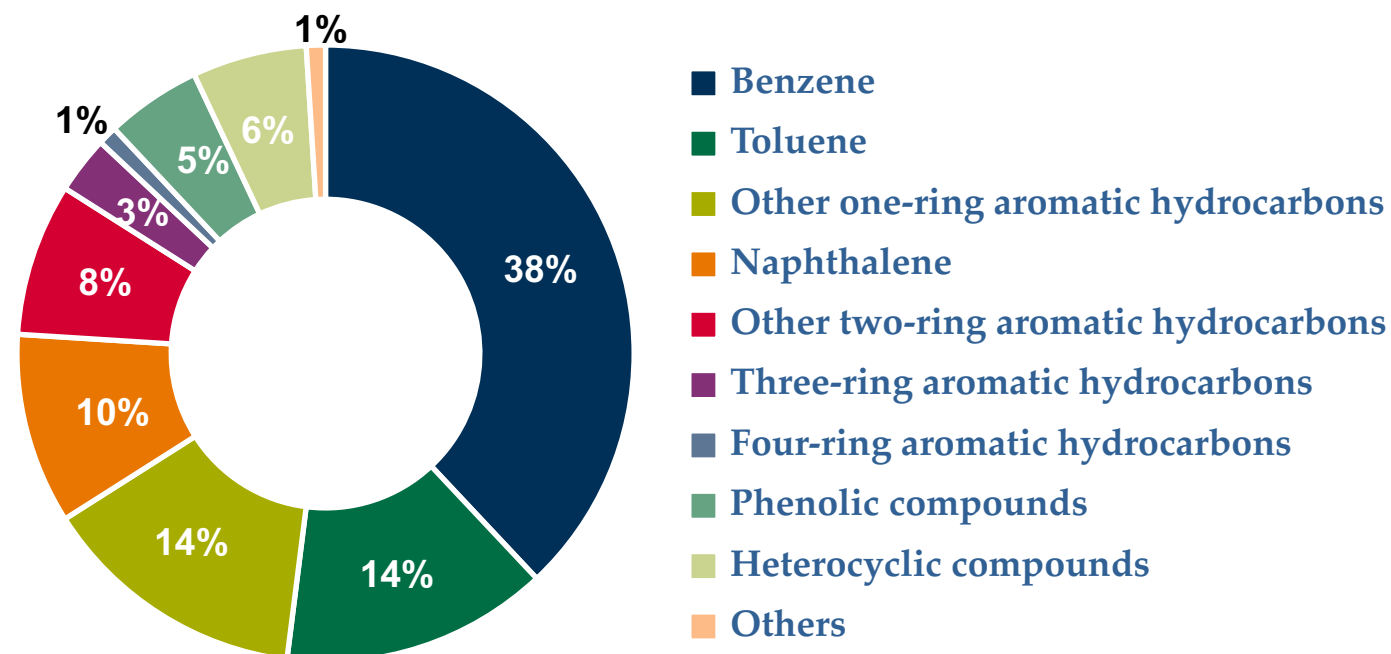
Impurezas exceden los límites tolerados

Remoción de alquitranes, NH₃, alcalis, etc.

Límites permisibles por los Motores CI

Compuesto	Límite
Tars	< 100 mg/Nm³
M. Particulado	< 20 mg/Nm ³
Álcali	< 20 ppb
NH ₃	< 55 mg/Nm ³
Cloruros	< 500 mg/Nm ³
Sulfuros	< 1150 mg/Nm ³

Composición típica de alquitrán



Sistema catalítico para remover NH_3 y Alquitranes

Ventajas

Alta eficiencia en la remoción (disminución de energías de adsorción y disociación).

Incremento del poder calorífico del gas por contribución del reformado de alquitranes.

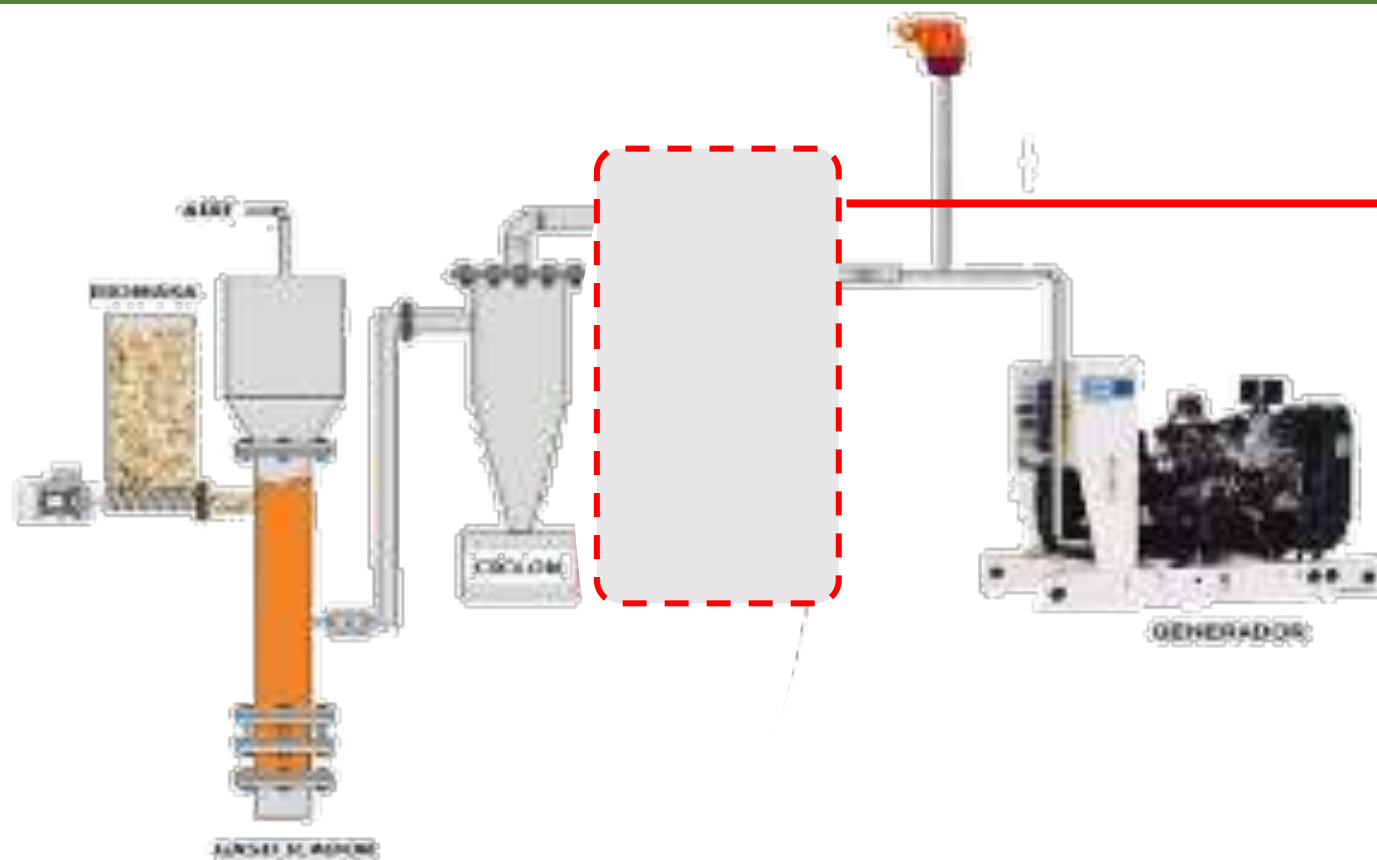
Reduce la contaminación en referencia a sistemas de lavado tradicionales (no hay residuos líquidos).

El gas puede ocuparse para posteriores aplicaciones (GNS)

Desventajas

Alto costo, baja selectividad a la adsorción/descomposición de impurezas, y desactivación del catalizador por deposición de carbón.





