

CICLO 2020



# DESAFIOS Y OPORTUNIDADES EN BIOMASA Y BIOENERGÍA RURAL EN IBEROAMERICA

Organizado por Red Iberoamericana de Tecnologías  
de Biomasa y Bioenergía Rural

[www.cyted.org/es/rebibir](http://www.cyted.org/es/rebibir)  
[www.redrebibir.wordpress.com](http://www.redrebibir.wordpress.com)  
[redrebibir@gmail.com](mailto:redrebibir@gmail.com)

24.06.2020

Transmite: NODO CHILE

Grupo:

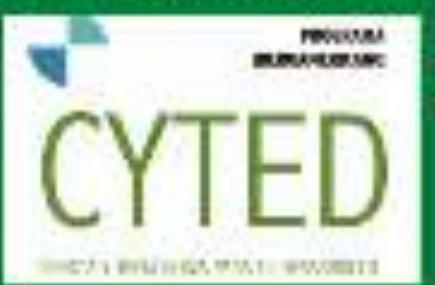
Universidad del Bío-Bío



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 ARTEAGA 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 Bío-Bío  
Unidad de Desarrollo Tecnológico. Universidad de Concepción

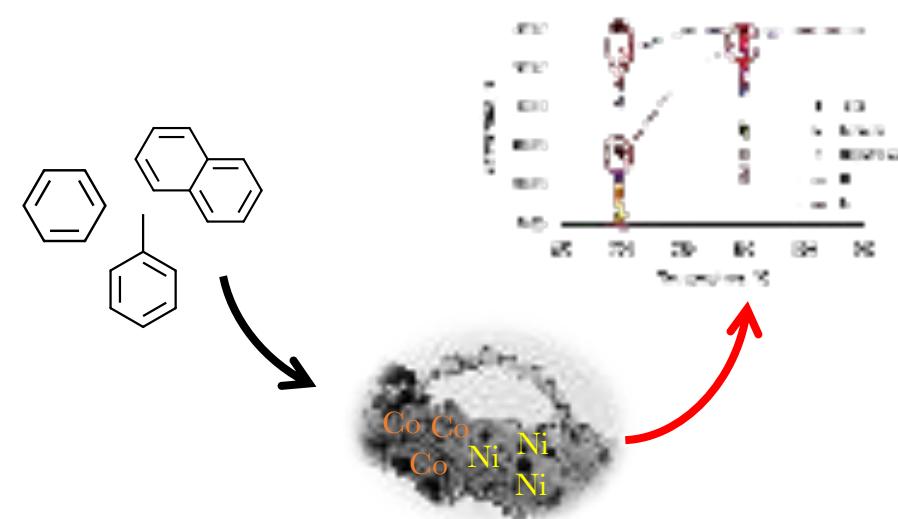


Red Iberoamericana de Tecnologías  
de Biomasa y Bioenergía Rúna.

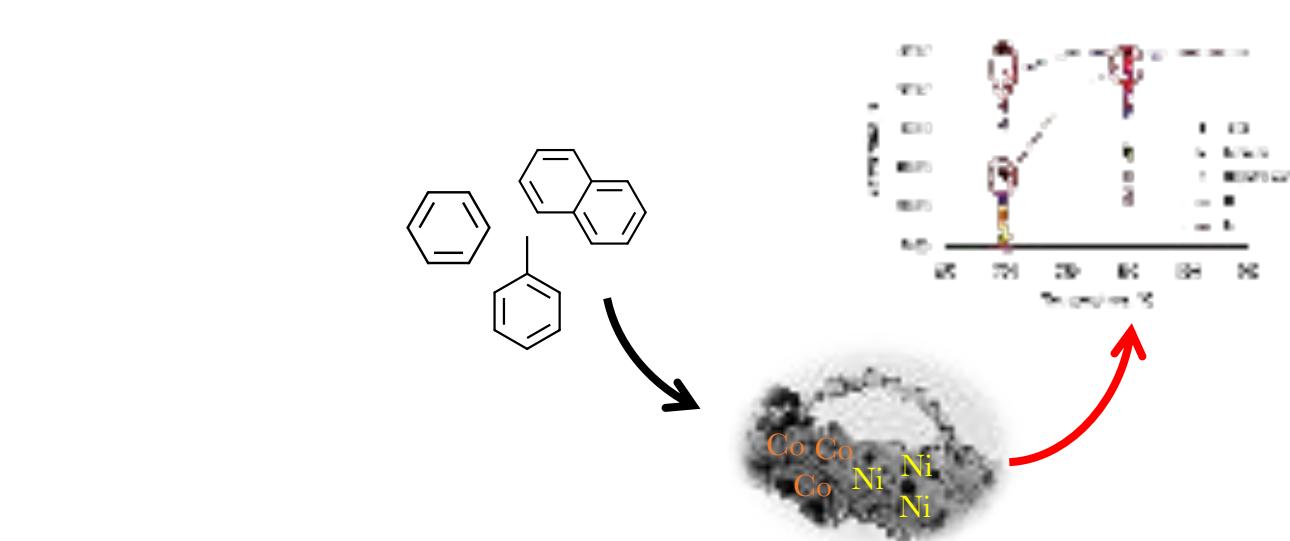


**Contact Info**  
Telf: +56 41 311 1691  
[larteaga@ubiobio.cl](mailto:larteaga@ubiobio.cl)  
<https://orcid.org/0000-0003-3982-4165>

- 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

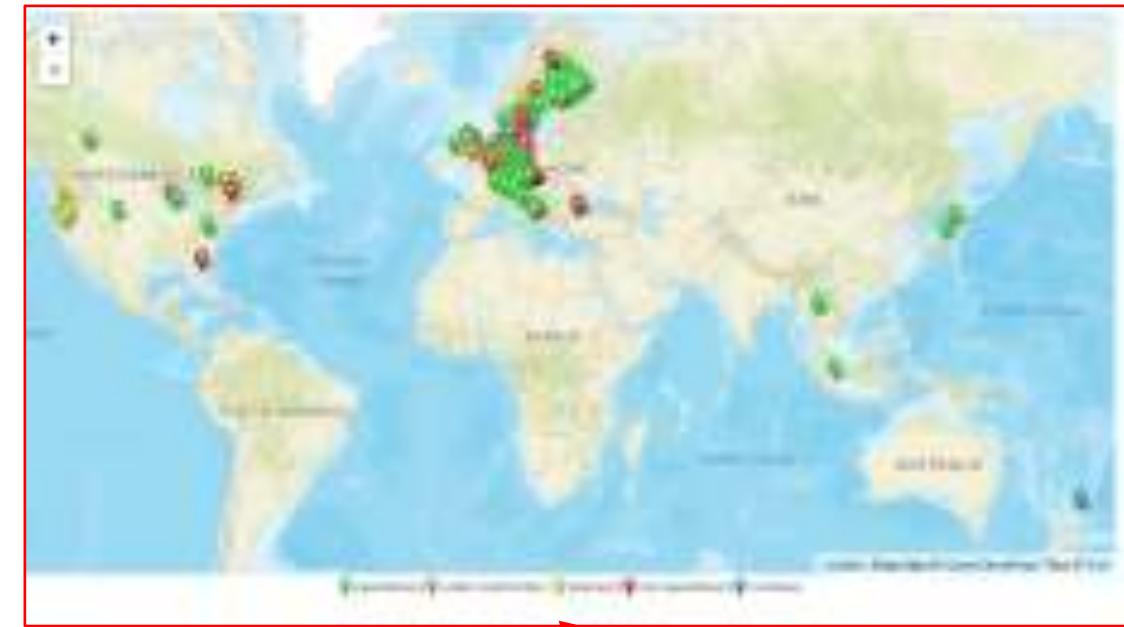
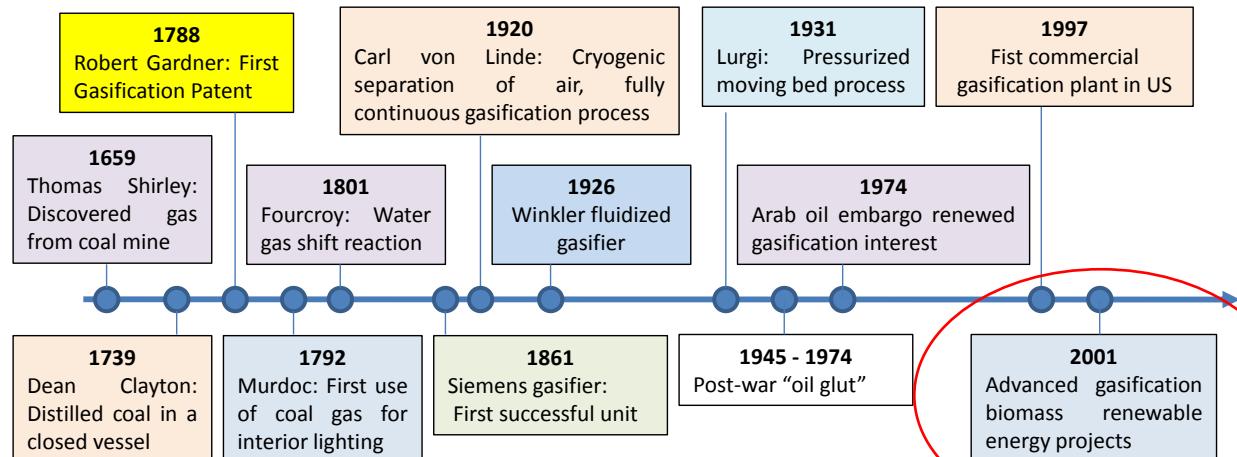


