

Materiales carbonosos para el acondicionamiento de gas de síntesis y remoción de alquitranes

Carbon materials for syngas conditioning and tar removal

Lina María Romero Millán, Fabio Emiro Sierra Vargas

I. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Bogotá. Colombia

Correo electrónico: lmromerom@unal.edu.co

Este documento posee una [licencia Creative Commons Reconocimiento-No Comercial 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)



Recibido: 4 de enero de 2017

Aceptado: 20 de abril de 2017

Resumen

En el marco del contexto energético mundial actual, el desarrollo de procesos y tecnologías para la producción de energía a partir de fuentes alternativas y renovables, es una prioridad. La gasificación, se presenta en este sentido como un proceso de especial interés, ya que permite la transformación de diversos tipos de biomasa en gases combustibles. El principal inconveniente que se presenta, es el hecho de que los gases producidos tienen altos contenidos de alquitranes, que deben ser eliminados antes de ser usados en

motores de combustión o turbinas. El presente trabajo busca desarrollar un análisis de la situación actual de los métodos de remoción de alquitranes haciendo énfasis en el uso de diferentes tipos de materiales carbonosos.

Palabras claves: alquitranes, biomasa, carbón activado, carbonizado, gasificación, syngas.

Abstract

Within the framework of worldwide energy context, the development of technologies and processes for energy production from renewable and non-conventional sources is a priority. According to this, gasification is an interesting process that converts different kinds of organic materials in fuel gases. The main issue related with this process is the fact that the producer gas contains also contaminants and tars that are undesirable for the gas usage in

internal combustion motors or turbines. The present work aims to analyze the actual state of the existing methods to remove tars from gasification fuel gases, emphasizing the use of different kinds of carbon materials.

Key words: activated carbon, biomass, char, gasification, syngas, tars.

Introducción

El contexto energético y medioambiental en el mundo actual ha suscitado el estudio y desarrollo de tecnologías de producción de energía, tanto térmica como eléctrica a partir de fuentes de energías no convencionales y/o renovables. La biomasa es uno de los mayores recursos energéticos renovables a ser explotados a nivel mundial, ya que puede ser transformada en energía por medio de procesos bioquímicos o termoquímicos. La gasificación, se presenta en este marco, como un proceso de especial interés, ya que permite la valorización energética de la biomasa mediante la producción de un gas combustible denominado gas de síntesis, cuyo uso presenta eficiencias mayores a las obtenidas en la combustión directa de la biomasa, así como una reducción de las emisiones de gases contaminantes al medio ambiente [1]. Una de las principales limitaciones para el uso del gas de síntesis en procesos de generación de energía eléctrica, es su necesidad de acondicionamiento para ser usado en motores de combustión interna o turbinas de gas [2]. El gas de síntesis producido contiene impurezas como cenizas y compuestos volátiles de medio y alto peso molecular, conocidos como alquitranes [3]. En particular, los alquitranes son los que presentan mayor inconveniente para la utilización del gas, dado que pueden obstruir los equipos y elementos a su paso, incluyendo daños a motores y turbinas. La remoción de alquitranes, si bien es necesaria, puede resultar costosa por la cantidad de procesos, tecnologías y recursos requeridos para la misma, reduciendo las posibilidades de la utilización de la gasificación para la generación de electricidad en zonas aisladas o incluso en procesos industriales.

Dentro de los métodos de acondicionamiento de gas de síntesis o syngas, se ha encontrado que ciertos materiales carbonosos como carbonizados o carbones activados, tienen propiedades interesantes para la eliminación de alquitranes, ya sea mediante métodos físicos o químicos [4]. En este sentido, el presente artículo de revisión está centrado en la recopilación de trabajos y experiencias relacionadas con el uso de materiales carbonosos en la remoción de los alquitranes de los gases combustibles producto del proceso de gasificación. Las demás tecnologías no se encuentran dentro del alcance del presente trabajo.

Definición de los alquitranes

La definición más aceptada de los alquitranes es la estipulada por el Departamento de la Energía de los Estados Unidos y por la Dirección General de la Comisión Europea para la Energía, quienes hacen referencia a los alquitranes como hidrocarburos con peso molecular mayor al del benceno [5]. En cuanto a la clasificación de los mismos, se conoce la del Centro de Investigaciones en Energía de los Países Bajos [6] y la presentada por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos. Milne *et al* [7] asociados a este último, clasificaron los alquitranes en cuatro grupos, en función de los regímenes de reacción de la biomasa y teniendo en cuenta las reacciones de craqueo térmico en fase gaseosa presentes en el reactor. Estos grupos se presentan en la tabla 1. En esta clasificación, los productos primarios desaparecen antes de que los productos terciarios hagan su aparición.

Tabla 1. Clasificación según el Laboratorio Nacional de Energías Renovables de los Estados Unidos [7]

Clase	Características
Productos primarios	Derivados de la descomposición de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. Ejemplo: Levoglucosan, hidroxiacetaldehídos, metoxifenoles.
Productos secundarios	Compuestos fenólicos y olefinas. Ejemplo: Etano, eteno, propeno, tolueno, fenol, estireno.
Productos terciarios	Derivados alquilo de compuestos aromáticos, principalmente metilo. Ejemplo: Tolueno, metilnaftaleno, indeno.
Productos terciarios condensados	Productos terciarios condensados, principalmente HAP sin sustituyentes. Ejemplo: Benceno, naftaleno, antraceno, pireno.

