
Obtención de gas de síntesis por tratamiento térmico en microondas de biomasa y biogás

Y. Fernández, B. Fidalgo, A. Domínguez, J.J. Pis, J.A. Menéndez*
Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

Obtaining Synthesis Gas by Heat Treatment in Microwave Biomass and Biogas

Obtenció de gas de síntesi per tractament tèrmic en microones de biomasa i biogàs

Recibido: 14 de septiembre de 2007; revisado y aceptado: 30 de octubre de 2007

RESUMEN

En este trabajo se estudia la pirólisis, tanto en microondas como en horno eléctrico, de un residuo procedente de la industria del café, con objeto de comparar la influencia del calentamiento en las características de las fracciones resultantes. La alta proporción de gas de síntesis ($H_2 + CO$) obtenida con el microondas (hasta del 73%) es debida al hecho que la auto-gasificación del carbonizado con el CO_2 liberado y que la descomposición catalítica de CH_4 se ven favorecidas por este tipo de calentamiento. Así, los experimentos de estas dos últimas reacciones llevadas a cabo de manera individual, con ambos sistemas de calentamiento, demuestran que se dan mayores conversiones en el microondas.

En el caso de la descomposición de CH_4 , la conversión, que inicialmente alcanza valores próximos al 100%, experimenta un descenso importante al cabo de pocos minutos como consecuencia de la formación de depósitos de carbono que bloquean los centros activos de la superficie del catalizador. Sin embargo, una combinación de ambas reacciones, i.e. reformado de CH_4 con CO_2 , mejora el proceso de conversión de CH_4 a H_2 , debido a que el CO_2 gasifica los depósitos de carbono generados, permitiendo una regeneración "in situ" del catalizador. Estos resultados han servido como punto de partida para el desarrollo de un nuevo procedimiento que permitiría convertir biogás en gas de síntesis.

Palabras clave: Gas de síntesis. Microondas. Biogás.

SUMMARY

This work deals with the conventional and microwave-assisted pyrolysis of coffee hulls in order to determine the influence of the pyrolysis method on the characteristics of the pyrolysis products. The high syngas content obtained in microwave heating (73 vol %) is thought to be a result of the fact that self-gasification of the char with CO_2 and the catalytic decomposition of CH_4 are favoured in microwave. Individual reactions were also studied in both heating methods. The conversions were greater for microwave than for conventional heating.

In the case of methane decomposition, CH_4 conversion experiences a significant drop due to the formation of coke deposits which reduce catalytic activity. However, when a CH_4/CO_2 mixture was used, this problem was minimized since the CO_2 partly removed the carbon deposits formed, providing an "in situ" route for catalyst regeneration. Results reported in this paper have served as starting point for the development of a new process for conversion of biogas into syngas.

Key words: Gas synthesis. Microwave. Biogas.

* E-mail: angelmd@incar.csic.es

RESUM

En aquest treball, s'estudia la piròlisi, tant en microones com en forn elèctric, d'un residu procedent de la indústria del cafè, a efectes de comparar la influència de l'escalfament en les característiques de les fraccions resultants. L'alta proporció de gas de síntesi ($H_2 + CO$) obtinguda amb el microones (fins al 73%) es deu al fet que l'autogasificació del carbonitzat amb el CO_2 alliberat i que la descomposició catalítica de CH_4 es veuen afavorides per aquest tipus d'escalfament. Així, els experiments d'aquestes dues últimes reaccions realitzades individualment, amb ambdós sistemes d'escalfament, demostren que es donen majors conversions emprant el microones.

En el cas de la descomposició de CH_4 , la conversió, que inicialment assoleix valors propers al 100%, experimenta un descens important als pocs minuts com a conseqüència de la formació de dipòsits de carboni que bloquegen els centres actius de la superfície del catalitzador. Tanmateix, en combinar ambdues reaccions (reformat de CH_4 amb CO_2) millora el procés de conversió de CH_4 a H_2 , ja que el CO_2 gasifica els dipòsits de carboni generats, permetent una regeneració "in situ" del catalitzador. Aquests resultats serveixen com a punt de partida per al desenvolupament d'un nou procediment que permetria convertir biogàs en gas de síntesi.

Mots clau: Gas de síntesi. Microones. Biogàs.