- 1.- Introducción
- 2.- Síntesis y caracterización de materiales
- 3.- Ensayos con gases modelo. Cinética de conversión.
- 4.- Ensayos con gases reales. Eficiencia.
- 5.- Conclusiones
- 6.- Agradecimientos



**La gasificación** es la conversión por *oxidación parcial*, a temperaturas elevadas, de una alimentación que contiene **carbono** 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

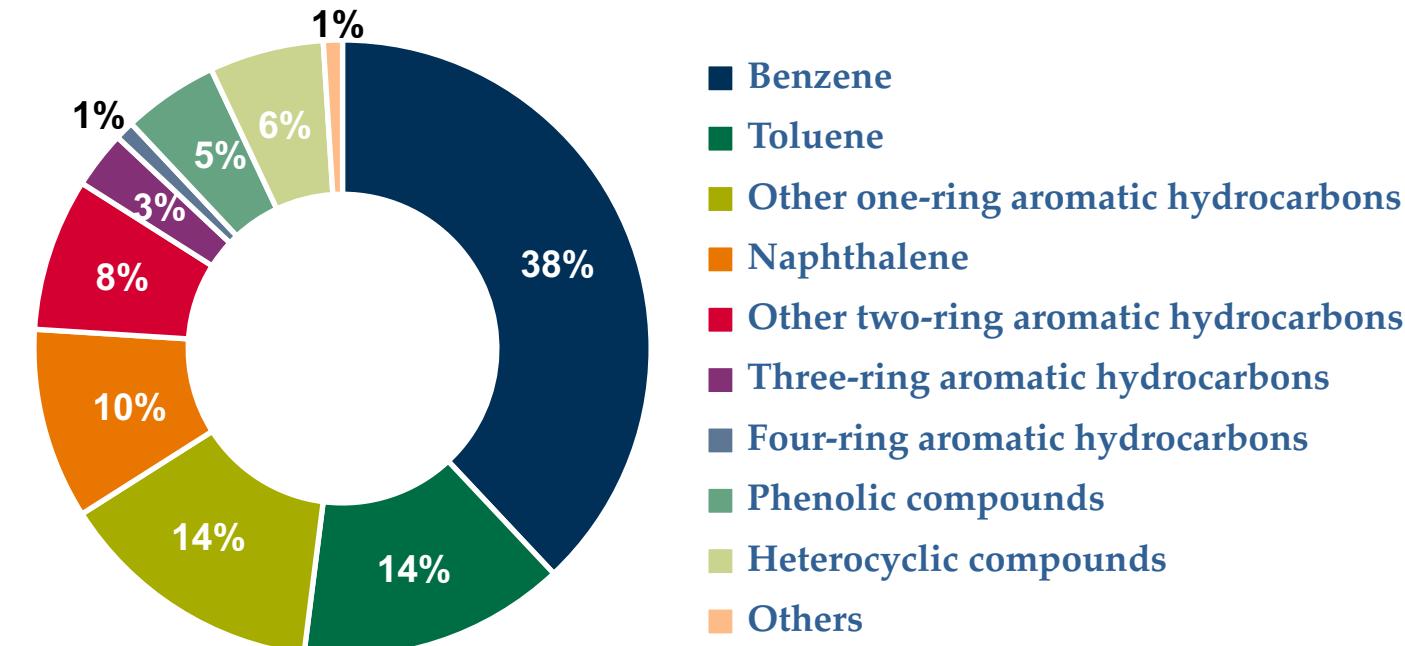
Remoción de alquitranes, NH<sub>3</sub>, alcalis, etc.

## Límites permisibles por los Motores CI

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



## Composición típica de alquitrán



## Sistema catalítico para remover NH<sub>3</sub> 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 aquitranes.

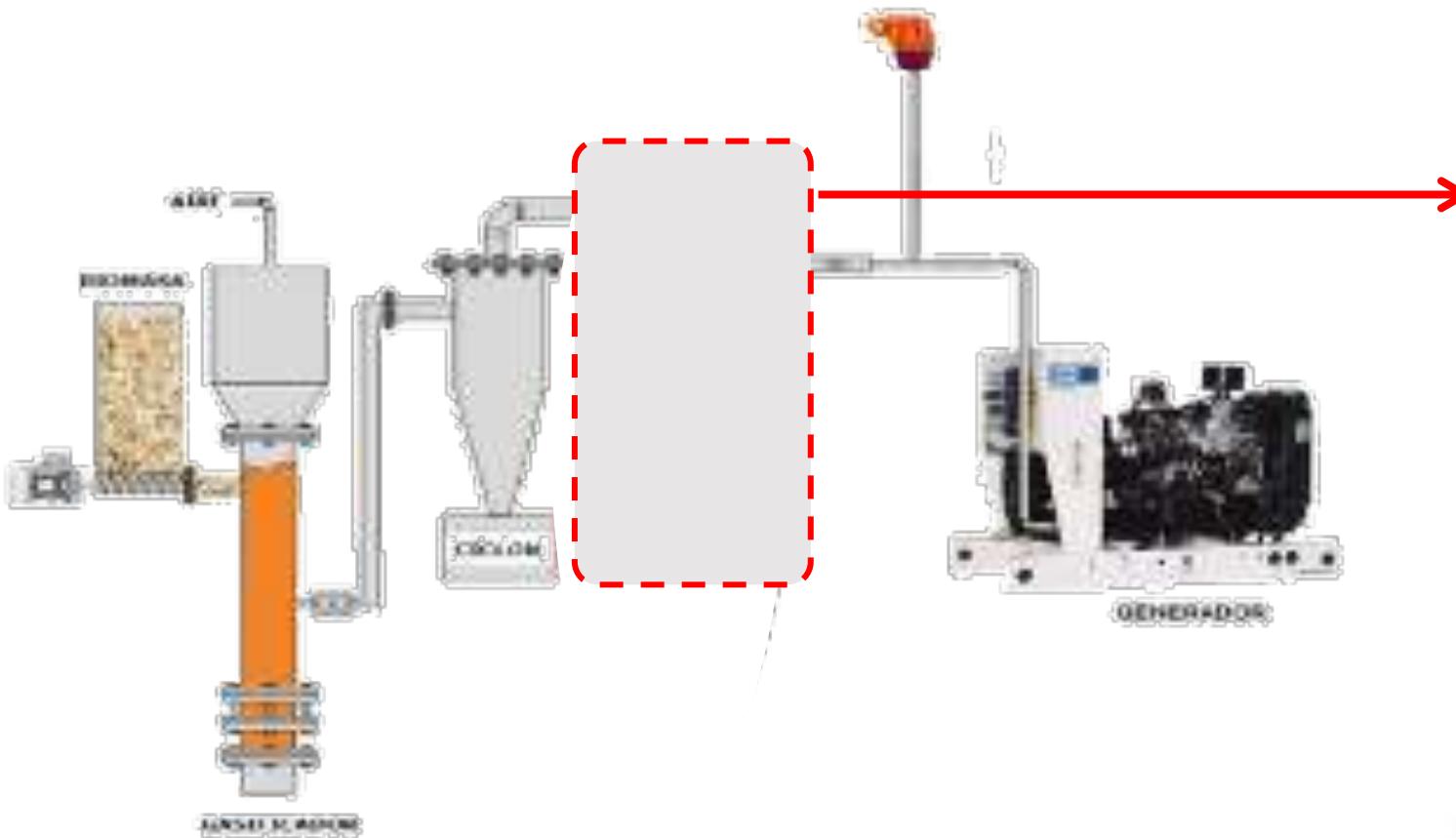
Reduce la contaminación en referencia a sistemas de lavado tradicionales (no hay residuos líquidos).

