

Formación y evolución del coque en el proceso de pirólisis y reformado catalítico con vapor en línea de biomasa

E. Fernández^{1,2*}, M. Amutio¹, M. Artetxe¹, M. Olazar¹, G. López³

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, P.O. Box 644-E48080, Bilbao, España

²Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, Oviedo, España

³IKERBASQUE, Fundación Vasca para la Ciencia, Bilbao, España

enara.fernandez@ehu.es

Palabras clave: Pirólisis-reformado, hidrógeno, coque, biomasa.

Introducción

En el contexto de descarbonización en el que nos encontramos, la producción de H₂ verde a partir de biomasa puede ser llevado a cabo mediante diferentes rutas termoquímicas, entre las que destaca, el proceso de dos etapas de pirólisis y reformado con vapor en línea. Esta ruta permite el ajuste de las condiciones de operación en cada etapa, evitando así los problemas asociados tanto al manejo del bio-oil como su almacenamiento y vaporización, además de obtener altas proporciones de H₂ (11% en masa) en la corriente de salida. Por contra, la rápida desactivación del catalizador por deposición de coque empleado durante la etapa de reformado continúa siendo el principal reto de este proceso para su escalado industrial. Se hace por tanto imperativo comprender los mecanismos y principales compuestos responsables de la desactivación del catalizador (precursores de coque), así como conocer las principales causas de desactivación que tienen lugar durante las reacciones en el reformado con vapor.

Experimental

Este trabajo se ha llevado a cabo en una planta de laboratorio, que consta de un reactor *spouted bed* cónico (CSBR) dónde tiene lugar la etapa de pirólisis de serrín de pino a 500 °C y un reactor de lecho fijo para la etapa de reformado a 600 °C con un tiempo espacial de 20 g_{cat} min g_{volátiles}⁻¹. Como catalizador para la etapa de reformado se ha empleado un catalizador comercial Ni/Al₂O₃ (ReforMax® 330 o G90LDP). Dado que el coque formado durante la etapa de reformado no se distribuye homogéneamente a lo largo de la posición axial del lecho fijo, se han utilizado mallas de acero para dividir el lecho en tres secciones del mismo tamaño (A1, A2, A3), además de analizar distintos tiempos de reacción (50, 100 y 150 min). Asimismo, se ha caracterizado el catalizador perteneciente a cada una de las secciones (TPO, espectroscopía de Raman, FTIR, respectivamente).

Resultado y discusión

Los resultados revelan que en la sección del lecho A1 el catalizador es suficientemente activo para permitir la conversión de los volátiles procedentes de la pirólisis de la biomasa, por lo que una pequeña proporción de compuestos oxigenados sin convertir llegan a la segunda (A2) y tercera sección (A3) del lecho catalítico (Figura 1(a), (b) y (c)). Así, la deposición de coque en la superficie del catalizador en la sección A1 tiene lugar para tiempos bajos de reacción (Coque I), siendo un coque con bajo grado de grafitización y una naturaleza principalmente oxigenada que se deposita preferentemente sobre las partículas de Ni (coque encapsulante). A medida que avanza la reacción (100-150 min), la velocidad de formación del Coque I disminuye, ya que éste evoluciona hacia un coque más estructurado que se deposita sobre el soporte (Coque II). Este último contiene una elevada fracción de compuestos aromáticos derivados de la pirólisis de la biomasa, principales precursores del Coque I (Figura 1 (d), (e) y (f)). La sección A2 muestra un grado de deposición parecido y un coque de composición similar al formado en la sección A1.

Sin embargo, tras 100 min de reacción, se observa una disminución en la actividad del catalizador relacionada con la formación de Coque II. Asimismo, la formación de este coque tiene lugar en mayor proporción que la correspondiente al Coque I en las secciones A1 y A2, mientras que en la A3 ambos porcentajes son similares debido a un cambio en la composición de la corriente de volátiles (reacciones de craqueo), lo que implica la deposición de un coque con mayor grado de aromatización (Figura 1).