Solución:

Diseño de *catalizadores soportados en nano-estructuras de carbon* derivados de *biomasa*, termo-resistentes, *estables* y con actividad para el *reformado de alquitranes*.

1. Alta *capacidad de adsorción* (los grupos funcionales superficiales podrían promover la adsorción multi-capas de alquitranes o NH_3).
2. *Control de propiedades químico-morfológicas*. Ej. la distribución de tamaño de poros (2–50 nm) para reducir las resistencias a la transferencia de masa.
3. *Termoresistencia* controlada por tratamiento químico y térmico.

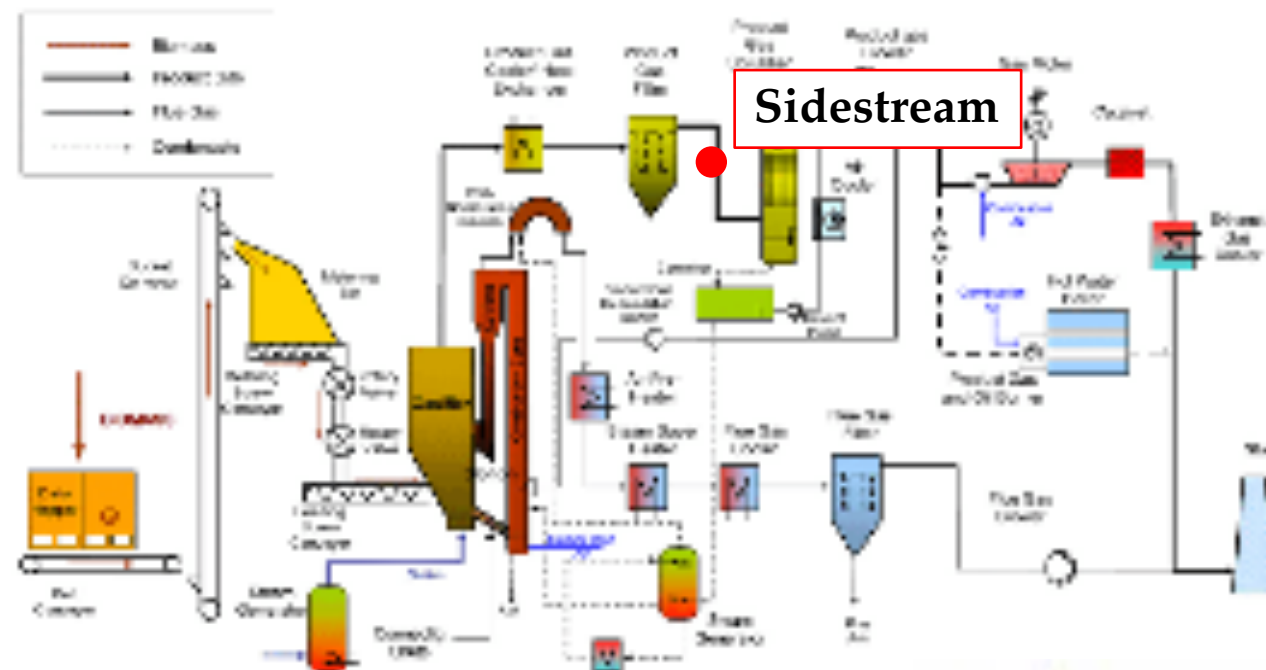
Precursor de carbón:
Aerogel de Celulosa



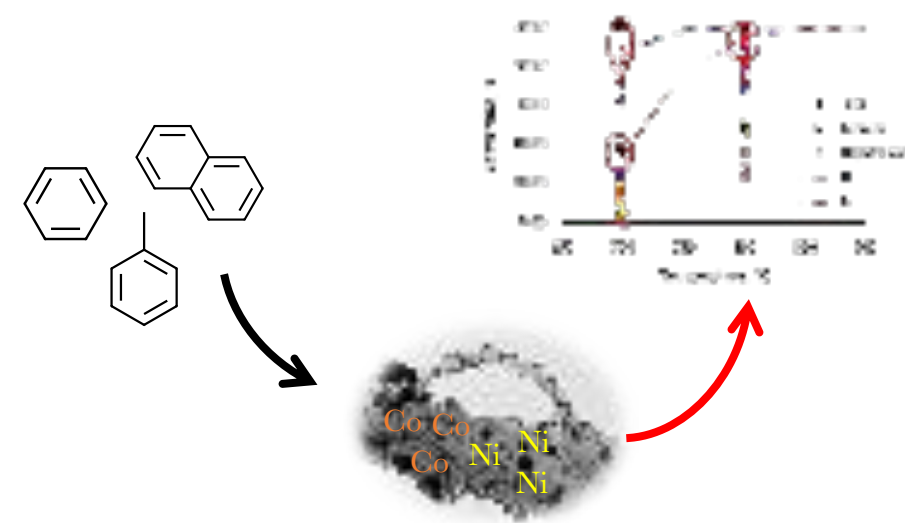


Proyecto BMBF 150029 UdeC – Fraunhofer UMSICHT

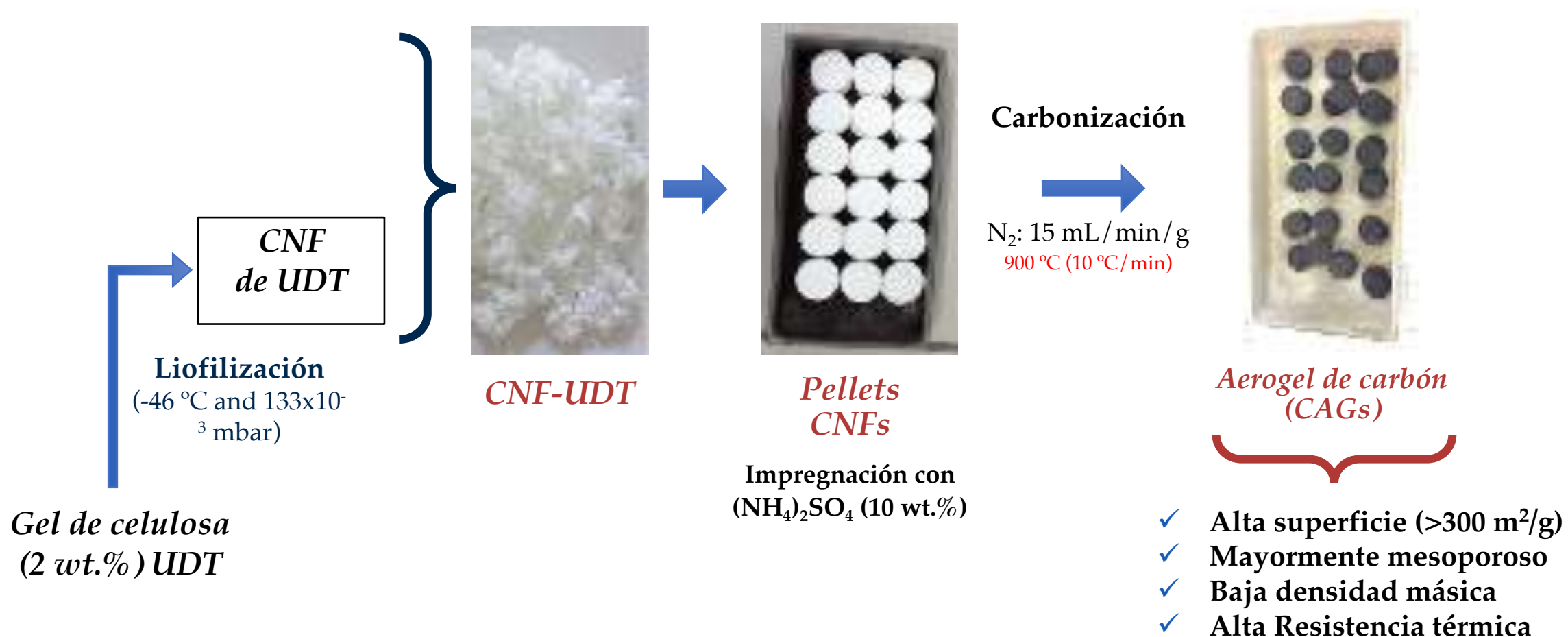
La planta de gasificación de *Gussing (Austria)* es una de las unidades experimentales (Piloto) de mayor relevancia en el área de Gasificación. Cuenta con un *gasificador de lecho fluidizado*, sistema de *limpieza de gases* y un *motor de 2MWe* que opera con gas pobre.