El gas puede ocuparse para posteriores aplicaciones (GNS)

### Desventajas

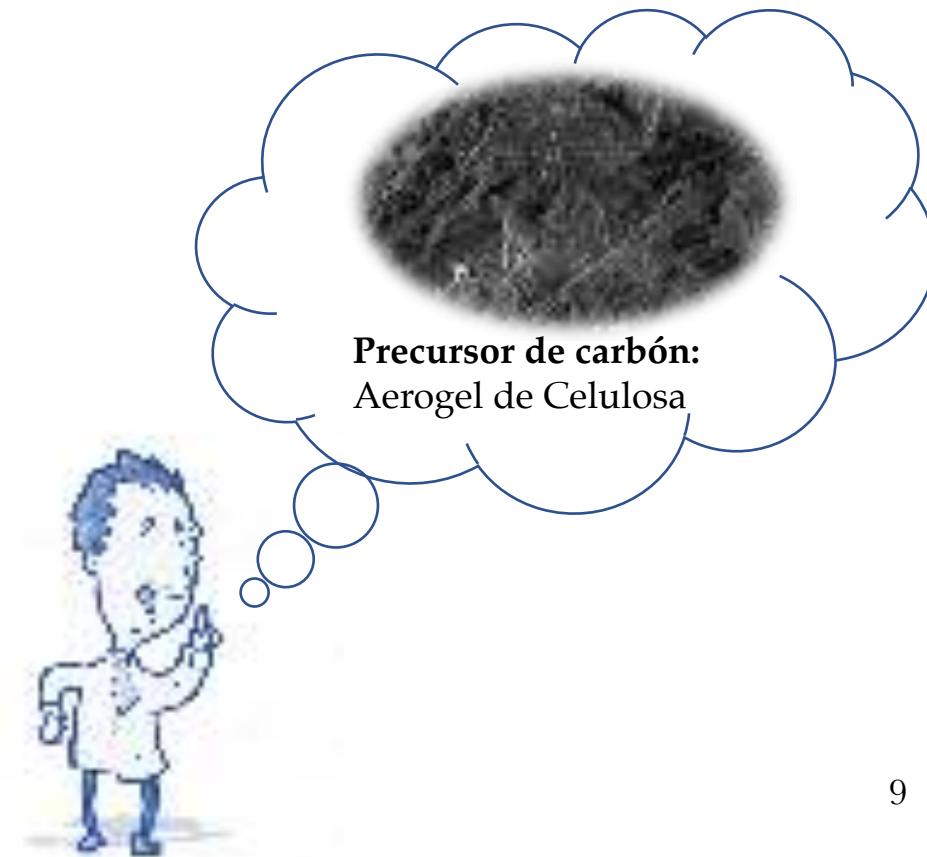
Alto costo, baja selectividad a la adsorción/descomposición de impurezas, y desactivación del catalizador por deposición de carbón.



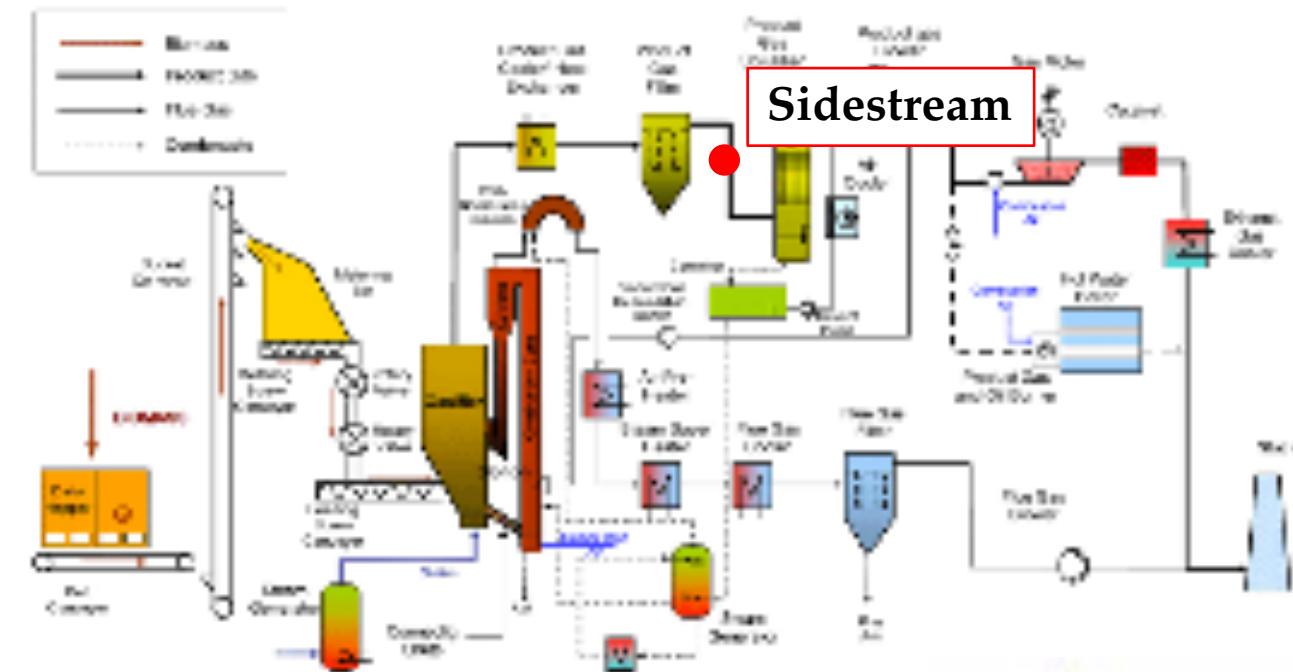


## Solución:

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-capa de alquitranes o NH<sub>3</sub>).
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.

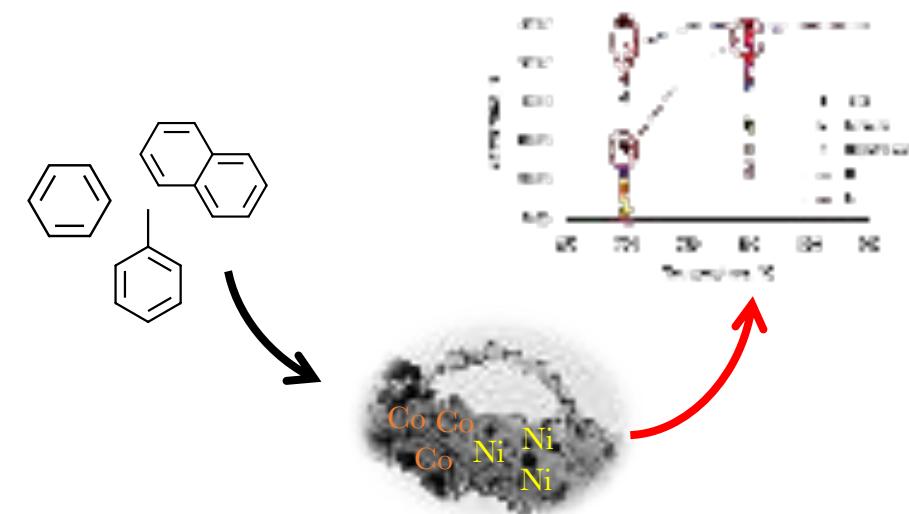


## Proyecto BMBF 150029 UdeC – Fraunhoffer UMSICHT

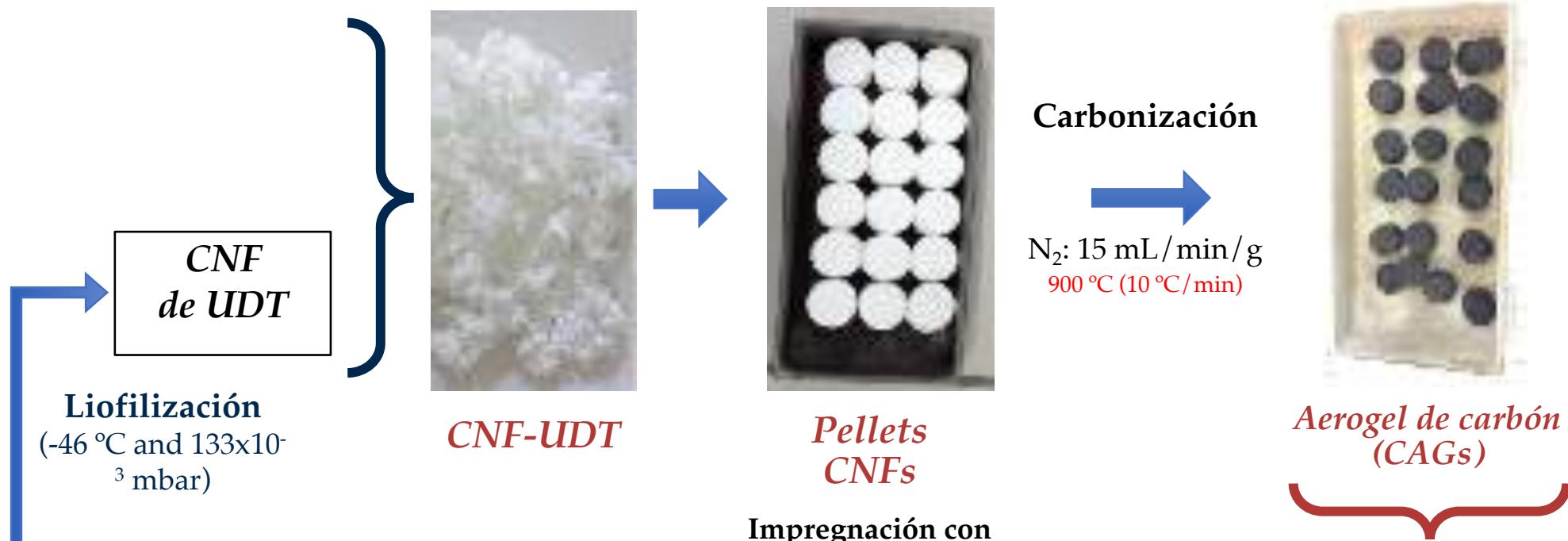
La planta de gasificación de *Güssing (Austria)* es una de las unidades experimentales (Piloto) de mayor relevancia en el área de Gasificación. Cuenta con un *gasificador de lecho fluidizado*, sistema de *limpieza de gases* y un *motor de 2MWe* que opera con gas pobre.



