

Estudio experimental del reformado catalítico de los alquitranes presentes en el gas de gasificación y del efecto de la granalla en la desulfuración de dicho gas

RESUMEN

La gasificación es un proceso termoquímico mediante el cual un material carbonoso se transforma en gases combustibles en presencia de un agente gasificante. El mayor inconveniente de la gasificación es la formación de alquitranes, que son compuestos orgánicos fácilmente condensables, que pueden ocasionar problemas operacionales en los equipos en los que vaya a utilizar el gas. Una de las vías para resolver el problema de los alquitranes es el reformado catalítico con vapor de agua, mediante el cual los alquitranes se craquean y se transforman en gases más ligeros.

En este trabajo se abordará dicho problema, orientado a la gasificación de materias primas que contienen azufre, como pueden ser los lodos de depuradora. Como problema añadido, la gasificación de este tipo de materiales da lugar a un gas con cierta cantidad de H_2S , que es un veneno para muchos de los catalizadores utilizados habitualmente en el craqueo de los alquitranes. En estudios previos realizados en el grupo de investigación, se comprobó que la granalla era capaz de retener H_2S de una corriente de gas.

El trabajo se ha centrado en el estudio en lecho fijo del craqueo catalítico del gas de gasificación. Para ello, se ha usado una mezcla de gases sintética así como una mezcla de compuestos orgánicos (tolueno, indeno y 2-metil piridina) para simular la composición del gas que se obtiene en la gasificación (con aire y vapor de agua) de fango de EDAR.

En los experimentos realizados se ha estudiado, por un lado el comportamiento del sistema experimental y por otro el craqueo catalítico de los gases. El estudio del comportamiento del sistema experimental ha consistido en el estudio de retención de H_2S por el reactor, y en la comprobación de la alimentación de los compuestos que simulan el alquitrán al reactor. Por lo que respecta al estudio del craqueo catalítico, se han usando distintos catalizadores en el lecho fijo, y se ha estudiado el efecto que tiene usar un lecho guarda de granalla antes de un lecho con catalizador de Ni. .

El níquel es un metal muy activo en el reformado de compuestos orgánicos, sin embargo, se envenena rápidamente en presencia de compuestos de azufre, por ello el uso de la granalla.

Índice

1	Introducción y objetivos	6
2	Sistema y metodología experimental	12
2.1	Materiales	12
2.1.1	Compuestos modelo para los alquitranes	12
2.1.2	Gases	12
2.1.3	Catalizadores	13
2.2	Instalación experimental	13
2.3	Planificación experimental.....	15
2.3.1	Variables respuesta	18
3	Resultados experimentales y discusión	20
3.1	Ensayos de la actividad catalítica de distintos catalizadores en el reformado de alquitranes.....	20
3.2	Pruebas de retención de azufre en el reactor y con granalla.....	25
3.2.1	Retención de H ₂ S en el reactor	25
3.2.2	Desulfuración de una corriente gaseosa con granalla	27
3.3	Pruebas de alimentación de los alquitranes.....	30
3.3.1	Evaporación y condensación consecutiva de los alquitranes	30
3.3.2	Combustión completa de los alquitranes.....	30
3.4	Efecto combinado de la desulfuración con granalla y el craqueo de alquitranes.....	31
4	Conclusiones	34
5	Trabajos futuros.....	36
6	Bibliografía.....	38
A	Antecedentes.....	41
A.1	Aspectos generales de la gasificación.....	41
A.2	Los alquitranes.....	43
A.2.1	Definición y composición de los alquitranes.....	43

A.2.2	Clases de alquitranes	43
A.2.3	Eliminación del alquitrán.....	45
A.3	Tipos de catalizadores utilizados para el craqueo de los alquitranes ..	47
A.3.1	Minerales.....	47
A.3.2	Catalizadores sintéticos.....	50
A.4	Desulfuración del gas de gasificación	54
A.5	La granalla	55
A.5.1	Aplicaciones	56
A.6	Influencia de las condiciones de operación en el reformado de los alquitranes.....	61
B	Sistema y metodología experimental	65
B.1	Materiales y reactivos	65
B.1.1	Catalizadores para el craqueo de los alquitranes	65
B.1.2	Granalla como sólido desulfurante.....	66
B.1.3	Compuestos modelo para los alquitranes	67
B.1.4	Gases	68
B.2	Sistema experimental.....	69
B.2.1	Sistema experimental para el reformado de alquitranes	69
B.2.2	Modificaciones de la instalación para las pruebas de alimentación.....	75
B.3	Planificación experimental. Condiciones de operación.....	78
B.3.1	Ensayos de actividad catalítica de distintos catalizadores en el reformado de alquitranes	78
B.3.2	Pruebas de retención de H_2S en el reactor y con granalla	79
B.3.3	Pruebas de alimentación de los alquitranes.....	80
B.3.4	Efecto combinado de la desulfuración con granalla y reformado catalítico de los alquitranes.....	81
B.4	Procedimiento experimental.....	83
C	Cálculos.....	87
C.1	Cálculo de la relación S/C.....	87

1 Introducción y objetivos

El presente trabajo ha sido realizado dentro del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) y al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Una de las líneas de investigación de este grupo se centra en la valorización de residuos de distintas procedencias mediante procesos termoquímicos como la gasificación y la pirólisis.

La gasificación de lodos de depuradora es uno de los proceso estudiados, y dicho proceso constituye el origen del trabajo que aquí se presenta.

La gasificación es un proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso se transforma en un gas combustible en presencia de un agente gasificante, como son oxígeno, aire o vapor de agua. El gas procedente de la gasificación contiene principalmente CO, CO₂, H₂ e hidrocarburos ligeros en diferentes proporciones, según el origen de la materia prima que se utiliza y las condiciones de operación del proceso. Junto al gas también se generan otros productos: un residuo sólido carbonoso (*char* de gasificación) y una mezcla de vapor de agua y compuestos orgánicos condensables (denominados alquitranes), que son arrastrados por el gas y que, debido a su facilidad para condensar, suponen un riesgo para los equipos en los que se utilice el gas obtenido.

El rendimiento del proceso de gasificación y las características del producto gaseoso dependen, principalmente, de las condiciones de reacción (temperatura, presión, agente gasificante y tiempo de reacción), del tipo de reactor empleado (lecho fijo *updraft* o *downdraft*, lecho fluidizado, arrastre de gas...) y del sistema de limpieza del gas aplicado (sistemas de limpieza en frío como filtros, scrubbers...o craqueo de los alquitranes, ya sea térmico o catalítico)

En función de su composición, poder calorífico y presencia de contaminantes (partículas sólidas, alquitranes, compuestos con nitrógeno o azufre...), el producto gaseoso de la gasificación puede ser aprovechado energéticamente, ya sea mediante su combustión directa en incineradoras, cementeras... o para generación de electricidad en turbinas o motores de combustión interna. Una vez purificado, el gas también puede ser utilizado como materia prima en la producción de compuestos químicos como metanol, metano, amoníaco, líquidos Fischer-Tropsch... Otra opción es el ciclo combinado con gasificación integrada (IGCC). El proceso IGCC usa el gas de síntesis para impulsar una turbina de gas, cuyo calor residual se pasa a un sistema de

turbina de vapor. El sistema resultante es la configuración de un ciclo combinado de alto rendimiento y bajos niveles de contaminación.

Una de las principales limitaciones que presenta la tecnología de la gasificación es la generación de alquitrances. En el contexto de la gasificación, la definición más ampliamente aceptada es la que define los alquitrances como el grupo de compuestos orgánicos más pesados que el benceno, sin tener en cuenta el *soot* y el *char* ("Tar protocol")

La problemática operacional que supone la presencia de alquitrances varía según el tipo de aplicación que se le quiera dar al gas de gasificación. La presencia de alquitrances en el gas no es tan importante si éste se quema directamente en calderas para producir calor, aunque se debe tener en cuenta que los gases generados en su combustión deberán cumplir con los límites establecidos en la legislación ambiental. Además, en las aplicaciones de combustión directa, la temperatura del gas en las líneas de transporte debe mantenerse por encima del punto de rocío de los alquitrances para evitar posibles obstrucciones en las mismas. Si el gas de gasificación se va a utilizar en otro tipo de sistemas, por ejemplo en un motor de combustión interna, es necesario obtener un gas libre de alquitrances.

Las tecnologías utilizadas para reducir el contenido de alquitrances en el gas de gasificación pueden dividirse en dos grandes grupos: métodos primarios (tratamientos efectuados dentro del gasificador para producir un gas lo más limpio posible) y tratamientos secundarios (tratamientos de limpieza posterior del gas).

En este trabajo se trata, entre otras cosas, en el craqueo catalítico de los alquitrances, aplicado como método secundario. Con el craqueo de los alquitrances se consigue mejorar la eficiencia global de la gasificación ya que los alquitrances son transformados en compuestos gaseosos, que contribuyen a elevar la calidad del producto gaseoso, además de evitar el problema de la gestión del residuo del alquitrán, como sucede en la aplicación de otros métodos de limpieza, como filtros o *scrubbers*.

Como en todos los procesos de gasificación, durante la gasificación de los lodos también se generan alquitrances, pero el proceso de limpieza del gas se complica debido a la presencia del H_2S en el gas, que tiene su origen en el contenido en azufre de los lodos (entre un 0,5 y 1% en masa de azufre elemental)

Debido a la presencia de este veneno en el gas de salida, el reformado del tar es más complejo, ya que catalizadores como los basados en Ni, que han sido ampliamente utilizados para el reformado de alquitranes, se ven seriamente afectados por pequeñas concentraciones de H₂S. Por ello, en este trabajo, se ha planteado la granalla como agente desulfurante para acondicionar el gas para su posterior craqueo catalítico.

Los objetivos concretos que se plantearon en este trabajo son:

- Comprobar la actividad catalítica de distintos tipos de catalizadores en el reformado de alquitranes con vapor de agua.
- Comprobar el efecto de un abundante residuo, como es la granalla, en la etapa de desulfuración del gas de gasificación, que resulta necesaria debido al rápido envenenamiento de los catalizadores en presencia de H₂S.

Tal y como se ha indicado en el resumen, los resultados obtenidos llevaron a plantear un estudio sobre la respuesta del sistema experimental, con el objetivo de conocer el H₂S que era retenido por el propio reactor, así como para poder asegurar que se estaba alimentando el caudal previsto de alquitranes modelo en el gas.

Para llevar a cabo estos objetivos se ha realizado previamente un amplio estudio bibliográfico sobre los catalizadores empleados para el reformado catalítico de los alquitranes y la desulfuración de los gases de gasificación.

Mediante este estudio bibliográfico (ampliado en el Anexo A) se encontró que los catalizadores empleados para el craqueo de los alquitranes se pueden clasificar según la naturaleza de los mismos en catalizadores minerales o catalizadores sintetizados.

Dentro del grupo de los catalizadores minerales se encuentran los siguientes: rocas calcinadas (calcita, magnesita o dolomita), olivino (silicatos de hierro y magnesio), minerales de arcilla y, por último, los minerales de hierro, los cuales pueden agruparse según sus composiciones químicas en óxidos, carbonatos, sulfuros y silicatos. Dentro de los minerales de hierro, se obtuvo que la forma reducida del hierro cataliza la eliminación del alquitrán mejor que los óxidos, pero se desactiva de forma rápida en ausencia de H₂. Además, el hierro resulta ser un buen elemento para incorporar como lecho guarda de catalizadores sensibles al envenenamiento por H₂S.

Por otra parte, los catalizadores sintéticos, como su propio nombre indica, son producidos químicamente y, por lo general, son más caros que los minerales.

Dentro de estos catalizadores destacan los siguientes: el char, que es un material no metálico que produce la pirólisis de carbón o biomasa, los metales alcalinos carbonatados, destacando Li y Na que están presentes en la biomasa, y los catalizadores con metales de transición, ya que estos metales son considerados como buenos catalizadores para procesos de reformado de metano e hidrocarburos. Además, el níquel soportado sobre alúmina tiene buena actividad y es más barato que otros metales.

En este trabajo se van a probar distintos catalizadores de metales de transición, trabajando en mayor medida con el níquel. Debido a la presencia de H_2S en la corriente de gas, estos catalizadores, sufren una rápida desactivación, por lo que se ha estudiado la posibilidad de utilizar un lecho guarda de granalla para desulfurar la corriente.

Westemorland y cols.[1] realizaron un estudio sobre la capacidad de retención de H_2S de distintos óxidos o carbonatos de diferentes metales, dentro de los cuales destacaron los adsorbentes de zinc, manganeso, cobre, hierro y calcio al dar mejores resultados. Sin embargo, la principal desventaja de estos catalizadores es que su comportamiento está altamente influenciado por la temperatura de operación. Debido a estos problemas con el rango operacional de temperaturas, se decidió emplear un material basado en hierro que sigue manteniendo una actividad aceptable incluso en su estado reducido (que puede darse a altas temperaturas), este hecho sumado a su bajo coste, hace que estos materiales posean un mayor interés.

Debido a la disponibilidad de residuo precedente del proceso de granallado que es un material basado en hierro se decidió usar el mismo como adsorbente.

La granalla es un abrasivo empleado generalmente en el tratamiento superficial de piezas metálicas. Existen granallas de distintas formas, materiales y tamaños, si bien de la que se disponía para trabajar era granalla redonda de acero. Dentro de las aplicaciones que tiene este material, destaca la limpieza de piezas de fundición, el decapado mecánico, el shot peening (tratamiento que aumenta la resistencia a la fatiga de la pieza a tratar) y la limpieza y preparación de superficies para su posterior revestimiento.

Dentro de las distintas condiciones de operación que influyen en el reformado de los alquitranes cabe destacar en primer lugar la relación agua/alquitrán, presentada en la bibliografía como relación S/C (steam to carbon), que es uno de los parámetros más importantes en el reformado de alquitranes con vapor de agua y que afecta a la conversión del carbono contenido en el alquitrán a carbono gaseoso y a la proporción de productos obtenidos en dicho reformado.

Una vez revisados distintos estudios [24, 26, 27] sobre las relaciones S/C usadas en este tipo de procesos, lo que todos ellos tienen en común es que las relaciones estudiadas están entre 0 y 3, por ello se realizaron experimentos en ese intervalo, concretamente para las relaciones de 1,5 y 2,5.

El presente documento está estructurado en Memoria y Anexos. En la Memoria se presenta un resumen del trabajo realizado, ampliando la información en los Anexos para completar o facilitar la comprensión total del trabajo.

2 Sistema y metodología experimental

2.1 *Materiales*

2.1.1 Compuestos modelo para los alquitranes

Para evaluar la actividad de los catalizadores en el reformado de alquitranes se ha utilizado una mezcla de tres compuestos orgánicos (tolueno, 2-metilpiridina e indeno), como compuestos modelo para los alquitranes. La composición de esta disolución orgánica se muestra en la Tabla 1

Tabla 1. Composición de la disolución de alquitranes modelo

Compuesto	% masa
2 -metilpiridina	32,55
Tolueno	31,08
Indeno	36,37

Junto con los compuestos orgánicos se alimenta también vapor de agua al reactor con el fin de llevar a cabo las reacciones de reformado.

2.1.2 Gases

Con el objetivo de estudiar el comportamiento y la desactivación de los catalizadores bajo diferentes atmósferas gaseosas, junto a los alquitranes y al vapor de agua se han alimentado diferentes corrientes gaseosas.

En primer lugar, para evaluar la actividad de los catalizadores sólo en las reacciones de reformado de los alquitranes se alimentó N₂ (gas inerte) como gas de arrastre. Después, para evaluar capacidad de retención de H₂S por parte del reactor y de la granalla se utilizó una mezcla de N₂ (99,46% (v/v)) y H₂S (0,54% (v/v)).

Por último, para estudiar el comportamiento de los catalizadores en una situación más parecida a la que se daría en un proceso real (limpieza del gas de gasificación en un reactor secundario), se ha utilizado una mezcla sintética de gases cuya composición es similar a la del gas que suele obtenerse en un proceso de gasificación con aire. La composición de este gas se muestra en la

Tabla 2. Puesto que el gas contiene, entre otros compuestos, H₂S, simula un gas de gasificación procedente de una biomasa o residuo con cierto contenido en azufre, como podrían ser los lodos de depuradora.

Tabla 2. Composición de la mezcla sintética de gases que simula el gas de gasificación

Compuesto	% Volumen
CO ₂	14,99
H ₂	10
CH ₄	4,01
C ₂ H ₄	1,50
C ₂ H ₆	0,20171
C ₂ H ₂	0,19168
H ₂ S	0,58
CO	10
N ₂	58,58214

2.1.3 Catalizadores

Los catalizadores objeto de este estudio están formados por diferentes óxidos metálicos (CaO, MoO, Fe₂O₃ y NiO) soportados sobre γ-alúmina comercial. Dichos catalizadores han sido preparados mediante el método de impregnación húmeda incipiente. La carga metálica en ellos es de aproximadamente un 7% en masa (Tabla 3). En el Anexo B.1 se detalla la preparación de los mismos.

Tabla 3. Composición de los catalizadores preparados (% en masa)

Fe	Ni	Mo	Ca
MoO ₃ /CaO/Al ₂ O ₃		7,139	6,928
Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	7,148		
NiO/ Al ₂ O ₃		7,046	

Además, se han probado catalizadores comerciales de Pt y Pd.

2.2 *Instalación experimental*

Todos los experimentos se han llevado a cabo en las instalaciones del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

El sistema consta de un reactor de lecho fijo, que opera a presión atmosférica, con alimentación continua de los gases y vapores. El reactor está fabricado en acero inoxidable refractario AISI 316. Dentro del reactor se ha colocado una placa perforada, que actúa como soporte del lecho de catalizador. El reactor se encuentra en el interior de un horno eléctrico cilíndrico y el control de la temperatura se realiza mediante un termopar tipo K, que está en contacto con el lecho de catalizador.

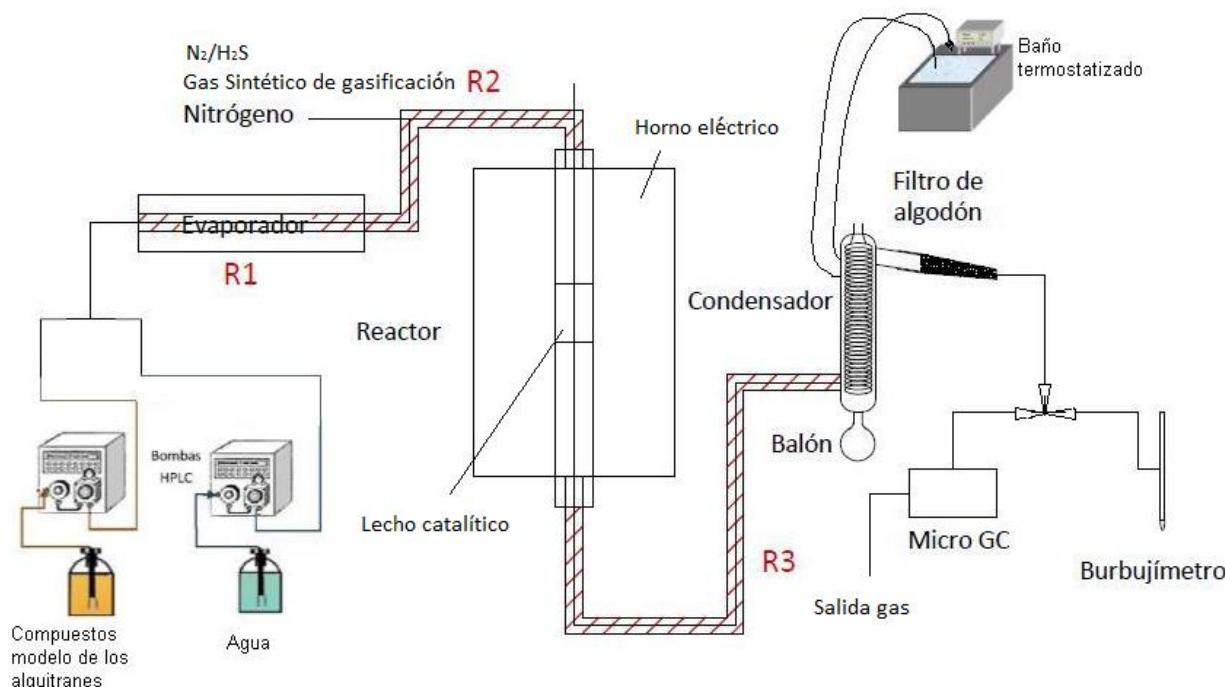


Figura 1. Esquema general de la instalación experimental.

La alimentación de los gases y vapores se realiza de manera conjunta por la parte superior del reactor, es decir, dentro del mismo se tiene un flujo descendente. En el conducto de entrada al reactor se ha colocado un medidor de presión con el objetivo de detectar posibles obstrucciones en el sistema.

El caudal de gas alimentado (N_2 , N_2/H_2S o gas sintético de gasificación) se regula mediante controladores de flujo másico. Junto al gas se alimentan también los vapores orgánicos (que simulan a los alquitranes) y el vapor de agua necesario para su reformado.

Para suministrar la disolución orgánica y el agua se utilizan dos bombas HPLC, una para cada líquido. Tras su bombeo, ambas corrientes líquidas se mezclan y fluyen a través de un tubo de acero inoxidable de 1/8", que se encuentra enrollado alrededor

de una resistencia eléctrica cilíndrica, que se mantiene a 300 °C. Todo ello se encuentra bien aislado con lana de vidrio para minimizar las pérdidas de calor. Gracias al contacto entre el tubo y la resistencia, a medida que el líquido va avanzando por el tubo se calienta hasta alcanzar su temperatura de ebullición y se evapora.

Los vapores que salen del evaporador se mezclan con la corriente gaseosa utilizada y llegan al reactor, entrando por su parte superior. Siguiendo un flujo descendente, los gases y vapores atraviesan el reactor y salen por la parte inferior.

Tras el reactor se coloca un sistema de condensación para recoger el vapor de agua y los vapores orgánicos que no han sido craqueados. El sistema consta de un condensador en forma de serpentín, que se encuentra refrigerado por una mezcla de agua y etilenglicol a 0 °C. Al entrar en contacto con la pared fría del serpentín, la mezcla de vapor de agua y vapores orgánicos condensa y se recoge en un balón colocado en la parte inferior del serpentín. Tras el condensador se coloca un filtro de algodón, en el que se retienen las partículas de agua y de compuestos orgánicos arrastrados por el gas en forma de aerosol. De esta forma se evita que estas partículas lleguen hasta el micro GC, con el que se analiza de forma continua la composición del gas de salida del reactor.