- 1.- Introducción
- 2.- Síntesis y caracterización de materiales
- 3.- Ensayos con gases modelo. Cinética de conversión.
- 4.- Ensayos con gases reales. Eficiencia.
- 5.- Conclusiones
- 6.- Agradecimientos



- Metodología para preparación de carbones

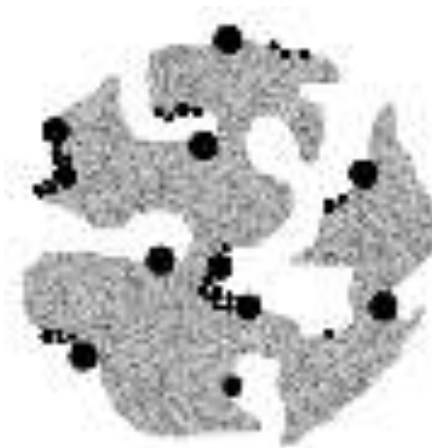





*Polvo de
CAG (CAG)*



*Pellets de CAG
(CAGps)*

	Impregnación de carbones con un precursor	Secado en Aire	Reducción en H ₂	<u>Catalizadores</u>
	Precursor: Nitratos de Ni y Co Contenido: 5 wt.%	105 °C por 24h	500 °C (2 °C/min) por 4 h <i>Condiciones controladas para obtener nanopartículas dispersas</i>	<i>Ni/AC Co/AC</i> 
	Precursor: Nitratos de Ni y Co Contenido: 5 wt.%	105 °C por 24h	500 °C (2 °C/min) por 4 h	<i>Ni/CAG Co/CAG</i> 

Caracterización de las nanofibras (CNF)

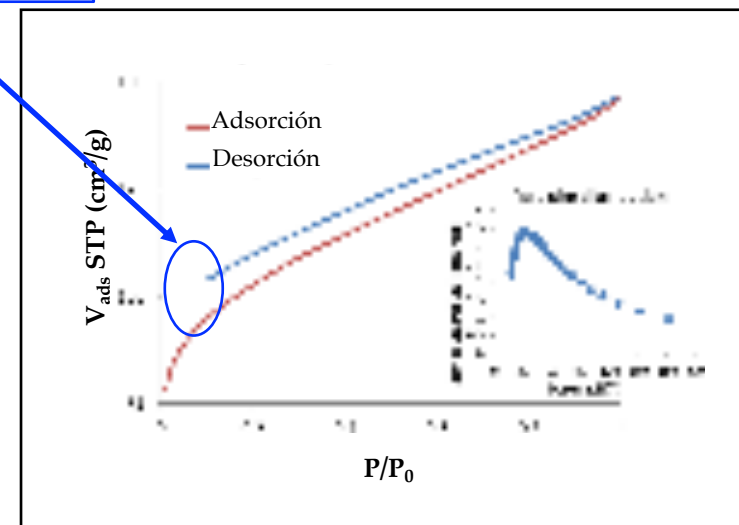
Análisis Elemental (wt. %)					
Carbón		Hidrógeno		Nitrógeno	
41.20		6.52		0.21	
				Oxígeno	
				52.07	
Cenizas (wt. %)		Azúcares ¹ (wt. %)			
< 0.01		Glucosa		Xilosa	
		81.9		14.2	
				Extraíbles	
				3.9	
Inorgánicos (mg/g)					
Ca	Na	K	Mg	Fe	Si
0.912	0.77	0.651	0.273	0.112	0.005

Caracterización del soporte (CAG)

CAG	S _{BET} (m ² /g)	Vol. Poro (cm ³ /g)	Tamaño poro (nm)
900 °C, 10% aditivo	370	0.19	11
900 °C, 0% aditivo	695	0.36	11
Análisis Elemental (% wt.)			
C	N	H	O
91.20	1.7	0.8	~5.3

Poros defectuosos,
cuello de botella!

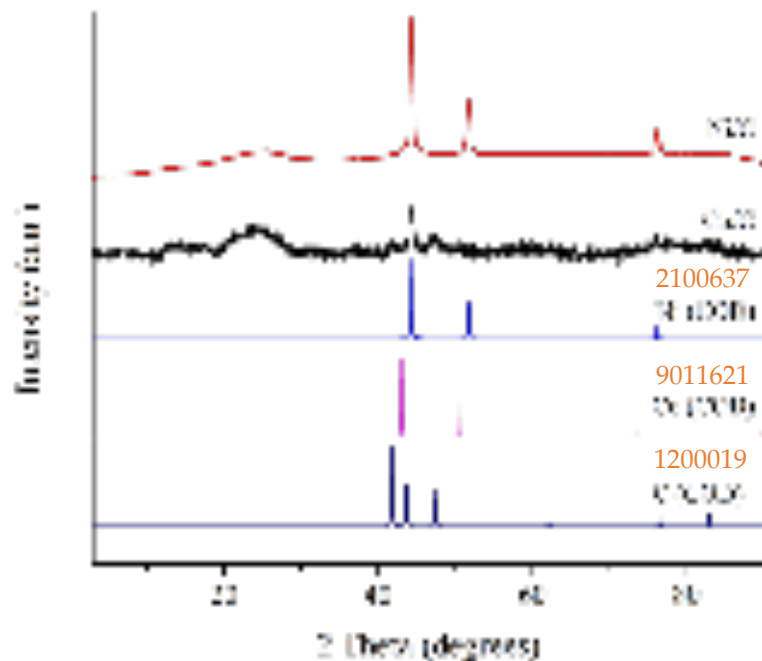
Pulpa Kraft
Blanqueada



Ventajas del CAG en condiciones tenues (900 °C, 10 °C/min):

- ✓ Alta superficie: > 300 m²/g
- ✓ Mesoporosidad (size: 2–12 nm)
- ✓ Baja densidad: 0.006 < ρ < 0.014 g/cm³
- ✓ Alto rendimiento a carbón: ~ 28% (mass of CAG/mass of aerogel)
- ✓ Alta Resistencia térmica: pérdida de < 5 % a 900 °C

Fases cristalinas– Difracción de rayos X



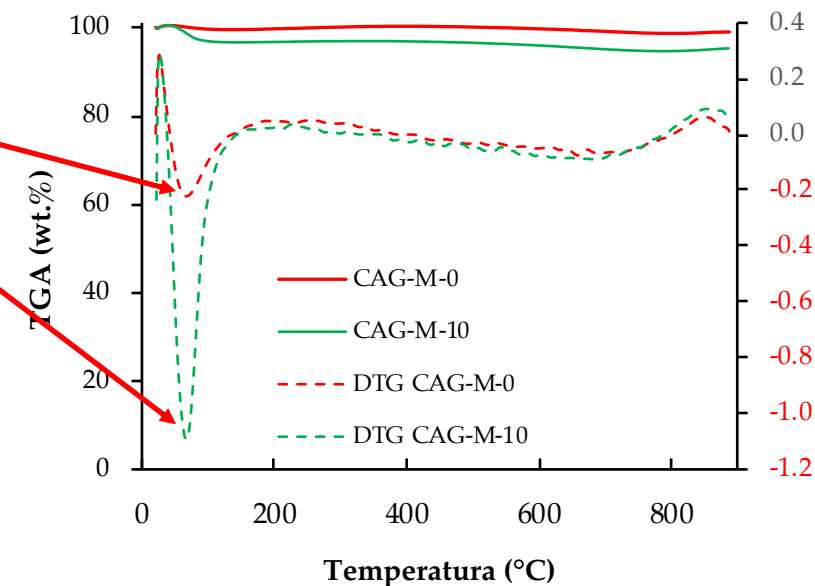
Tamaño de cristal por Scherrer (nm)

	(111)	(200)	(110)
Ni/CAG	9.6	15.9	–
Co/CAG	19	21	–

Nota: Prevalencia de fases metálicas, señal de carbón (amorfo)!!!!