- 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



*Gel de celulosa  
(2 wt.%) UDT*

*Impregnación con  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 wt.%)*

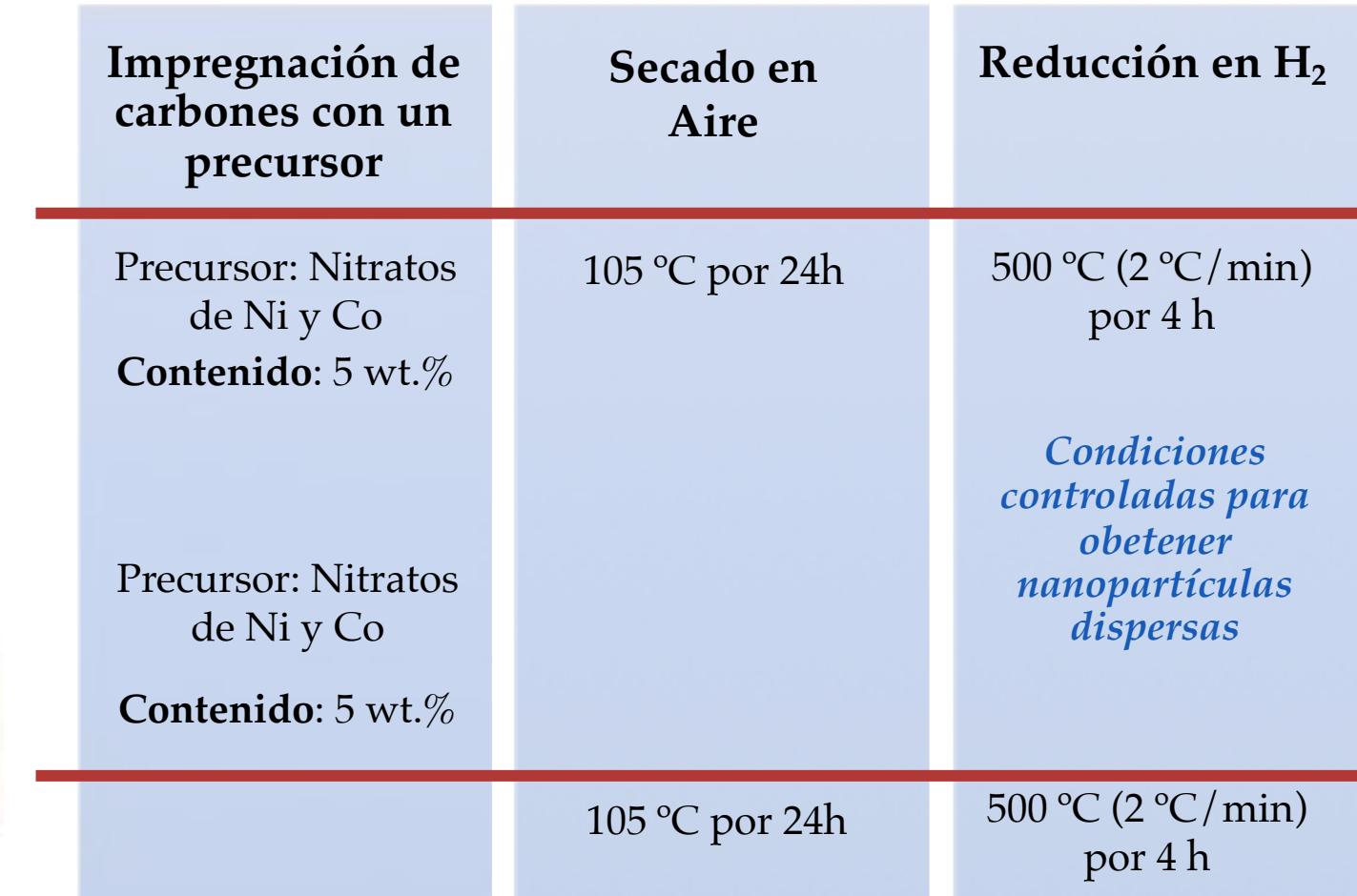
- ✓ Alta superficie (>300 m<sup>2</sup>/g)
- ✓ Mayormente mesoporoso
- ✓ Baja densidad mísica
- ✓ Alta Resistencia térmica



*Polvo de CAG (CAG)*



*Pellets de CAG (CAGps)*



### Catalizadores



*Condiciones controladas para obtener nanopartículas dispersas*

### Caracterización de las nanofibras (CNF)

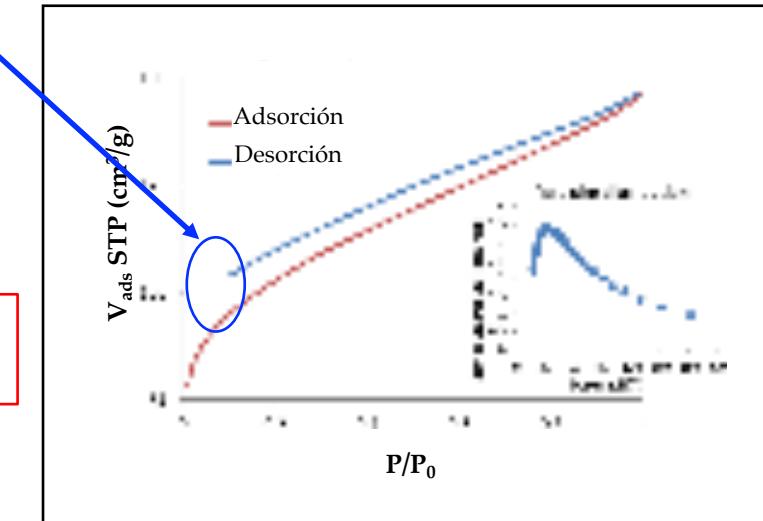
Análisis Elemental (wt. %)					
Carbón	Hidrógeno	Nitrógeno	Oxígeno		
41.20	6.52	0.21	52.07		
Cenizas (wt. %)					
	Glucosa	Xilosa	Extraíbles		
< 0.01	81.9	14.2	3.9		
Inorgánicos (mg/g)					
Ca	Na	K	Mg	Fe	Si
0.912	0.77	0.651	0.273	0.112	0.005

### Caracterización del soporte (CAG)

CAG	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Vol. Poro (cm <sup>3</sup> /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!

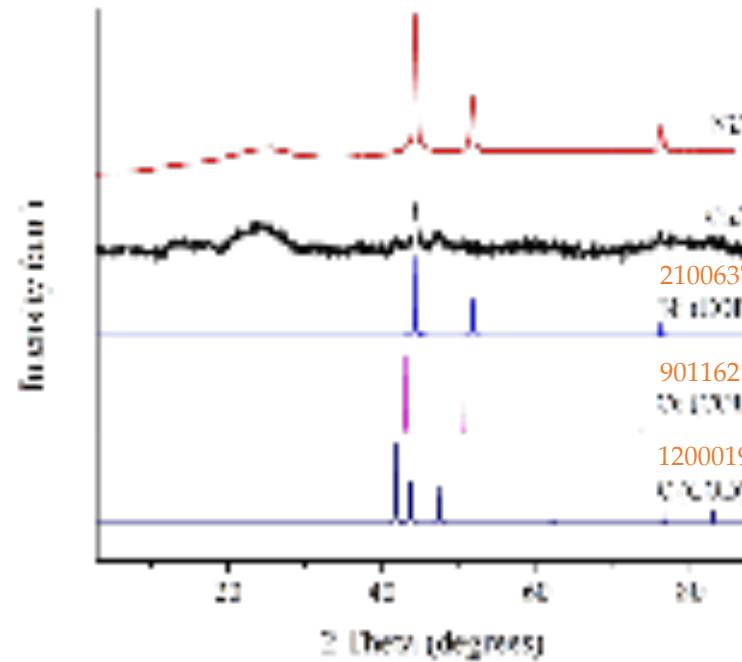
Pulpa Kraft  
Blanqueada



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

- ✓ Alta superficie: > 300 m<sup>2</sup>/g
- ✓ Mesoporosidad (size: 2–12 nm)
- ✓ Baja densidad: 0.006 <  $\rho$  < 0.014 g/cm<sup>3</sup>
- ✓ 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

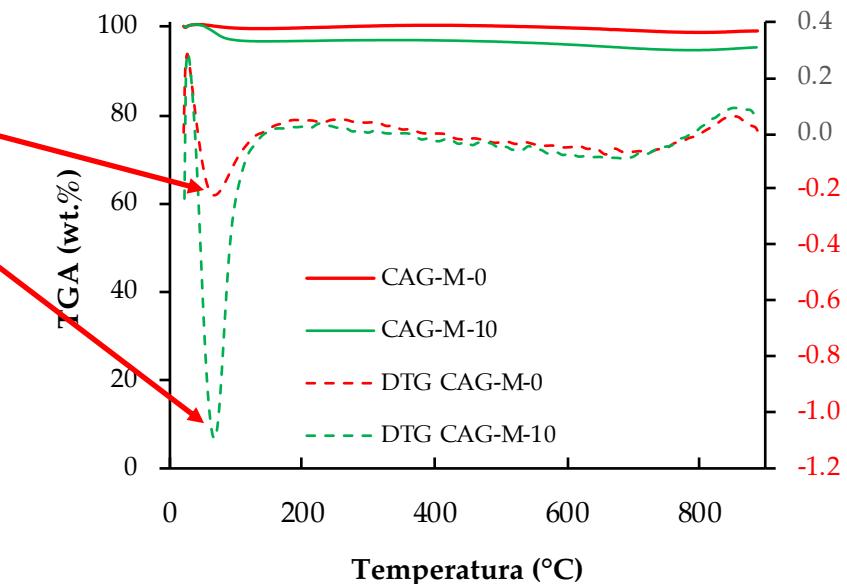


Tamaño de cristal por Scherrer (nm)