1. INTRODUCCIÓN

De entre las fuentes de energía renovables, la biomasa ocupa actualmente el primer lugar, a escala mundial, en lo que se refiere a producción de energía primaria. La valorización energética de la biomasa puede llevarse a cabo siguiendo distintos procesos, uno de los cuales, estudiado en este trabajo, es la pirólisis. Existe abundante literatura sobre el tema⁽¹⁻³⁾ y son numerosas las investigaciones llevadas a cabo con distintos materiales^(4,5). En los últimos tiempos, la pirólisis está recibiendo gran atención, ya que controlando las variables de operación (temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia de los volátiles... y en nuestro caso, el sistema de calentamiento) puede dirigirse el proceso hacia la producción mayoritaria de alguna de las fracciones obtenidas⁽³⁾.

En este trabajo, se ha estudiado la posibilidad de obtener gas de síntesis mediante la aplicación de un tratamiento térmico con microondas a un residuo vegetal procedente de la industria del café (cascarillas del café). Por otra parte, y con objeto de explicar la inusualmente elevada proporción de gas de síntesis obtenida con este tratamiento, también se llevaron a cabo estudios de gasificación con CO_2 del residuo carbonoso resultante de esta pirólisis, de descomposición de CH_4 usando este residuo como catalizador y una combinación de ambas reacciones, i.e. reformado de CH_4 con CO_2 (reformado seco).

2. EXPERIMENTAL

Como material de partida se empleó un residuo vegetal procedente de la industria del café (cascarillas de café). Este residuo, con un alto contenido en celulosa, fue suministrado por la industria cafetera en forma de pellets cilíndricos (aproximadamente 3 mm de diámetro y 2 cm de longitud). La Tabla I muestra las principales características químicas del residuo.

2.1. PIRÓLISIS

Los experimentos de pirólisis se llevaron a cabo, tanto en horno eléctrico (HE) como en horno microondas (HM), bajo tres temperaturas de operación: 500, 800 y 1000 °C. El tiempo medio en alcanzar la temperatura fue de 10 min para el HE y de 5 min para el HM, permaneciendo 15 min más a la temperatura de operación. En todos los casos, se colocaron 15 g de pellets en un reactor de cuarzo (40 cm de longitud y 2 cm de diámetro interno) y se utilizó un flujo de 60 mL min⁻¹ de N_2 como gas de inertización. Los detalles del equipo experimental se han descrito anteriormente⁽⁶⁾.

Puesto que la biomasa tiene una alta transparencia a las microondas, fue necesario mezclar los pellets con un captador de energía microondas, para así alcanzar las temperaturas de operación⁽⁷⁾. Para ello, a la carga mencionada anteriormente se le añadieron 3 g del carbonizado obtenido previamente en el HE a 1000 °C. Puesto que el receptor de microondas presentaba un menor tamaño que los pellets, fue posible llevar a cabo la separación de manera manual.

Los volátiles que se liberaron de la muestra durante los experimentos de pirólisis, se hicieron pasar a través de cinco condensadores consecutivos, situados en baños refrigerantes, los tres últimos conteniendo diclorometano.

TABLA I

Principales características químicas de las cascarillas de café.

Análisis Inmediato (% masa)			Análisis Elemental (% masa) ^a							
Humedad	Cenizas ^a	Materia volátil ^a	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%) ^b			
8.2	5.6	77.0	47.3	6.4	2.7	0.3	37.7			
Principales componentes inorgánicos de las cenizas (expresado en % en base seca de los óxidos del metal)										
K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₃ O ₂	MnO	CuO	ZnO	SrO
40.3	29.6	11.3	7.0	5.2	4.7	1.3	0.2	0.2	0.2	0.2
^a base seca; ^b calculado por diferencia.										

La fracción orgánica disuelta en el diclorometano se obtuvo evaporando el disolvente a 40 °C. Los gases no condensables se recogieron en bolsas Tedlar® de 12 L provistas de un dispositivo de polipropileno que permitía tomar muestras del interior.

Los rendimientos de las fracciones sólida y líquida fueron calculados a partir del peso de cada fracción en base seca, mientras que el rendimiento en gases se evaluó por diferencia. El análisis inmediato (humedad, cenizas y materia volátil) y el análisis elemental (C, H, O, N y S) fueron determinados con una termobalanza LECO-TGA 601 y en un equipo LECO CNHS-932, respectivamente. El contenido en oxígeno fue calculado por diferencia.

Se calcularon las densidades reales (d_r), a partir de la densidad de He, utilizando un picnómetro de gas AccuPyc 133 y las densidades aparentes (d_a) a partir de la densidad de Hg a 1 atmósfera, utilizando un equipo Autopore IV-9500, ambos de Micromeritics.

