

Estudio experimental de la combustión de gases de pirólisis mediante transportadores de oxígeno.

César Gracia¹, Javier Ábrego¹, Alberto Gonzalo¹, Jesús Arauzo¹, Mahnoor Nafees²

¹ Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)

²Univestità degli Studi di Torino

Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.

Tel. +34-976762707, e-mail: c.gracia@unizar.es

Resumen

En este trabajo se estudia la oxidación de un gas de pirólisis utilizando distintos transportadores de oxígeno a distintas temperaturas, mediante la tecnología *Chemical Looping Combustion* (CLC).

Introducción y objetivos

Los procesos de combustión mediante transportadores de oxígeno (*chemical looping combustion*) se han planteado como una atractiva opción a la hora de generar energía sin emisiones netas de CO₂ a la atmósfera. En ellos, el combustible se pone en contacto con un óxido metálico, que se reduce cediendo oxígeno para la oxidación de dicho combustible. A continuación, y en otra subetapa del proceso, el óxido metálico se reoxida con una corriente de aire. Como resultado, se obtiene energía (con un ciclo de potencia) y una corriente de alta pureza de CO₂, que puede ser utilizada o capturada.

En este trabajo, se plantea la aplicación del proceso de *chemical looping combustion* a la oxidación de los gases producidos durante la pirólisis de biomasa residual [1]. La pirólisis es un proceso termoquímico que permite obtener productos valiosos (*biochar* y *bio-oil*) a partir de biomasa o residuos orgánicos. Normalmente, los gases obtenidos son quemados con aire para aportar el calor necesario para la pirólisis, puesto que esta es de carácter endotérmico. Sin embargo, la combustión de los gases de pirólisis a través del proceso *chemical looping combustion* (CLC), permitiría además obtener una corriente pura de CO₂ junto con la energía contenida en dichos gases. Adicionalmente, al generar una corriente gaseosa enteramente capturable, se minimizaría la emisión a la atmósfera de otros contaminantes [2].

Por tanto, el planteamiento de esta investigación es estudiar el comportamiento de oxidación de un gas de pirólisis, en este caso a temperaturas similares a las del proceso de pirólisis, 600-700 °C (y no en el rango de temperaturas habitual del proceso *chemical looping*, generalmente de entre 850-1100 °C). El proceso se ha estudiado a las mencionadas temperaturas de entre 600 y 700 °C, en un reactor de lecho fijo con diversos transportadores de oxígeno basados en óxido de cobre; concretamente, óxido de cobre puro, CuO soportado en alúmina y óxido de cobre y magnesio (carulita). Como variables de estudio, se han considerado principalmente la capacidad de estos materiales para llevar a cabo la oxidación completa de los componentes del gas de pirólisis, la posible deposición de carbono en el material, y el comportamiento del material a lo largo de diversos ciclos de reducción-oxidación.

Materiales y métodos

Transportadores de oxígeno

Los transportadores de oxígeno empleados durante los experimentos han sido óxido de cobre puro en pellets (CuO), óxido de cobre soportado sobre alúmina impregnada con CuO al 13 %wt. y carulita (Cymit, Carulite Caltalyst). La composición del gas de pirólisis empleado puede verse en la

Tabla 1.

Procedimiento experimental

El sistema experimental puede observarse en la Figura 1. Tal y como puede apreciarse en la Figura,

se dispone de tres botellas (aire, gas de pirólisis y nitrógeno), que pueden introducirse alternativamente en el reactor. El proceso comienza calentando el lecho hasta la temperatura deseada, y a continuación introduciendo aire para asegurar la total oxidación

del transportador de oxígeno. Llegado este punto (y tras una purga con nitrógeno como gas inerte) se procede a introducir el gas de pirólisis, monitorizando la composición del gas de salida del reactor mediante un microcromatógrafo de gases. Tras una nueva purga con N₂ inerte, el lecho se reoxida con aire. En caso de ser conveniente, el ciclo se repite una o más veces. El principal objetivo de dichos experimentos era el de estudiar la eficiencia de varios transportadores de oxígeno en cuanto a la oxidación completa del gas de pirólisis. Además de probar distintos tipos de transportadores de oxígeno, también se estudió el efecto de la temperatura en el proceso de oxidación-reducción. Las temperaturas estudiadas han sido 500 °C, 600 °C y 700 °C.