El procedimiento experimental seguido para el desarrollo de los distintos tipos de experimentos y pruebas se describe en el Anexo B.4.

2.3 Planificación experimental

En la Tabla 4 que se muestra a continuación se describen los experimentos realizados en el presente proyecto. Estos experimentos se pueden dividir en varios tipos según el objetivo de los mismos.

En primer lugar se realizó una serie de experimentos mediante los cuales se midió la actividad catalítica (por el cálculo de la conversión de C_{alquitrán} a C_{gas}) de una serie de catalizadores, usando N₂ como gas en todos los casos salvo en el experimento realizado con el catalizador de Fe₂O₃, que se realizó con gas sintético de gasificación.

Tras esta primera serie, se realizaron unos experimentos en los que se estudió el grado de retención de H₂S por parte del reactor y la granalla, que posteriormente se emplearía como agente desulfurante acompañada de un catalizador de NiO.

Por último, se llevaron a cabo varios experimentos en los que por un lado se estudió como afectaba una mayor o menor relación S/C al proceso de reformado de alquitrances con vapor de agua y, por otro lado, como afectaba la adición de granalla al lecho a una determinada relación S/C.

Además, se realizaron dos pruebas para determinar si la alimentación de alquitrances estaba siendo la correcta. En la primera de ellas se condensó la alimentación sin pasar por el reactor; en la segunda se realizó la combustión de los alquitrances (Ver Anexo B.2.2)

Tabla 4. Resumen de los experimentos realizados

Nº Exp	Alimentación	Catalizador	Caudal gas(mLN/min)	Caudal alquitrane(mL/min)	Caudal agua(mL/min)	Temperatura (°C)	Duración (h)
1	N ₂	MoO ₃ /CaO/Al ₂ O ₃	200	0,012	0,070	800	10
2	N ₂	NiO/Al ₂ O ₃	200	0,012	0,070	800	10
3	Gas sintético de gasificación	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	100	0,006	0,035	800	10
4	N ₂	Pt (A)	200	0,012	0,070	800	10
5	N ₂	Pt (B)	200	0,012	0,070	800	10
6	N ₂	Pd (A)	200	0,012	0,070	800	10
7	N ₂	Pd (B)	200	0,012	0,070	800	10
8	N ₂	-	200	0 (Limpieza del reactor)	0,070	800-850-900	16
9	N ₂ /H ₂ S	-	200	0 (Sulfuración del reactor)	0,070	800	10
10	N ₂	-	200	0 (Limpieza del reactor)	0,070	900	10
11	N ₂ /H ₂ S	-	200	0 (Sulfuración del reactor + granalla)	0,070	800	10
12	N ₂	-	200	0 (Limpieza del reactor)	0,070	900	10
13	N ₂ /H ₂ S	-	200	0 (Sulfuración del reactor + granalla)	0,070	700	10
14	N ₂	-	200	0 (Limpieza del reactor)	0,070-0,2	900	10
15	N ₂ /H ₂ S	-	200	0 (Sulfuración del reactor)	0,070	700	10
16	N ₂	-	200	0 (Limpieza del reactor)	0,150	900	5
17	N ₂ y O ₂	-	50 y 100	0 (combustión del reactor)	0,070	900	7
18	N ₂ y O ₂	-	50 y 100	0,012	0,070	800	3
19	Gas sintético de gasificación	NiO/Al ₂ O ₃	100	0,006	0,019	800	5
20	Gas sintético de gasificación	NiO/Al ₂ O ₃	100	0,006	0,011	800	5
21	Gas sintético de gasificación	NiO/Al ₂ O ₃ + granalla	100	0,006	0,019	800	5

2.3.1 Variables respuesta

Conversión del carbono a fase gas ($\eta_{carbono}$)

La conversión del carbono a fase gas es el porcentaje del carbono alimentado en la disolución orgánica que se ha convertido en gas en forma de compuestos como CO, CO₂, CH₄ o C₂H_x. Los gramos de carbono convertidos a fase gas se calculan a partir del caudal total de gas y de su composición, proporcionada por el micro GC. Es decir, para cada muestra de gas analizada por el cromatógrafo se tiene un valor de conversión del carbono a fase gas. Hay que tener en cuenta que, en los casos en los que se alimenta el gas sintético de gasificación, con él se está alimentando cierta cantidad de carbono en fase gas, que debe restarse del carbono gaseoso detectado a la salida. La ecuación para la obtención de la conversión del carbono a fase gas es la siguiente:

$$\eta_{carbono} = \frac{C_{gas\ salida} - C_{gas\ entrada}}{C_{alquitrán\ alimentado}} \cdot 100$$

Donde:

C_{gas salida}: gramos de carbono que salen en el gas producto.

C_{gas entrada}: gramos de carbono gaseoso que se introducen (0, salvo cuando el gas alimentado es gas sintético de gasificación).

C_{alquitrán alimentado}: gramos de carbono que se alimentan en forma de alquitrán. Se obtienen a partir de la concentración de cada compuesto en la disolución orgánica preparada y del caudal total de disolución alimentado.

3 Resultados experimentales y discusión

En este apartado se van a presentar y discutir los resultados obtenidos en las distintas partes del trabajo.

3.1 *Ensayos de la actividad catalítica de distintos catalizadores en el reformado de alquitranes*

Para comparar la actividad de los distintos catalizadores en el reformado de los alquitranes con vapor de agua se evalúa la evolución que sigue la conversión del carbono alimentado como alquitrán a carbono gaseoso en forma de CO, CO₂, CH₄ e hidrocarburos ligeros (C₂H_x). Los resultados obtenidos por los distintos catalizadores se muestran en las Figuras 2-7.

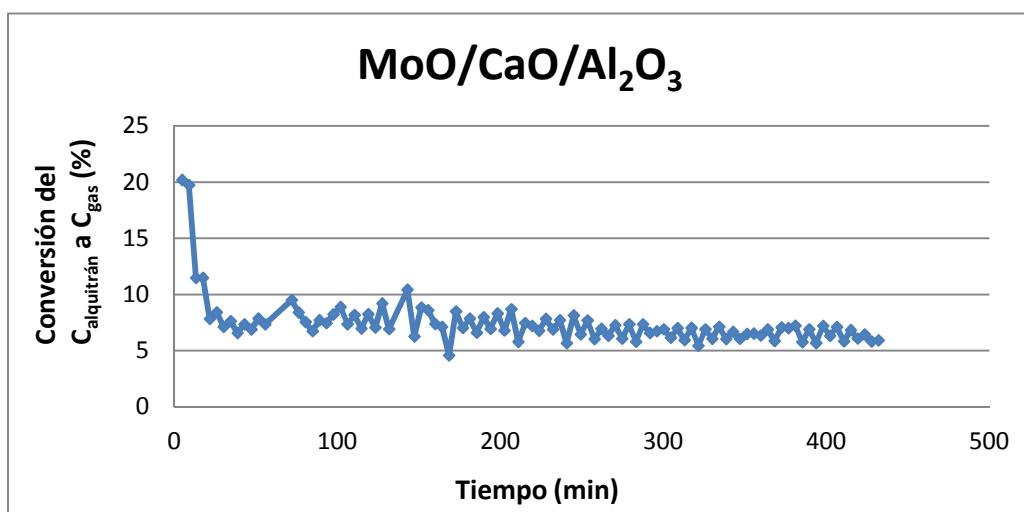


Figura 2. Conversión del carbono alimentado como alquitrán a carbono gaseoso con el catalizador MoO/CaO/Al₂O₃.

En los resultados obtenidos con el catalizador MoO/CaO/Al₂O₃ se alcanzan máximos de conversión de un 20%, reduciéndose bruscamente en la primera media hora de experimento. Estos hechos implican dos cosas, en primer lugar que el catalizador tiene una actividad muy reducida (comparándolo por ejemplo con el catalizador de NiO) y además sufre una gran desactivación ya que entorno a 100 minutos se estabiliza en un porcentaje de conversión que es aproximadamente la que da la alúmina por sí misma, en torno al 5% (demostrado en estudios realizados en este grupo antes de este TFM)

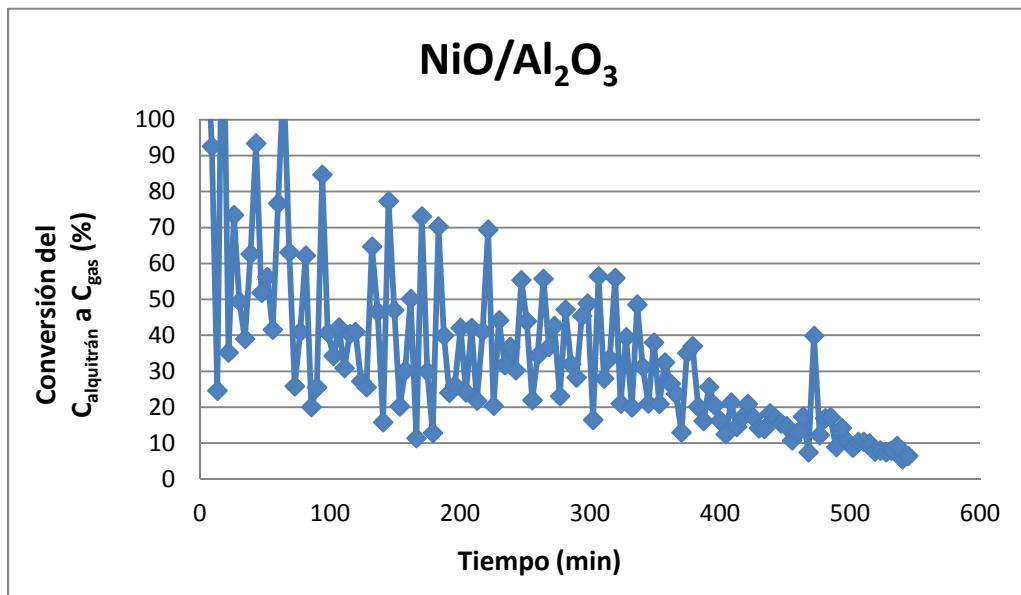


Figura 3. Conversión del carbono alimentado como alquitrán a carbono gaseoso con el catalizador de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Como se puede ver en la Figura 3 pese a la dispersión, en los primeros 100 minutos, la conversión llega a alcanzar valores entre el 60-100 %, mucho mayores que los obtenidos con cualquiera de los catalizadores utilizados.

Además, se puede ver una desactivación progresiva del catalizador a lo largo del experimento, pese a que el experimento esta realizado con un gas inerte (N_2) esto puede ser debido a dos motivos, uno de ellos por la formación de coque y otro, como se comprobó posteriormente, por las cantidades retenidas de H_2S en el reactor, que con la alta temperatura y el vapor de agua, van pasando a la corriente gaseosa y, posiblemente, envenenando el catalizador.

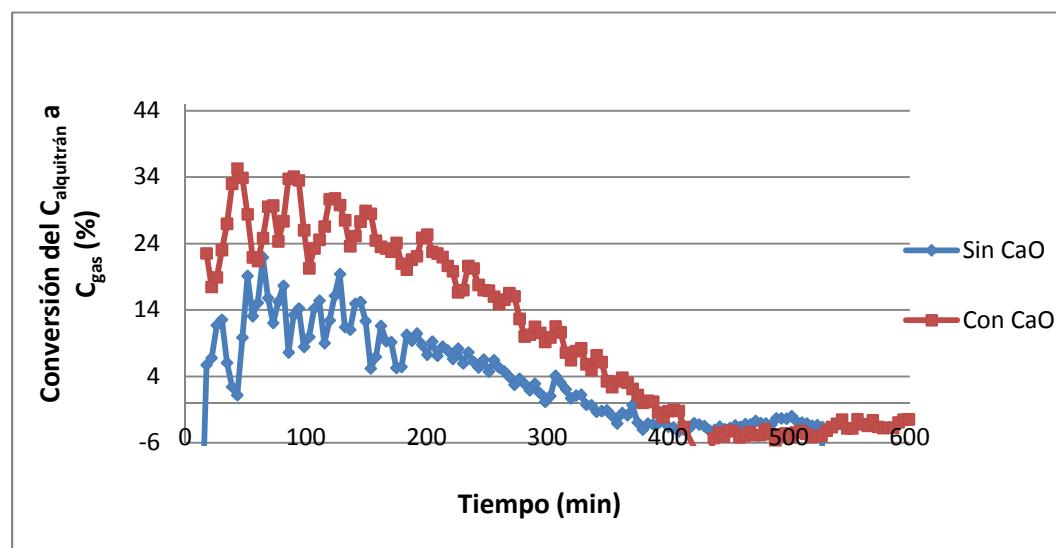


Figura 4. Conversión del carbono alimentado como alquitrán a carbono gaseoso con el catalizador de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Este experimento, a diferencia del resto, realizados en esta etapa de la experimentación, está realizado con gas sintético de gasificación, ya que se buscaba comparar el comportamiento del mismo catalizador operando en las mismas condiciones con y sin CaO, y se tenían resultados anteriores a este TFM del mismo catalizador con CaO.

En los resultados obtenidos con el catalizador de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4) no se alcanzan los máximos de conversión obtenidos con el catalizador anterior, lo que indica menor actividad.

Comparando los resultados obtenidos con los de un estudio anterior, realizado bajo las mismas condiciones, y con el mismo catalizador, pero dopado con CaO, que se muestra también en la Figura 4 se observa como la adición del CaO es beneficiosa para el proceso, ya que se consigue aumentar el máximo de conversión obtenido en un 10%.

Durante todo el experimento realizado con el catalizador de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la conversión de carbono – fase gas se mantiene por encima de la obtenida con el catalizador sin CaO, pero la pérdida de actividad se produce prácticamente a la misma velocidad en ambos casos (misma pendiente en la caída de la conversión durante buena parte de los experimentos).

Ello no significa que pierdan totalmente su actividad a la vez, ya que el catalizador dopado con CaO partía de un máximo de conversión más alto.

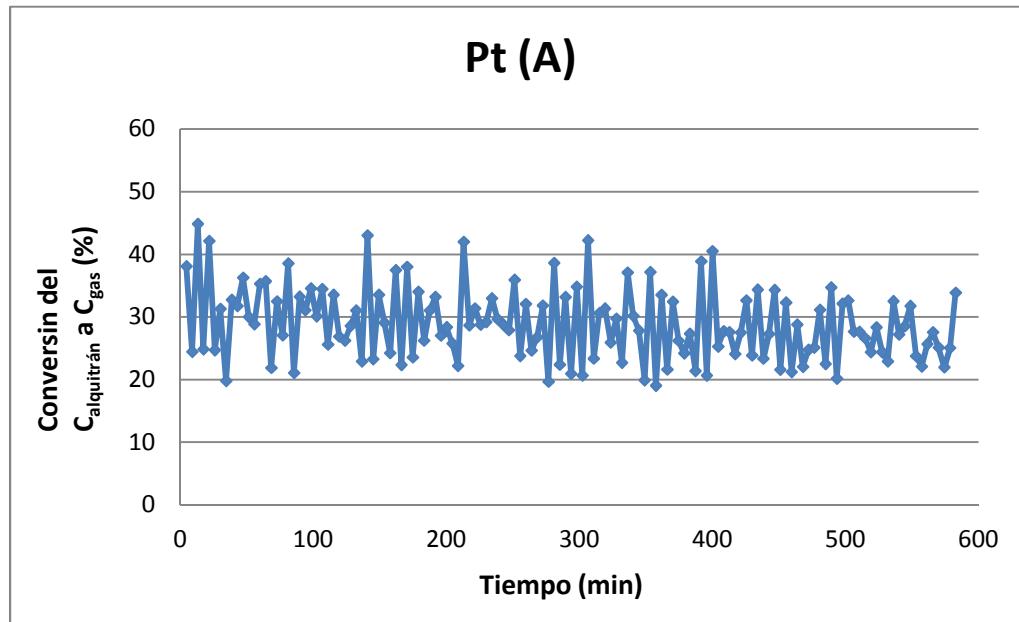


Figura 5. Conversión del carbono alimentado como alquitrán a carbono gaseoso con el catalizador de Pt (A).

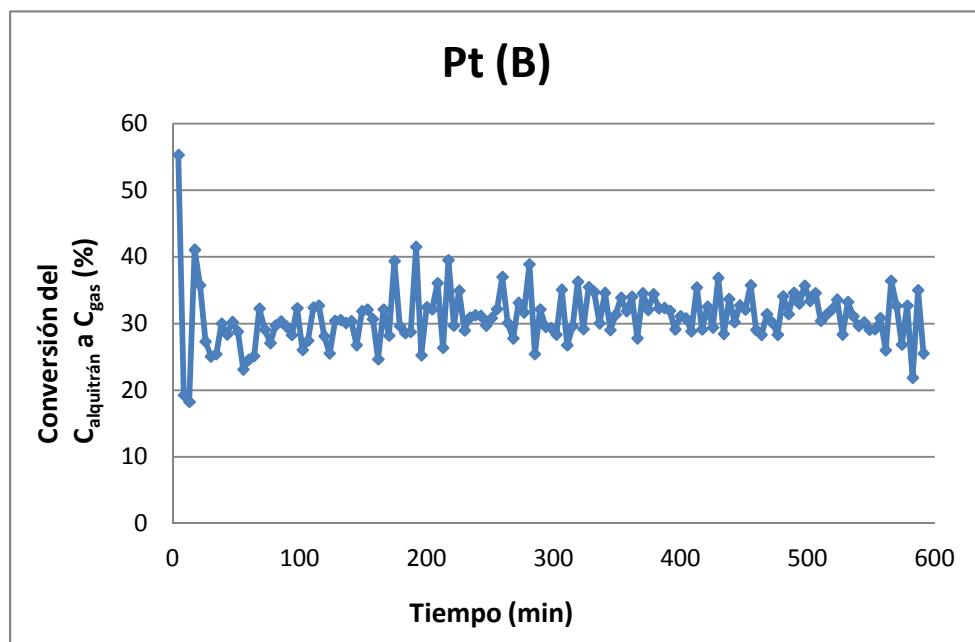


Figura 6. Conversión del carbono alimentado como alquitrán a carbono gaseoso con el catalizador de Pt (B).

En los resultados obtenidos con los catalizadores Pt (A) y Pt (B) se observa un comportamiento muy similar en los dos casos, sin embargo, tienen ciertas diferencias.

En primer lugar, el valor máximo que alcanza el catalizador Pt (B) es superior al del Pt (A), siendo éstos 55 y 45 respectivamente. Por otro lado, se puede ver como la desactivación en ambos casos es prácticamente inexistente, manteniéndose ambos catalizadores entorno a un 30% de conversión durante las 10 horas de experimento.

Si bien es cierto que si se observa con detenimiento, el catalizador de Pt (A) sufre una leve desactivación a partir de los 300-400 minutos de experimento, mientras que el catalizador Pt (B) mantiene los mismos valores iniciales durante las 10 horas.

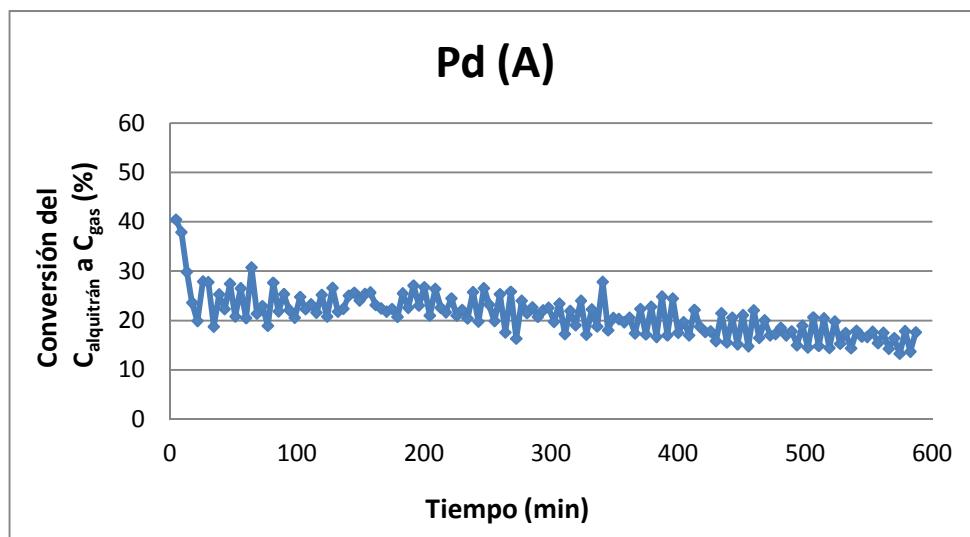


Figura 7. Conversión del carbono alimentado como alquitrán a carbono gaseoso con el catalizador de Pd (A).

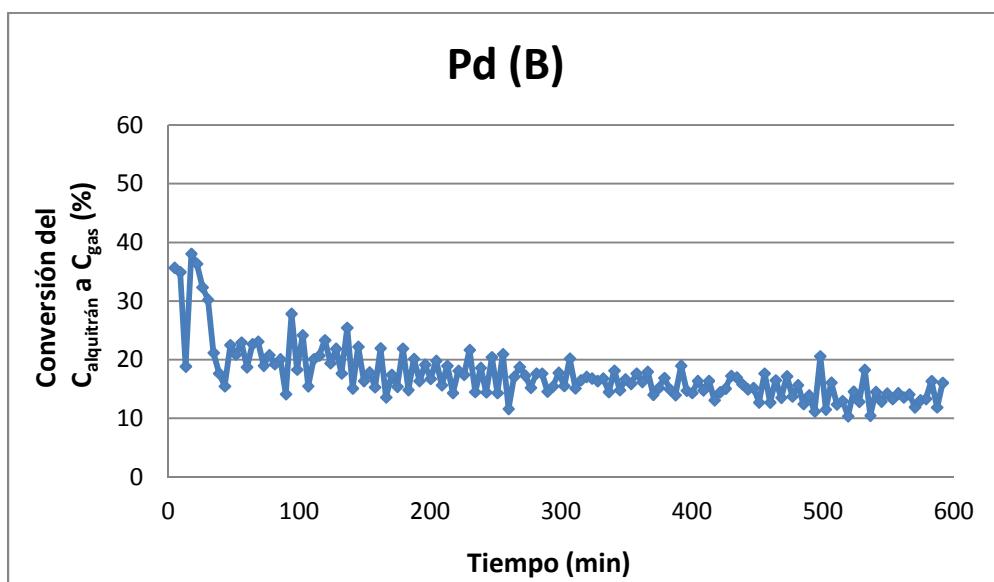


Figura 8. Conversión del carbono alimentado como alquitrán a carbono gaseoso con el catalizador de Pd (B).