Estabilidad Térmica del Soporte– TGA

H_2O , $m/z = 18$
%wt. Perdida < 3%

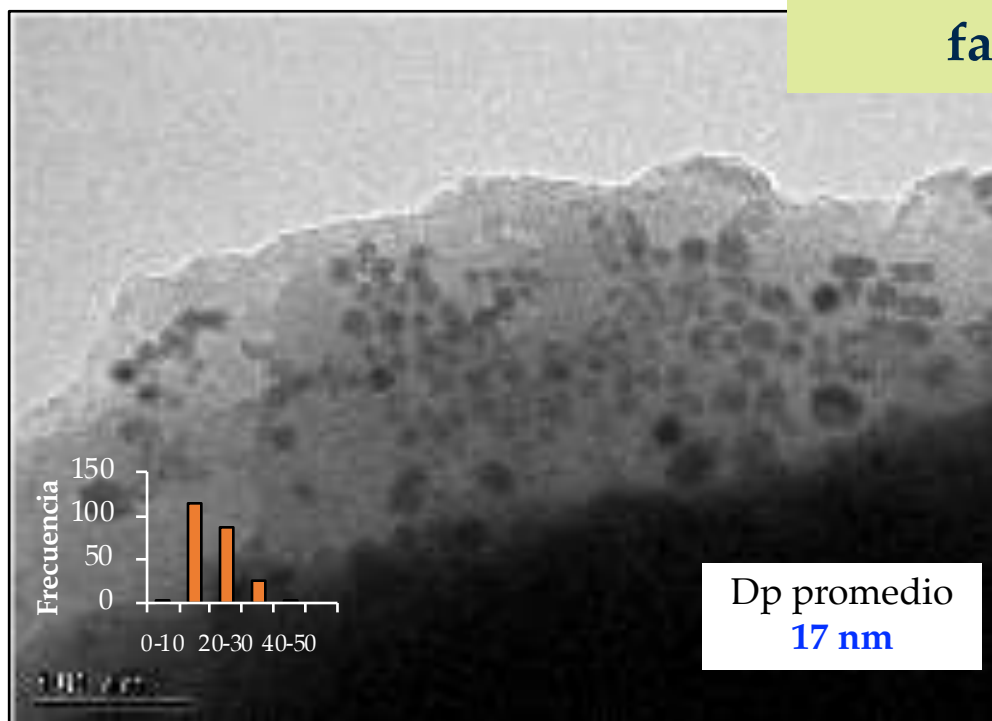


TGA en 5% CH_4 , 12.08% CO_2 , 19.50% CO , balance N_2 ; flujo de 50 mL min^{-1} ; $\beta=10^\circ\text{C min}^{-1}$.

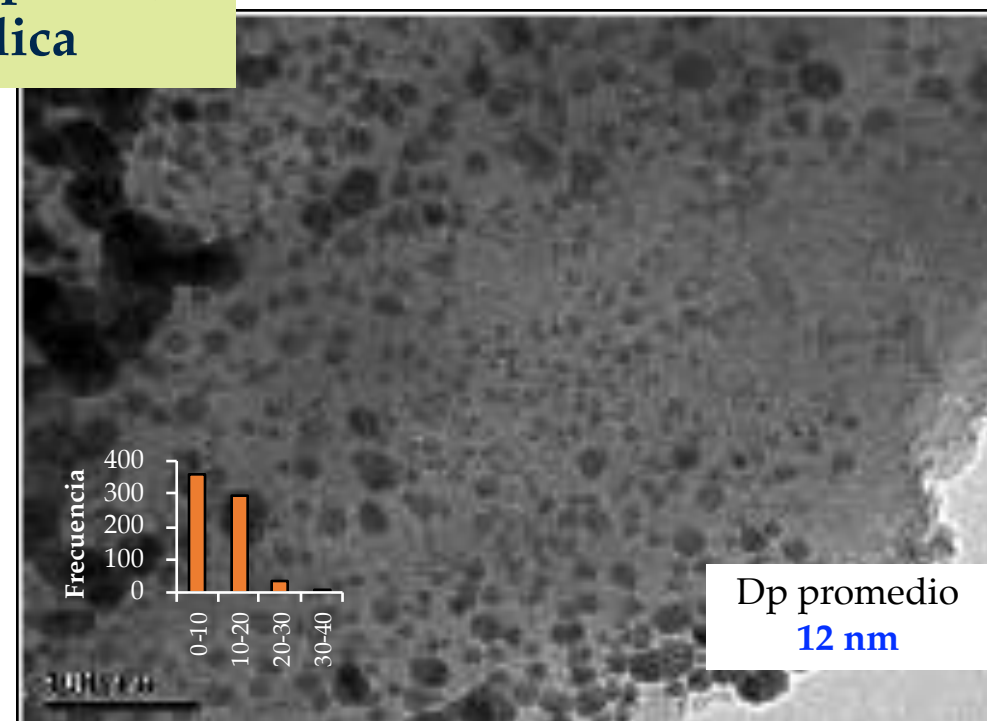
Nota: Soporte térmicamente estable, dado por un ordenamiento de la estructura debido a la promoción de reacciones de cross-linking por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

- Dispersión – TEM Análisis

Co/CAG 900 °C



Ni/CAG 900 °C

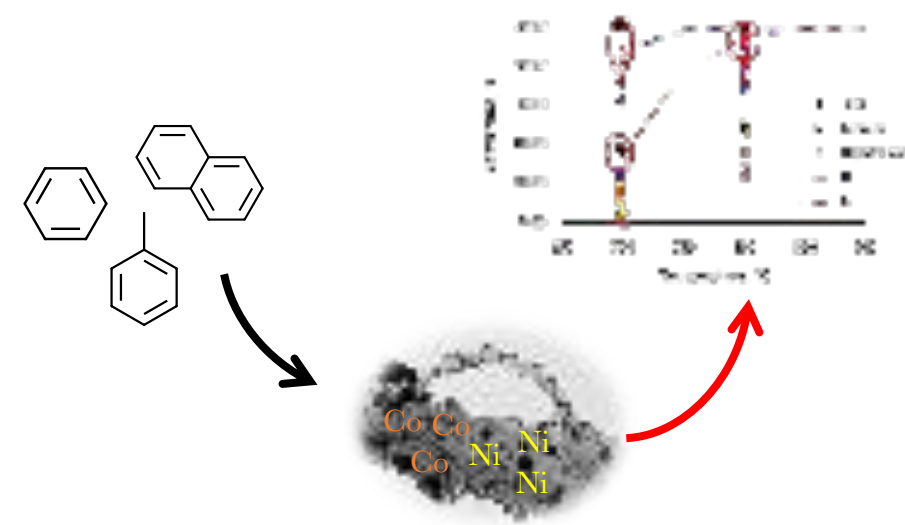


- 1- Soporte con *estructura fibrilar y termoresistente* en condiciones de reacción.
- 2- *Fase activa dispersa* en el soporte, sin presencia de aglomeraciones y con *tamaño medio de clúster similar* (descarta diferencias por efecto de coordinación de átomos en superficie).
- 3- Área superficial (*$>300 \text{ m}^2/\text{g}$*) y distribución de *tamaño de poros (meso)* que reducen las limitaciones de transporte de los reactivos.

