

Diseño de un catalizador de níquel soportado sobre mayenita/óxido de calcio para el craqueo de alquitranes presentes en un gas proveniente de un proceso de gasificación

C. Ordóñez, I. Martínez R. Murillo

Grupo de Investigaciones Medioambientales, Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas Español (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma Castán, 4, CP. 50018, Zaragoza

cordonez@icb.csic.es

Palabras clave: craqueo, alquitranes, catalizador, gasificación.

Introducción

La gasificación asistida con CaO es una tecnología prometedora para la obtención de H₂ a partir de biomasa o residuos. Sin embargo, como cualquier proceso de gasificación, este proceso también genera especies contaminantes no deseadas, tales como alquitranes y compuestos con Cl y S. La posterior utilización del gas obliga a eliminar en la medida de lo posible estos compuestos mediante distintas etapas de limpieza. Generalmente, los sistemas de eliminación de especies de Cl y S en caliente, operan a temperaturas en torno a 500-700°C, bastante inferiores que la etapa de reformado de alquitranes, que suele llevarse a cabo en último lugar a temperaturas por encima de 850°C para conseguir elevadas eficacias de descomposición, resultando así en una pérdida de eficiencia energética del proceso global. El objetivo de este trabajo es la síntesis y estudio de un catalizador de níquel soportado sobre mayenita/CaO (Ni-MCaO), que pueda ser utilizado en un proceso catalítico de reformado de alquitranes provenientes de un proceso de gasificación asistida con CaO, que opere a una menor temperatura que los catalizadores comerciales de craqueo y permita mejorar la eficiencia energética global del proceso de conversión de residuos/biomasa.

Experimental

La síntesis del soporte de mayenita/CaO (MCaO) se realizó mediante un método hidrotermal a partir de la mezcla estequiométrica de los hidróxidos de aluminio y calcio con una posterior calcinación a 1000 °C. Se probaron distintas cargas de fase activa en el catalizador, impregnada mediante el método de humedad incipiente con una calcinación posterior a 900 °C, siendo un 5% (en peso) de Ni la concentración mínima necesaria para un óptimo funcionamiento del catalizador durante un periodo largo de tiempo. La actividad de este catalizador se estudió en un microrreactor de lecho fijo utilizando tolueno como compuesto modelo de alquitrán. El gas alimentado al reactor tenía una composición similar a la obtenida en un proceso de gasificación con CaO (i.e. 48% H₂O y 31% H₂ en el gas crudo) y se mantuvo en todos los casos una alta velocidad espacial de ca. 90000 h⁻¹ respecto al caudal de gas total y 45 kgTolueno/kgNi·h respecto al caudal de tolueno. La temperatura de operación estudiada se mantuvo entre 650 y 700 °C. Tras estos experimentos, el catalizador se probó en condiciones reales de gasificación en un reactor de lecho fijo al que se alimenta una alícuota de gas de síntesis generado en una planta piloto de gasificación. En estas pruebas, la temperatura estudiada estuvo entre 700-725°C con una velocidad espacial de entre 70000 y 170000h⁻¹.

Resultado y discusión

En el estudio de laboratorio, se observó craqueo total del tolueno bajo diferentes condiciones. Sin embargo, el problema principal fue la deposición de coque a temperaturas de 650°C, independientemente de la proporción de vapor/carbono (S/C) utilizada. La presencia de CH₄ u otros hidrocarburos en el gas reactante requirió aumentar la cantidad de H₂O para mantener una proporción S/C de al menos 2.5 y no afectar la actividad catalítica. Por otro lado, se evaluó la actividad catalítica del material a 700 °C utilizando dos tipos de gases reactantes: (1) uno similar al producido en un proceso de gasificación con oxígeno/vapor (28 % H₂ y 30 % CO₂ gas seco) y (2) otro similar al obtenido en un proceso de gasificación con vapor asistido con CaO (54 % H₂ y 9 % CO₂). En ambos casos, se observó una deposición mínima y similar de coque, equivalentes a velocidades de formación de 9 y 12 μmol/min respectivamente. Finalmente, se comparó la actividad catalítica del material sintetizado Ni-MCaO, a una temperatura de 700 °C y un S/C de 2.5, con la actividad de un catalizador comercial de Níquel en las mismas condiciones. Mientras que la actividad del catalizador comercial disminuyó después de 80 minutos de iniciar el experimento, la actividad del 5% Ni-MCaO se mantuvo constante durante las 4 horas de duración de la prueba. Posteriormente, el catalizador sintetizado se probó en una planta piloto de gasificación en condiciones SEG a 700 °C y una velocidad espacial de 145786 h⁻¹, obteniéndose los resultados de la Tabla 1.

Tal y como se puede observar, se pudo demostrar que la conversión de los alquitranes de mayor peso molecular fue prácticamente total, lo cual se corroboró mediante el cálculo del tar gravimétrico, cuya conversión de reformado alcanzó un valor del 93.2 %, mientras que la conversión de los alquitranes más ligeros fue limitada. Actualmente, se están llevando a cabo pruebas con el fin de modificar la velocidad espacial del proceso de craqueo, con el objetivo de lograr una conversión óptima de las especies de menor peso molecular.

Tabla 1. Concentración y conversión de alquitranes

Nº anillos aromáticos	Concentración en base seca en el gas crudo (g/Nm ³)	Concentración en base seca tras el reactor (g/Nm ³)	Conversión %
1	10.53	7.64	28.46
2	1.41	0.46	67.85
3	0.09	0.00	96.54
4	0.08	0.00	95.10
5	0.01	0.00	100.00
Tar gravimétrico	7.82	0.54	93.2

Conclusiones

Se ha sintetizado un catalizador capaz de operar a una temperatura más baja, una velocidad espacial mayor y una menor carga de fase activa níquel que la mayoría de los catalizadores comerciales y estudiados en bibliografía. La deposición de coque es mínima a 700 °C independientemente de la composición del gas de entrada al reactor.

Agradecimientos

Los autores agradecen el proyecto TED2021-131768B-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea "NextGenerationEU/PRTR". I. Martínez agradece la ayuda RYC2019-026929-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por EI FSE invierte en tu futuro. C. Ordóñez agradece la ayuda PRE2019-090024 financiada por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 y por FSE Invierte en tu futuro.