En los resultados obtenidos con los catalizadores de Pd, se observar un comportamiento también muy similar, como en el caso de los dos catalizadores de Pt, sin embargo, pese a que su tendencia es similar, en este caso, la desactivación sufrida por el catalizador Pd (A) parece algo mayor que la sufrida por el catalizador (B), ya que, a pesar de que el catalizador (A) comienza en unos valores de conversión del 25% frente al 20% del catalizador (B), ambos catalizadores terminan el experimento con una conversión aproximada entre el 14 y 16%.

Haciendo una comparación con los catalizadores de Pt se pueden concluir que la desactivación es más acusada en el caso del Pd, ya que en el peor de los casos, el Pt pierde un 5% de la conversión a lo largo de las 10 horas de experimento, mientras que el Pd llega hasta un 10%. Además la conversión media a lo largo de todo el experimento con Pd está bastante por debajo de la obtenida con el Pt, siendo éstas 20 y 30% respectivamente.

Comparando estos cuatro catalizadores con el catalizador de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se puede observar que el NiO aporta unas conversiones mucho mayores que el catalizador de Pt (siendo éste el mejor entre los demás) durante los primeros 0-200 minutos, sin embargo, a partir de los 300 minutos aproximadamente, la conversión llega a bajar hasta el 30%, bajando por debajo del 10% a partir de los 500 min, mientras que el catalizador de Pt (B) mantiene su conversión constante durante las 10 horas.

3.2 Pruebas de retención de azufre en el reactor y con granalla

Debido a la intención de usar la granalla como agente desulfurante de la corriente gaseosa, se realizó en primer lugar un blanco para conocer la cantidad de H_2S que retenía el propio reactor. De esta forma, es posible realizar una comparación entre la cantidad de H_2S que retiene la granalla y la que retiene el reactor y así conocer la cantidad de H_2S que retiene la granalla. En primer lugar se explican los resultados de las distintas desulfuraciones que se han realizado.

3.2.1 Retención de H_2S en el reactor

La primera limpieza del reactor se comenzó a una temperatura de 800°C, al cabo de un tiempo se aumentó dicha temperatura a 850°C, para comprobar si todo el H_2S había sido eliminado, pero, como se observa en la Figura 9, la concentración de H_2S volvió a subir. Lo que indica que el proceso de limpieza del reactor se veía favorecido al aumentar la temperatura.

Visto el comportamiento mostrado al aumentar la temperatura hasta a 850°C, se volvió a aumentar la temperatura hasta 900°C para completar la eliminación del H₂S del reactor, observando un comportamiento similar al anterior, pero con aumento de la concentración inicial mucho menos acusado, por lo que se decidió no subir la temperatura más. Se consiguió una cantidad mínima de H₂S en el gas de salida de 0,0022% (vol.), siendo el resto N₂ (utilizado para arrastrar el H₂O(v) empleado para la limpieza).

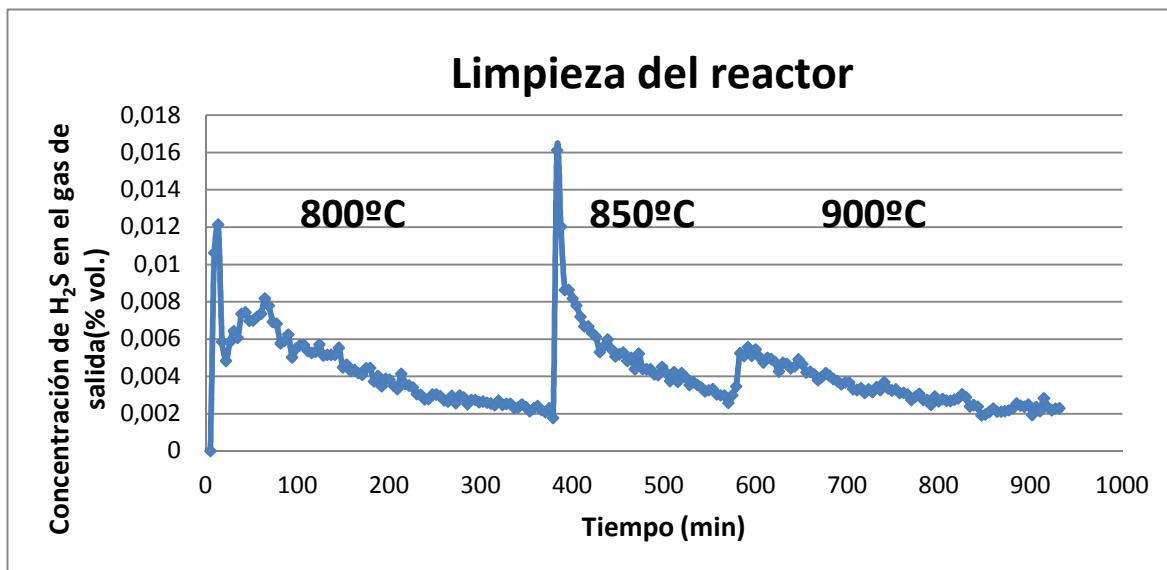


Figura 9. Concentración de H₂S a la salida del reactor en un ciclo de limpieza a varias temperaturas.

Como en la primera prueba de limpieza del reactor se vio que el aumento de la temperatura favorecía el proceso, las demás sesiones de limpieza se realizaron a 900°C.

El caudal de agua utilizado también influye en el proceso de limpieza, como se puede ver en las Figuras 23 y 24, que reflejan la limpieza del reactor utilizando 0,070 mL/min y 0,150 mL/min de agua respectivamente. En la primera se alcanzó una concentración mínima de H₂S en el gas de salida del 0,0011% (vol.) que ya estaba estable en torno a ese valor tras 150 minutos de limpieza. Al aumentar el caudal de agua (Figura 24) se logró aumentar la concentración de H₂S hasta un máximo del 1,1%, que se redujo a una concentración del 0,0002% (vol.) tras apenas 1 hora de limpieza.

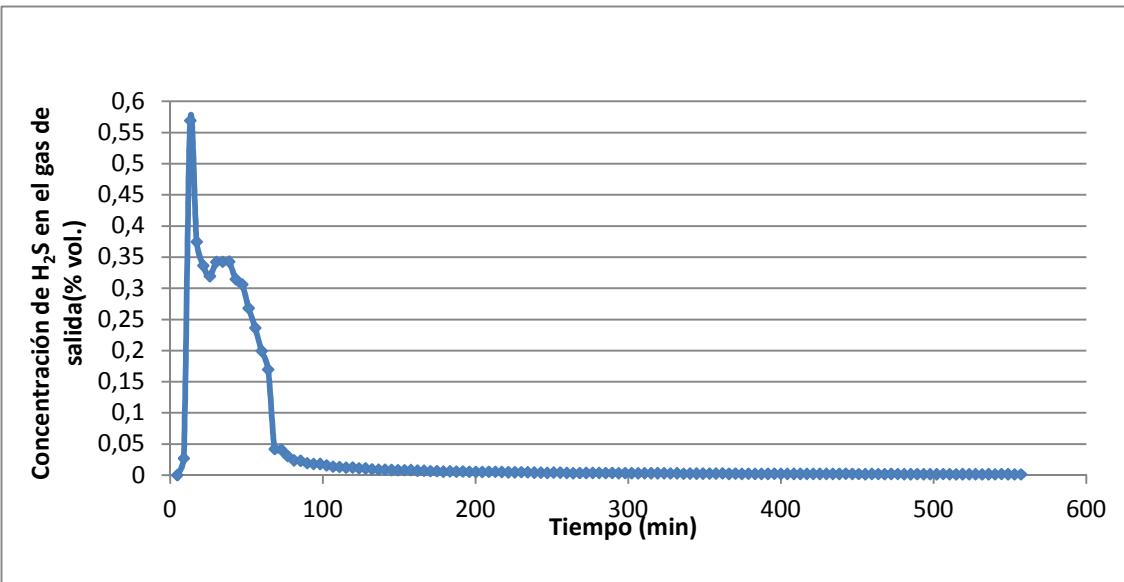


Figura 10. Desulfuración del reactor a 900°C y 0,070 ml/min de agua.

En desulfuraciones posteriores, el proceso fue realizado con un caudal de agua mayor, 0,150 mlN/min, reduciendo así la duración de la desulfuración y consiguiendo una cantidad de H₂S final del 0,0002%.

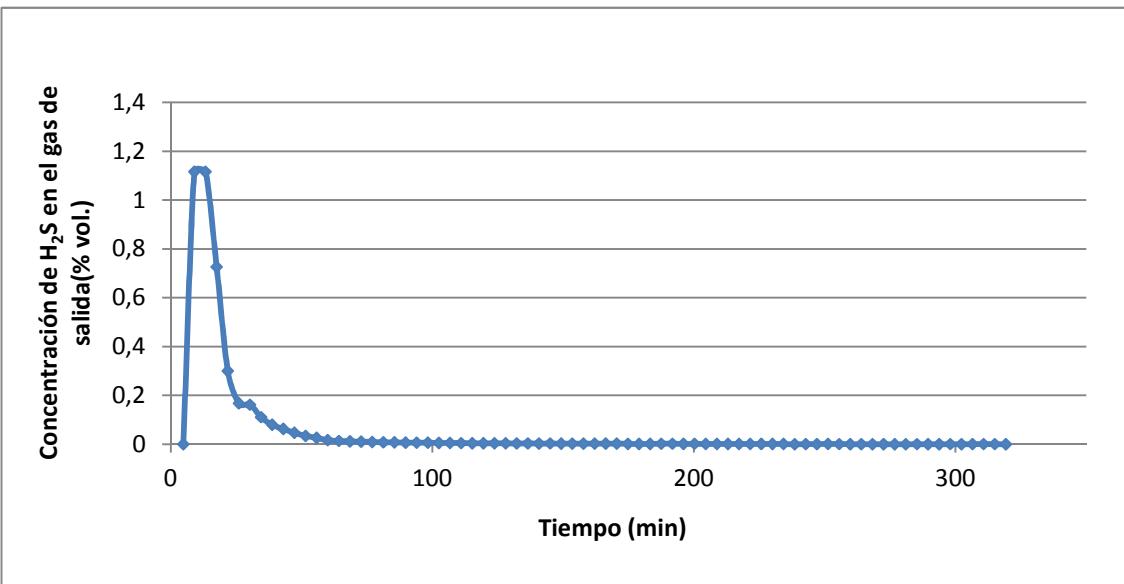


Figura 11. Desulfuración del reactor a 900°C y 0,150 ml/min de agua.

3.2.2 Desulfuración de una corriente gaseosa con granalla

Con estos experimentos se pretende comprobar el efecto desulfurante de la granalla ante una corriente de gas con H₂S. Se ha evaluado dicho comportamiento a 700 y 800°C, comparando los resultados con los blancos de retención del reactor a dicha temperatura. Los resultados de la concentración de H₂S medida en el gas de salida se muestran en las figuras 25 (800°C) y 26 (700°C)

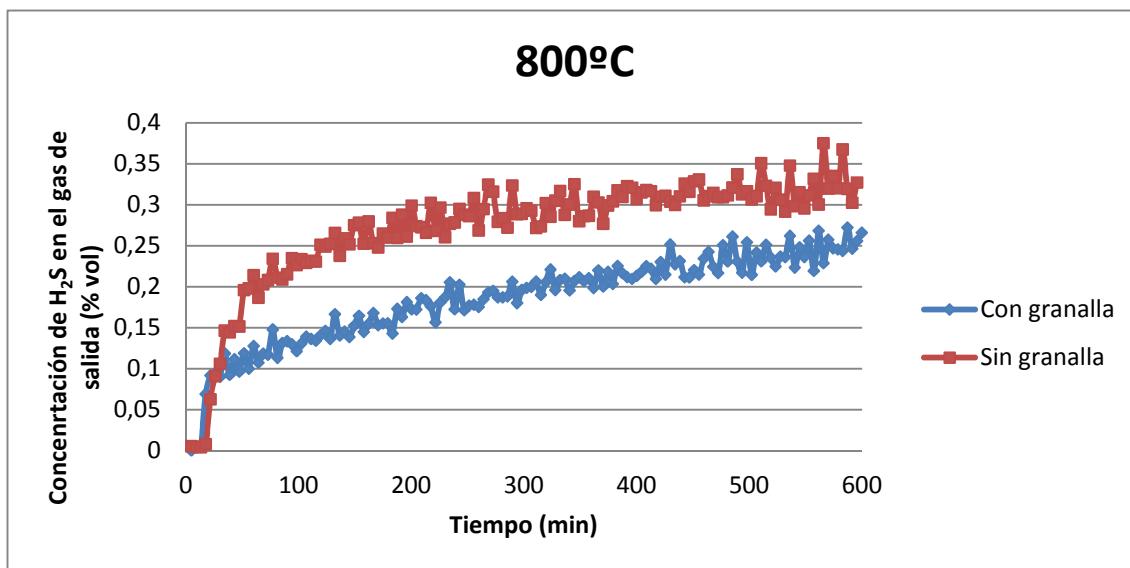


Figura 12. Efecto de la granalla en la desulfuración de un gas a 800°C.

Como era de esperar la cantidad de H_2S en el gas de salida en los primeros minutos es muy baja tanto con granalla como sin granalla, debido a que el reactor es capaz de retenerlo en gran medida. Progresivamente la concentración de H_2S en el gas va aumentando, lo que significa que el grado de retención va disminuyendo. La concentración de H_2S en el gas de salida es siempre mayor en el blanco, lo que significa que, dado que la alimentación es la misma en ambos casos, la granalla tiene cierto carácter desulfurante.

Si se tiene en cuenta la cantidad total de H_2S alimentada, 648 mLN (calculado teniendo en cuenta la duración del experimento y el caudal de H_2S alimentado), el reactor retiene por si mismo aproximadamente un 45% vol. de dicha cantidad. La granalla logra retener aproximadamente un 16,5% vol. adicional.

En términos de masa 1 gramo de granalla retiene 0,107 g de H_2S a 800°C bajo las condiciones de operación establecidas

A continuación, en la Figura 13, se muestran los resultados análogos obtenidos a 700°C.

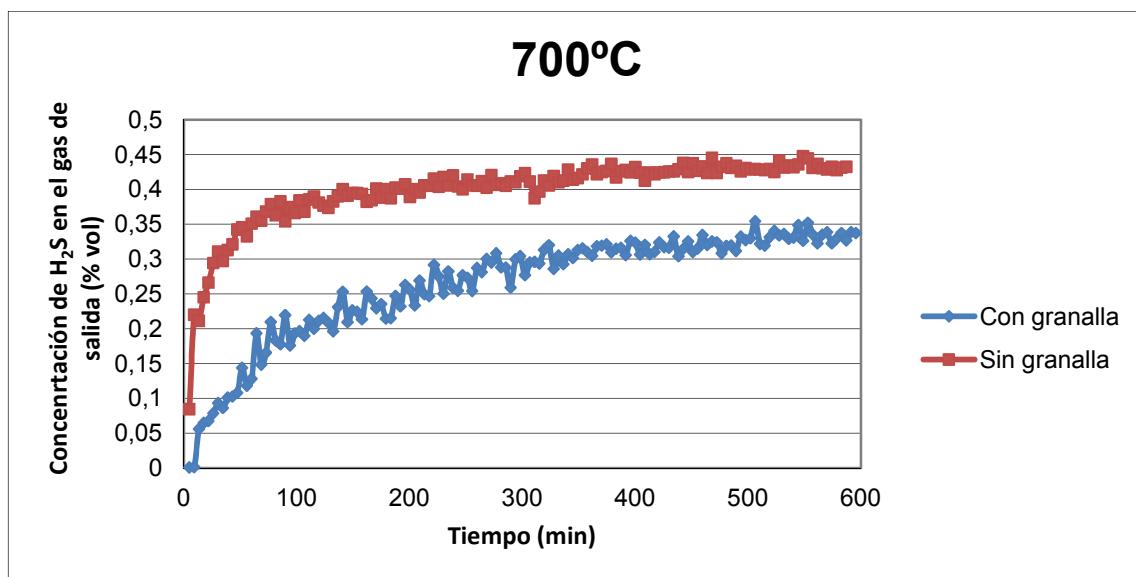


Figura 13. Efecto de la granalla en la desulfuración de un gas a 700°C.

A 700°C, la granalla también contribuye a la desulfuración del gas, pues la concentración de H₂S en el gas de salida es menor cuando se introduce granalla en el reactor que en el experimento blanco.

Teniendo en cuenta la cantidad de H₂S alimentada en total al reactor, el reactor por sí mismo logra retener tan solo un 22%. Sin embargo, en este caso, la granalla logra retener un 21 % de esta cantidad a 700°C, es decir, cada gramo de granalla retiene 0,14 g de H₂S, cantidad superior a la obtenida a 800°C.

Resulta a priori poco lógico, ya que el material del que está hecho la granalla y el reactor es similar. En los experimentos a 700°C, el reactor retiene menos cantidad de H₂S mientras que la granalla retiene más. Este hecho podría ser explicado porque mientras que la granalla es nueva tras cada experimento, el reactor, que pese a realizar una limpieza tras cada experimento, sigue conteniendo cierta cantidad de H₂S, ya que en los procesos de limpieza, apenas puede eliminarse un 20% del H₂S retenido tras cada experimento, por lo que se va acumulando.

Por tanto, como resultado de estos experimentos a 700 y 800°C se puede concluir que la disminución de la temperatura (de 800 a 700°C) favorece la retención de H₂S con granalla. Además hay que tener en cuenta que el aumento de la temperatura a la hora de trabajar con granalla puede dar problemas de sinterización. De hecho, en el experimento realizado a 800°C ya se observó cierto grado de sinterización, ya que la granalla se quedó algo aglomerada, a pesar de estar mezclada

con arena (en proporción 1 granalla/2 arena). Por ese motivo se decidió no aumentar más la temperatura y, además, aumentar la proporción de granalla/arena a 1/3 para evitar dicho problema de sinterización.

3.3 Pruebas de alimentación de los alquitranes.

Estas pruebas se realizaron con el fin de determinar si todos los alquitranes alimentados al proceso se acumulaban en algún punto de la instalación (evaporador, tuberías...) debido a una posible polimerización o condensación.

3.3.1 Evaporación y condensación consecutiva de los alquitranes

En este caso se analizó el condensado recogido en el balón del condensador, determinando su contenido en que (mediante el método Karl Fisher) y su contenido en carbono orgánico (con un analizador de carbono orgánico total, TOC) Los resultados obtenidos no fueron coherentes, ya que el balance de carbono cerraba en torno al 50%, lo que podía indicar varias cosas:

- No estaba llegando toda la cantidad de alquitrán alimentada al sistema de condensación debido a una posible condensación o polimerización previa en las tuberías.
- Se estaba alimentando un caudal real de alquitranes menor al establecido por fallo de la bomba.
- El sistema de condensación no es capaz de retener todos los alquitranes.
- Los resultados del TOC contenían cierto error ya que la mezcla recogida en el condensador (agua y alquitrán) no era todo lo homogénea que requería dicho método de análisis.

Debido a que esta prueba de alimentación no reflejó si realmente ésta se producía de forma correcta o no, se decidió hacer una prueba de combustión.

3.3.2 Combustión completa de los alquitranes

A diferencia de la anterior prueba, ésta sí dio unos resultados más concluyentes. En la Figura 14 se muestra la conversión del carbono alimentado como alquitrán a CO_2 , único compuesto de carbono detectado en el gas durante la combustión, lo que indica el desarrollo de una combustión completa.

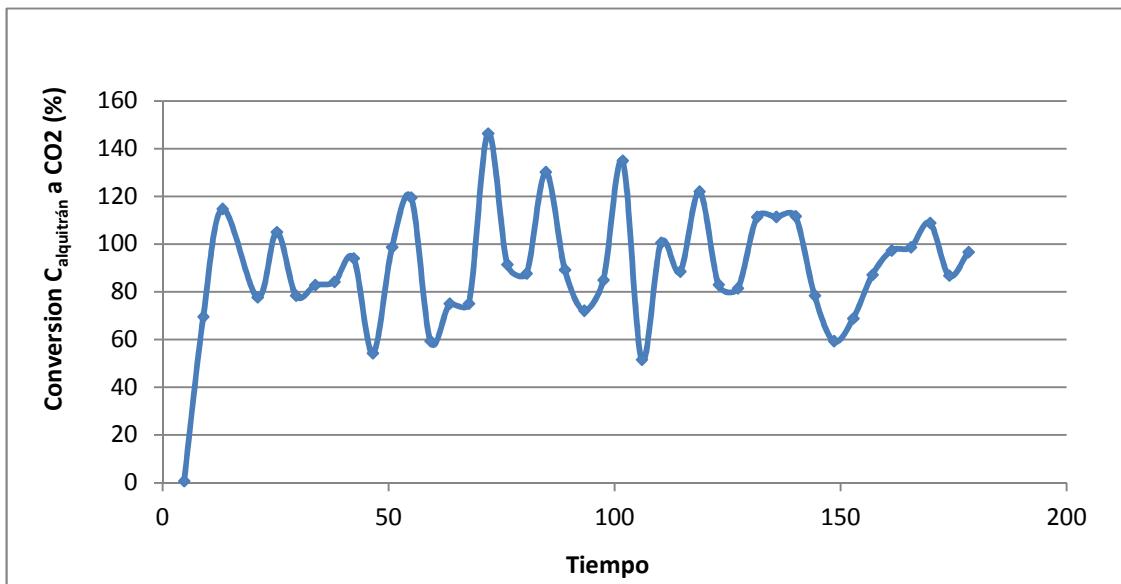


Figura 14. Conversión del carbono alimentado como alquitrán a CO₂ en la prueba de combustión.

Estos resultados muestran cierto grado de dispersión, probablemente debido a los pulsos de la bomba, pero se obtiene un valor medio de conversión del carbono alimentado como alquitrán a CO₂ superior al 90% por lo que puede concluirse que al reactor efectivamente llega casi la totalidad del alquitrán que se espera estar alimentando.