	(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

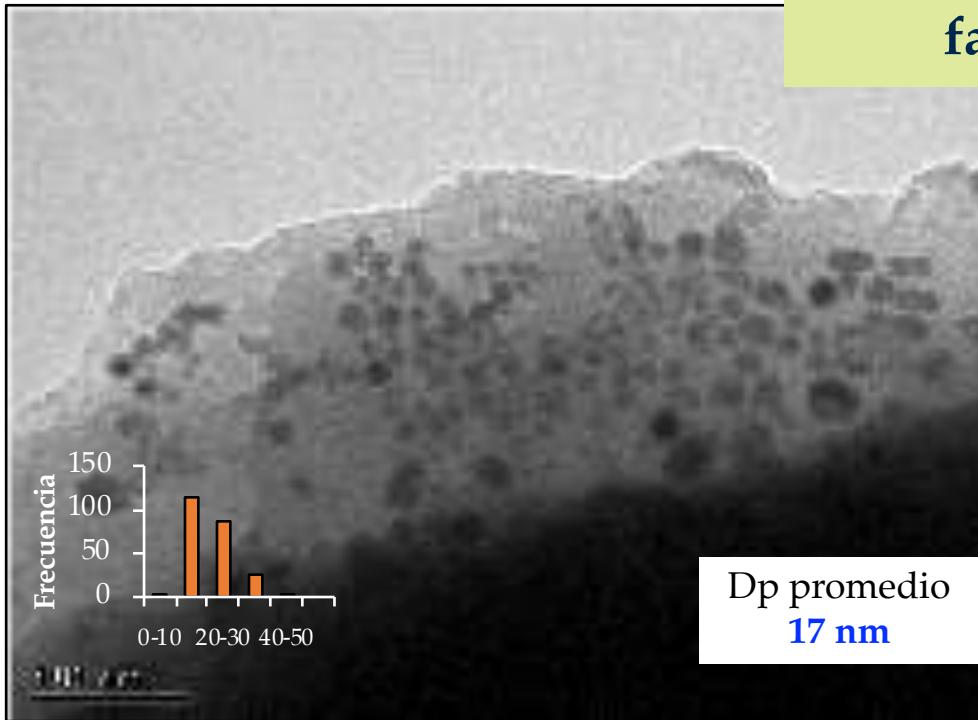


TGA en 5% CH<sub>4</sub>, 12.08% CO<sub>2</sub>, 19.50% CO, balance N<sub>2</sub>; flujo de 50 mL min<sup>-1</sup>;  $\beta=10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

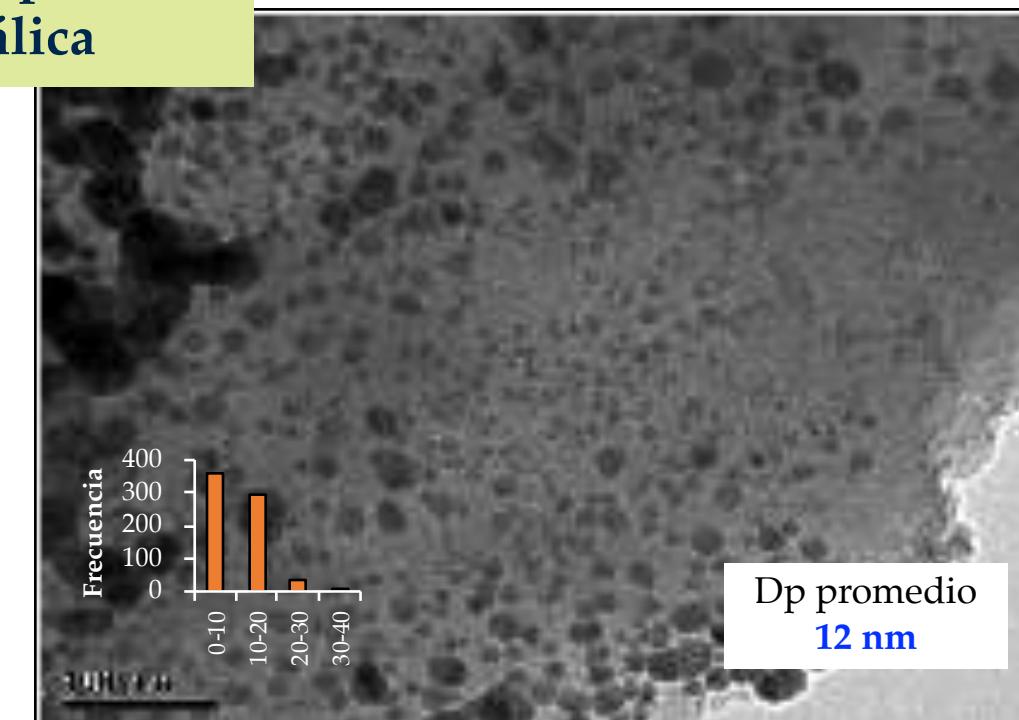
**Nota:** Soporte térmicamente estable, dado por un ordenamiento de la estructura debido a la promoción de reacciones de cross-linking por (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

- **Dispersión – TEM Análisis**

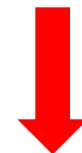
**Co/CAG 900 °C**



**Ni/CAG 900 °C**

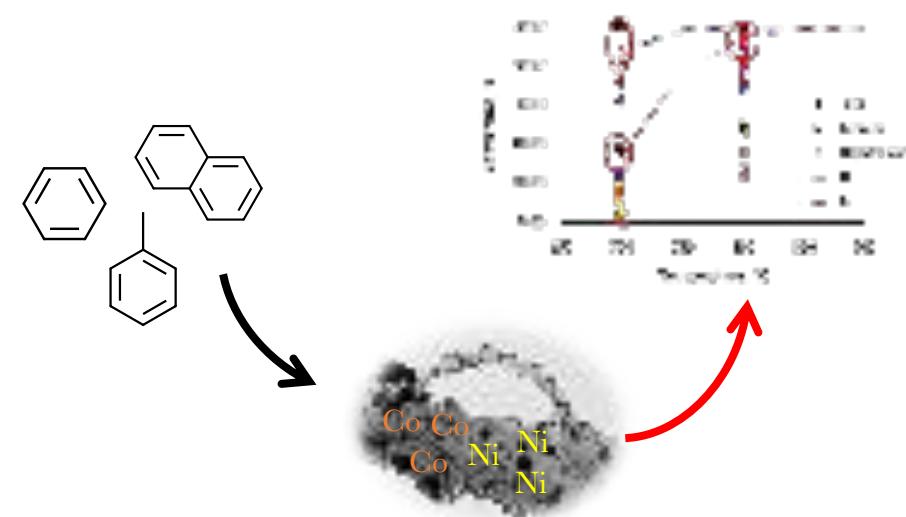


- 1- Soporte con *estructura fibrilar y termoresistente* en condiciones de reacción.
- 2- *Fase activa dispersa* en el soporte, sin presencia de aglomeraciones y con *tamaño medio de clúster similar* (descarta diferencias por efecto de coordinación de átomos en superficie).
- 3- Área superficial ( $>300\text{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