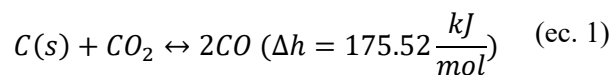
Además del descrito sistema experimental, se han realizado pruebas adicionales en TGA, con el fin de observar los ciclos de oxidación-reducción y la posible deposición de carbono que se genera durante la fase de reducción del transportador de oxígeno.

Resultados y discusión

En la Tabla 2 se muestran los distintos experimentos llevados a cabo en laboratorio. En dicha tabla se pueden apreciar las condiciones a las que se ha realizado el experimento, así como el transportador de oxígeno empleado. Hay tres bloques de experimentos. En primer lugar, están los experimentos realizados con CuO triturado y tamizado a 500 μm, con los que se quería estudiar la influencia de la temperatura en la oxidación del gas. Posteriormente están los experimentos realizados en un lecho inerte, donde se quería comprobar la influencia de la temperatura en las reacciones secundarias y la deposición de coque. Finalmente, se tienen los experimentos en los que, para una pequeña cantidad de transportador en el lecho, se comprobó la eficiencia de la carulita y del CuO impregnado en alúmina.

Como puede apreciarse en la Figura 2, a mayor temperatura (700 °C) se obtiene una oxidación más eficiente del gas de pirólisis y, por tanto, una mayor pureza del CO₂ en la corriente de gases de salida del reactor. Así mismo, se observó en las fases de reoxidación del lecho la aparición de CO₂. Este era debido a la deposición de carbono durante la fase de reducción del lecho, posiblemente mediante la reacción de Boudouard inversa (ver ec.1). Esto se puede comprobar adicionalmente en la Figura 3, donde se colocó un lecho inerte en el interior del reactor y se puede apreciar como la composición del gas de salida del reactor difiere de la composición del

gas de pirólisis, con una mayor cantidad de CO₂ a la salida.



También se ha estudiado como afecta el tamaño de partícula del transportador de oxígeno que conforma el lecho. Como era de esperar, a menor tamaño de partícula la oxidación del gas se lleva a cabo de forma más eficiente. Sin embargo, se observó que para lechos tamizados a menos de 400 μm el gas no atravesaba el lecho correctamente y el reactor se presurizaba. Por tanto, se optó por trabajar con tamaños de partículas superiores a 500 μm.

Finalmente se comparó la eficiencia en la oxidación de distintos transportadores de oxígeno. Los resultados pueden observarse en la Figura 4, donde el CuO soportado en alúmina resulta ser mejor agente oxidante que la carulita. Esto se debe a que el CuO está en la superficie de la alúmina, mientras que en la carulita también está en el núcleo interno de la partícula con lo que no todo el CuO puede reaccionar. Esto concuerda también con el resultado para el CuO a 600 °C (Figura 2), donde aún habiendo mayor cantidad de CuO no se tiene una buena pureza de CO₂.

Conclusiones

Se ha observado como la combustión del gas de pirólisis es más eficiente -en cuanto a conseguir una corriente con alta pureza de CO₂ se refiere- en el rango superior de temperaturas estudiado (700 °C). Durante los experimentos, la evolución de los gases sugiere la deposición de carbono en el transportador de oxígeno durante la etapa de reducción. A la temperatura máxima de 700 °C también se tiene una menor deposición de carbono, lo cual concuerda con los datos termodinámicos (ec.1). Por último, es conveniente trabajar con tamaños de partículas pequeños, sin causar una excesiva pérdida de presión a lo largo del lecho. Como trabajos futuros, debería estudiarse la impregnación del CuO en diversos soportes, tal y como sugieren los buenos resultados obtenidos con el CuO soportado en Al₂O₃.

REFERENCIAS

- [1]. ÁBREGO, J., ATIENZA-MARTÍNEZ, M., PLOU, F. and ARAUZO, J. Heat requirement for fixed bed pyrolysis of beechwood chips. En *Energy*. 2019, no.178, pp.145-157. Available from: doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.078.