3.4 Efecto combinado de la desulfuración con granalla y el craqueo de alquitranes.

En primer lugar, y antes de comprobar el efecto desulfurante de la granalla previamente al reformado de alquitranes, se realizó un pequeño estudio de la influencia de la relación S/C, parámetro muy importante en este proceso, en la Figura 15 se muestran los resultados de conversión de carbono alimentado como alquitrán a carbono gaseoso para dos relaciones S/C distintas: 1,5 y 2,5.

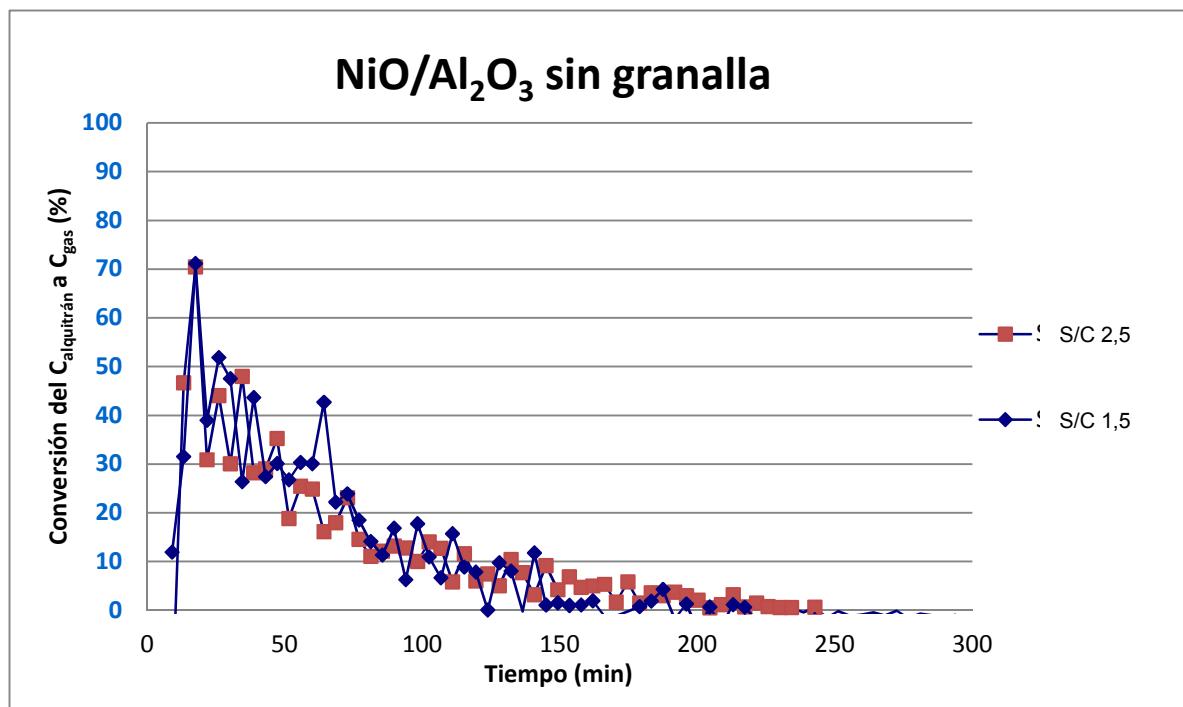


Figura 15. Conversión del carbono alimentado como alquitrán a carbono gaseoso con el catalizador de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin granalla y con unas relaciones S/C de 1,5 y 2,5.

En los resultados obtenidos con el catalizador de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ variando las relaciones S/C a 1,5 y 2,5 se observa un comportamiento muy similar, con un valor máximo en ambos casos en torno al 70% de conversión, con una desactivación progresiva en la que entre los minutos 50 y 100 parece mostrar una menor desactivación el catalizador con la relación S/C más baja, mientras que de allí en adelante, el catalizador con la relación S/C más alta demuestra tener más vida útil (aproximadamente unos 30 minutos más).

Por este último motivo, se escogió el de mayor relación S/C para ver el efecto de la granalla.

En la Figura 16, se muestra el efecto que produce la adición de un lecho de granalla antes del lecho catalítico para el reformado de alquitranes. En este caso de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, cuando se trabaja con una relación S/C igual a 2,5

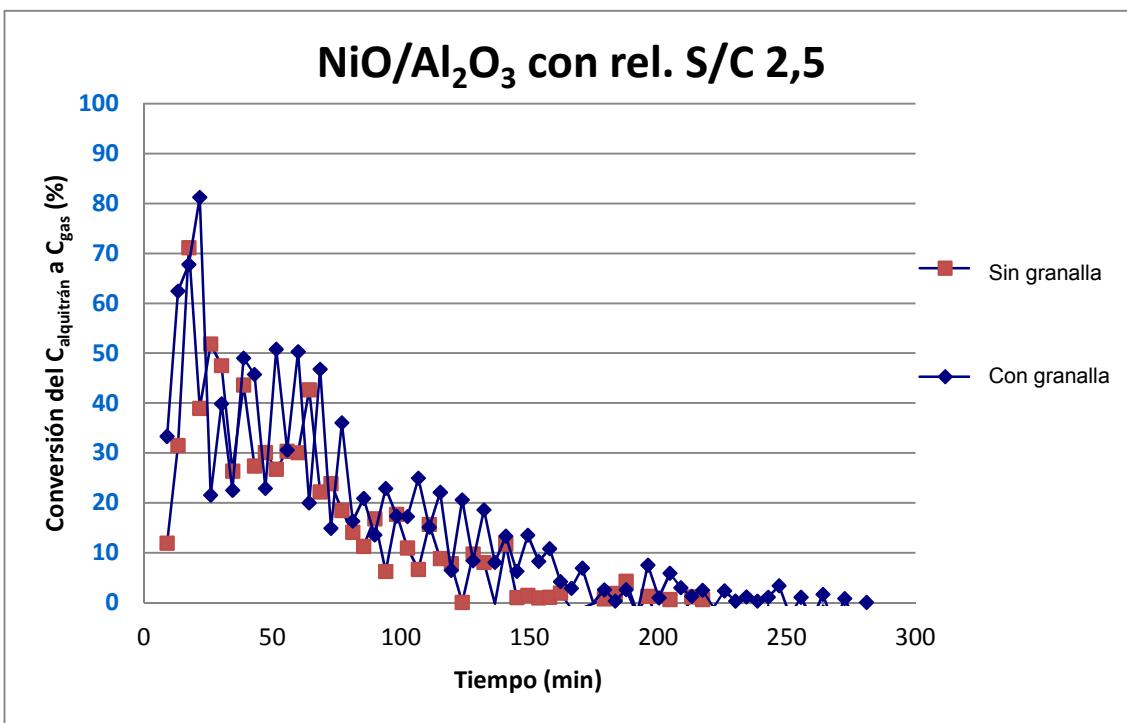


Figura 16. Conversión del carbono alimentado como alquitrán a carbono gaseoso con el catalizador de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con/sin granalla y una relación S/C de 2,5.

En los resultados obtenidos al añadir la granalla al lecho del catalizador de NiO se aprecia mejoría respecto al que no tiene granalla. En primer lugar el valor máximo pasa de ser un 70% a un 80% en el caso de la granalla. Entre los 40 y 70 minutos se puede ver claramente como los valores de conversión del lecho con granalla están alrededor del 50% mientras que los obtenidos sin granalla están en torno al 30%. Entre los minutos 100 y 150 sucede algo similar, manteniéndose la conversión obtenida con el lecho doble de granalla y catalizador de NiO un 10% por encima del obtenido simplemente con catalizador de NiO.

Finalmente, el tiempo de desactivación total del catalizador con granalla es de casi 5 horas, mientras que en el caso del catalizador sin granalla es de menos de 4 horas, es decir, alarga aproximadamente un 20% la vida del catalizador, además de proporcionar conversiones entre un 10 y un 20% mayores en ciertos momentos del proceso.

4 Conclusiones

Los objetivos principales de este trabajo han sido: en primer lugar comprobar la actividad catalítica de varios catalizadores estudiados ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y varios catalizadores de Pt y Pd) en el proceso de reformado de alquitrances con vapor de agua y, por otro lado, comprobar el efecto de la granalla en la etapa de desulfuración del gas de gasificación, necesaria por el rápido envenenamiento de la muchos de los catalizadores en presencia de H_2S .

Con los estudios de actividad catalítica ha quedado demostrado que el catalizador de NiO utilizado proporciona unas conversiones muy superiores (principalmente en la primera mitad del experimento) al resto de catalizadores probados, alcanzando máximos de entre el 60 y 100% de conversión de carbono de los alquitrances a carbono gas, sin embargo, sufre una desactivación progresiva en presencia de H_2S .

También se ha podido demostrar como los catalizadores (A y B, de composiciones desconocidas) de Pt y Pd han demostrado una gran resistencia a la desactivación, ya que no varían su conversión en más de un 5-10% lo largo de 10 horas de experimento, a pesar de que sus conversiones son bajas, del 30 y 20% respectivamente.

En cuanto al experimento realizado con el catalizador de Fe_2O_3 y bajo determinadas condiciones de operación, se ha comprobado que añadir al catalizador una sal de Ca para formar CaO en el catalizador proporciona beneficios en cuanto a que la conversión máxima aumenta (de un 25% sin CaO a un 35% con CaO aproximadamente), sin embargo, el tiempo de vida del catalizador permanece prácticamente igual.

En la segunda parte de este trabajo, se estudió la retención del H_2S por parte del reactor y de la granalla a dos temperaturas distintas, 700 y 800°C. Con ello se han llegado a distintas conclusiones.

En primer lugar, respecto a los experimentos de desulfuración, se ha comprobado que al alimentar el caudal de agua se produce una limpieza del reactor mucho más rápida. Por otro lado, se han hecho cálculos gráficos a las dos temperaturas (700 y 800°C) para determinar las cantidades de H_2S que retenía el reactor, posteriormente el reactor con granalla, y por diferencia la granalla, llegando a la conclusión de que la granalla retiene mayor cantidad de H_2S a 700°C,

aproximadamente 0,11 g de H₂S por g de granalla a 800°C y 0,14 g en el caso de la temperatura más favorable, a pesar de que en el caso de los reactores, el comportamiento es opuesto, retiene mayor cantidad a 800°C, pero esto puede ser debido a que el reactor podría estar más saturado H₂S a 700°, ya que el experimento se realizo varios experimentos posteriores al de 800°C y se ha demostrado que los experimentos de limpieza no son muy efectivos.

Sobre la alimentación de alquitranes se puede concluir que la prueba de combustión dio unos resultados positivos, obteniendo un valor medio de conversión superior al 90%, de manera que casi la totalidad del alquitrán efectivamente se está alimentando. Por otro lado, la prueba de evaporación y evaporación de alquitranes dio unos resultados incoherentes ya que el balance de materia cerraba al 50%. Con ello se puede concluir que, probablemente, el sistema de condensación no es capaz de retener todos los alquitranes o bien no estaba llegando todos los alquitranes debido a una posible condensación o polimerización previas en las tuberías.

Finalmente, los experimentos realizados con NiO, variando la relación S/C y el lecho de granalla, han demostrado que las conversiones obtenidas con granalla aportan un máximo de conversión mayor y, en general, una conversión ligeramente mayor a lo largo de todo el experimento y, por consiguiente, un mayor tiempo de vida del catalizador. La comparación de las relaciones S/C de 1,5 y 2,5 no ha mostrado grandes diferencias, sin embargo, se puede apreciar cierta mejoría en el tiempo de vida del catalizador a una menor relación S/C.

5 Trabajos futuros

De acuerdo con las conclusiones obtenidas, se proponen a continuación posibles líneas de investigación para continuar con este trabajo:

- Realizar más experimentos variando las condiciones de operación, como la temperatura o trabajando a mayores relaciones S/C, ya que en algún estudio [29] se han llegado a probar relaciones S/C de hasta 6, y así poder ver una tendencia de los productos más clara.
- Realizar experimentos con catalizador de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopado con algún otro material, como CaO o MoO , que según la literatura, proporcionan un tiempo de vida mayor al catalizador.
- Realizar pruebas de retención de azufre con el char obtenido en la pirólisis de los distintos residuos con los que se trabaja en el GPT (lodos de depuradora, harinas cárnica, ya que algunos estudios demuestran la capacidad de adsorción de H_2S de distintos tipos de char [2]).
- Realizar experimentos con otros materiales desulfurantes, tales como el óxido de cinc, para ello habría que realizar una modificación en el proceso, ya que al usar otra temperatura de trabajo distinta a 800°C , se necesitaría un segundo reactor, el primero para desulfurar la corriente a la temperatura de trabajo óptima del material desulfurante y un segundo reactor para craquear la corriente de alquitranes ya con menor (o ninguna, en el mejor de los casos) concentración de H_2S .

6 Bibliografía

1. Wesmoreland, P.R., Gibson, J.B., Harrison, D.P., *Environ.Sci.Technol*, 1977.
2. María Esther Cascarosa Salillas, J.A., Gloria Gea, *Aprovechamiento energético de harinas cárnicas mediante pirólisis y gasificación en lecho fluidizado*. Tesis doctoral, 2012.
3. Li, C. and K. Suzuki, *Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009. **13**(3): p. 594-604.
4. DC, E., *Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils*. pyrolysis oils from biomass, 1988.
5. LCR, S., *Gasification of wood, urban wastewood and other wastes in a fluidised bed reactor*. Technishche Wissenschaften ETH Zurick, 2001.
6. Anna P, S.K., Wlodzimierz B, *Effect of operating conditions on tar and gas composition i nhigh temperatura air/steam gasification of plastic containing waste*. *Fuel Process Technol* 2006.
7. Devi, L., K.J. Ptasiński, and F.J.J.G. Janssen, *A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes*. *Biomass and Bioenergy*, 2003. **24**(2): p. 125-140.
8. Simell, P.L., J.K. Bredenberg, J.B., *Purification of Tarry Fuel Gas with carbonate Rocks and Ferrous Materials*. *Fuel*, 1992.
9. Klein, C., Hurlbut, H., *Manual of mineralogy*. 1993. **21st ed**.
10. Rapagna, S.J., N; Kiennemann, A; Foscolo, P.U., *Steam gasification of Biomass in a Fluidized Bed of Olivine Particles*. *Biomass and Bioenergy*, 2000.
11. Courson, C.M., E; Petit, C; Kiennemann, A., *Development of Ni Catalysts for Gas Production from Biomass Gasification. Reactivity in Steam and Dry reforming*. *Catal Today*, 2000.
12. Wen, Y.W.C., E., *Catalytic pyrolysis of a coal tar in a fixed bed reactor*. *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, 1984.
13. Simell, P.L., J.K; Bredenberg, J.B., *Catalytic Purification of Tarry Fuel Gas with Carbonate Rocks and Ferrous Materials*. *Fuel*, 1980.
14. Z. Abu El-Rub, E.A.B., G.Brem, *Rewiev of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes*. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2004.
15. Chembukulam, S.K.D., A. S; Kovllur, N. L; Seshargi, R. K; Valdyeswaran, R., *Smokeless Fuel from Carbonized Sawdust*. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, 1981.
16. Seshardi, K.S.S., A., *Effect of Temperature Pressure and Carrier Gas on the Cracking of Coal Tar over a Char Dolomite Mixture and Calcined Dolomite in a Fixed Bed Reactor*. *Ind. Eng. Chem. Res*, 1998.
17. Lizzio, A.A.R., L. R., *Transient kinetics study of catalytic char gasification in carbon dioxide*. *Ind. Eng. Chem. Res*, 1991.
18. Lee, W.N., S. S; Kim, S. B; Lee, K. W; Choi, C.S., *The effect of Na₂CO₃ on the Catalytic Gasification of Rice Straw over Nickel Catalysts Supported on Kieselguhr Seung*. *Korean J. Chem. Eng*, 2000.
19. Singfoong Cheah, D.L.C., Kimberly A. Magrini-Bair, *Rewiev of Mid-to High-Temperatures Sulfur Sorbents for Desulfurization of Biomass and Coal derived Syngas*. *Energy Fuels*, 2009.
20. Baird, M.J., Schehl, R.R., Haynes, W.P., Cobb, J.T., *Fischer-Tropsch Processes Investigated at the Pittsburgh Energy Technology Center since 1944*. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* , 1980(19): p. 175-191.
21. Smith, E.H., *Removal of cadmium, zinc, and lead from wastewater using recycled shot-blast fines*. *Metal Finishing*, 1995. **93**(11): p. 13-25.

22. Ruttens, A., Mench, M., Colpaert, J. V., Boisson, J., Carleer, R., Vangronsveld, J., *Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. I: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and plant availability of metals*. Environmental Pollution, 2006. **144**(2): p. 524-532.
23. Ruttens, A., Colpaert, J. V., Mench, M., Boisson, J., Carleer, R., Vangronsveld, J., *Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching*. Environmental Pollution, 2006. **144**(2): p. 533-539.
24. Vilarinho, C., Castro, F., Mendonça, B., Coelho, C., *Incorporation of wastes in lightweight aggregate of expanded clay for construction applications*. 2007.
25. Takeshi Furusawa, K.S., Yoshihiko Kori, Yasumoto Miura, Masahide Sato, Noboru Suzuki, *Steam reforming of naphthalene/benzene with various types of Pt- and Ni-based catalysts for hydrogen production*. Fuel, 2011.
26. Baohua Yue, X.W., Xinpeng Ai, Jun Yang, Lin Li, Xionggang Lu, Weizhong Ding, *Catalytic reforming of model tar compounds from hot coke oven gas with low steam/carbon ratio over Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts*. Fuel Processing Technology, 2010.
27. Chunshan Li , D.H., Kenzi Suzuki, *Steam reforming of biomass tar producing H₂-rich gases over Ni/MgO_x/CaO_{1-x} catalyst*. Bioresource Technology, 2008.
28. Kelfin M. Hardiman , T.T.Y., Adesoji A. Adesina ,Eric M. Kennedy , Bogdan Z. Dlugogorski *Performance of a Co-Ni catalyst for propane reforming under low steam-to-carbon ratios*. Chemical Engineering Journal, 2004.
29. Natalia Morlanés Sánchez, F.V.M.F., *Obtención de hidrógeno mediante el reformado catalítico de nafta con vapor de agua*. Tesis doctoral.



ANEXO A:

ANTECEDENTES

A Antecedentes.

A.1 Aspectos generales de la gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso se transforma en un gas combustible en presencia de un agente gasificante, que suele ser oxígeno, aire o vapor de agua. El gas procedente de la gasificación contiene principalmente CO, CO₂, H₂ e hidrocarburos ligeros en diferentes proporciones, según el origen de la materia prima que se utiliza y las condiciones de operación del proceso. Junto al gas también se generan otros productos: un residuo sólido carbonoso (*char* de gasificación) y una mezcla de vapor de agua y compuestos orgánicos condensables, que son arrastrados por el gas y, debido a su facilidad para condensar, suponen un riesgo para los equipos en los que se utilice el gas obtenido.

Antes de poder aprovechar estos gases de gasificación, es imprescindible conseguir eliminar los alquitranes de la corriente, ya que éstos son causantes de corrosión, ensuciamiento, taponamiento de filtros, tuberías e inyectores en motores de combustión interna.

Según el agente gasificante que se emplee, predomina un tipo u otro de reacciones en el proceso y el gas producto varía en su composición y poder calorífico.

Cuando se gasifica con aire, que es el agente gasificante más común, parte de la materia prima procesada se oxida con el oxígeno presente en el aire, generándose así el calor necesario para mantener el proceso. El gas obtenido contiene un gran porcentaje de nitrógeno, de modo que el producto gaseoso se encuentra bastante diluido, disminuyendo así su poder calorífico, que ronda los 5 MJ/m³N. El gas obtenido es apropiado para motores de combustión interna convencionales.

Este efecto de dilución puede evitarse utilizando O₂ puro como agente gasificante; en este caso se obtiene un gas de mayor calidad (10-14 MJ/m³N). Por otro lado, la gasificación con vapor de agua mejora el rendimiento a hidrógeno en el gas producto, que puede alcanzar el 50-55 % en volumen. Es el proceso más adecuado para la obtención de gas de síntesis, es decir, un gas con una composición adecuada para ser utilizado como materia prima en la elaboración de compuestos como metanol, etanol o gasolina sintética. Su principal inconveniente es que la gasificación con vapor de agua requiere un aporte continuo de energía puesto que es un proceso altamente endotérmico.

En cualquier caso, el producto gaseoso de la gasificación tiene cierto poder calorífico, por lo que puede ser aprovechado energéticamente o para generación de electricidad en turbinas o motores de combustión interna. Una vez purificado, el gas puede ser utilizado también como materia prima para producir compuestos como metanol, metano, amoniaco, líquidos Fischer-Tropsch...Otra opción es el ciclo combinado con gasificación integrada (IGCC). El proceso IGCC usa el gas generado en la gasificación para impulsar una turbina de gas, cuyo calor residual se pasa a un sistema de turbina de vapor. El sistema resultante es la configuración de un ciclo combinado de alto rendimiento y bajos niveles de contaminación.

Etapas de la gasificación:

Con independencia del tipo de lecho utilizado, el proceso de gasificación de biomasa está constituido por una serie de etapas:

- Una primera etapa de calentamiento hasta 100°C, que provoca el secado de la biomasa por evaporación del agua contenida en la misma.
- La segunda etapa (300-500°C) es un proceso de pirólisis en el que, mediante calor y en ausencia de suficiente oxígeno, la materia prima se descompone en una fracción sólida carbonosa (*char*) y una mezcla de gases no condensables y vapores orgánicos (alquitranes primarios).
- La tercera etapa (a partir de 500°C) es la oxidación parcial de la fracción pesada de la biomasa, mediante la que se genera el calor necesario para que el proceso se mantenga. También se producen reacciones secundarias en las que los gases y vapores desprendidos en la pirólisis reaccionan dando gases (CO, CO₂, H₂), alquitranes y coque.
- La última etapa (800-850°C) la constituyen las reacciones sólido-gas, mediante las que el sólido remanente se convierte en gas, y reacciones de reformado de los alquitranes con los gases circundantes. Se trata de reacciones de reducción fundamentalmente endotérmicas, algunas de las cuales tienen lugar en muy poca extensión, o sólo tienen lugar en determinadas condiciones, como ocurre con algunas reacciones de hidrogenación y/o reformado.