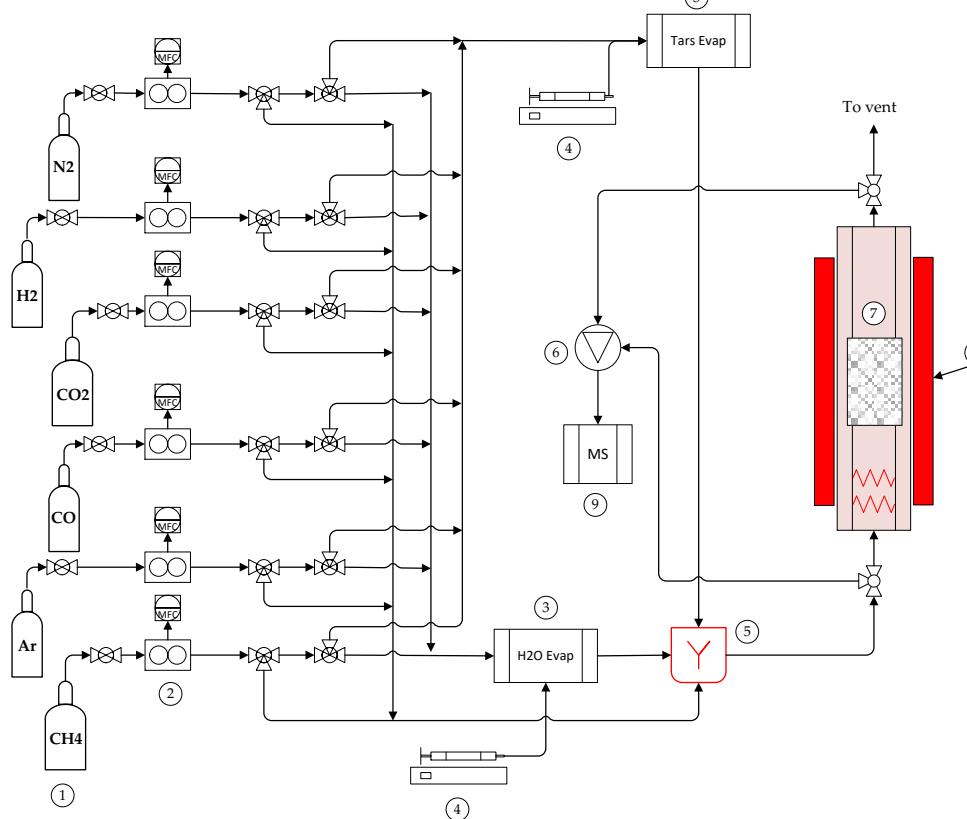
*Ensayos de Actividad  
Gases Modelo*

- 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



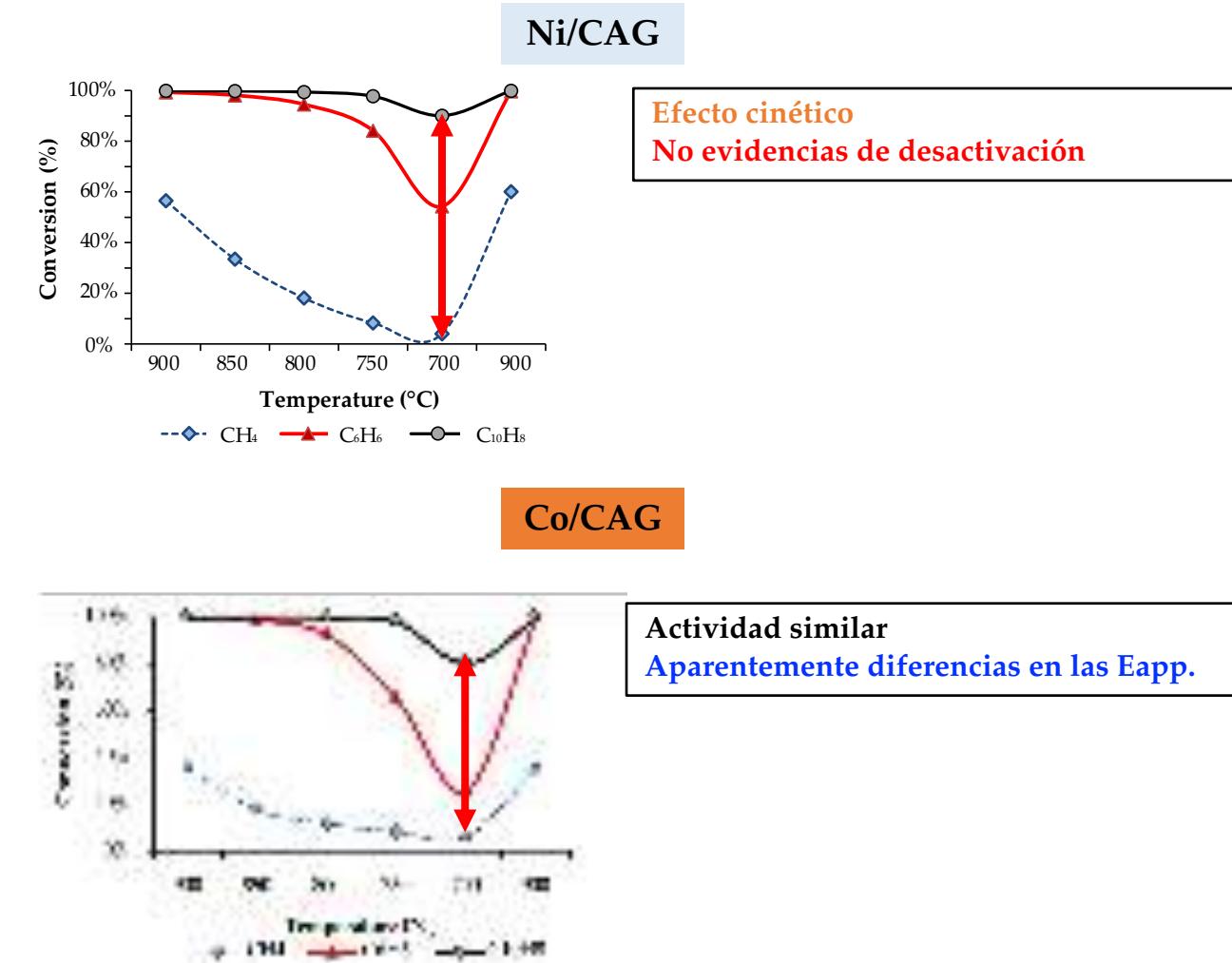
### 3. Ensayos con gases modelo. Cinética de conversión.

#### Implicaciones cinéticas



**Modelo de gas:** 2 L/min: 25.9 %v/v H<sub>2</sub>, 33.7 %v/v H<sub>2</sub>O, 7.0 %v/v CH<sub>4</sub>, 16 %v/v CO, 14 %v/v CO<sub>2</sub>, 2100 mg/m<sup>3</sup> C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, 5200 mg/m<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

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



**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.

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

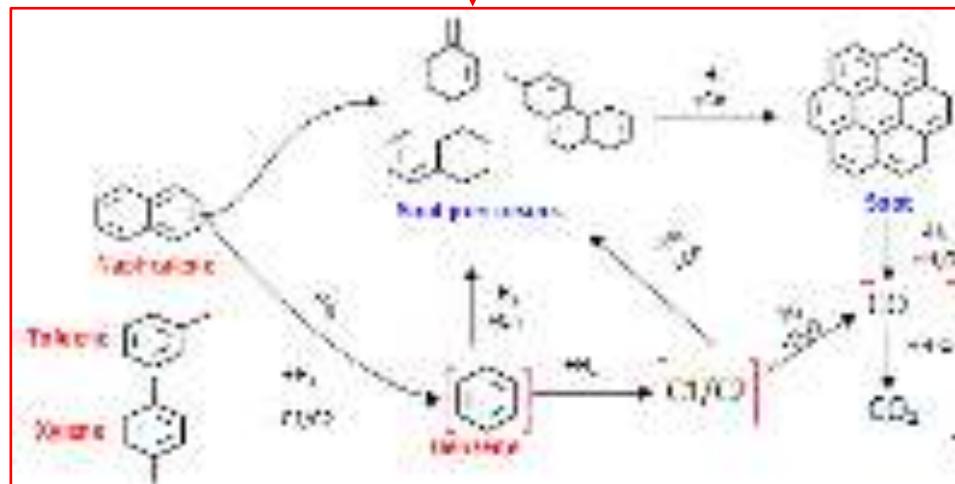
#### Implicaciones cinéticas

$$-r_{tar} = kC_{tar} + k'y_{H2O}C_{tar} + k''y_{H2}C_{tar} + k'''y_{CO2} \dots$$

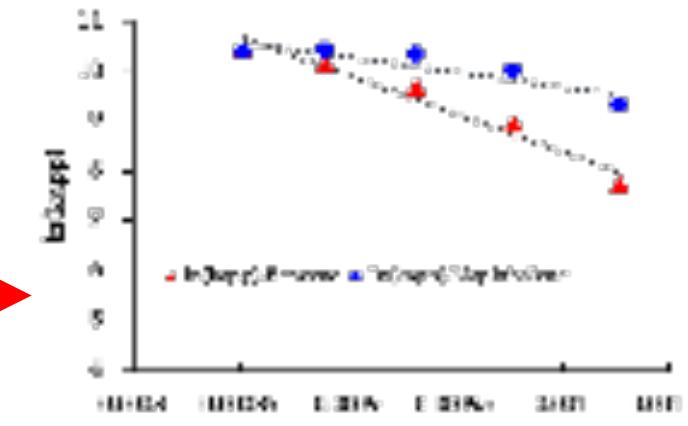
$$= C_{tar}(k + k'y_{H2O} + k''y_{H2} + k'''y_{CO2} \dots) = \boxed{k_{app}} C_{tar}$$

$$k_{app} = (k + k'y_{H2O} + k''y_{H2} + \dots)$$

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



#### Ni/CAG



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

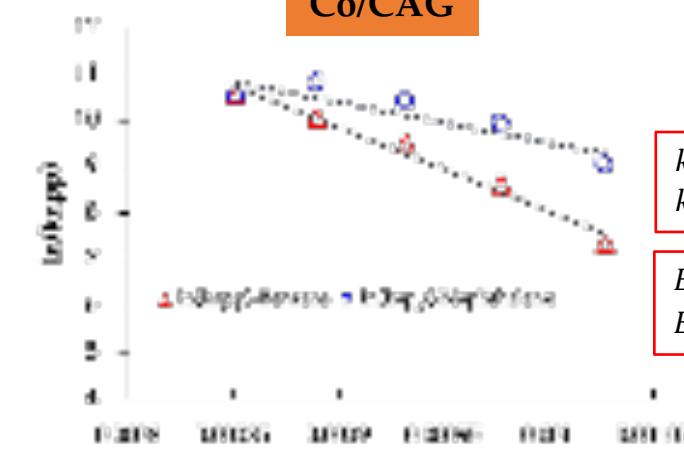
$$k_0_{Benzene} = 1.9E+10$$

$$k_0_{Naphthalene} = 6.5E+6$$

$$E_{app\_Benzene} = 126.8 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{app\_Naphthalene} = 49.8 \text{ kJ/mol}$$