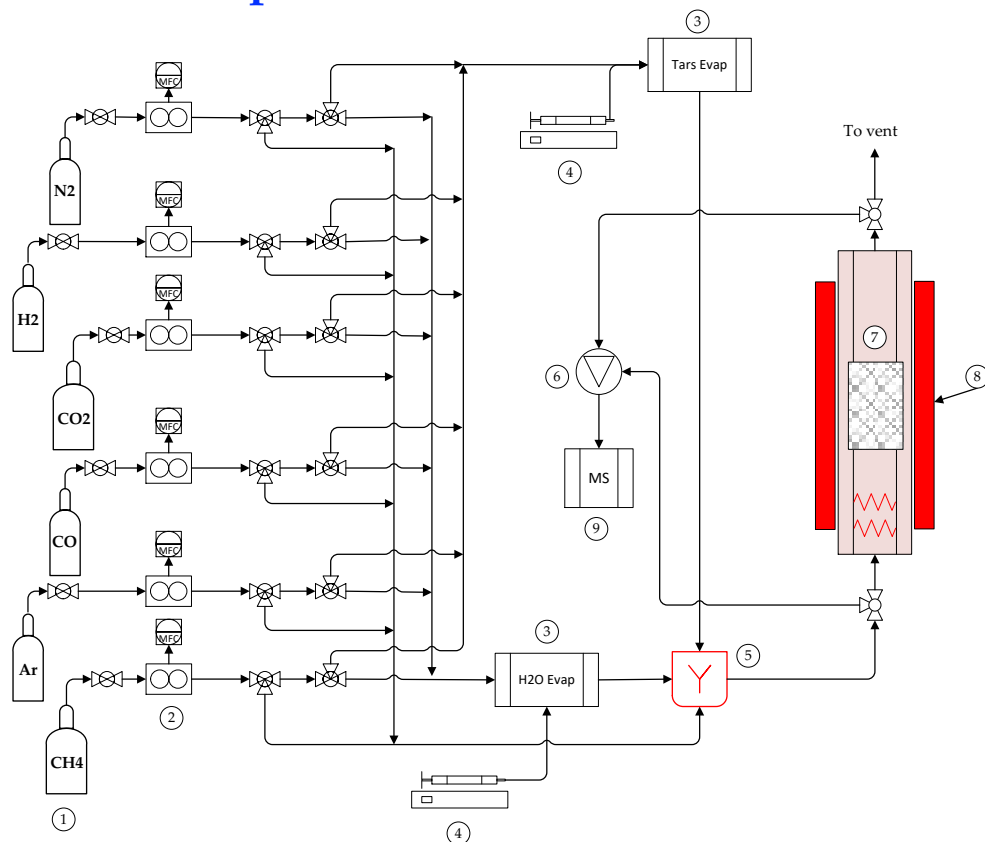


Ensayos de Actividad
Gases Modelo

- 1.- Introducción
- 2.- Síntesis y caracterización de materiales
- 3.- Ensayos con gases modelo. Cinética de conversión.
- 4.- Ensayos con gases reales. Eficiencia.
- 5.- Conclusiones
- 6.- Agradecimientos



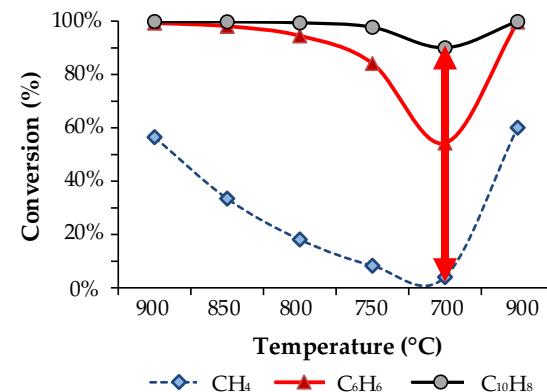
Implicaciones cinéticas



Modelo de gas: 2 L/min: 25.9 %v/v H₂, 33.7 %v/v H₂O, 7.0 %v/v CH₄, 16 %v/v CO, 14 %v/v CO₂, 2100 mg/m³ C₁₀H₈, 5200 mg/m³ C₆H₆.

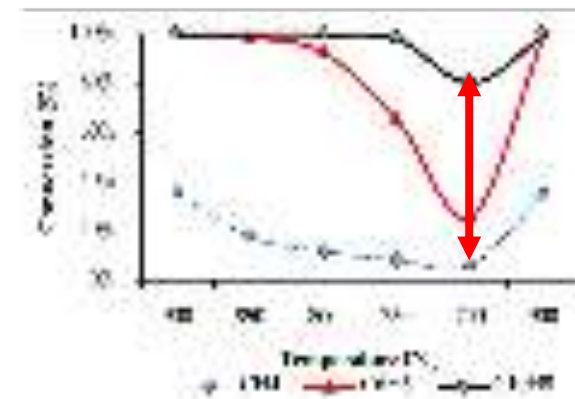
Reactor: Tubo de cuarzo con 18 mm ID. 4 g de catalizador. 700<T<900°C

Ni/CAG



Efecto cinético
No evidencias de desactivación

Co/CAG



Actividad similar
Aparentemente diferencias en las Eapp.

Nota: Los catalizadores fueron activos después de 20 hr en continuo (Xi ± 2%). Se aprecian similitudes en el comportamiento pero con magnitudes que denotan diferencias cinéticas.

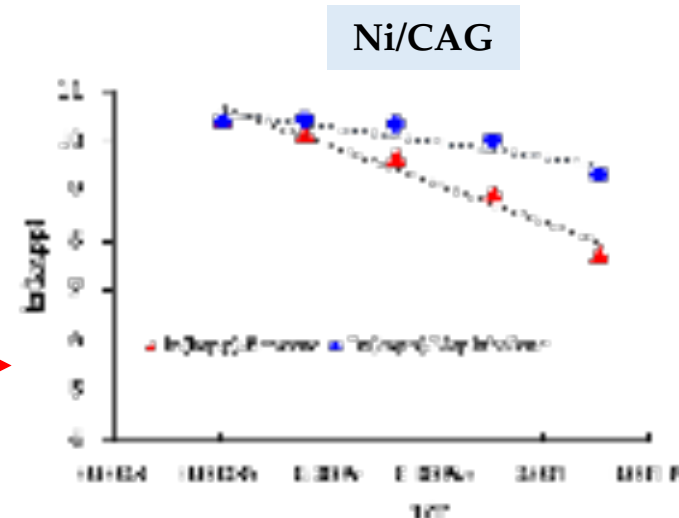
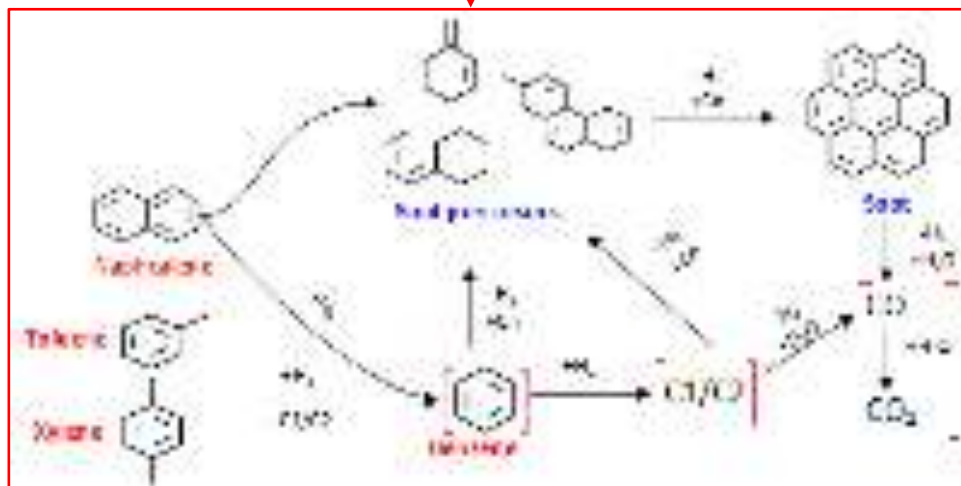
Implicaciones cinéticas