A.2 Los alquitranes

A.2.1 Definición y composición de los alquitranes

Además de CO, H₂, CO₂, CH₄ y otros hidrocarburos ligeros, H₂O (v) y N₂ (en caso de gasificar con aire, el gas producto de la gasificación arrastra compuestos contaminantes como partículas sólidas, sustancias inorgánicas (HCN, NH₃, HCl, H₂S...) y compuestos orgánicos condensables, que se denominan alquitranes, y que suponen una importante limitación para el desarrollo de la gasificación.

Los alquitranes son una compleja mezcla de hidrocarburos condensables a altas temperaturas y de alto peso molecular (mayor que el benceno de acuerdo con la propia definición establecida en el “Tar protocol”[3]. Estos compuestos son difíciles de eliminar y además pueden condensar o polimerizar en estructuras más complejas ensuciando, taponando e incluso corroyendo tuberías, intercambiadores de calor, filtros, etc..., lo cual puede afectar gravemente a la eficiencia y los costes del proceso. Por ello, antes de poder aprovechar los gases de gasificación, es clave la limpieza de este gas.

La problemática operacional que conlleva la presencia de alquitranes en el gas de gasificación varía según el tipo de aplicación que se le quiera dar a dicho gas. Cada aplicación presenta unos límites de tolerancia distintos respecto a la concentración de alquitranes. La presencia de alquitranes en el gas no es tan importante si éste se quema directamente en calderas para producir calor, aunque se debe tener en cuenta que los gases generados en su combustión deberán cumplir con los límites de legislación ambiental. Además, en las aplicaciones de combustión directa, la temperatura del gas en las líneas de transporte debe mantenerse por encima del punto de rocío de los alquitranes para evitar posibles obstrucciones en las mismas. Si el gas de gasificación se utiliza en otro tipo de sistemas, por ejemplo en un motor de combustión interna, es necesario obtener un gas libre de alquitranes. En la reunión EU/IEA/US-DOE de 1998 sobre las medidas de alquitranes en Bruselas, se acordó por los expertos definir el alquitrán o “tar” como todo aquel contaminante orgánico con un peso molecular mayor que el del benceno.

A.2.2 Clases de alquitranes

Los parámetros de operación tales como tipo de agente gasificante, temperatura, tiempo de residencia, etc..., en la gasificación tienen un papel importante en la formación de alquitrán.

Elliott [4] estudió la formación de los distintos compuestos orgánicos en función de la temperatura, obteniendo el siguiente esquema, mostrado en la Figura 17.

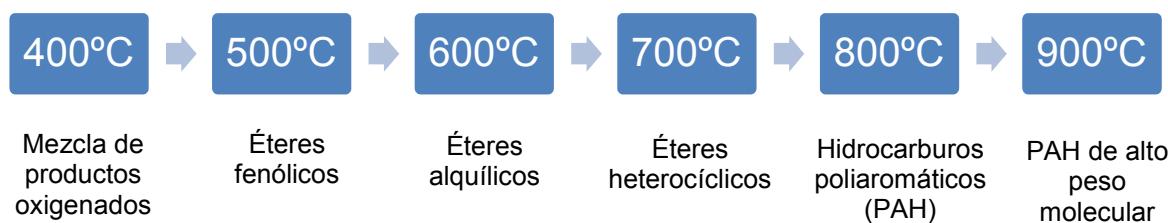


Figura 17. Composición del tar en función de su temperatura

Basándose en el peso molecular de los compuestos, algunos autores [5], [6] clasifican los alquitranes en cinco clases, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Lista de compuestos considerados para distintas clases de alquitranes.

Clase de alquitrán	Nombre	Propiedades	Compuestos representativos
1	Indetectable-GC	Alquitranes pesados, no pueden ser detectados por el cromatógrafo	Fragmentos de la biomasa
2	Heterociclos aromáticos	Alquitranes que contienen heteroátomos, altamente solubles en agua	Piridina, fenol, cresol, quinolina, isoquinolina, dibenzofenol
3	Aromáticos ligeros (1 anillo)	Normalmente hidrocarburos con un anillo. No suponen un problema en cuanto a su solubilidad o condensación	Tolueno, etilbenceno, xileno, estireno
4	PAH ligeros (2-3 anillos)	Compuestos con 2 o 3 anillos, condensan a baja temperatura	Indeno, naftaleno, metilnaftaleno, acenaftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno
5	PAH pesados (4-7 anillos)	Compuestos con más de 3 anillos, estos componentes condensan a altas temperaturas	Fluoranteno, criseno, pireno, perileno, coroneno

Además, otros autores han realizado clasificaciones según los compuestos obtenidos en los alquitrances de distintos procesos de gasificación y pirólisis a distintas temperaturas, como se puede ver en la Tabla 6.

Tabla 6. Componentes químicos en los alquitrances de distintos procesos termoquímicos [3]

Proceso	Componentes
Pirólisis flash convencional (450-500°C)	Aldehídos, cetonas, furanos, ácidos, alcoholes, complejos fenoles
Pirólisis flash a alta temperatura (600-650°C)	Bencenos, fenoles, naftalenos, bifenilos, fenantrenos, benzofuranos, benzaldehídos.
Gasificación con vapor convencional (700-800°C)	Naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, benzaldehídos, fenoles, naftofuranos, benzantracenos
Gasificación con vapor a alta temperatura (900-1000°C)	Naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoranteno, pireno, acefanantrileno, benzantracenos, benzoperenos

A.2.3 Eliminación del alquitrán

En general, los métodos de eliminación de los alquitranes se puede clasificar como primarios o secundarios, según donde se realice, tal y como se observa en las Figuras 18 y 19.

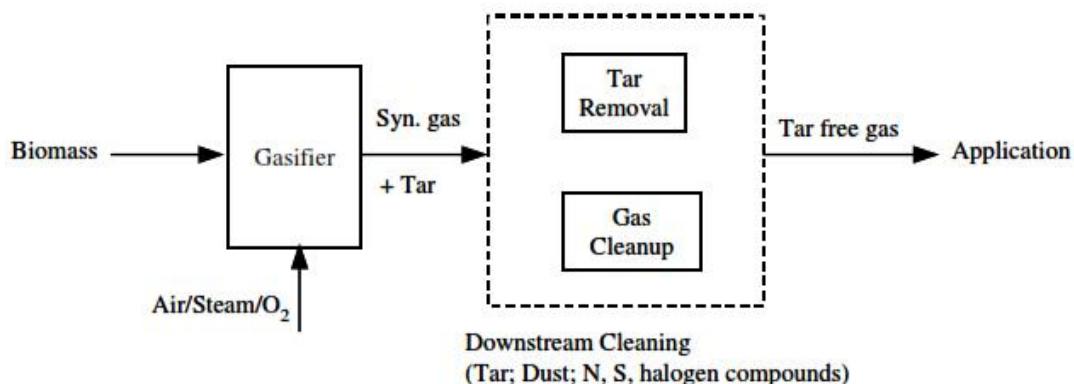


Figura 18. Eliminación de tar por método secundario [7].

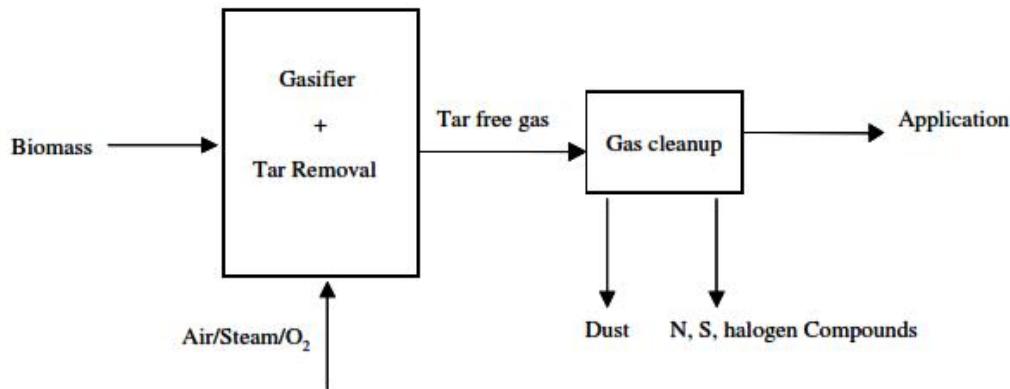


Figura 19. Eliminación de tar por método primario [7].

La eliminación primaria se define como todas las medidas tomadas en la etapa de gasificación para prevenir la formación de alquitrán o disminuirla en el mayor grado posible. Esta eliminación requiere un amplio estudio y optimización de las condiciones de operación y diseño del reactor, y puede favorecerse mediante el uso de algún catalizador capaz de promover la gasificación.

La eliminación secundaria es usada para limpiar el gas caliente de salida de gasificación, los métodos para ello pueden ser tanto físicos (ciclones, filtros...) como químicos (craqueo térmico o catalítico de los alquitranes)

En general, la aplicación de métodos físicos para la limpieza del gas no soluciona el problema, sino que origina otro residuo que debe ser tratado y gestionado correctamente. En cambio, el craqueo de los alquitranes permite mejorar la eficiencia global de la gasificación, al transformar los alquitranes en hidrocarburos gaseosos que contribuyen a elevar la calidad del gas

Definiendo craqueo como un proceso químico mediante el cual se rompen los enlaces de unas moléculas grandes para formar unas más simples, se pueden diferenciar dos tipos de craqueo, térmico o catalítico.

En el craqueo térmico la ruptura de los enlaces de las grandes moléculas orgánicas se produce únicamente debido a las altas temperaturas (900-1200°C) por lo que supone un alto coste energético y en general un craqueo incompleto.

Por otro lado, en el craqueo catalítico se utilizan diversos catalizadores con los que se puede variar la selectividad a determinados gases, según lo que interese y además permite el uso de unas temperaturas más moderadas (700-900°C). Este tipo de proceso ha sido ampliamente estudiada por muchos autores y es en el que se va a

centrar el trabajo. A continuación se muestra una revisión sobre los catalizadores normalmente utilizados para el craqueo catalítico de los alquitranes.

A.3 Tipos de catalizadores utilizados para el craqueo de los alquitranes

Los catalizadores usados para el craqueo catalítico de los alquitranes obtenidos en la gasificación de biomasa se pueden clasificar atendiendo a la naturaleza del catalizador, es decir, si son catalizadores sintetizados o minerales naturales (con algún tratamiento o no).

A.3.1 Minerales

Los minerales son sustancias naturales, de origen inorgánico y con una composición química normalmente definida, que poseen una disposición ordenada de los átomos de los que se compone. Los catalizadores que pertenecen a este grupo, están disponibles en la naturaleza y pueden usarse directamente en el proceso, realizando algún tratamiento previo si es necesario (por ejemplo, secado o calcinado). En general, estos catalizadores son mucho más económicos que los catalizadores sintéticos.

Dentro de este grupo de catalizadores naturales se encuentran:

- Rocas calcinadas (calcita, magnesita, dolomita)
- Olivino
- Minerales de arcilla
- Minerales de hierro

A.3.1.1 Rocas calcinadas

Entre las rocas calcinadas se encuentran la calcita, magnesita y dolomita calcinada. Los óxidos más abundantes en ellas son el CaO y/o MgO. Simell y cols.[8] clasifican los catalizadores obtenidos de calentar la caliza, el carbonato de magnesio y la dolomita respectivamente según su proporción CaO/MgO, como se observa en la Tabla 7.

Tabla 7. Clasificación de rocas basada en su relación CaO/MgO

Tipo	Relación CaO/MgO
Caliza	>50
Caliza dolomítica	4-50
Dolomita calcítica	1,5-4
Dolomita	1,5

Simell y cols. [9] estudiaron la actividad catalítica de estas rocas, concluyendo que se puede mejorar mediante el aumento de la proporción Ca/Mg, disminuyendo el tamaño de grano y aumentando la concentración del metal activo. Los factores que causan la desactivación están relacionados principalmente con la formación de coque, que causa la desactivación del catalizador debido al taponamiento de sus poros activos.

Las principales ventajas en el uso de estos materiales son su abundancia y su precio asequible. Las dolomitas, además, pueden llegar a proporcionar conversiones de alquitrán a gas de hasta un 95%. A menudo son usadas como lecho guarda, para proteger otros metales más caros de venenos, tales como el H₂S. El principal problema de la dolomita es su fragilidad, lo cual dificulta su uso en lechos fluidizados.

A.3.1.2 Olivino

El olivino se compone principalmente de silicatos de hierro y magnesio. La actividad catalítica de este mineral, parece estar relacionada con sus contenidos en MgO y Fe₂O₃, siendo el contenido de este último mucho mayor que en la dolomita. La principal ventaja de este mineral es su bajo coste, y frente a la dolomita, su resistencia a la atrición.

Los estudios realizados con olivino son mucho menores que con otros catalizadores. Rapagna y cols. [10] compararon la eliminación de los alquitranes con olivino y con dolomita, obteniendo que la actividad del olivino es comparable a la de la dolomita en un lecho fluidizado. Courson y cols. [11] mejoraron estos resultados incorporando pequeñas cantidades de níquel en el olivino. Además compararon la dolomita con el olivino a 770°C, obteniendo que con la dolomita reducían el contenido en alquitrán de 43g/m³N a 0,6 en caso de la dolomita y 2,4 en caso del olivino.

A.3.1.3 Minerales de arcilla

Los minerales de arcilla más comúnmente utilizados pertenecen a los grupos de la caolinita, montmorillonita e illita. Las composiciones químicas de estos grupos se ven reflejadas en la Tabla 8.

Tabla 8. Componentes químicos de dos materiales de arcilla [12]

Óxido	caolinita	montmorillonita
SiO₂	45,20	53,20
Al₂O₃	37,02	16,19
Fe₂O₃	0,27	4,13
FeO	0,06	-
MgO	0,47	4,12
CaO	0,52	2,18
K₂O	0,49	0,16
Na₂O	0,36	0,17
TiO₂	1,26	0,20
H₂O	14,82	23,15

Las principales ventajas de este tipo de minerales son el buen precio y la fácil eliminación después de un tratamiento simple. Por otro lado, estos catalizadores aportan menor actividad que los de níquel o la dolomita, y además, las altas temperaturas (alrededor de 800°C para la eliminación de alquitranes) hacen que pierdan su porosidad, y con ello, su actividad.

A.3.1.4 *Minerales de hierro*

Los minerales que contienen cantidades apreciables de hierro se pueden agrupar de acuerdo con sus composiciones químicas en óxidos, carbonatos, sulfuros y silicatos. En la Tabla 9 se muestra dicha clasificación.

Tabla 9. Principales minerales de hierro

Mineral	Número registrado	Fórmula química	Contenido en hierro (%) peso)
CAS			
Hematita	1309-37-1	Fe ₂ O ₃	69,94
Magnetita	1309-38-2	Fe ₃ O ₄	72,36
Goetita	1310-14-1	HFeO ₂	62,85
Siderita	14476-16-5	FeCO ₃	48,20
Ilmenita	12168-52-4	FeTiO ₃	36,80
Pirita	1309-36-0	FeS ₂	46,55

La forma reducida del hierro cataliza la eliminación del alquitrán mejor que los óxidos, pero se desactiva rápidamente en ausencia de H₂ debido a la deposición de

coque. Simell y cols. [13] comprobaron que el hierro cataliza reacciones entre los principales componentes del gas (tales como H_2 , CO, CO_2 , H_2O), como la reacción de "water gas shift". Además, comprobaron que la actividad de distintos catalizadores de óxidos de hierro era menor que la obtenida con dolomita.

Sin embargo, como se verá en el apartado de desulfuración, el hierro resulta ser un buen elemento para incorporar como lecho guarda de catalizadores sensibles al envenenamiento por H_2S , como el níquel.

A.3.2 Catalizadores sintéticos

Estos catalizadores son producidos químicamente y, en general, son más caros que los catalizadores naturales del apartado anterior.

Se pueden distinguir diversas clases de catalizadores, entre los que destacan[14].

- Char
- Metales alcalinos carbonatados
- Catalizadores de metales de transición

A.3.2.1 *Char*

El char es un material no metálico que se produce en la pirólisis de carbón o biomasa. La actividad del char está relacionada con el tamaño de poro, el área superficial y sus contenidos minerales. Los dos primeros factores dependen del método de producción del char, tales como la velocidad de calentamiento y la temperatura de pirólisis. El tercero depende fundamentalmente del tipo de precursor del char.

Diversos autores han estudiado el uso de char a 950°C en el reformado del alquitrán, obteniendo unas conversiones a gas prácticamente completas [15],[16].

A.3.2.2 *Metales alcalinos carbonatados*

Todos los metales pertenecientes al grupo 1 (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) son altamente reactivos y electropositivos. Estos metales, principalmente Li y Na, están presentes en la biomasa, sus sales son solubles y se pueden obtener a partir de las cenizas obtenidas después de algún proceso termoquímico. En la Tabla 10 se puede observar, por ejemplo, el contenido de las cenizas de una gasificación de madera.

Tabla 10. Análisis de ceniza de madera después de la gasificación.

Componente	% peso
CaO	44,3
MgO	15
K ₂ O	14,5

Algunos autores han comprobado que, en algunos casos, estos metales favorecen la sinterización de partículas, por lo que pierden actividad a altas temperaturas [17]. Además, la recuperación de los catalizadores es difícil y cara.

Lee y cols.[18] encontraron que la adición de Na₂CO₃ sobre un catalizador de níquel en la gasificación de paja de arroz producía un aumento significativo en la producción de gas. Además, los mismos autores estudiaron el uso de varios metales carbonatados del grupo 1, obteniendo el siguiente orden decreciente, siendo el comportamiento de sodio y potasio muy similar: Na > K > Cs > Li.

La ventaja de estos metales se busca en su producción natural en el propio gasificador cuando se producen las cenizas. Además, su aplicación supone la reutilización de un residuo.

A.3.2.3 Catalizadores con metales de transición

Los metales de transición son considerados como buenos catalizadores para procesos de reformado de metano e hidrocarburos. El níquel soportado sobre alúmina tiene buena actividad y es más barato que otros metales como platino, rutenio y rodio.

Estos catalizadores se estructuran en tres partes. La primera de ellas es el metal (Ni, por ejemplo) que es el sitio activo del catalizador. En segundo lugar se tiene el soporte, que proporciona resistencia mecánica y protege al catalizador ante condiciones severas, tales como atrición y altas temperaturas. Por último, se pueden añadir promotores, que en muchos casos son metales alcalinos que proporcionan al catalizador mejores características, tales como la resistencia a la desactivación.

Existe una variada selección de catalizadores comerciales de níquel, como se puede observar en el ejemplo de la Tabla 11.

Tabla 11. Productores y composiciones de distintos catalizadores comerciales basados en Ni.

Compañía	Catalizador	Composición (% peso)									
		NiO	Al ₂ O ₃	Ca	SiO ₂	K2	MgAl ₂ O ₄	MgO	Fe ₂ O	MnO	Ba
		O	O	O	O						O
United catalysts	C11-9-061	10-15	80-90	<0,1	<0,05	-	-	-	1-5	1-5	1-5
Haldor Topsoe	RKS-1	15	-	-	0,1	a	85	-			
ICI	57-3	12	78	10	0,1	-	-	-			
BASF	G1-25S	12-15	>70	-	<0,2	-	-	-			
	Níquel A	22	26	13	16	7	-	-	11		
	Níquel B	15	-	-	0,1	a	85	-			
	Níquel D	20	-	-	<0,2	-	-	-			
	Níquel E	25	>70	-	<0,2	1	-	-			

Simell y cols. [8] probaron la actividad de distintos tipos de catalizadores, en un lecho fijo a 900°C y 0,3 segundos de tiempo de residencia, llegando a la conclusión que la actividad de los catalizadores usados para la eliminación de alquitrán en esas condiciones, seguía la siguiente tendencia de orden decreciente: catalizador comercial de níquel (Ni sobre alúmina) > Dolomita > Alúmina activada > Sílice-Alúmina (mineral de arcilla)

Para finalizar con este apartado de tipos de catalizadores, en la Tabla 12 se muestra un resumen de los principales catalizadores usados en el reformado del alquitrán, con sus ventajas y desventajas más importantes.

Tabla 12. Ventajas y desventajas de los principales catalizadores usados en el reformado del tar [14].

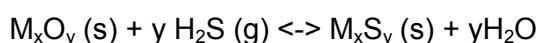
Catalizador	Ventajas	Desventajas
Rocas calcinadas	Barato y abundante, conversiones de hasta un 95% con dolomita. A veces usado como lecho guarda de catalizadores caros	Materiales frágiles y fácilmente erosionables en los lechos fluidizados
Olivino	Barato y con gran resistencia a la atrición	Menor actividad catalítica que la dolomita
Minerales de arcilla	Baratos y abundantes, sin problemas de eliminación	Menor actividad catalítica que la dolomita, no soportan las temperaturas altas (800-850°C), ya que pierden los poros.
Minerales de hierro	Baratos y abundantes	Desactivación rápida en ausencia de H ₂ y menor actividad catalítica que la dolomita.
Char	Barato, producción natural en los gasificadores, conversiones comparables a las obtenidas con dolomita	Cantidad limitada por la producción del gasificador.
Metales alcalinos	Producción natural en los gasificadores, aprovechando las cenizas producidas	Se aglomera a altas temperaturas y tiene menor actividad que la dolomita
Metales de transición	Pueden trabajar a altas temperaturas produciendo actividades mayores que la dolomita	Relativamente caro, desactivación por el azufre y los altos contenidos de alquitranes en la alimentación

En este trabajo se van a probar distintos catalizadores de metales de transición, trabajando en mayor medida con el níquel. Debido a la presencia de H₂S en la corriente de gas, estos catalizadores, sufren una rápida desactivación, por lo que se ha estudiado la posibilidad de utilizar un lecho guarda de granalla para desulfurar la corriente.

A.4 Desulfuración del gas de gasificación

Además de la problemática de los alquitranes durante la gasificación de los materiales que contienen azufre (como son los lodos de depuradora), se genera H₂S, que supone un contaminante por el gas (ya que daría origen a SO_x durante su posible combustión), y un veneno para la mayoría de los catalizadores usados por el craqueo de los alquitranes.