[2]. SAN PIO, M.A., ROGHAI, I., GALLUCCI, F., VAN SINT ANNALAND, M. Investigation on the decrease in the reduction rate of oxygen carriers for chemical

looping combustion. En *Powder Technology*. 2016, no.301, pp.429-439. Available from: dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.031

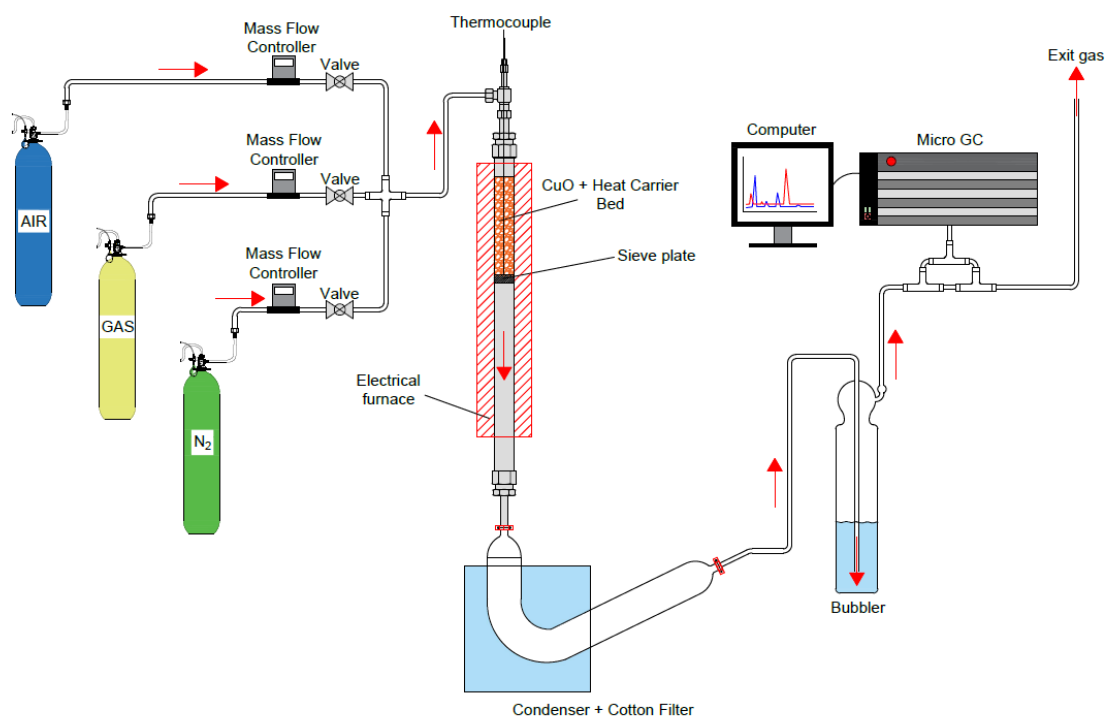


Figura 1. Esquema del sistema experimental CLC de la planta de laboratorio.

Tabla 1. Composición volumétrica del gas de pirólisis empleado.

Gas	%vol.
N ₂	7,52
H ₂	13,03
CH ₄	12,98
CO ₂	25,00
CO	39,96
C ₂ H ₂	0,50
C ₂ H ₄	0,50
C ₂ H ₆	0,51

Tabla 2. Experimentos realizados.

Experimento	Lecho	T [°C]
1-CuO	CuO (<500 μm)	500
2-CuO	CuO (<500 μm)	600
3-CuO	CuO (<500 μm)	700
%C-500	SiC (inerte)	500
%C-600	SiC (inerte)	600
%C-700	SiC (inerte)	700
Al ₂ O ₃ +CuO	Al ₂ O ₃ +CuO (13 %wt.)	600
Carulita	X %wt. CuO ; y %wt. MnO	600