$$-r_{tar} = kC_{tar} + k'y_{H_2O}C_{tar} + k''y_{H_2}C_{tar} + k'''y_{CO_2} \dots$$

$$= C_{tar}(k + k'y_{H_2O} + k''y_{H_2} + k'''y_{CO_2} \dots) = k_{app}C_{tar}$$

$$k_{app} = (k + k'y_{H_2O} + k''y_{H_2} + \dots)$$

$$k_{app} = \frac{[-\ln(1 - X_i)]}{W/q} = GHSV[-\ln(1 - X_i)]$$



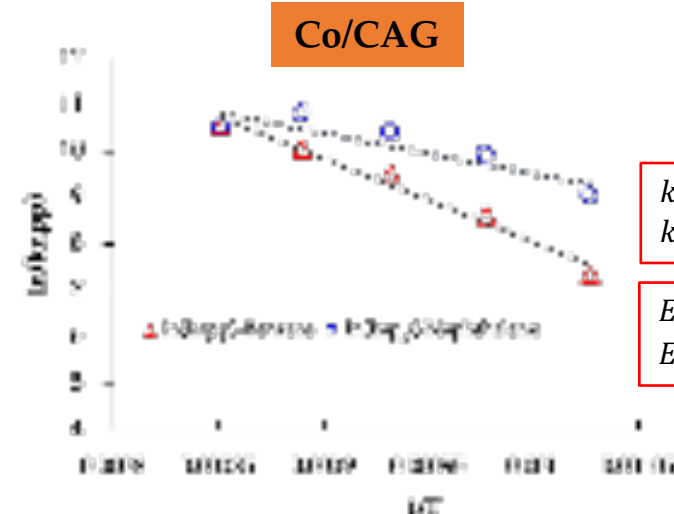
$$k_{app} = k_0 * \exp(-E_{app}/RT)$$

$$k_{O_Benzene} = 1.9E+10$$

$$k_{O_Naphthalene} = 6.5E+6$$

$$E_{app_Benzene} = 126.8 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{app_Naphthalene} = 49.8 \text{ kJ/mol}$$



$$k_{app} = k_0 * \exp(-E_{app}/RT)$$

$$k_{O_Benzene} = 2.3E+11$$

$$k_{O_Naphthalene} = 9.1E+7$$

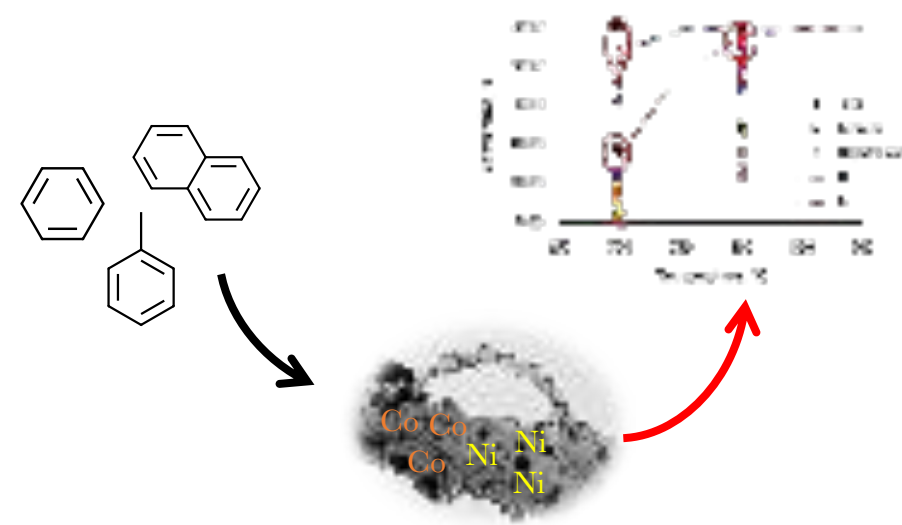
$$E_{app_Benzene} = 150.5 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{app_Naphthalene} = 72.8 \text{ kJ/mol}$$

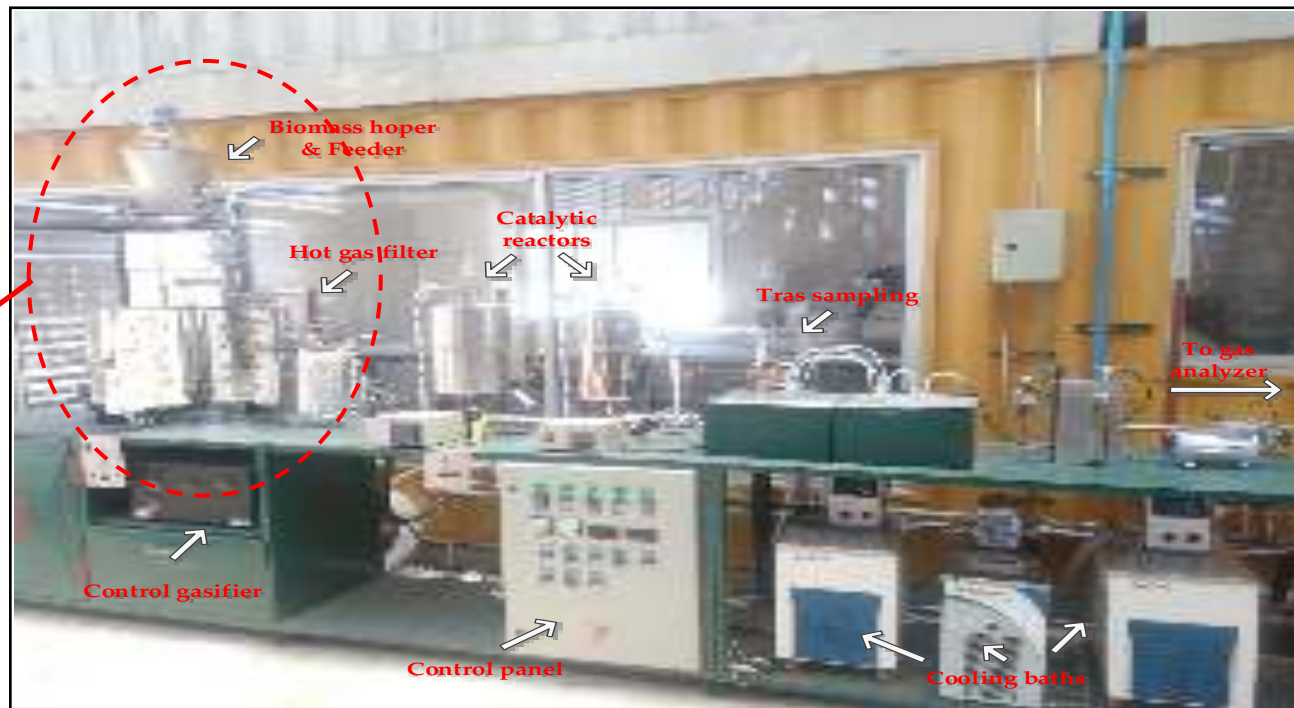
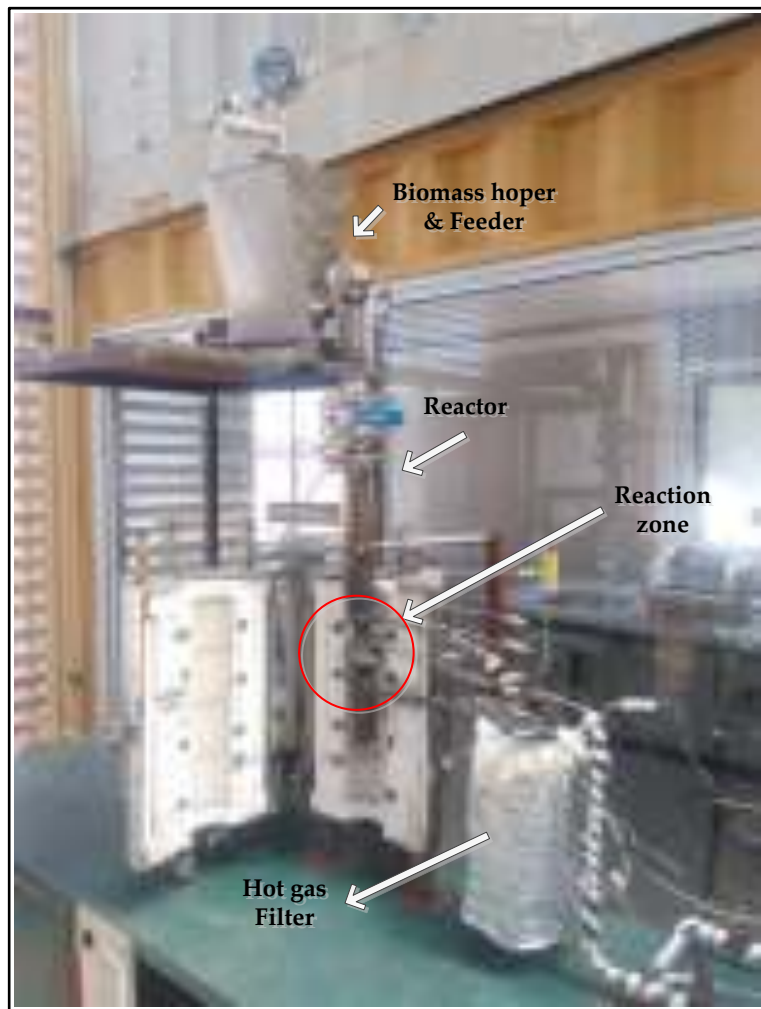
Nota: El mecanismo de reacción involucra la formación de precursores de hollín. Sin embargo, no se aprecia desactivación lo que sugiere carbo-reducción asistida por C proveniente de los propios alquitranes o del soporte.