Los gases recogidos durante la pirólisis se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Sigma 15, provisto de un detector de conductividad térmica (TDC). Los gases se inyectaron secuencialmente en dos columnas de acero inoxidable. Una de ellas de tamiz molecular 13X Teknokroma 3FT, 80/100 mallas con unas dimensiones de 0.90 m de longitud y 1/8" de diámetro, y otra Porapak N Tecknokroma 10FT, 60/80 mallas, de 3 m de longitud y 1/8" de diámetro. La temperatura del horno fue de 50 °C, utilizándose He como gas portador con un flujo de 20 mL min⁻¹. Las temperaturas del inyector y del detector fueron 100 y 150 °C, respectivamente, y el volumen de muestra inyectada fue de 50 µL. Previamente se hizo un calibrado a partir de mezclas de gases patrón de composición conocida y similar a la prevista en los gases a analizar.

2.2. GASIFICACIÓN DEL RESIDUO CARBONOSO CON CO₂

Los experimentos de gasificación con CO₂ se llevaron a cabo a 500, 650, 800 y 1000 °C en HE, y a 300, 350, 400, 500 y 800 °C en HM, utilizando 3.5 g del residuo carbonoso (tamaño 1-3 mm) obtenido de la pirólisis en HE a 1000 °C. El flujo de CO₂ empleado fue de 60 mL min⁻¹, i.e. velocidad espacial 1.028 L g⁻¹ h⁻¹, y el tiempo total que duró el experimento fue de 30 min. La conversión del CO₂ se calculó a partir de las concentraciones de CO y CO₂ del gas efluente, según la siguiente ecuación (1):

$$X_{\text{CO}_2} = 100 \times [(\text{CO})_f / 2] / [(\text{CO}_2)_f + (\text{CO})_f / 2] \quad (1)$$

donde X_{CO_2} (% volumen) es la conversión del CO₂ a un tiempo dado, y (CO)_f (% volumen) y (CO₂)_f (% volumen) son las concentraciones para ambos gases en el gas de salida, determinadas por cromatografía de gases.

2.3. DESCOMPOSICIÓN DE CH₄

Los experimentos de descomposición de CH₄ se llevaron a cabo a 800 °C tanto en HE como en HM, utilizando 13 g del residuo carbonoso (tamaño 1-3 mm) resultante de la pirólisis en HE a 1000 °C. El flujo empleado fue de 36 mL min⁻¹, i.e. velocidad espacial 0.166 L g⁻¹ h⁻¹, y el tiempo que duró el experimento fue de 130 min. La conversión de CH₄ se calculó a partir de las concentraciones de H₂ y CH₄ del gas efluente, según la siguiente ecuación (2):

$$X_{\text{CH}_4} = 100 \times [(\text{H}_2)_f / 2] / [(\text{CH}_4)_f + (\text{H}_2)_f / 2] \quad (2)$$

donde X_{CH_4} (% volumen) es la conversión de CH₄ a un tiempo dado, y (H₂)_f (% volumen) y (CH₄)_f (% volumen) son las concentraciones para ambos gases en el gas de salida, determinadas por cromatografía de gases.

2.4. REFORMADO DE CH₄ CON CO₂

Los experimentos del reformado de CH₄ con CO₂ se llevaron a cabo a 800 °C tanto en HE como en HM, utilizando diferentes lechos. Por una parte, se emplearon 13 g del residuo carbonoso (tamaño 1-3 mm) resultante de la pirólisis en HE a 1000 °C, y por otro, 13 g de un carbón activado comercial (Filtracarb FY5) hecho de cáscara de coco y activado con vapor de agua (tamaño 0.5-2 mm), con un área superficial de 826 m² g⁻¹ (ver Tabla II). Con objeto de simular la composición de un biogás, se empleó una mezcla sintética de gases CH₄/CO₂ correspondiente a una proporción 1:1. Los flujos empleados fueron de 36 mL min⁻¹ para cada uno de los gases, de manera que el flujo total fue de 72 mL min⁻¹, i.e. velocidad espacial 0.332 L g⁻¹ h⁻¹. El tiempo total del experimento fue de 130 min para el lecho del carbonizado obtenido en la pirólisis y de 260 min para el lecho de carbón activado. La conversión de ambos gases se calculó a partir de las ecuaciones (1) y (2).

TABLA II

Principales características químicas del carbón activado.