Muchos de los estudios realizados englobados en una gran revisión [19] se basan en el uso de distintos metales para eliminar el H₂S de la corriente que interesa limpiar. La reacción general para la eliminación del H₂S con un metal es la siguiente:



Westemorland y cols.[1] realizaron un estudio sobre la capacidad de retención de H₂S de distintos óxidos o carbonatos de bario, calcio, cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, estroncio, tungsteno, vanadio y zinc.

Los adsorbentes de zinc, manganeso, cobre, hierro y calcio son los que mejores resultados ofrecen y, por tanto, los más estudiados. Otros óxidos como los de molibdeno y tungsteno pueden formar carburos que tienen una capacidad desulfurante muy pobre. Los carbonatos de estroncio y bario tienen comportamientos similares a los de calcio, pero este último tiene un menor coste y un rango de temperatura de trabajo mayor.

Además de las propiedades termodinámicas, es importante tener en cuenta la cinética que, según diversos estudios, en el caso de la reacción de sulfuración con ZnO, CaO, Fe y Cu está regida por una cinética de primer orden.

Los materiales basados en ZnO tienen una buena capacidad de adsorción, pero tienen el problema de que la temperatura a la que pueden operar está limitada, siendo en el mejor de los casos entre 500 y 700°C cuando se modifica el zinc con hierro o titanio, formando ZnFe₂O₄ o Zn₂TiO₄ respectivamente. Por tanto, el uso de este material en el propio gasificador (que suele operar a más de 800 °C o junto a un lecho de catalizador para el reformado de los alquitranes (que también operan a altas temperaturas) está limitado.

El mismo problema surge con los materiales basados en cobre, ya que a altas temperaturas los óxidos de cobre se reducen y pierden actividad para sulfurarse.

Por el contrario, los materiales basados en CaO, por ejemplo, la dolomita, tienen que operar, para tener su mayor actividad, a temperaturas cercanas a los 900°C.

Por último, los materiales basados en hierro, a diferencia de los de cobre, siguen manteniendo una actividad aceptable incluso en su estado reducido y, además, tienen un bajo coste, por lo que reciben un mayor interés que el resto cuando las temperaturas de trabajo son altas, como es el caso en el proceso de limpieza del gas de gasificación.

Una vez revisados los adsorbentes más comúnmente utilizados para la desulfuración de corrientes gaseosas a alta temperatura, como material más apto para la planta de trabajo se ha considerado un material basado en hierro, como es el residuo procedente del proceso de granallado.

A continuación se describe, de forma detallada, qué es la granalla y los distintos procesos de granallado en los que se utiliza, así como una revisión bibliográfica de los distintos usos y aplicaciones fuera del granallado que se le han dado hasta ahora.

A.5 La granalla

La granalla es un abrasivo empleado generalmente en el tratamiento superficial de piezas metálicas. Dentro de esta definición se pueden encontrar a su vez distintas clasificaciones según los siguientes aspectos: material, forma y tamaño.

Respecto a la clasificación por el material, se diferencian dos grupos: las granallas de acero y las granallas no férricas; contando éstas a su vez con distintos tipos.

Dentro de la clasificación de la granalla por su forma, existen en el mercado granallas redondas, angulares y de alambre, todas ellas mostradas en la Figura 20.



Figura 20. Tipos de granalla.

Por último, las empresas fabricantes y distribuidoras de granalla clasifican la misma por tamaños que van desde los 0.2 a los 2 mm de diámetro.

A.5.1 Aplicaciones

En cuanto a las aplicaciones de la granalla, éstas dependen, en primer lugar, de la forma que tenga la granalla se emplea para distintas aplicaciones. Por ejemplo, la granalla redonda se emplea tanto en la limpieza de superficies como en tratamientos superficiales que conllevan un aumento de la resistencia a la fatiga de la pieza tratada. Por otra parte, la granalla angular se emplea para la creación de rugosidad en una pieza o para el granallado de piezas de gran dureza. En cuanto a la granalla de alambre, se emplea en procesos de granallado en los que dan problemas de polvo y falta de adherencia ya que esta granalla no produce polvo al romperse y, además, favorece la adherencia de recubrimientos posteriores.

Además de estas aplicaciones, a continuación se explican de forma detallada las aplicaciones principales de la granalla en general.

El granallado se define como el bombardeo de partículas de carácter abrasivo que al impactar con la pieza a tratar, dichas partículas provocan el arranque de los contaminantes o materiales de la superficie. REF. Dentro de esta definición, el granallado puede tener distintos objetivos:

- Limpieza de piezas de fundición ferrosas y no ferrosas, piezas forjadas, etc.
- Decapado mecánico de alambres, barras, chapas, etc
- Shot Peening (aumenta la resistencia a la fatiga de resortes, engranajes, etc.)
- Limpieza y preparación de superficies donde serán aplicados revestimientos posteriores (pintura, caucho, etc.).

A parte de estas aplicaciones, a continuación se resumen los distintos tipos de valorizaciones del residuo del granallado encontrados en la bibliografía.

A.5.1.1 *Uso de granalla como catalizador*

Se ha estudiado la posibilidad de utilizar granalla como catalizador en el proceso de Fischer-Tropsch, que consiste en la producción de hidrocarburos líquidos (como gasolina, keroseno, gasoil...) a partir de gas de síntesis (CO y H₂), concretamente, en el proceso de circulación de los aceites generados a partir de gas de síntesis [20]. Este proceso consiste en pasar CO, H₂ y el aceite recirculado por un

catalizador de hierro para producir hidrocarburos, desde metano a compuestos de elevado peso molecular. El calor desprendido por la reacción exotérmica es eliminado por la recirculación del aceite que es enfriado fuera del reactor y recirculado al mismo. Baird y cols. [20] investigaron la posibilidad de utilizar granalla de acero como catalizador en este proceso con objeto de ampliar el intervalo de condiciones de operación viables así como de prolongar la vida del catalizador.

El proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho móvil en el que se alimentaban unos 14 litros al día. Antes de la reacción, se oxidó la granalla, que poseía unos diámetros de 0,8 y 1,6 mm, con vapor de agua a 600 °C y una velocidad espacial (GHSV) de 400 h^{-1} , tras lo cual se sumergió en una disolución de K_2CO_3 con el fin de alcalinizar el catalizador. A continuación, el catalizador con un 0,02% de K_2O se redujo en presencia de H_2 a 2000 h^{-1} y 450°C ; tras la reducción se almacenó el catalizador en presencia de CO_2 .

Tras estas etapas, se cargó el catalizador en el reactor, creando una altura de lecho catalítico de entre 122 y 183 cm, sumergido en aceite y a una presión de 300 psig. Sin embargo, al introducir la granalla en el reactor, fue necesario aumentar el lecho para evitar obturaciones y picos de sobrepresión en el lecho de catalizador. Tras la realización de los experimentos, se obtuvo que la vida de la granalla como catalizador fueron 6 meses. Sin embargo, se tuvieron que llevar a cabo múltiples procesos de regeneración del catalizador en esos 6 meses, siendo 73 días el tiempo que pasó el catalizador sin la necesidad de regenerarlo.

A.5.1.2 *Uso de finos de granalla en la eliminación de Cd, Zn y Pb de aguas residuales*

Debido a que los límites legales de metales en aguas residuales son cada vez más restrictivos, se ha iniciado la búsqueda de tratamientos económicamente atractivos para solucionar este problema. Con este fin se han estudiado los procesos de adsorción, cuyo único inconveniente es el alto coste de los adsorbentes comerciales. Por ello, algunos autores han propuesto la utilización de un residuo consistente en finos de granalla como adsorbente de bajo coste, ya que con anterioridad se ha demostrado que el hierro y los materiales que contienen hierro tienen una gran capacidad de adsorción de metales pesados; además, han sido usados en tratamientos de aguas para la eliminación de compuestos de metales pesados. [21]

Para la realización del estudio se utilizaron finos de granalla de distintas granulometrías, clasificándolos en tres fracciones de diferentes diámetros: 1,5, 1,4 y

1,7 mm. Además se determinó el área superficial y el volumen de poro de cada fracción y se prepararon disoluciones de los metales pesados a estudiar: cadmio, zinc y plomo.

El estudio se efectuó desde dos enfoques diferentes. Por una parte, distintas cantidades del adsorbente se pusieron en contacto con 100 mL de cada una de las disoluciones preparadas, teniendo fijado previamente el pH, la fuerza iónica y la concentración del contaminante disuelta en la disolución. Por otra parte, se llevó a cabo otra serie de experimentos en los que la cantidad de adsorbente se mantuvo fija y se varió el pH entre 3,5 y 10,5, pudiendo observar de este modo la influencia del pH en la eliminación del metal.

Tras la realización de los experimentos se dedujo que los finos de granalla poseen una capacidad de adsorción favorable para metales pesados; dándose la adsorción más rápida cuando el proceso se realiza por lotes, de forma discontinua y con los finos en forma de polvo (diámetro 1,7 mm), ya que en este caso el 90 % de la eliminación del metal se lleva a cabo en las primeras 5 o 10 horas, dependiendo del sistema. Además, la capacidad de adsorción es mayor para el plomo, seguida por zinc y cadmio. Por último, se demostró que la adsorción de metales es muy sensible al pH, siendo mayor ésta conforme aumenta el pH (pudiéndose alcanzar una eliminación de casi el 100% del metal pesado a un pH de 10). La capacidad de absorción aumenta de pH 4 a pH 8 un 75 % para el Cd; un 80 % para el Zn y un 90 % para el Pb.

A.5.1.3 Uso del residuo del granallado en la fitoestabilización de suelos contaminados con metales.

Uno de los posibles tratamientos para la eliminación de metales pesados de los suelos es la inmovilización de metales *in situ* usando agentes inmovilizadores de metales. Ruttens y cols. [22] estudiaron la posibilidad de utilizar la granalla como agente inmovilizador mezclándolo con diferentes sustancias.

Las mezclas empleadas para el estudio fueron las siguientes: por una parte se empleó la granalla junto con cenizas ciclónicas, con un 1% de granalla y un 5% de cenizas; por otro lado, se estudió la mezcla de compost, cenizas ciclónicas y granalla, con las siguientes composiciones: 5 % compost, 5 % cenizas y 1 % granalla. El mecanismo de la granalla en la inmovilización de metales es el siguiente: en primer lugar se produce la liberación de hierro y manganeso del acero, a continuación se forman los óxidos de hierro y manganeso y se producen las reacciones de adsorción y/o co-precipitación de los metales con estos óxidos.

Los experimentos se llevaron a cabo al aire libre, usando lisímetros para estudiar la respuesta de la planta y la lixiviación de los metales. Además de esto, el crecimiento de plantas de manera espontánea en los lisímetros durante la realización de los experimentos permitió obtener un dato más acerca de la capacidad inmovilizadora de las distintas mezclas, pues cuanto mayor es el número de especies vegetales desarrolladas, mayor es la capacidad inmovilizadora de la mezcla.

En este estudio se concluyó que, tras un año de tratamiento, la mezcla de compost, cenizas y granalla fue la más eficiente, siendo un tratamiento efectivo para la fitoestabilización del suelo, puesto que, tras evaluar la fitotoxicidad del suelo mediante un test de fitotoxicidad con plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*), se obtuvieron los siguientes datos, mostrados en la Tabla 13 :

Tabla 13. Indices de fitotoxicidad para las mezclas estudiadas[22]

Mezcla estudiada	Índice de fitotoxicidad
Suelo sin tratar	3,5
Cenizas + granalla	2,2
Compost + cenizas + granalla	1,7

Como se puede observar, el menor índice de fitotoxicidad se obtuvo con la mezcla de compost, cenizas y granalla.

Por otra parte, los resultados obtenidos con la mezcla de cenizas y granalla no fueron tan eficaces. En este caso el número de especies detectadas en los lisímetros fue solamente una, frente a las seis que se obtuvieron con la mezcla de compost, cenizas y granalla.

Paralelamente, se realizó un estudio del efecto de estos tratamientos en la filtración de los metales obtenidos en los lixiviados recogidos en los lisímetros. Los resultados obtenidos en este estudio fueron semejantes a los anteriores, puesto que la mezcla de compost, cenizas y granalla fue la que mostró la mayor eficiencia, siendo la reducción total en la filtración de metal con la mezcla de compost, cenizas y granalla de un 99,2 % para Zn y un 98,3 % para Cd; frente a un 99,0 % para Zn y un 97,2 % para Cd con la mezcla de cenizas y granalla [23].

A.5.1.4 Uso del residuo del granallado como aditivo de arcilla expandida para aplicaciones en la construcción

La arcilla expandida ("expanded clay") es un aditivo cerámico ligero usado en construcción. Para la producción de la misma se utilizan distintos aditivos con el fin de obtener las características deseadas en el material. Algunos autores han estudiado la posibilidad de que esos aditivos puedan ser sustituidos total o parcialmente por residuos industriales, o mezclas de estos residuos, que concedan a la arcilla las mismas características [24]. El polvo residual del granallado fue uno de los residuos elegidos para dicho estudio.

El estudio se llevó a cabo en primer lugar a escala de laboratorio sometiendo a los residuos a diferentes pruebas físicas, químicas y toxicológicas con el propósito de caracterizar los residuos. Además de estas pruebas, se realizó también la determinación de la capacidad de expansión de la arcilla y la pérdida de incandescencia para las distintas combinaciones de residuos y materias primas, ya que estos dos parámetros son altamente importantes en la calidad del producto final. Tras la realización de las pruebas, los resultados obtenidos con el polvo residual del granallado fueron positivos en ambos parámetros; a pesar de esto, se observa que la cantidad de residuo incorporada no debe superar el 3 %, ya que de lo contrario, el producto final es mecánicamente frágil.

Tras la realización de las pruebas a escala de laboratorio y la obtención de los resultados pertinentes, se continuó con una serie de experimentos a escala industrial en los que se ensayó la producción de agregados ligeros mediante la incorporación de los residuos a matrices de arcilla. Estos datos fueron obtenidos añadiendo una cantidad de 1,5 % (en masa) del residuo. Después de la realización de las pruebas se midió la densidad y la resistencia a la compresión de los productos finales.

Los valores que se obtuvieron con los polvos residuales del granallado se encuentran dentro de los valores estimados como óptimos.

Los autores concluyeron que la adición de pequeñas cantidades de distintos residuos (cantidad máxima añadida: 3 %; cantidad óptima: 1 %), como polvo residual de granalla, a matrices de arcilla da lugar a productos inertes y con las características físicas y mecánicas necesarias para su aplicación en la construcción.

A.6 *Influencia de las condiciones de operación en el reformado de los alquitranes.*

Dentro de las condiciones de operación que afectan al reformado de los alquitranes se encuentran algunas como son: catalizador, temperatura, diámetro de partícula, presión, etc.. Además de estas condiciones, en los procesos de reformado con vapor de agua, como el que se trata en este trabajo, tiene una gran importancia la relación agua/carbono o “steam to carbon” (S/C).

La relación agua/alquitrán, mayoritariamente descrita en bibliografía como relación S/C (steam to carbon), es uno de los parámetros más importantes en el reformado de alquitranes con vapor de agua, que afecta a la conversión del carbono contenido en el alquitrán a carbono gaseoso y a la proporción de productos producidos en dicho reformado (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 ...).

Se ha realizado una revisión de la utilización de distintas relaciones S/C en distintos trabajos, tratando de que se lleven a cabo en unas condiciones similares a las que se han dado en este trabajo (temperatura, catalizadores utilizados...)

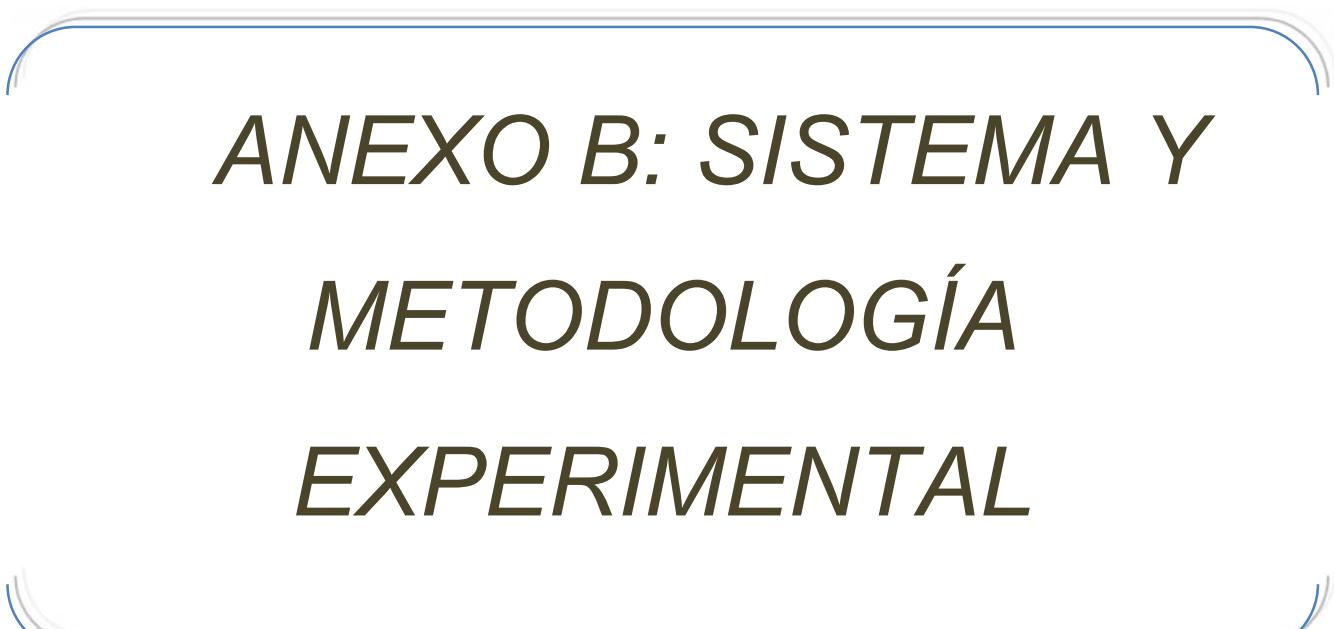
De acuerdo con los estudios realizados por Takeshi y cols.[25] Con catalizadores de Pt y Ni con distintos soportes de alúmina mezclado con distintos óxidos para el reformado con vapor de los una mezcla de naftaleno y benceno, la actividad catalítica de todos los catalizadores, a excepción del catalizador de Ni/MgO, aumenta con el aumento de la relación S/C. En relación con este estudio, Yue y cols. [26], estudiaron el intervalo de S/C de 0 a 1,6 para otro modelo de alquitranes, demostrando que la mayor conversión se daba a 1,6.

Otros estudios [27] consideran que la mejor relación S/C para la producción de un gas rico en H_2 con un catalizador de Ni/MgO/CaO es de 1,9, en un intervalo de temperaturas de 500 a 800°C.

Hardiman y cols. [28] estudiaron las relaciones S/C de 0,8 y 1,6 a las temperaturas de 500 y 600°C y demostraron que las mayores conversiones para el propano se llevaban a cabo a una mayor temperatura y a una menor relación S/C.

Además, una tesis realizada [29] acerca del reformado con vapor de agua de naftas, demuestra que según aumenta la relación S/C aumenta la producción de CO_2 y H_2 , mientras que disminuye el CH_4 y el CO.

Una vez revisados distintos estudios sobre las relaciones S/C usadas en este tipo de procesos, lo que todos ellos tienen en común es que las relaciones estudiadas están entre 0 y 3, por ello se realizaron experimentos en ese intervalo, concretamente para las relaciones de 1,5 y 2,5.



ANEXO B: SISTEMA Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

B Sistema y metodología experimental

B.1 Materiales y reactivos

B.1.1 Catalizadores para el craqueo de los alquitranes

En este apartado se describen los catalizadores que se han probado en los experimentos de reformado de alquitranes, así como el método seguido de la preparación de algunos de ellos.

B.1.1.1 *Catalizador de níquel sobre alúmina.*

El catalizador basado en Ni es, concretamente, NiO soportado sobre γ -Al₂O₃. Este es uno de los 3 catalizadores preparados durante la realización del trabajo. El método seguido para su preparación es el método de impregnación húmeda incipiente, que se describe a continuación.

Este método consiste en añadir al soporte la cantidad de disolución justa y necesaria para llenar todo su volumen de poros, de forma que la impregnación del metal sobre la superficie del catalizador sea homogénea.

El volumen de poros del soporte (es decir el volumen de disolución que puede absorber) se calcula mediante una prueba previa de impregnación con agua. El resultado de esta prueba, realizada en un estudio anterior a este TFM, fue que 1 gramo de alúmina alcanzó el grado de impregnación incipiente cuando sobre ella se vertieron, gota a gota, 0,96 mL de agua destilada. Con este dato ya puede conocerse el volumen de agua necesario sea cual sea la cantidad de alúmina que se vaya a utilizar. Para 12 gramos de alúmina, que son los que se han utilizado en la preparación de todos los catalizadores, se necesitan unos 11,5 mL de agua para llenar todo el volumen de sus poros.

Tras la etapa de impregnación y secado, se procede a calentar el sólido para convertir las sales impregnadas sobre la alúmina en óxidos metálicos.

Para preparar el catalizador de NiO/Al₂O₃ se tomaron 4,599 g de la sal de níquel (en este caso NiN₂O₆·6H₂O) en 11,50 ml de agua y la disolución se impregnó sobre 12 g de Al₂O₃, dando lugar a un 7,046 % en masa de Ni en el catalizador. Tras la etapa de calcinación, el Ni queda en forma de NiO.

B.1.1.2 Catalizador de hierro sobre alúmina

El catalizador de Fe es $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, y para su preparación se siguió el mismo método de impregnación que en el caso anterior. Se disolvieron 7,799 g de la sal de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en agua, y la disolución se impregnó sobre 12 g de Al_2O_3 y 12,000 g de alúmina, dando lugar a un 7,148 % en masa de Fe en el catalizador, que tras la etapa de calcinación queda en forma de Fe_2O_3 .

B.1.1.3 Catalizador de molibdeno sobre alúmina dopado con óxido de calcio

El catalizador de $\text{MoO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se preparó mediante el mismo método de impregnación descrito anteriormente, pero en este caso disolviendo en el agua una sal de calcio ($\text{CaN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) junto a la sal de molibdeno ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Las cantidades utilizadas fueron 5,1996 g de la sal de molibdeno y 2,3082 g de la sal de calcio. Dichas sales se disolvieron en agua y la disolución se impregnó sobre 4,5012 g de alúmina, dando lugar a un 7,13% en peso de Mo y 6,92% de Ca, que realmente estarán en forma de MoO y CaO tras la etapa de calcinación

B.1.1.4 Catalizadores de platino y paladio

Estos catalizadores fueron suministrados por la universidad del País Vasco y no se dispone información de su composición ni del contenido en metales activos.