- 1- Catalizadores *estables en condiciones de reacción* (20 hr/ensayo).
- 2- Mayor *actividad del Ni/CAG, verificada por parámetros cinéticos*. Sin embargo, ambos materiales demuestran alta capacidad para remover alquitranes.
- 3- Los valores de *energías de activación están en el orden de los reportados* en la literatura para materiales de base inorgánica.
- 4- Se podría inferir la formación de *precursores de hollín*, cuyo *efecto sobre la desactivación no pudo confirmarse*.
- 5- Presumiblemente, en las condiciones de reacción *el gas (H_2) y parte del carbón depositado, contribuyen a mantener los sitios metálicos con valencia 0*.

- 1.- Introducción
- 2.- Síntesis y caracterización de materiales
- 3.- Ensayos con gases modelo. Cinética de conversión.
- 4.- Ensayos con gases reales. Eficiencia.
- 5.- Conclusiones
- 6.- Agradecimientos



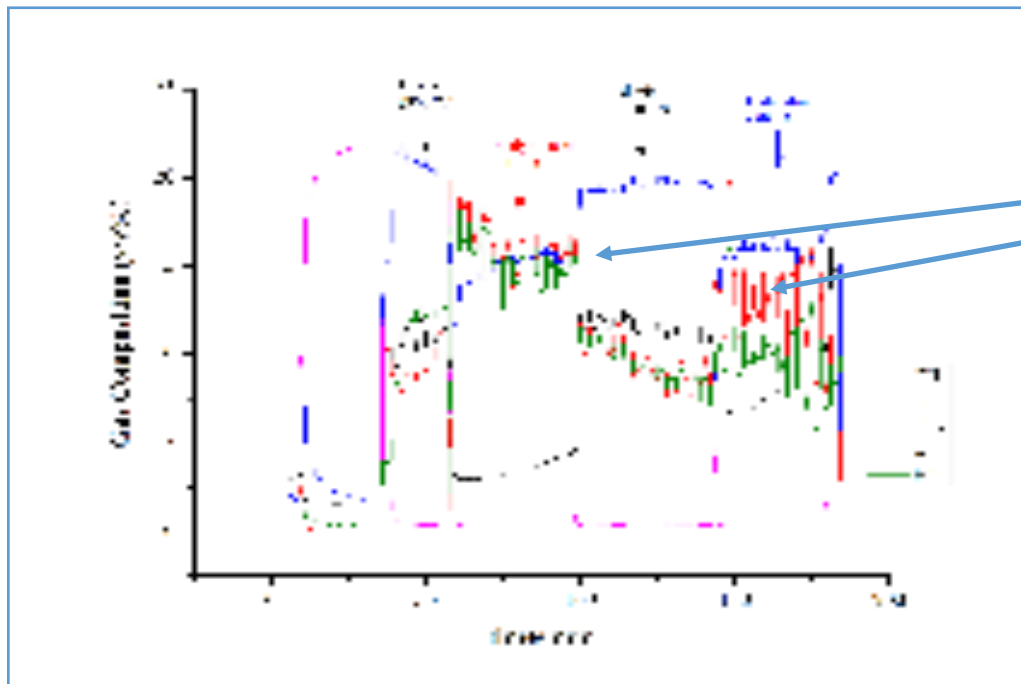
Planta BENCH. Operación continua



Planta de gasificación acoplada a reformado. Instalada en UDT-UdeC (Chile). $T_G = 900^\circ\text{C}$, $T_{\text{reformado}} = 700 - 800^\circ\text{C}$.

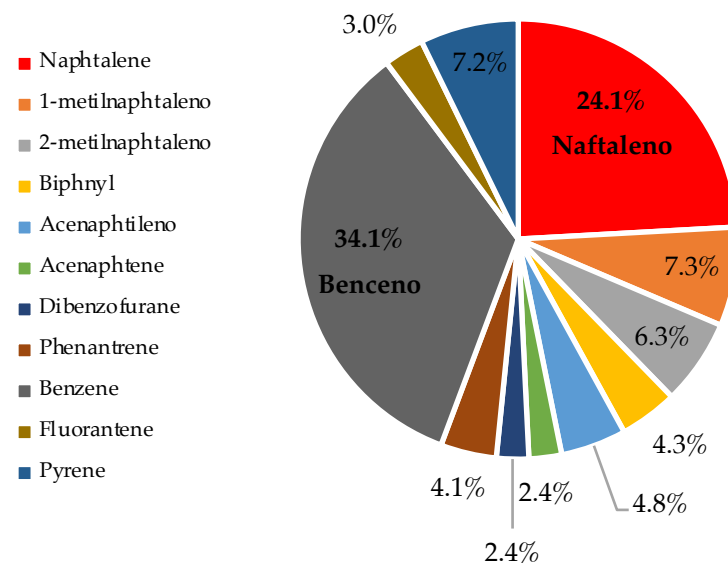
$H = 35 \text{ cm}$, $F_B = 1-2 \text{ g/min}$, $t_{\text{ciclo}} = 36 \text{ hrs}$, **Alquitranes**: Tar Protocol.