Análisis Inmediato (% masa)			Análisis Elemental (% masa) ^a							
Humedad	Cenizas ^a	Materia volátil ^a	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%) ^b			
6.7	2.8	3.0	95.7	0.5	0.5	0.2	0.3			
Principales componentes inorgánicos de las cenizas (expresado en % en base seca de los óxidos del metal)										
SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₂	CaO	Na ₂ O	SiO ₃	MgO	TiO ₂	Ni	Co
39.8	25.4	9.06	9.04	6.40	3.01	2.77	2.71	1.18	n.d. ^c	n.d. ^c
^a base seca; ^b calculado por diferencia; ^c n.d., no determinado.										

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. PIRÓLISIS

La pirólisis de las cascarillas de café mostró que al aumentar la temperatura se obtiene un mayor rendimiento en gases y una disminución del residuo carbonoso, mientras que el rendimiento en líquidos no experimenta variación apreciable con la temperatura^(a).

Como se observa en la Tabla III, el residuo carbonoso procedente de la pirólisis presenta un incremento en el contenido de carbono y una disminución de otros elementos, especialmente de H y O, a medida que aumenta la temperatura, como consecuencia de un mayor grado de des-

volatilización. Por otra parte, la presencia de menores porcentajes de carbono fijo y de una mayor porosidad en el residuo sólido obtenido en el HM a cualquier temperatura, parece indicar que tiene lugar una auto-gasificación del carbonizado y que esto ocurre en mayor medida en HM que utilizando HE, tal y como se discutirá más adelante.

En la Tabla IV aparecen reflejadas las características químicas de los aceites resultantes de la pirólisis a distintas temperaturas. Se aprecia una disminución del contenido de oxígeno y de la proporción H/C con la temperatura, lo que indica la pérdida de un gran número de grupos funcionales durante la pirólisis, como consecuencia del craqueo de volátiles, siendo la proporción de ambos parámetros incluso inferior para el caso del HM.

TABLA III

Principales características químicas y texturales de los residuos carbonosos procedentes de las pirólisis de pellets de cascarillas de café en HE y HM, a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	HE			HM		
	500	800	1000	500	800	1000
Análisis Inmediato (%)^a						
Cenizas	20.8	23.4	24.4	20.7	22.6	23.9
Materia Volátil	22.0	13.6	12.3	26.8	20.6	18.6
Carbono fijo ^b	57.2	63.0	63.3	52.5	56.8	57.5
Análisis Elemental (%)^a						
C (%)	64.0	68.8	69.3	67.3	68.9	69.6
H (%)	2.4	0.6	0.7	2.4	1.4	0.9
N (%)	2.8	2.1	1.6	3.1	3.0	2.6
S (%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4
O (%) ^b	9.7	4.8	3.7	6.2	3.7	2.6
H/C	0.45	0.10	0.12	0.43	0.24	0.16
Propiedades texturales						
Da (Hg) (mL g ⁻¹)	0.925	0.855	0.805	0.762	0.749	0.715
Dr (He) (mL g ⁻¹)	1.610	1.609	1.570	1.526	1.568	1.607
Porosidad (%)	42.5	46.9	48.7	50.0	52.2	55.5
BET (m ² g ⁻¹)	n.d.	n.d.	1.4	1.4	25.4	21.8
D.R. Vol. microporos (mm ³ g ⁻¹)	n.d.	n.d.	4.6	40.9	42.1	49.8

^a base seca; ^b calculado por diferencia; n.d. no determinado; D.R. Dubinin-Radushkevich.

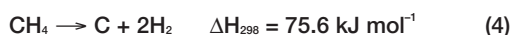
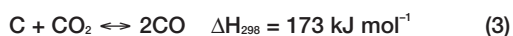
TABLA IV

Análisis elemental y relación H/C de los aceites procedentes de la pirólisis de pellets de cascarillas de café a distintas temperaturas, en HE y en HM.

Temperatura (°C)	HE			HM		
	500	800	1000	500	800	1000
Análisis Elemental (%)^a						
C (%)	69.9	69.9	70.5	74.0	74.8	74.4
H (%)	8.7	8.4	8.1	8.4	8.3	8.2
N (%)	6.0	6.6	8.1	8.1	7.8	8.0
S (%)	0.3	0.4	0.6	0.8	0.6	0.6
O (%) ^b	15.1	14.7	12.7	8.7	8.5	8.8
H/C	1.49	1.44	1.38	1.36	1.33	1.32

^a base seca.