B.1.2 Granalla como sólido desulfurante

La composición química de la granalla de acero empleada en el presente proyecto es la presentada en la Tabla 14.

Tabla 14. Composición química de la granalla de acero.

Elemento	Composición (%)
Hierro	97,1 - 98,1
Carbono	0,80 - 1,20
Manganoso	0,60 - 1,20
Fósforo	0,05 máx.
Azufre	0,05 máx.
Silicio	0,40 mín.

La granalla de acero utilizada en el presente proyecto posee una microestructura martensítica revenida uniforme. En la Figura 21 se muestra una fotografía SEM de esta estructura.

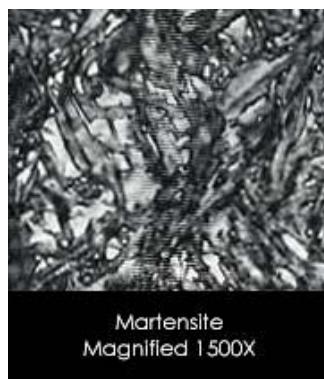


Figura 21. Microestructura martensítica

Se trata de granalla redonda y según el fabricante, el 90% de los valores de dureza Vickers (HV) obtenidos de una muestra representativa están entre 390 y 530 HV. La granulometría de la granalla redonda usada en este trabajo es de 800 μm .

B.1.3 Compuestos modelo para los alquitranes

Para la realización de los ensayos catalíticos de reformado de alquitranes no se ha utilizado un gas real de gasificación cargado de alquitranes, sino que para simular dicha presencia de alquitranes se ha utilizado una mezcla de compuestos orgánicos con diferentes grupos funcionales y que, habitualmente están presentes en los alquitranes reales (tolueno, indeno y 2-metilpiridina)

La 2-metilpiridina es un compuesto nitrogenado de fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, cuya estructura molecular se muestra en la Figura 22. Se trata de un líquido incoloro y de olor característico, cuyo punto de ebullición está en torno a 128°C.

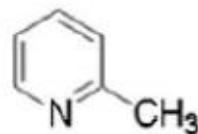


Figura 22. Estructura molecular de la 2-metilpiridina

El tolueno es un compuesto aromático derivado del benceno, de fórmula molecular es C_7H_8 y cuya estructura molecular se muestra en la Figura 23. El tolueno también presenta un punto de ebullición bajo, en torno a 110°C.

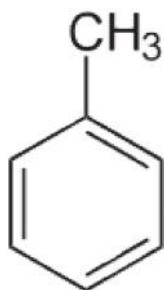


Figura 23. Estructura molecular del tolueno.

El último de los tres compuestos utilizados en esta mezcla es el indeno, que se trata de un compuesto policíclico (C_9H_8) con la estructura molecular de la Figura 24. Se trata del compuesto con mayor peso molecular de los tres y por tanto su punto de ebullición es mayor ($181^{\circ}C$), además, también es el menos reactivo.

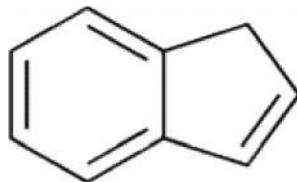


Figura 24. Estructura molecular del indeno.

La disolución fue preparada añadiendo 31,1435 g de tolueno, 32,6255 g de piridina y 36,4494 g de indeno, suponiendo esta mezcla unas fracciones básicas de 0,3107, 0,3255 y 0,3637 respectivamente.

B.1.4 Gases

Durante la realización de este trabajo se han utilizado diferentes corrientes gaseosas. En primer lugar, en los ensayos catalíticos de los diferentes catalizadores para el reformado de alquitranes con vapor de agua, se utilizó un gas inerte (200 mL/min de N_2 con el objetivo de estudiar el comportamiento de los catalizadores sólo en las reacciones de reformado de los alquitranes propiamente dichas, sin que otros gases puedan afectar a su comportamiento. Por otro lado, para las pruebas de retención de H_2S se ha utilizado una mezcla sintética de N_2 (99,46% vol.) y H_2S (0,54% vol.)

Por último, en los experimentos en los que se estudió el efecto combinado de la desulfuración de la granalla y el craqueo catalítico de los alquitranes con uno de los

catalizadores (el de Ni concretamente), se utilizó una mezcla sintética de gases que simula un gas obtenido en la gasificación con aire de un material con cierto contenido en azufre (de ahí la presencia de H₂S en la mezcla). La composición de esta mezcla se muestra en la Tabla 10.

Tabla 15. Composición del gas sintético de gasificación

Componente	Concentración realizada
C ₂ H ₂	1916,8 ppm
C ₂ H ₆	2017,1 ppm
H ₂ S	0,52 % vol.
C ₂ H ₄	1,50% vol.
CO ₂	14,99% vol.
CH ₄	4,01% vol.
H ₂	10% vol.
CO	10% vol.
N ₂	58,58214% vol.

B.2 Sistema experimental

En este apartado se describe la instalación experimental del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) utilizada para la realización de los experimentos, con todas las modificaciones que se han ido haciendo durante el transcurso del proyecto para la realización de varias pruebas. Estas modificaciones dan lugar a tres sistemas ligeramente distintos. Por un lado se tiene la instalación experimental utilizada para la realización de los experimentos, tanto la primera serie de ensayos con los distintos catalizadores, como las pruebas finales con el doble lecho de granalla y catalizador.

Por otro lado y para comprobar que la alimentación de alquitrances al reactor era la esperada, se realizaron un par de pruebas que requerían algunas modificaciones del sistema.

B.2.1 Sistema experimental para el reformado de alquitrances

La instalación experimental utilizada para el reformado de los alquitrances se muestra esquemáticamente en la Figura 25

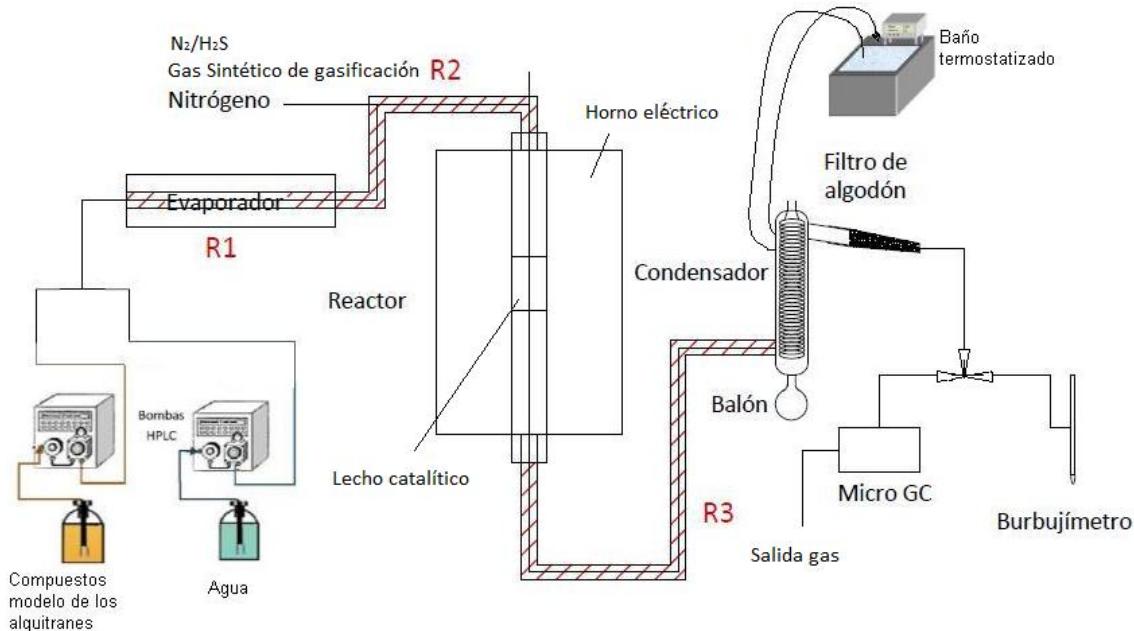


Figura 25. Esquema general de la planta.

1. Alimentación de gases y vapores. La alimentación de los gases y vapores se realiza de manera conjunta por la parte superior del reactor. El gas utilizado en cada experimento (ya sea el N₂, la mezcla de N₂ y H₂S o la mezcla sintética de gases que simula el gas de gasificación), se encuentra almacenado a presión en sus correspondientes botellas de almacenamiento, cuya apertura y cierre se regula mediante un manorreductor. Para conseguir un caudal constante de gas durante la realización del experimento, se utilizan controladores de flujo másico de gas de la marca Bronkhorst Hi-Tec A que permiten regular el paso de gas variando el grado de apertura de la válvula del dispositivo. En el conducto de entrada del gas se coloca un medidor de presión con el objetivo de detectar posibles obstrucciones en el sistema (si algún tubo se obstruye, el manómetro indica un aumento de presión). Junto al gas se alimentan también los vapores orgánicos y el vapor de agua necesario para su reformado. Para alimentar la disolución orgánica y el agua se dispone de dos bombas HPLC (Figura 26), una para cada compuesto, para suministrar al evaporador los caudales deseados de cada disolución, que se encuentran en dos frascos de vidrio cerrados, para evitar su contaminación, y distintos debido a su inmiscibilidad. Cada frasco constituye la alimentación de una de las bombas, por lo que en su interior se encuentra el tubo por el que aspira la bomba. El caudal volumétrico que se desea bombear puede regularse mediante una pantalla de control. La

relación agua/alquitrán (o relación S/C) se variará según los objetivos del experimento.



Figura 26. Bombas de agua y alquitrán.

2. Evaporador. En él se lleva a cabo la evaporación conjunta del agua y los alquitranes provenientes de las bombas. Consiste en una resistencia cilíndrica, que se encuentra rodeada por un tubo de acero de 1/8". Por este tubo fluye el líquido que, a medida que va avanzando, se calienta hasta alcanzar su temperatura de ebullición y se evapora. La resistencia cilíndrica está en contacto con un termopar, que se encuentra conectado a un controlador para mantener constante la temperatura. La consigna se fija en 310°C, temperatura por encima del punto de ebullición de todos los compuestos, asegurando así su evaporación. Todo este conjunto se aísla térmicamente con lana de vidrio. Desde la salida del evaporador hasta la entrada al reactor hay un tramo de tubería por el que circulan el vapor la mezcla del agua y alquitranes, que también está controlada a 270°C.



Figura 27. Evaporador y controlador de su temperatura.

3. Reactor. Se trata de un reactor de lecho fijo que opera a presión atmosférica con alimentación continua de los gases y vapores. El reactor está construido en acero inoxidable refractario AISI 316; se trata de un reactor tubular de 460 mm de altura y 9 mm de diámetro interno. Dentro de este cilindro y a 200 mm de la base, se sitúa una placa perforada que actúa como soporte del lecho del catalizador. Para evitar la pérdida de material a través de los orificios de la placa durante los experimentos, se coloca sobre ésta un tapón de lana de cuarzo.

En el reactor, los reactivos entran por la parte superior y salen por la inferior. En él, entran por un lado la mezcla de agua con alquitranes en fase vapor y por el otro una corriente gaseosa. Dicha corriente gaseosa puede ser nitrógeno o distintos gases de las botellas patrón utilizadas en este trabajo, dependiendo del objetivo del experimento. La temperatura del reactor es controlada, estando en un intervalo entre 700-900°C, en la mayoría de los experimentos 800°C. Una vez ha recorrido el reactor, los productos llegan al sistema de condensación, controlados a 250°.



Figura 28. Reactor y controlador de su temperatura.

El reactor se encuentra en el interior de un horno eléctrico cilíndrico. El control de la temperatura se realiza mediante un termopar tipo K, que se introduce dentro del reactor y que se encuentra conectado a un controlador de

temperatura. Este tipo de termopar mide en un rango amplio de temperatura (desde -200°C a 1372°C) con una sensibilidad de 41 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ aproximadamente. Es importante que el extremo del termopar esté en contacto con el lecho del catalizador para medir la temperatura real a la que se encuentra el mismo. Según el valor de temperatura medido, el controlador enciende y apaga el horno alternativamente para conseguir la consigna establecida.

4. Sistema de condensación. Tras el reactor se coloca un sistema de condensación (Figura 29) para recoger el vapor de agua y los vapores orgánicos que no han sido craqueados. La salida del reactor se encuentra conectada con dicho sistema de recogida mediante un tubo de acero que se mantiene a 250°C gracias a una resistencia eléctrica enrollada en él. El flujo de gas proveniente del reactor atraviesa el tubo de acero hasta llegar a un condensador en forma de serpentín, por el que circula una mezcla de agua y etilenglicol, refrigerada hasta 0°C por un baño termostatizado, que consta también de una bomba que impulsa la mezcla de agua y etilenglicol hacia el serpentín. Al entrar en contacto con la pared fría del serpentín, la mezcla de vapor de agua y vapores orgánicos condensa y se recoge en un balón colocado en la parte inferior del serpentín. Finalmente, tras el condensador, se coloca un filtro de algodón en el que se retienen las partículas de agua y de compuestos orgánicos arrastrados por el gas, de esta forma se evita que cualquier niebla o resto de humedad pase a través de este sistema y llegue al cromatógrafo dañándolo.



Figura 29. Sistema de condensación.

5. Cromatógrafo de gases. La composición del gas de salida se analiza con un cromatógrafo de gases, lo que permite seguir la evolución de la concentración de cada uno de sus componentes del gas a lo largo del experimento. El equipo utilizado es un micro-cromatógrafo portátil de la marca AGILENT (modelo 3000A). Este equipo posee dos canales de análisis independientes con un inyector común. Tiene dos columnas capilares en paralelo, una de tipo Plot U y otra de tamiz molecular. El gas portador de la columna tipo Plot U es helio, mientras que en la tamiz molecular el arrastre de los gases se realiza con argón. Los detectores de ambas columnas son detectores de conductividad térmica. En la Figura 30 se muestra una fotografía del micro GC utilizado. Dicho micro-GC está conectado a un ordenador (conexión LAN estándar), que posee el software de control AGILENT CERITY QA/QC. Con este programa se controlan los parámetros de análisis (temperatura, presión, flujos de gases...) y se realiza la adquisición y tratamiento de los datos de las muestras de gas introducidas.



Figura 30. Cromatógrafo de gases.

A continuación se muestran las condiciones de operación del método empleado en el cromatógrafo para el análisis de las muestras de gas:

- Temperatura de los inyectores: 100°C
- Tiempo de inyección: 100 ms
- Presión en las columnas: 21 psi (tamiz molecular) y 15 psi (plot U)

- Temperatura de las columnas: 75°C en ambas
- Tiempo de análisis: 220 segundos
- Tiempo de post-análisis: 10 segundos
- Tiempo de retrolimpieza: 25 s
- Datos de salida: % (v/v) de H₂, O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂ y H₂S

Previamente al desarrollo de los experimentos, es necesario llevar a cabo una calibración con gas patrón para que el equipo pueda identificar y cuantificar los componentes del gas de salida. Para ello, se conecta directamente el cromatógrafo a la botella del gas patrón (el mismo que se utiliza para simular el gas de gasificación en los experimentos correspondientes) cuya composición es conocida con exactitud. Se traza la línea base de cada pico en los cromatogramas resultantes (cada pico corresponde a un compuesto de la mezcla gaseosa), y en el software de control se introducen los valores de la composición y tiempo de retención de cada compuesto. De esta manera se obtiene el factor de respuesta de cada componente, necesario para determinar la composición del gas durante el desarrollo del experimento.

B.2.2 Modificaciones de la instalación para las pruebas de alimentación

Con el objetivo de comprobar si el sistema de alimentación de alquitranes permitía la llegada de su totalidad al reactor, o por el contrario, se producía la condensación o polimerización de éstos en algún punto del sistema, se realizaron dos pruebas puntuales, que conllevaron algunas modificaciones de la instalación experimental

B.2.2.1 Evaporación y condensación consecutiva de los alquitranes

En este caso se acortó el sistema, de manera que los caudales de alquitrán y agua alimentados con las bombas pasaban únicamente por el evaporador y por la tubería de llegada hasta el reactor. Tras esta tubería se coloco ya directamente el sistema de condensación, evitando por tanto el paso por el reactor (Figura 31). Para ello se modificó la planta, poniendo directamente el sistema de condensación después del evaporador.

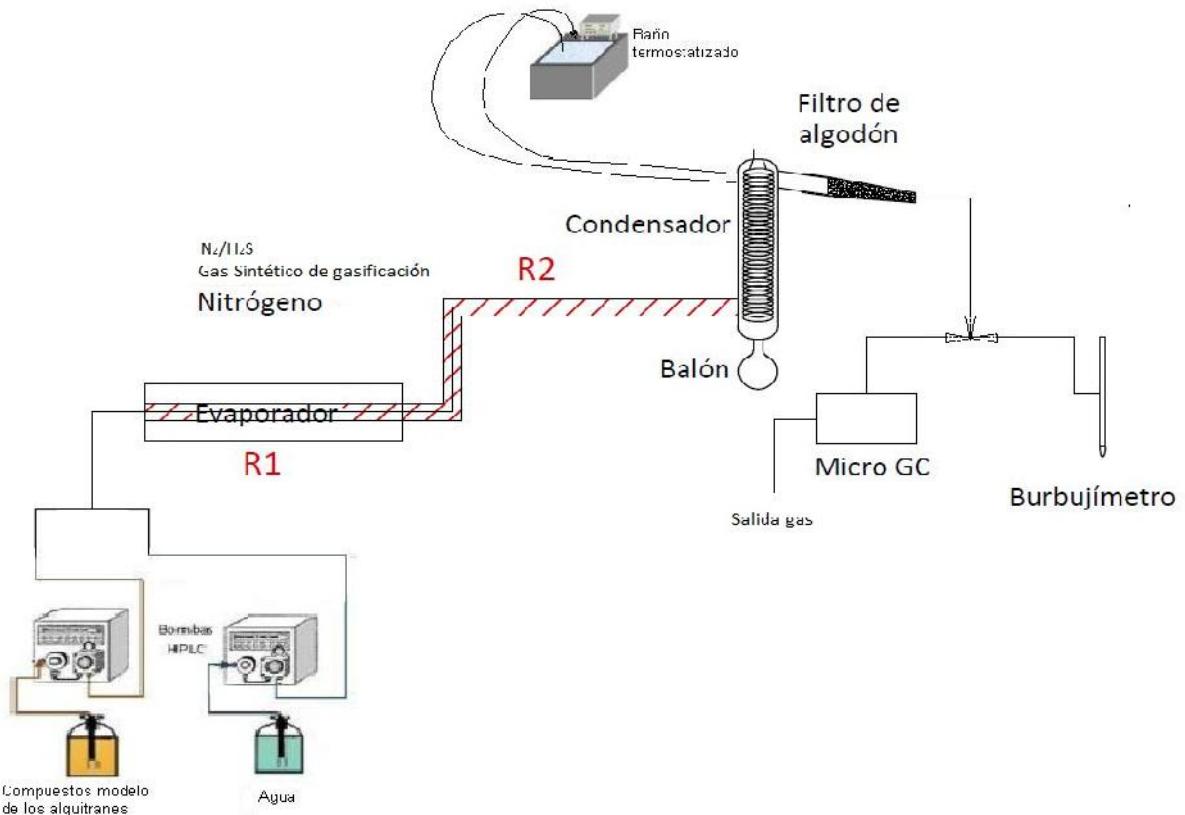


Figura 31. Esquema de la instalación para la evaporación y condensación consecutiva de los alquitranes.

B.2.2.2 Combustión completa de los alquitranes.

En este caso se realizó una prueba de combustión de los alquitranes que conseguían llegar hasta el reactor, de modo que analizando el gas de salida del reactor se podía relacionar la cantidad de CO₂ generada con la cantidad de alquitrán que se había quemado en el reactor y que, por tanto, había conseguido llegar hasta él.

El sistema experimental empleado para esta prueba de combustión de los alquitranes es muy similar al utilizado para la realización de los experimentos (apartado B.2.1), con la pequeña modificación de una nueva entrada para la alimentación de oxígeno al sistema, como se puede ver en la Figura 32.

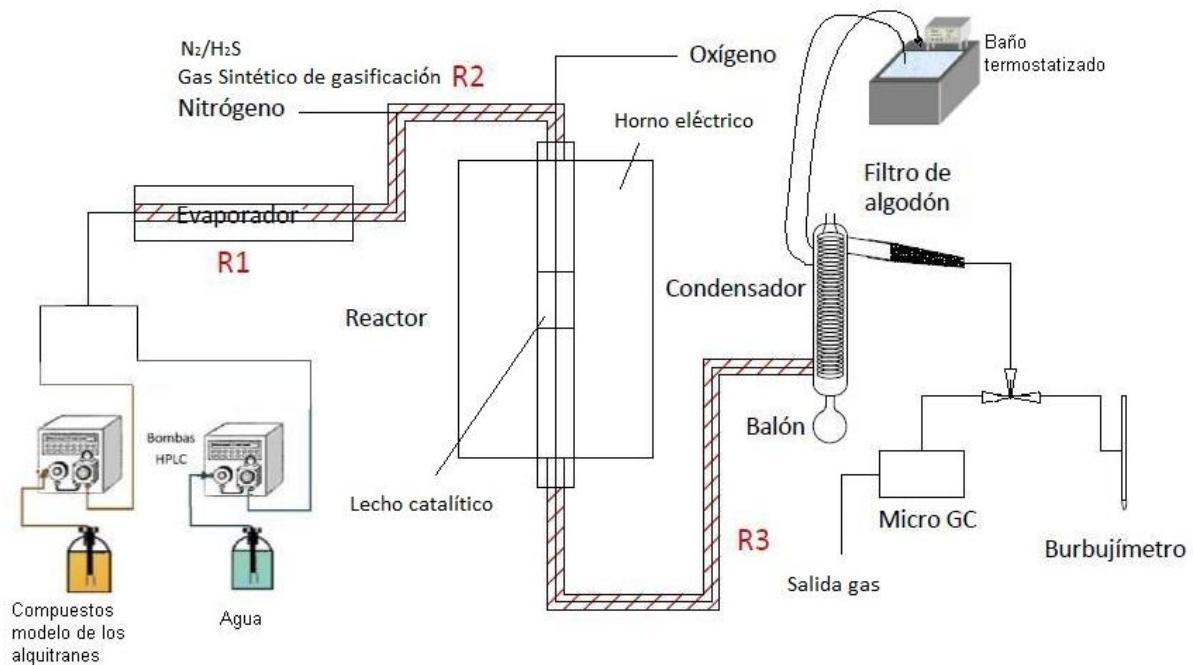


Figura 32. Esquema de la instalación para la prueba de combustión de los alquitranes.