#### Co/CAG



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

$$k_0_{Benzene} = 2.3E+11$$

$$k_0_{Naphthalene} = 9.1E+7$$

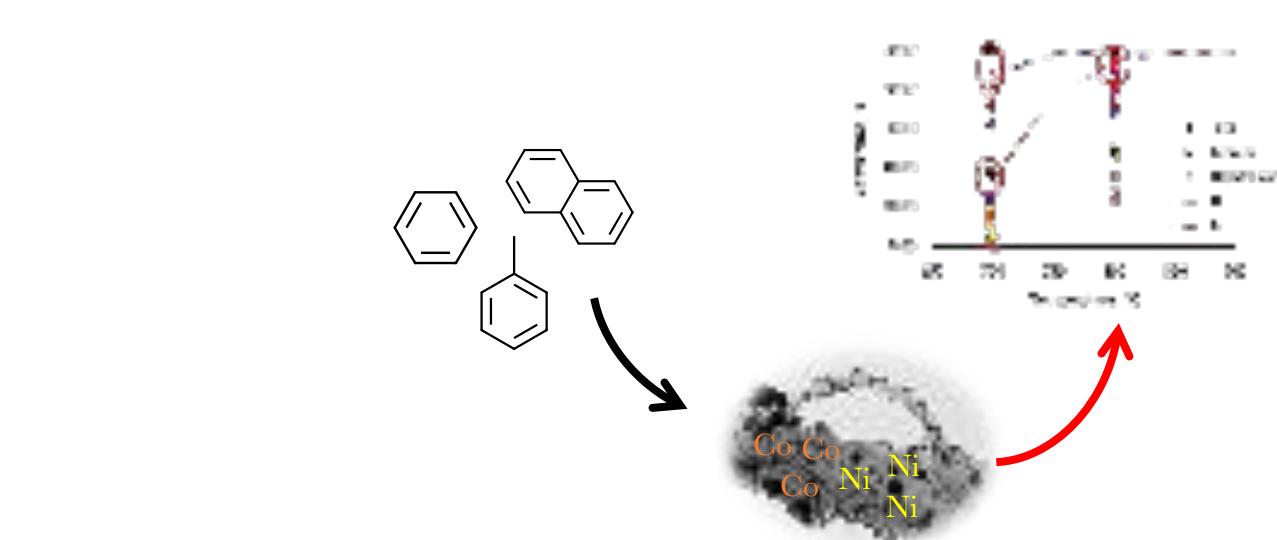
$$E_{app\_Benzene} = 150.5 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{app\_Naphthalene} = 72.8 \text{ kJ/mol}$$

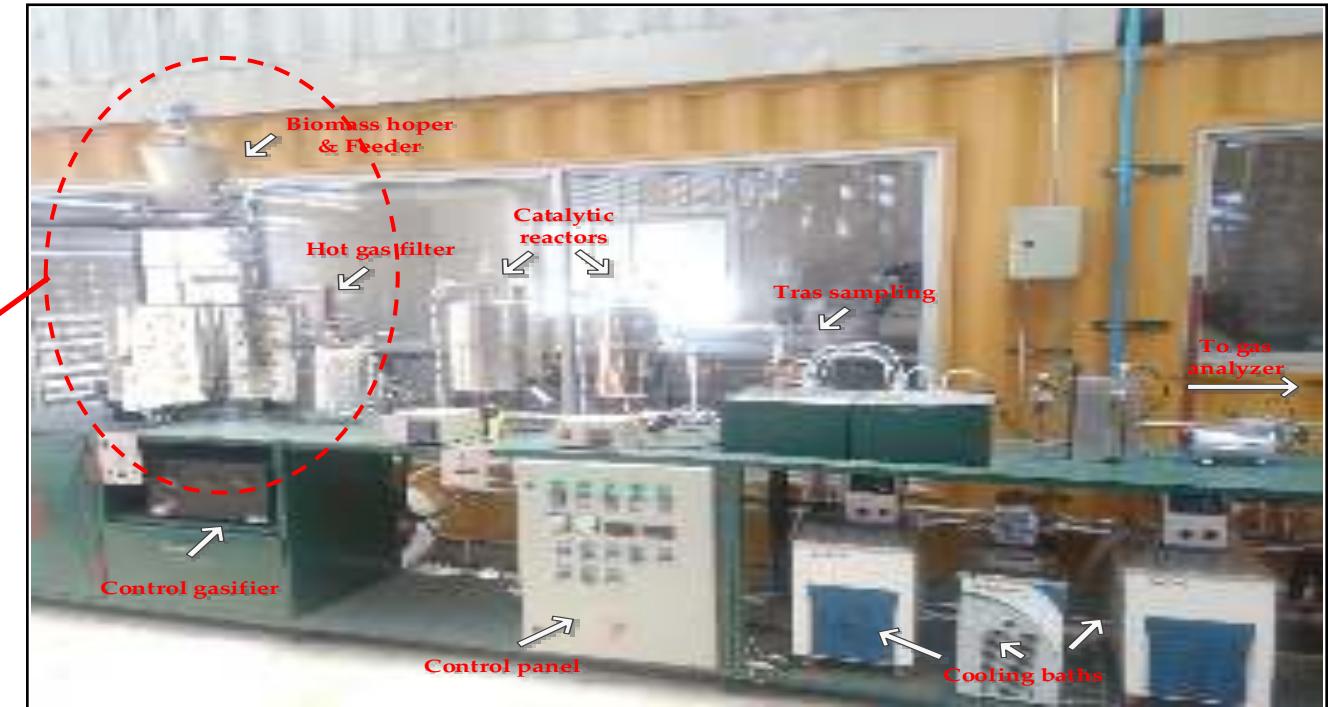
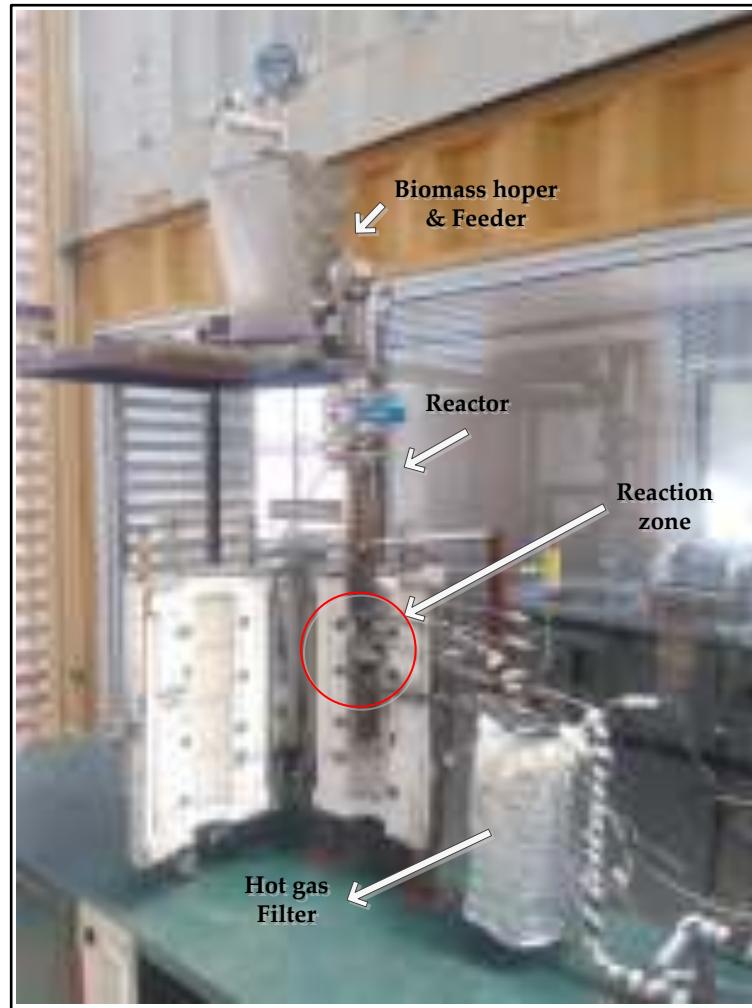
**Nota:** El mecanismo de reacción involucra la formación de precursores de hollín. Sin embargo, no se aprecia desactivación lo que sugiere carbono reducción asistida por C proveniente de los propios alquitranes o del soporte.