Las características de la fracción gaseosa resultante de los experimentos de pirólisis pueden verse reflejadas en la Figura 1. De manera general, un aumento de temperatura conlleva una disminución substancial de CO₂ acompañada de un incremento de H₂ y CO. Además, se aprecia la formación de hidrocarburos ligeros, tales como CH₄ y C₂H₆, que experimentan un leve descenso con la temperatura. El efecto de la temperatura en la composición de los gases es similar en ambos sistemas de calentamiento, pero se aprecian importantes diferencias cuantitativas, sobretudo a bajas temperaturas. Mientras que en el HE el CO₂ es el gas mayoritario a cualquier temperatura, en el HM destaca el alto contenido en gas de síntesis (H₂ + CO), hasta del 73% a 1000 °C, lo que unido a los bajos porcentajes de CO₂ y CH₄, sugiere que durante la pirólisis se está produciendo la auto-gasificación del carbonizado con el CO₂ liberado (3) y la descomposición catalítica de CH₄ (4). Por otro lado, estas reacciones se encontrarían favorecidas por el calentamiento en microondas:



Las diferencias encontradas entre las fracciones resultantes de la pirólisis del residuo en función del dispositivo empleado, pueden explicarse en base a los distintos mecanismos a través de los que se produce el calentamiento. Así, mientras que las microondas calientan directamente el residuo carbonoso-reactivo en (3) y catalizador en (4), favoreciendo que la muestra se encuentre a mayor temperatura que los alrededores, en el HE el gradiente térmico es opuesto, especialmente en

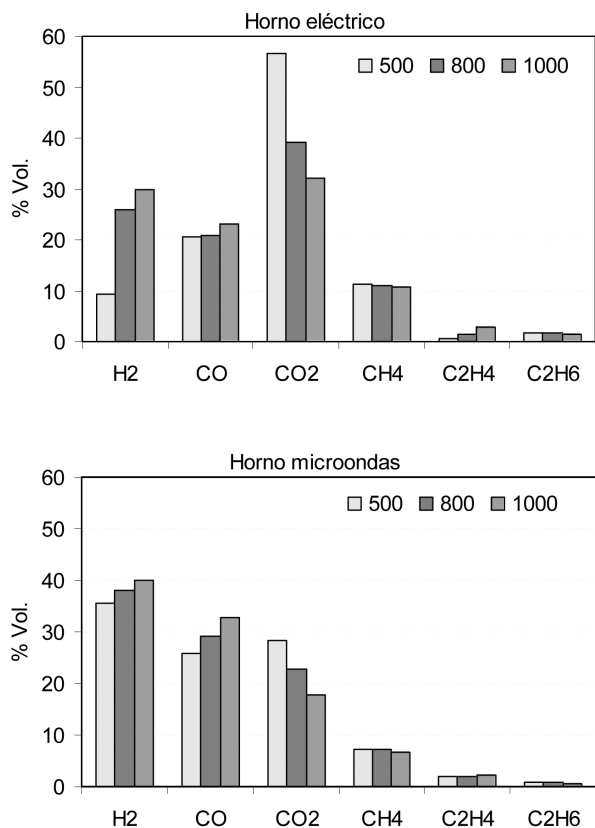


Figura 1. Composición de los gases obtenidos de la pirólisis a diferentes temperaturas, en HE y en HM.

los primeras fases del proceso. Por otro lado, el calentamiento con microondas da lugar a la aparición de puntos calientes, que podrían ser considerados como "microplasmas", tanto desde el punto de vista temporal (ya que solamente duran fracciones de segundo), como espacial (ya que se localizan en regiones muy pequeñas), con temperaturas mucho más elevadas que la temperatura media del material (determinada con un pirómetro óptico⁽⁶⁾). Estos dos hechos hacen que en el HM se vean favorecidas las reacciones heterogéneas (3) y las reacciones catalíticas heterogéneas (4) entre el residuo carbonoso y los gases desprendidos. Una hipótesis similar basada en la formación de puntos calientes durante el calentamiento en microondas aplicado a otros sistemas catalíticos heterogéneos en fase gas ha sido propuesta recientemente⁽⁹⁾.