B.3 Planificación experimental. Condiciones de operación.

La fase experimental de este TFM se puede dividir en varias series de experimentos, que conllevan ciertas diferencias en su realización. A continuación se explican dichas diferencias.

B.3.1 Ensayos de actividad catalítica de distintos catalizadores en el reformado de alquitranes.

El objetivo de estos experimentos ha sido determinar el comportamiento de distintos catalizadores en el reformado de alquitranes con vapor de agua, con el objetivo final de seleccionar el mejor de ellos para un estudio posterior. La comparación de la actividad de los catalizadores se ha realizado a partir de los datos de conversión de carbono a fase gas obtenidos para cada uno de los catalizadores.

Esta serie de experimentos se ha realizado bajo las siguientes condiciones:

1. Catalizadores utilizados.

Se probaron los distintos catalizadores que se citan a continuación, utilizando en todos los casos una cantidad de 1,5 g.

- Catalizador de molibdeno dopado con óxido de calcio sobre alúmina ($\text{MoO/CaO/Al}_2\text{O}_3$)
- Catalizador de níquel sobre alúmina ($\text{NiO/ Al}_2\text{O}_3$)
- Catalizador de óxido de hierro sobre alúmina ($\text{Fe}_2\text{O}_3/ \text{Al}_2\text{O}_3$)
- Catalizador de platino (A) y (B)
- Catalizador de paladio (A) y (B)

2. Duración de los experimentos.

En general, estos experimentos han durado aproximadamente 10 horas, factor importante, ya que limita mucho la cantidad de experimentos que se pueden realizar, dedicando un día entero a realizar el experimento y el siguiente parcialmente a limpiar el anterior y preparar el siguiente.

3. Temperatura de operación.

Todos los experimentos han sido realizados a una temperatura de aproximadamente 800°C, que es la utilizada en los experimentos previos a este TFM, de manera que así es posible comparar los resultados obtenidos en este TFM con los anteriores, de la misma manera que ocurre con la duración de los experimentos.

4. Diámetro de partícula del catalizador.

La mayoría de los catalizadores fueron tamizados utilizando una luz de malla de 250-315 μm antes de su utilización.

En el caso de los catalizadores de Pt y Pd, debido a que su tamaño era muy inferior al requerido, se realizaron pastillas y posterior molienda y tamizado (repitiendo este proceso tantas veces como fuera necesario hasta obtener la cantidad necesaria de catalizador)

5. Alimentación de gas.

En este caso se utiliza una corriente de gas inerte (N_2). Se alimentan 200 mLN/min de N_2 , caudal que se controla con un controlador de flujo másico, previamente calibrado con la ayuda de un burbujímetro.

Conocer el caudal exacto de N_2 que se alimenta es fundamental, ya que dicho caudal se utiliza como estándar interno para el cálculo de los caudales de los compuestos gaseosos formados en el proceso.

6. Relación agua/alquitrán.

En esta serie de experimentos la relación agua/alquitrán se mantuvo en el mismo valor que se había estado usando en experimentos anteriores a este TFM, para poder comparar los resultados. Dicha relación es aproximadamente 6/1 (v H_2O /v alquitrán), alimentando 0,070 mL/min de agua y 0,012 mL/min de alquitrán.

B.3.2 Pruebas de retención de H_2S en el reactor y con granalla

En la primera serie de experimentos realizados con N_2 como gas de arrastre se comprobó que el gas de salida contenía H_2S . Se concluyó que su único origen posible era que se hubiese retenido en el reactor en experimentos realizados previamente a este TFM, y debido a su reacción con el vapor de agua, se iba liberando durante el transcurso de los experimentos.

Por ello, se realizaron distintos experimentos de limpieza y sulfuración del reactor a distintas temperaturas, ya que se iba a utilizar granalla como agente desulfurante y de esta forma se tendría un blanco con el que comparar los resultados.

En primer lugar, se realizó una limpieza del reactor (para partir de un reactor sin azufre), alimentando el mismo caudal de agua que se usaba en los experimentos, es decir 0,070 mL/min y a unas temperaturas entre 800 y 900°C. Además, se introdujo

un caudal de N_2 de 200 mL/min para arrastrar la el vapor de agua. Este experimento duró aproximadamente 16 horas.

Este proceso de limpieza del reactor fue realizado después de cada prueba de retención de H_2S (con o sin granalla) pero trabajando bajo las condiciones más severas, para reducir el tiempo de operación, es decir, a 900°C y con un mayor caudal de agua.

Partiendo siempre de un reactor “limpio”, se realizaron distintos experimentos de retención de H_2S . En primer lugar se comprobó la capacidad de retención del reactor por sí mismo, trabajando a 700 y 800°C (experimentos que sirven como blancos) y posteriormente se evaluó la capacidad de retención de un lecho de granalla (1 g de granalla/ 2 g arena) a las mismas temperaturas.

Estas pruebas de retención de azufre se realizaron alimentando 200 mL/min de una mezcla sintética de N_2/H_2S (99,46% y 0,54% vol. respectivamente) durante aproximadamente 10 horas.

B.3.3 Pruebas de alimentación de los alquitranes.

B.3.3.1 Evaporación directa y condensación consecutiva de los alquitranes.

Para la realización de esta prueba se alimentaron 0,070 ml/min de agua y 0,012 ml/min de alquitranes. Además se alimentaron 200 mL/min de N_2 , caudal controlado con un controlador de flujo másico, previamente calibrado con un burbujímetro. Después de 5 horas de experimento, se analizó el contenido de agua y carbono en el producto obtenido en el balón del sistema de condensación.

B.3.3.2 Combustión completa de los alquitranes.

En primer lugar, se realizó una limpieza del reactor mediante la introducción de O_2 (100mLN/min) para quemar cualquier impureza presente que pudiese producir CO_2 falseando así los resultados de la combustión de alquitrán. Se realizó la combustión del reactor (que se mantuvo a 900°C) hasta que en el gas de salida se dejó de detectar CO_2 (o se mantuvo estable en cantidades insignificantes). La limpieza duró casi 7 horas.

Posteriormente, se realizó la prueba de combustión de los alquitranes que conseguían llegar hasta el reactor, trabajando a 800°C durante 3h, alimentando el mismo caudal de O_2 que en la limpieza del reactor, suponiendo una combustión completa, todo el carbono de los alquitranes debería encontrarse en forma de CO_2 a la salida. El sistema para esta prueba se muestra en la Figura 32.

Es el mismo sistema utilizado en los demás experimentos, pero añadiendo otra entrada de gas al reactor para suministrar el oxígeno directamente a la parte superior del mismo, evitando así que se pudiera producir la combustión de los alquitranes, que podiesen condensar o polimerizar en la tubería de entrada al reactor. De esta forma se está determinando la cantidad de alquitranes que realmente llega al reactor.

Además del O_2 alimentado, se alimentaron 50 mL/min de N_2 para favorecer el arrastre de los vapores hasta el reactor.

B.3.4 Efecto combinado de la desulfuración con granalla y reformado catalítico de los alquitranes

Como se ha comentado previamente, una vez realizados los ensayos de actividad de los catalizadores, se ha seleccionado el mejor de ellos (Ni/Al_2O_3) para realizar un estudio combinado de la desulfuración de la corriente de gas con granalla y posterior craqueo catalítico del alquitrán, trabajando con dos lechos colocados en serie dentro del mismo reactor.

Debido a los problemas de sinterización que puede sufrir la granalla (Figura 33), el lecho desulfurante consistió en una mezcla de granalla y arena en proporciones 1/3 (en masa) ya que la adición de arena dificulta dicho fenómeno de sinterización.



Figura 33. Buena mezcla Arena/Granalla (izquierda) y granalla sinterizada (derecha).

Las condiciones de operación de estos experimentos fueron las siguientes:

1. Lecho individual de NiO/Al_2O_3 o doble lecho de granalla - NiO/Al_2O_3

Con el objetivo de analizar la influencia real de la granalla en el proceso, se repitió uno de los experimentos trabajando bajo las mismas condiciones con y sin lecho de granalla.

Se usó 1g de catalizador de níquel en todos los experimentos. Además en los experimentos realizados con granalla, el lecho estaba compuesto por 1 g de granalla y 3 de arena. El esquema de los distintos lechos se puede ver en la Figura 34.

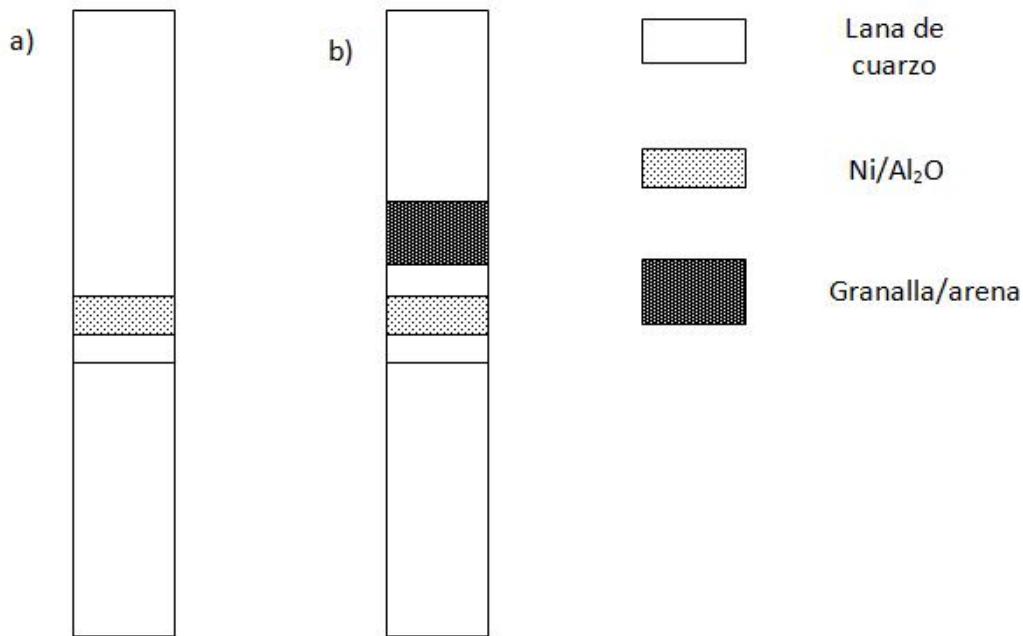


Figura 34. Distribución de los lechos catalíticos en los experimentos a) sin granalla y b) con granalla

1. Diámetro de partícula.

En el caso del catalizador de níquel, su diámetro de partícula es el mismo que en el experimento anterior (250-315 μm de luz de malla). Por otro lado que la granalla tiene un diámetro aproximado de 0,8 mm, por lo que la arena que le acompaña en el lecho fue tamizada a un tamaño de partícula lo más parecido posible, que con los tamices disponibles, es de 0,5-0,8 mm de luz de malla.

2. Duración de los experimentos.

En este caso, la duración de los experimentos será de 5 horas, por motivos de tiempo, ya que de esta forma es posible hacer un experimento cada día, aumentando además la duración de la botella de gas patrón.

3. Temperatura de operación.

En este caso se tienen dos lechos, uno desulfurante y otro catalítico, y dado el diseño del reactor, ambos deben trabajar a la misma temperatura. Por tanto la temperatura de operación elegida debe ser adecuada tanto para el proceso de desulfuración como para el de reformado. El reformado de los alquitranes suele realizarse entre 700-900°C y, por otro lado, el poder desulfurante de la granalla parece ser algo mejor a 800°C que a 700°C (Apartado 3.4), por lo que la temperatura fijada también fue de 800°C

4. Alimentación de gas patrón.

El caudal de gas patrón alimentado en los experimentos será de 100 mL/min, calibrados con un burbujímetro.

5. Relación S/C.

La relación S/C ha sido una variable de estudio en este apartado, trabajando con unos valores de 1,5 y 2,5 ya que son las relaciones más utilizadas en los estudios revisados en la bibliografía sobre el reformado catalítico de alquitranes con vapor de agua.

Esta relación, definida como moles de agua/moles de carbono, se calcula teniendo en cuenta la densidad experimental de la disolución de alquitrán alimentada, la densidad del agua y sus pesos moleculares, considerando, además, que la alimentación de alquitrán se fijó en 0,006 mL/min para evitar un caudal excesivamente bajo, que pudiera verse afectado por la precisión de la bomba. Se encuentra más detallado en el Anexo C.1

B.4 Procedimiento experimental

A continuación se describe el procedimiento seguido para la realización de los distintos experimentos.

En primer lugar se pesa una pequeña cantidad de lana de vidrio (en torno a 0,10-0,15 g) y se introduce en el reactor, sobre la placa perforada del mismo, para que actúe como soporte para el lecho. A continuación se introducen en el reactor 1,5, o 1 g (depende de que experimento se trate) del catalizador correspondiente; además en los experimentos con granalla se añade de nuevo lana de vidrio y a continuación la mezcla de granalla y arena. Tras colocar los lechos en el reactor, éste se cierra con la unión que incluye el termopar. Una vez se tiene el reactor preparado, se introduce en el horno y se conecta a los tubos de entrada y salida de gases.

Llegado este punto, se comprueba que no hay fugas en las uniones. Para ello se hace pasar por la instalación un flujo de N₂ regulado por un controlador de flujo másico y, mediante un burbujímetro, se comprueba que el caudal es el mismo a la entrada y a la salida del reactor. De no ser así, debe comprobarse que todas las uniones del sistema están bien cerradas.

Cuando ya se tiene el reactor conectado y sin fugas, se procede a colocar el sistema de condensación. Previamente deben pesarse los equipos que lo componen (unión de vidrio, serpentín del condensador, balón del condensador y filtro de algodón). Una vez instaladas las piezas de vidrio, se conectan al tubo de salida del reactor y se vuelve a comprobar que no existen fugas, ya que las uniones entre las piezas de vidrio son bastante delicadas.

Cuando ya se tiene el sistema sin fugas, se aíslan los tubos de entrada y de salida con lana de vidrio y se procede a calentar el horno del reactor. En todos los experimentos realizados la temperatura del lecho se ha mantenido constante en 800°C, salvo en las pruebas de retención de H₂S que se han realizado a 900°C para limpiar el reactor y 700°C para comprobar el efecto de la temperatura en la retención de H₂S y en la granalla. Durante el calentamiento del reactor se hace pasar una corriente de N₂ por el sistema.

Poco antes de empezar el experimento se conecta también el controlador de temperatura del evaporador, cuya consigna se fija en 300°C, y se encienden las bombas HPLC fijando el caudal deseado para que el conducto del evaporador quede homogeneizado con la mezcla. Cuando se tiene una mezcla homogénea, se apagan las bombas hasta el momento en que se vaya a iniciar el experimento.

Antes de empezar el experimento hay que encender también el dedo frío y la bomba que forman parte del baño termostatizado.

También es necesario calibrar el micro GC con el gas patrón. Además, con ayuda de un burbujímetro, se realiza una calibración del controlador de flujo másico que va a utilizarse para obtener el caudal de gas exacto que desea alimentarse.

Una vez que el reactor ha alcanzado la temperatura deseada, puede comenzarse con el experimento. Para ello deben realizarse varias acciones:

- Encendido de las resistencias eléctricas que rodean los conductos de entrada y salida del reactor. Ambas consignas se fijan en 250°C.
- Cierre de la corriente del N₂ utilizado para el calentamiento del reactor.
- Conexión del conducto que proviene del generador de vapor con el conducto de entrada al reactor, que previamente estaba cerrado con un tapón.

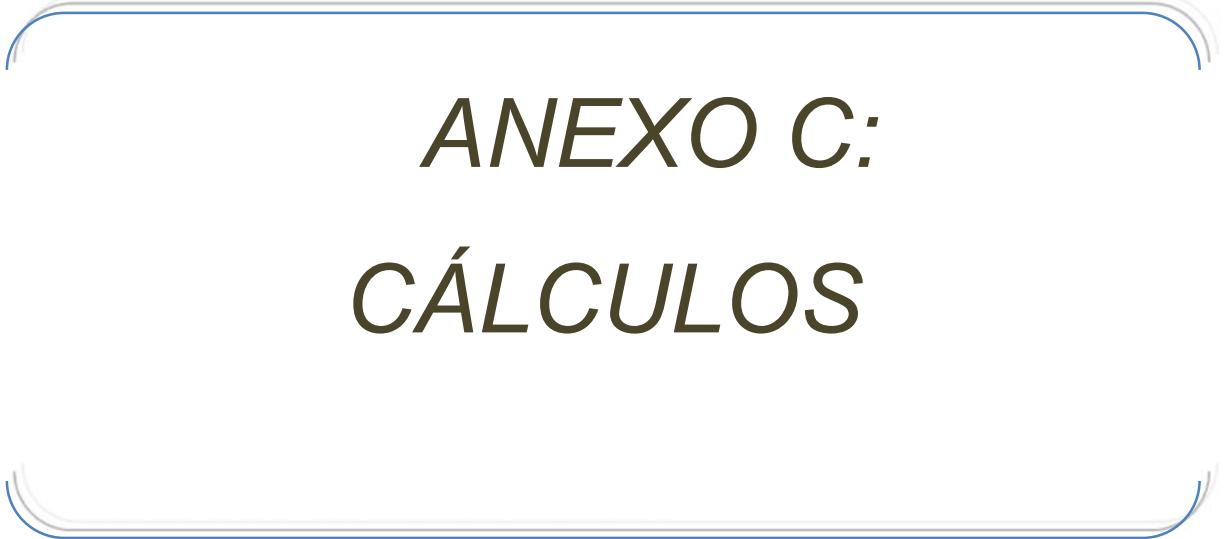
- Encendido de las bombas HPLC y del controlador de flujo másico que regula el caudal del gas correspondiente según el experimento a realizar (N_2 , N_2+H_2S , o gas sintético de gasificación). En este momento comienza a contar el tiempo del experimento.
- Inicio de los pinchazos en el micro-GC (a los 30 segundos de comenzar).

La duración de los experimentos varía en función del comportamiento del catalizador, ya que su pérdida de actividad no se produce siempre con la misma rapidez. Este tiempo varía entre 240 min y 600 min. Durante el transcurso del experimento se controla que no se produzca sobrepresión en la línea y que las temperaturas del lecho y de las resistencias eléctricas se mantengan constantes.

Para finalizar el experimento se apaga el horno, se cierra la entrada de gas y se desconectan las bombas HPLC. De forma consecutiva se apagan también las resistencias eléctricas y el baño termostatizado. Por último se introduce un flujo de N_2 al reactor para arrastrar los vapores que puedan quedar en las líneas, evitando así que condensen y obstruyan los conductos.

Una vez finalizado el experimento, se determina la masa de los compuestos condensados por gravimetría, es decir, por diferencia de pesada de los elementos que componen el conjunto de condensación antes y después del experimento. La mezcla recogida se guarda para realizar posteriormente la determinación de agua por el método Karl-Fischer y el análisis del carbono orgánico total.

Cuando el reactor se ha enfriado, se desmonta, se vacía el lecho y, con ayuda de una pistola de aire comprimido, se saca la lana de vidrio contenida dentro del reactor. Por diferencia de pesada puede estimarse la masa del coque que se ha depositado tanto en el catalizador como en la lana de vidrio utilizada como soporte.



ANEXO C:

CÁLCULOS

C Cálculos

C.1 Cálculo de la relación S/C.

A continuación, se muestran las tablas Excel (Figuras 34 y 35) con las que se han realizado los cálculos para las relaciones S/C de 0,5, 1,5 y 2,5. Para ello se ha tenido en cuenta la alimentación, densidades y pesos moleculares de los productos utilizados, teniendo en cuenta que el alquitrán es una mezcla de tolueno, 2-metil piridina e indeno.

Relación S/C = moles de agua/moles de C

Moles de C = moles de $(7 \cdot C_{\text{Tolueno}} + 6 \cdot C_{\text{2-metilpiridina}} + 9 \cdot C_{\text{Indeno}})$

Agua	0,011432074	ml agua/min	Tolueno	Masa	% Masa	Densidad (g/mL)
Alquitrán	0,006	ml alquitrán/min		31,1435	0,310756308	0,87405
				32,6255	0,325544012	0,962925
Agua	11,43207419	mg agua/min		36,4494	0,36369968	1,054125
Alquitrán	5,81	mg alquitranes/min	Total	100,2184	1	0,968475944
	% Masa	mg/min (teóricos)	PM (mg/mmol)	mmoles/min	mmoles C/min	
Tolueno	0,311	1,806	92	0,020	0,137	
2-metil-Piridina	0,326	1,892	93	0,020	0,122	
Indeno	0,364	2,113	116	0,018	0,164	
	1,000				0,423	
		mg/min (teóricos)	PM (mg/mmol)	mmoles/min	mmoles Agua/min	SOLVER S/C
Agua		11,43207419	18	0,635	0,635	1,5

Figura 35. Excel para el cálculo de la relación S/C 1,5

Agua	0,01905347	ml agua/min			
Alquitrán	0,006	ml alquitrán/min			
Agua	19,05346968	mg agua/min			
Alquitrán	5,81	mg alquitranes/min			
Tolueno			Masa	% Masa	Densidad (g/mL)
Piridina			31,1435	0,310756308	0,87405
Indeno			32,6255	0,325544012	0,962925
			36,4494	0,36369968	1,054125
Total			100,2184	1	0,968475944
	% Masa	mg/min (teóricos)	PM (mg/mmol)	mmoles/min	mmoles C/min
Tolueno	0,311	1,806	92	0,020	0,137
2-metil-Piridina	0,326	1,892	93	0,020	0,122
Indeno	0,364	2,113	116	0,018	0,164
		1,000			0,423
		mg/min (teóricos)	PM (mg/mmol)	mmoles/min	mmoles Agua/min
Agua		19,05346968	18	1,059	1,059
					SOLVER S/C
					2,5

Figura 36. Excel para el cálculo de la relación S/C 2,5.