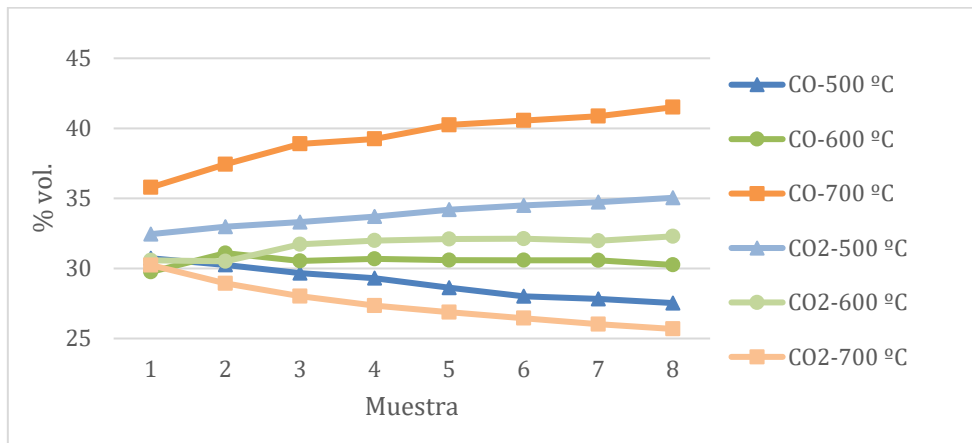


Figura 2. Porcentaje volumétricos de CO y CO₂ del gas de salida del reactor para los experimentos 1-CuO, 2-CuO y 3-CuO.

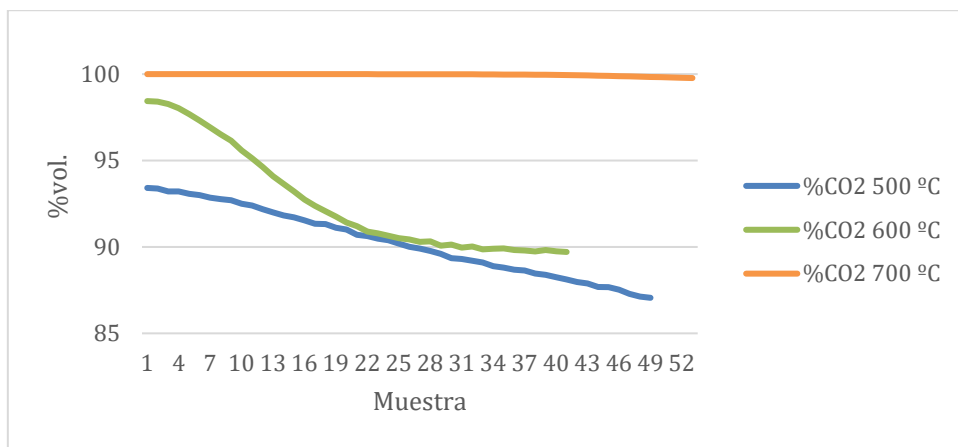


Figura 3. Porcentaje de pureza del CO₂ obtenido tras el CLC (%vol. en base libre de N₂).

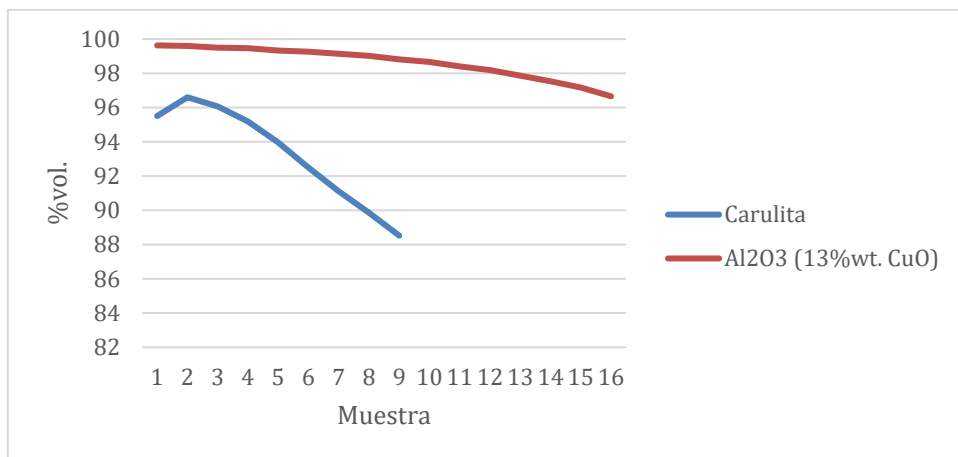


Figura 4. Porcentaje de pureza del CO₂ obtenido para carúlita y alúmina al 13 %wt. CuO (%vol. en base libre de N₂).