3.2. GASIFICACIÓN DEL RESIDUO CARBONOSO CON CO₂

Con objeto de verificar la hipótesis de la auto-gasificación del residuo carbonoso con el CO₂ liberado durante la pirólisis⁽¹⁰⁾, se llevó a cabo la reacción (3) de manera individual usando ambos sistemas de calentamiento. Para ello se utilizó el residuo carbonoso, el cuál actúa: como captador de microondas, como reactivo y como catalizador, debido al elevado porcentaje en K presente en la materia mineral (ver Tabla I), favoreciendo la conversión de CO₂ a CO⁽¹¹⁾. La evolución de la conversión de CO₂ con respecto al tiempo, reflejados en la Figura 2, demuestra que la reacción (3) se encuentra, en efecto, muy favorecida en el HM. De manera general, la conversión muestra pequeñas variaciones a lo largo del experimento y las principales diferencias entre ambos tipos de calentamiento cobran mayor importancia a bajas temperaturas. Así, por ejemplo, la conversión de CO₂ en HM a 500 °C es incluso mayor que la obtenida en HE a 800 °C. No obstante, en el HM la temperatura medida por el pirómetro óptico se corresponde con la temperatura media del material y no con la de los microplasmas, considerada mucho mayor.

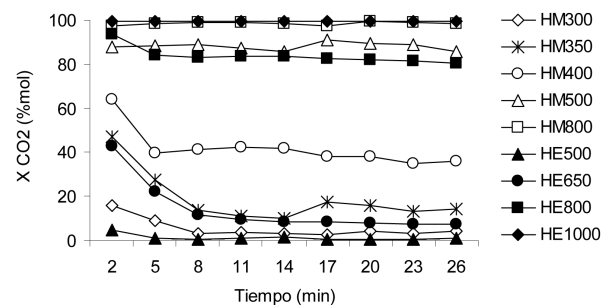


Figura 2. Variaciones de la conversión de CO₂ con el tiempo bajo calentamiento en HE y en HM. Las temperaturas empleada aparecen indicadas en la leyenda después de las siglas HM y HE.

3.3. DESCOMPOSICIÓN DE CH₄

Para explicar el alto contenido de H₂ presente en el gas resultante de la pirólisis, se llevó a cabo la reacción (4) de manera individual, utilizando un lecho del residuo carbonoso obtenido en pirólisis previas como captador de microondas y como catalizador de la reacción. Este último aspecto lo prueba el hecho de que experimentos previos

a 800 °C en ausencia de carbonizado no dieron lugar a conversión alguna de CH₄. La Figura 3 muestra que la conversión de CH₄ es especialmente alta al comienzo del experimento, y que a los pocos minutos, experimenta un fuerte descenso hacia valores próximos al 20%. Esto es debido al bloqueo de centros activos de la superficie del catalizador con los depósitos de carbono generados en la reacción de descomposición. En otros trabajos de nuestro grupo de investigación⁽¹²⁾, se ha estudiado la naturaleza heterogénea de estos depósitos, diferenciando entre depósitos de carbón amorfo y nanofilamentos de carbono. Estas últimas estructuras solamente aparecieron cuando se empleó calentamiento en microondas, y bajo unas determinadas condiciones de operación.

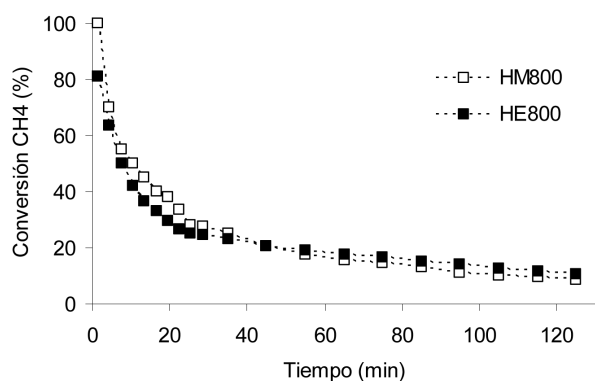


Figura 3. Variación en la conversión de CH₄ a 800 °C con el tiempo, tanto en HE como en HM.

En el caso del HM, la conversión de CH₄ es ligeramente superior durante los primeros minutos del experimento, lo que implica una mayor producción de depósitos que conducen a una desactivación más rápida del catalizador, como queda reflejado en la curva del HM cuando cae por debajo de la del HE. Por lo tanto, el principal problema que aparece al utilizar este carbonizado como catalizador de esta reacción, es su rápida pérdida de actividad. Otros investigadores han encontrado una tendencia similar con el uso de diferentes catalizadores carbonosos para la descomposición de CH₄ (char⁽¹³⁾, carbón activado⁽¹⁴⁾, negro de carbón⁽¹⁵⁾).