Estabilidad



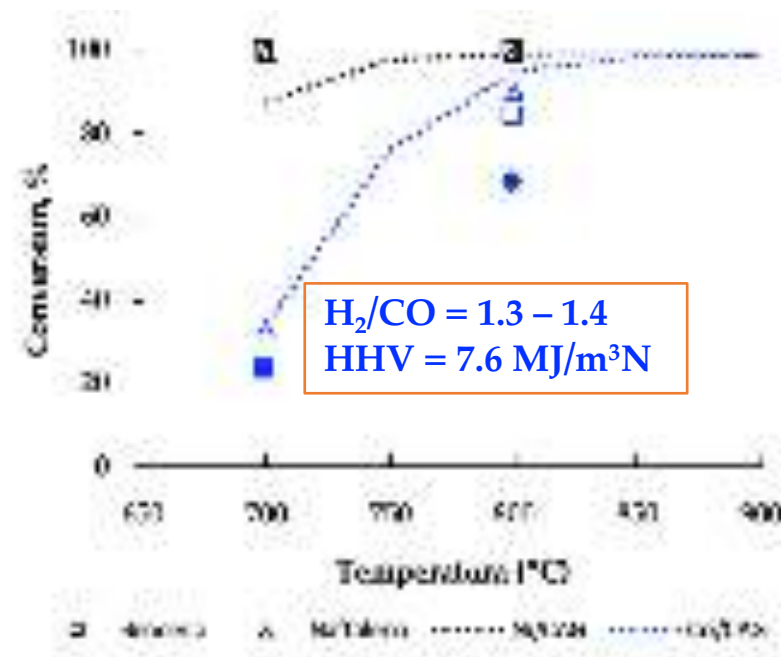
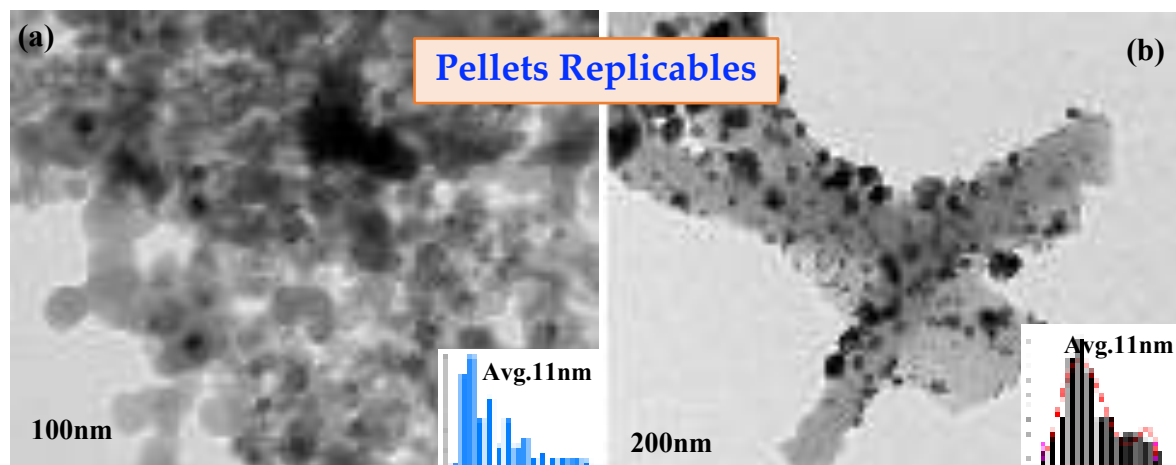
Aumento del rendimiento en H_2 , CO
Efecto del reformado.
Efecto de RWGS

Alquitranes
 $3890 < C_{tar} < 1890 \text{ mg/m}^3\text{N}$



Nota: La similitud en la naturaleza de los alquitranes (mayoritarios) con los gases modelo, permite extrapolar los catalizadores.

Los niveles de alquitrán están en el rango de aplicaciones reales



- La conversión de los alquitranes mayoritarios a 800°C fue de 100% para Ni/CAG, mientras que para el Co/CAG esta fue de 82%.
- En estas condiciones, el gas de salida contiene **<50 ppm** de alquitranes totales y una composición adecuada para aplicaciones energéticas.
- El poder calorífico del gas está en el orden de un gas pobre típico.

Composición del Gas

(20.9 – 22) %v/v H₂

7.5-8.7 %v/v CH₄

15 - 17 %v/v CO

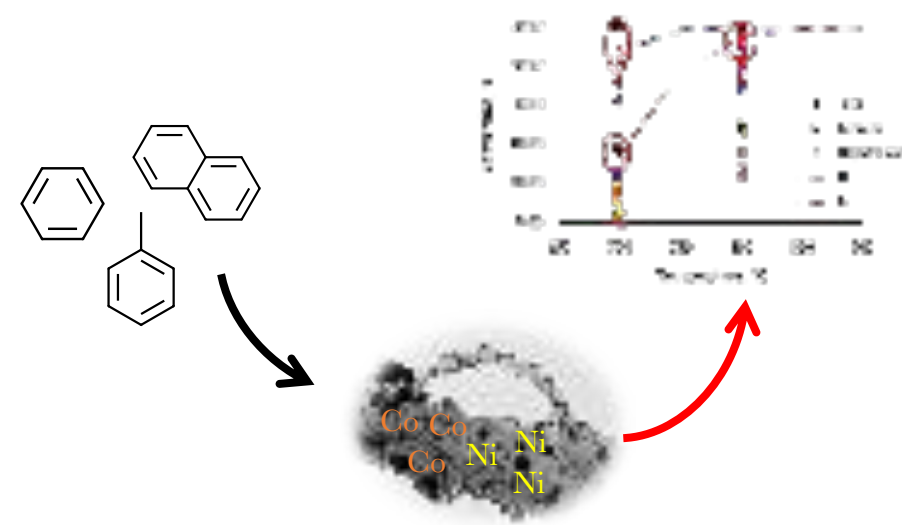
12 - 15 %v/v CO₂

<10 mg/m³ C₁₀H₈

<20 mg/m³ C₆H₆

Balance N₂

- 1.- Introducción
- 2.- Síntesis y caracterización de materiales
- 3.- Ensayos con gases modelo. Cinética de conversión.
- 4.- Ensayos con gases reales. Eficiencia.
- 5.- Conclusiones
- 6.- Agradecimientos



- 1- Nuevos materiales activos y ligeros, para la descomposición de alquitranes.
- 2- Se requiere más experimentación a mayor escala y la conformación de los catalizadores en estructuras monolíticas para operar con mayores volúmenes de gas.
- 3- La conversión alcanzada es adecuada pero necesita mejorarse el material para incrementar el nivel y garantizar el uso del gas en otras aplicaciones (ej. Celdas combustibles y Fischer-Tropsch).

6. Agradecimientos



Dr. Luis Arteaga.
Investigador Responsable
Universidad del Bio-Bio



Dra. Camila Fernández.
Investigadora Post-Doctorado
Universidad de Concepción



Ing. Oscar Gómez.
Estudiante de Doctorado
Universidad de Concepción



Centro de Biomasa y Bioenergía

Muchas gracias!!!

Proyecto FONDECYT1115148

Proyecto BMBF150029

Proyecto AFB/PIA 170007

Ing. Aaron M. Delgado

Ing. Benjamín Arteaga

Dr. Romel Jiménez
Investigador Responsable
Universidad de Concepción



Ing. Héctor Grandón
Ingeniero de Proyecto
Universidad de Concepción



Dr. Mauricio Flores
Investigador Post-Doctorado
Universidad de Concepción