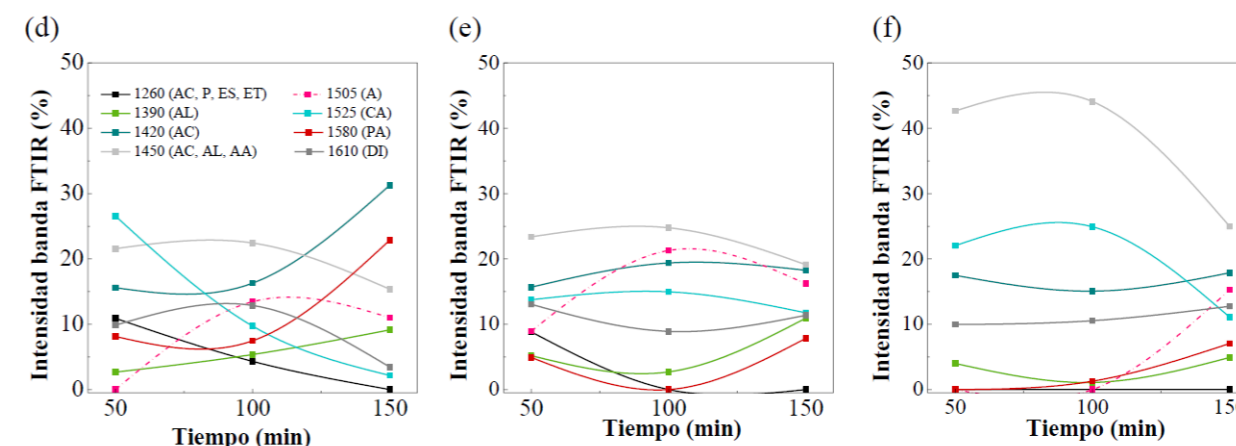
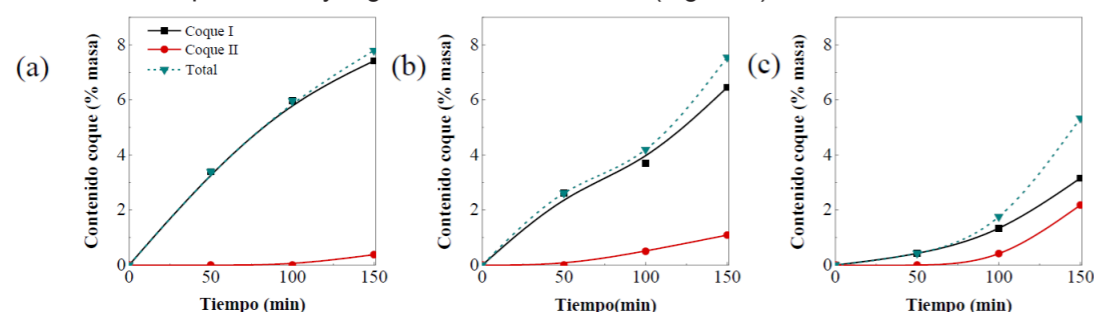


Figura 1. Evolución del contenido de coque vs. tiempo de reacción en las distintas posiciones axiales: (a) A1; (b) A2; y (c) A3, y evolución vs. tiempo de reacción de la intensidad de las bandas de FTIR correspondiente a los distintos grupos funcionales depositados en el coque en (d) A1; (e) A2 y (f) A3.

Conclusiones

En la sección de entrada de lecho (A1) se deposita una mayor proporción de Coque I, siendo este contenido mayor en todas las posiciones del lecho a medida que avanza la reacción. Además, los compuestos oxigenados derivados de la pirólisis de serrín de pino se consideran los principales responsables de la generación de Coque I, que se deposita sobre las partículas de Ni y presenta además una naturaleza mayoritariamente oxigenada. En la sección de salida del lecho catalítico (A3), la corriente volátil condicionada por las diferentes reacciones secundarias de craqueo conduce a la formación de un coque más estructurado y mayor concentración de aromáticos y poliaromáticos (Coque II).

Agradecimientos

Este trabajo ha recibido el apoyo financiero de los proyectos RTI2018- 101678- B- I00, RTI2018-098283- J-I00 y PID2019-107357RB-I00.