- 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 alquitrances.
- 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<sub>2</sub>) 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

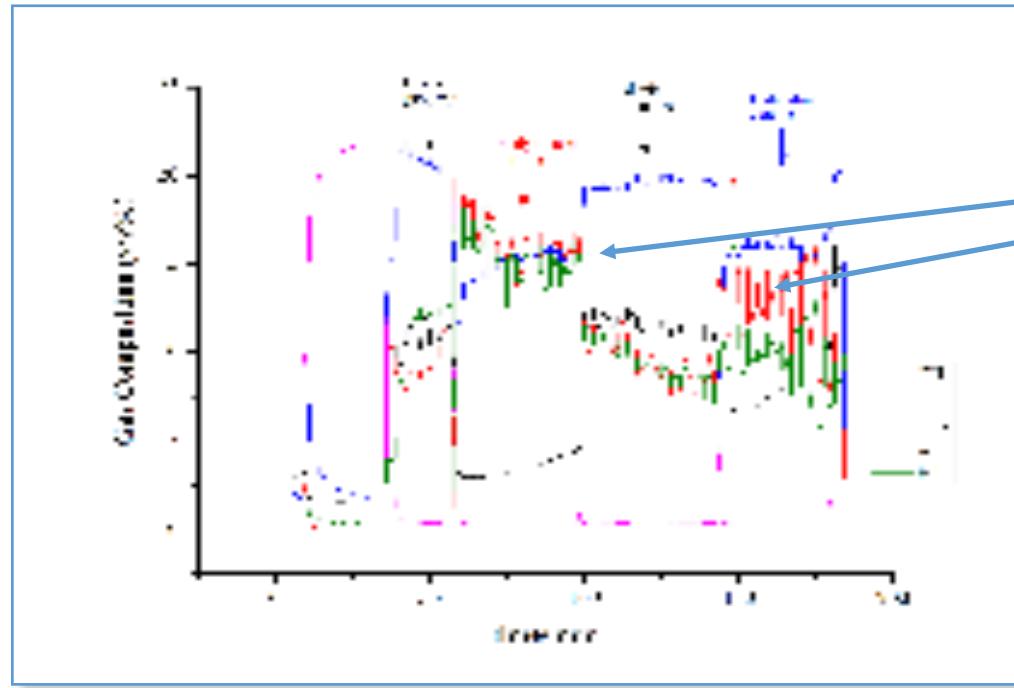


### Planta BENCH. Operación continua



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.

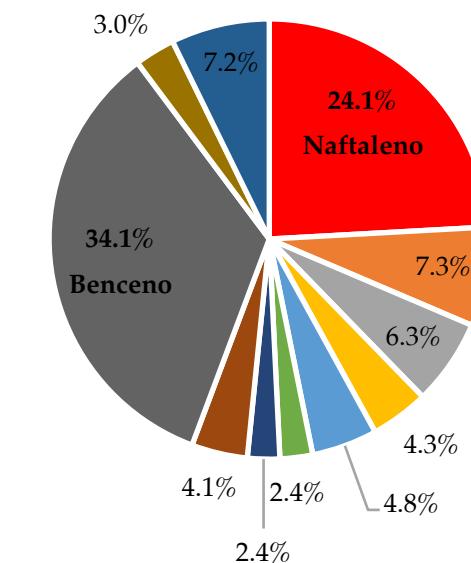
### Estabilidad



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

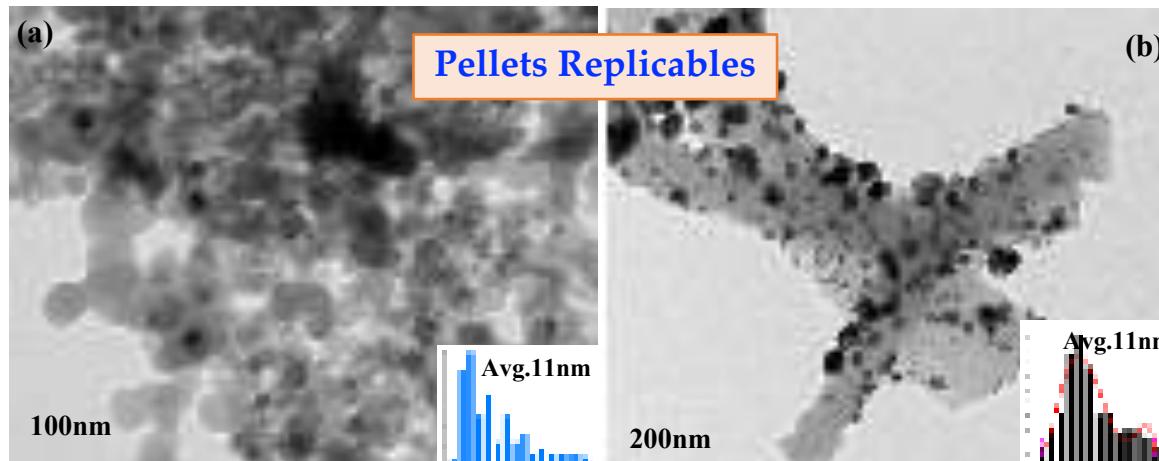
Alquitranes  
 $3890 < C_{tar} < 1890 \text{ mg/m}^3 N$

- Naphtalene
- 1-metilnaphthaleno
- 2-metilnaphthaleno
- Biphenyl
- Acenaphthileno
- Acenaphtene
- Dibenzofurane
- Phenanthrene
- Benzene
- Fluorantene
- Pyrene

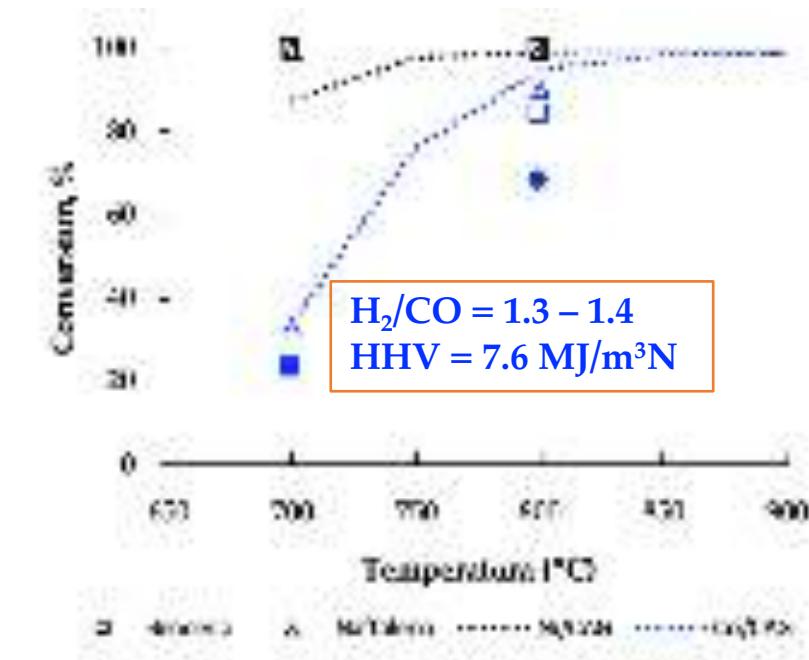


**Nota:** La similitud en la naturaleza de los alquitranes (mayoritarios) con los gases modelo, permite extrapolar los catalizadores.

**Los niveles de alquitrán están en el rango de aplicaciones reales**

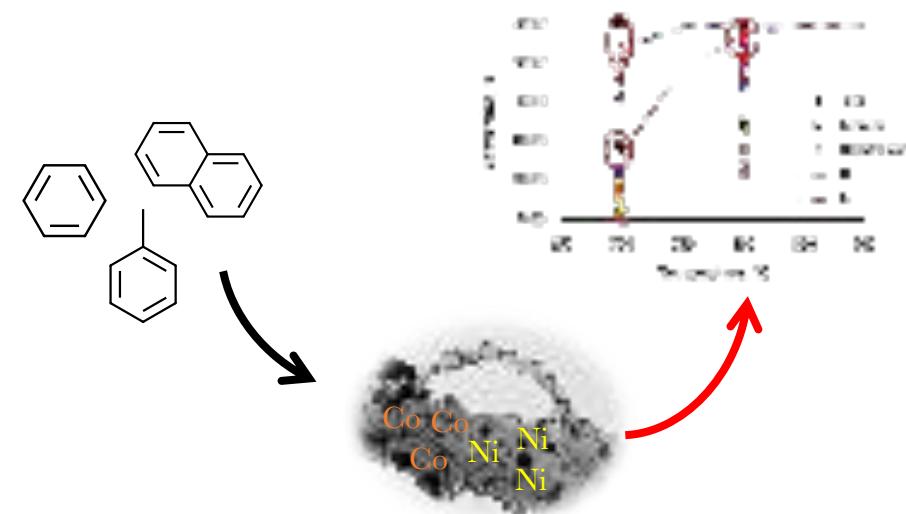


- La conversión de los alquitranes mayoritarios a 800°C fue de 100% para Ni/CAG, mientras que para el Co/CAG esta fue de 82%.
- En estas condiciones, el gas de salida contiene **<50 ppm** de alquitranes totales y una composición adecuada para aplicaciones energéticas.
- El poder calorífico del gas está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



**Composición del Gas**  
**(20.9 – 22) %v/v H<sub>2</sub>**  
 7.5-8.7 %v/v CH<sub>4</sub>  
**15 - 17 %v/v CO**  
 12 - 15 %v/v CO<sub>2</sub>  
 <10 mg/m<sup>3</sup> C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>  
 <20 mg/m<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>  
**Balance N<sub>2</sub>**

- 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 Bío-Bío



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



Ing. Oscar Gómez.  
**Estudiante de Doctorado**  
Universidad de Concepción



# 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