3.4. REFORMADO DE CH₄ CON CO₂

Una posible solución al problema de la desactivación del catalizador consistiría en la combinación de las reacciones (3) y (4), llevando a cabo el reformado de CH₄ con CO₂ o reformado seco (5):



De esta forma los depósitos de carbono generados en la descomposición de CH₄ (o al menos parte de ellos), son continuamente eliminados con el CO₂ para dar CO, mejorando, por tanto, la conversión de CH₄ a H₂ y obteniéndose así un gas de síntesis (H₂ + CO). Para comprobar esta hipótesis se llevó a cabo la reacción (5) de manera individual pasando una mezcla CH₄/CO₂ en relación 50/50 a través de distintos lechos que actuaban como captador de microondas y como catalizador. Por una parte, los resultados obtenidos con un lecho del residuo carbonoso obte-

nido en la pirólisis⁽¹⁶⁾ (ver Figura 4), muestran que efectivamente se produce una mejora de la conversión de CH₄ a H₂, ya que la curva se mantiene relativamente constante en el transcurso del experimento, siendo ahora claramente mayor para el caso del HM. Además, la conversión de CO₂ se ve favorecida al introducir la mezcla CH₄/CO₂ con respecto a cuando el CO₂ reacciona solo. Este aumento en la conversión de CO₂ puede deberse a la mayor reactividad de ciertos átomos de carbono (carbono-α)^(17, 18), presentes en los depósitos de carbono procedentes de la descomposición de CH₄, con respecto a los átomos de carbono contenidos en el residuo carbonoso.

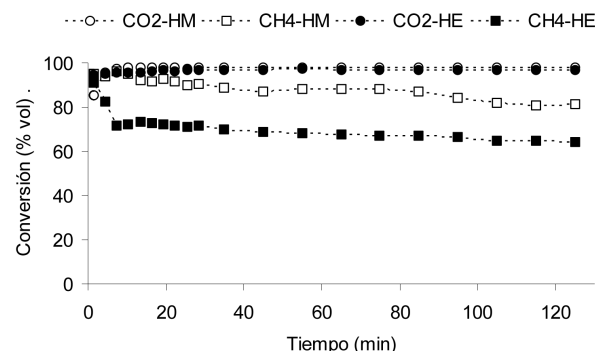


Figura 4. Variación de las conversiones de CH₄ y CO₂ a 800 °C, en HE (símbolos negros) y en HM (símbolos blancos), utilizando el residuo carbonoso obtenido en la pirólisis de cascarillas de café a 1000 °C en HE.

Por otra parte, como se aprecia en la Figura 5, cuando se utiliza un lecho de carbón activado (ver sección 2) se observa que en HE se produce un descenso más pronunciado de las conversiones, ya desde los primeros minutos, estabilizándose en torno al 50% para cada uno de los gases de la mezcla introducida. Esto es debido a que el carbón activado presenta un menor contenido en K, con respecto al residuo carbonoso, que catalice la reacción de gasificación de los depósitos que bloquean los centros activos responsables de la descomposición de CH₄. Sin embargo, con el calentamiento en HM no tiene lugar esa disminución, sino que las conversiones de CO₂ y CH₄, que comienzan próximas al 100%, permanecen por encima del 80% durante el tiempo que dura el experimento, siendo incluso mayor para el CH₄ que con respecto a cuando se utiliza el lecho del residuo carbonoso. Esto muestra claramente el efecto favorable del calentamiento con microondas.

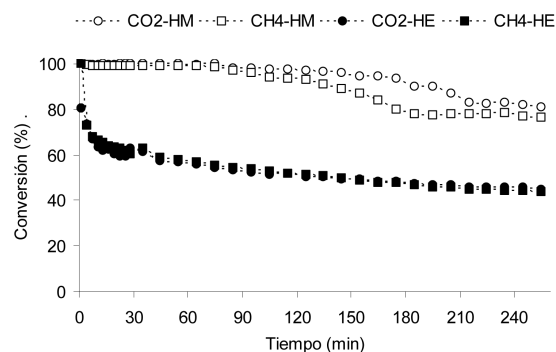


Figura 5. Variación de la conversión de CH₄ y CO₂ a 800 °C, en HE (símbolos negros) y en HM (símbolos blancos) utilizando carbón activado.

Estos resultados han servido como punto de partida para el desarrollo de un nuevo procedimiento que permitiría convertir biogás en gas de síntesis⁽¹⁹⁾. Mediante este tratamiento el CH₄ del biogás se descompone a H₂ sobre un material carbonoso que actúa como captador de microondas y catalizador, el cual, a su vez, se está regenerando continuamente por la acción del CO₂, también contenido en el biogás (auto-reformado), que gasifica los depósitos de carbono producidos.

4. CONCLUSIONES

El alto contenido en gas de síntesis (H₂ + CO) obtenido en la pirólisis de cascarillas de café en microondas es debido a que la auto-gasificación del residuo carbonoso con el CO₂ liberado y la descomposición de CH₄ se encuentran favorecidas por este tipo de calentamiento. Cuando las anteriores reacciones se llevan a cabo de manera individual, tanto en microondas como en horno eléctrico, se observa que, mientras que la conversión de CO₂ a CO se mantiene elevada durante todo el tiempo, la conversión de CH₄ experimenta un fuerte descenso a los pocos minutos como consecuencia del bloqueo de los centros activos de la superficie del catalizador, con los depósitos de carbono generados. Sin embargo, cuando se combinan ambas reacciones, i.e. reformado de CH₄ con CO₂, se logra mejorar la conversión de CH₄ a H₂, ya que el CO₂ gasifica estos depósitos proporcionando una regeneración "in situ" del catalizador, siendo mayor en el caso del microondas.

5. AGRADECIMIENTOS

Y. Fernández y B. Fidalgo agradecen al CSIC y al Fondo Social Europeo la financiación recibida bajo el programa de becas predoctorales I3P-BDP-2006.

6. BIBLIOGRAFÍA

- ⁽¹⁾ J.A. Caballero, R. Font, A. Marcilla, J.A. Conesa: *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **40-41**, 433, 1997.
- ⁽²⁾ J.A. Conesa, A. Marcilla, R. Moral, J. Moreno-Caselles, A. Pérez-Espinosa: *Thermochim. Acta*, **313**, 63, 1998.
- ⁽³⁾ S. Yaman: *Energ. Convers. Manage.*, **45**, 651, 2004.
- ⁽⁴⁾ J.M. Encinar, F.J. Beltrán, J.F. González, M.J. Moreno: *J. Chem. Technol. Biot.*, **70**, 400, 1997.
- ⁽⁵⁾ M.J. Antal, S.G. Allen, X. Dai, B. Shimizu, M.S. Tam, M. Grønli: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4024, 2000.
- ⁽⁶⁾ A. Domínguez, J.A. Menéndez, M. Inguanzo, J.J. Pis: *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1007, 2005.
- ⁽⁷⁾ J.A. Menéndez, M. Inguanzo, J.J. Pis: *Water Res.*, **36**, 3261, 2002.
- ⁽⁸⁾ A. Domínguez, J.A. Menéndez, Y. Fernández, J.J. Pis, J.M. Valente Nabais, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 128, 2007.
- ⁽⁹⁾ X. Zhang, D.O. Hayward: *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 3421, 2006.
- ⁽¹⁰⁾ J.A. Menéndez, A. Domínguez, Y. Fernández, J.J. Pis: *Energ. Fuel.*, **21**, 373, 2007.
- ⁽¹¹⁾ M.J. Height, J.B. Howard, J.W. Tester, J.B. Vander: *J. Phys. Chem.*, **109**, 12337, 2005.
- ⁽¹²⁾ Y. Fernández, B. Fidalgo, A. Domínguez, A. Arenillas, J.A. Menéndez: *Carbon*, **45**, 1706, 2007.
- ⁽¹³⁾ Z. Bai, H. Chen, B. Li, W. Li: *Int. J. Hydrogen Energ.*, **31**, 899, 2006.
- ⁽¹⁴⁾ M.H. Kim, E.K. Lee, J.H. Jun, S.J. Kong, G.Y. Han, B. Lee: *Int. J. Hydrogen Energ.*, **29**, 187, 2004.
- ⁽¹⁵⁾ E.K. Lee, S.Y. Lee, G.Y. Han, B.K. Lee, T.-J. Lee, J.H. Jun: *Carbon*, **42**, 2641, 2004.
- ⁽¹⁶⁾ A. Domínguez, Y. Fernández, B. Fidalgo, J.J. Pis, J.A. Menéndez: *Energ. Fuel.*, **21**, 2066, 2007.
- ⁽¹⁷⁾ S. Wang, G.Q. Lu: *Energy Fuel.*, **10**, 896, 1996.
- ⁽¹⁸⁾ Z.L. Zhang, X.E. Verykios: *Catal. Today*, **21**, 589, 1994.
- ⁽¹⁹⁾ A. Domínguez, J.A. Menéndez, J.J. Pis, Y. Fernández, B. Fidalgo: Patente Española (Nº de solicitud: 2007/01512; Fecha: 01/06/07).