Por su parte, el Centro de Investigaciones en Energías de los Países Bajos [6] clasificó los alquitranes en cinco grupos basados en la condensabilidad y solubilidad de los diferentes compuestos, más que en su reactividad. Esta clasificación fue desarrollada en el marco del proyecto Medidas primarias para la reducción de alquitranes en gasificadores de lecho fluidizado y se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Clasificación según el Centro de Investigaciones en Energía- Países Bajos [6]

Clase	Nombre de la clase	Características
1	Indetectables por GC	Compuestos muy pesados que no pueden ser detectados por GC
2	Heterocíclicos	Alquitranes que contienen heteroátomos; altamente solubles en agua. Ej. Fenol, cresol, piridina
3	Aromáticos livianos	Hidrocarburos ligeros con un único anillo. No se consideran problemáticos según su condensabilidad y solubilidad. Ej. Tolueno, xileno, estireno, etilbenceno.
4	Poli aromáticos livianos	Compuestos con dos y tres anillos. Se condensan a bajas temperaturas, aún a bajas concentraciones. Ej. Indeno, naftaleno, metilnaftaleno, antraceno.
5	Poli aromáticos pesados	Compuestos con más de tres anillos. Se condensan a altas temperaturas y bajas concentraciones. Ej. Fluoranteno, pireno, criseno, coroneno.

El problema fundamental de los alquitranes está relacionado principalmente con su condensación [4]. Se considera que si el punto de rocío de los alquitranes es inferior a la mínima temperatura de trabajo del gas, no se presentarán problemas de taponamiento o daños relacionados con la condensación de estos compuestos. En la figura 1, se presenta la relación establecida por Bergman *et al* [8] entre el punto de rocío de las diferentes clases de alquitranes definidas en la tabla 2 y su concentración.

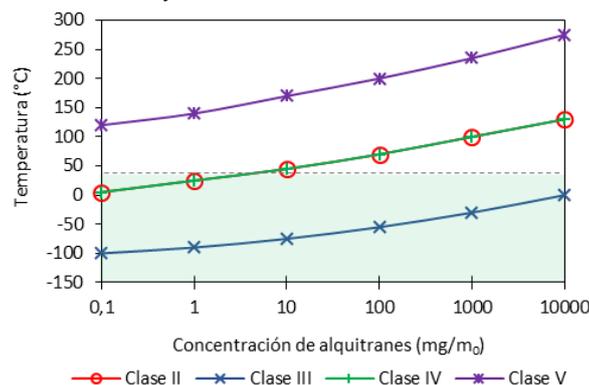


Fig 1. Punto de rocío de las clases de alquitranes 2-5, en función de la temperatura y concentración. Fuente: Tomado y adaptado de [8]

Como se observa en la figura 1, los alquitranes de clase 5 tienen los mayores puntos de rocío aún a muy bajas concentraciones; los de clase 2 y 4, deben ser removidos total o parcialmente para evitar problemas según la temperatura de trabajo; y finalmente los de clase 3 no presentan ningún riesgo de condensación, aún a temperatura ambiente. A manera de ejemplo, el sombreado en la figura 1, indica los límites de concentración para los cuales no habría riesgo de condensación de alquitranes a una temperatura de 25 °C.

Métodos de remoción de alquitranes

Diferentes autores han intentado clasificar los métodos de acondicionamiento de gas de síntesis y remoción de alquitranes según diversos criterios, entre los que se encuentran el lugar en donde el proceso se lleva a cabo; la temperatura a la que se realiza el acondicionamiento; si se hace en atmósfera seca o húmeda; y si el proceso está basado en la separación física de los contaminantes o en su transformación química [9, 10]. La clasificación más aceptada y más conocida está relacionada con el lugar en donde se da tratamiento al gas de síntesis, categorizando los métodos en primarios o secundarios [11, 12]. Los métodos primarios hacen referencia al tratamiento al interior del gasificador; y los secundarios, al exterior.

En general, los métodos primarios buscan reducir la formación de alquitranes al interior del gasificador. Entre ellos se encuentran el uso de materiales aditivos o catalizadores, la selección de los parámetros de operación del equipo, y la optimización del diseño del gasificador [13]. Estos métodos permiten alcanzar concentraciones de alquitranes tan bajas como 50 mg/Nm³, aptas para el uso del gas en motores de combustión interna [14]. La intención del desarrollo de estos métodos es evitar en la medida de lo posible la necesidad de tratamiento posterior del gas producido [15]. Por su parte, los métodos secundarios se llevan a cabo una vez que el gas combustible ha salido del gasificador, y pueden a su vez clasificarse en métodos físicos o químicos [9]. Entre los métodos químicos se pueden encontrar el craqueotérmico y el craqueo catalítico de los alquitranes, y entre los físicos, la remoción a través de filtros, ciclones, separadores electrostáticos, y la adsorción o absorción de contaminantes. En cuanto a la remoción con materiales carbonosos, es posible clasificar los métodos utilizados en métodos por adsorción y craqueo catalítico, bien sea in-situ o en una etapa posterior a la salida del gas del reactor de gasificación.

Remoción de alquitranes por adsorción en materiales carbonosos

En relación con los métodos de adsorción, se han encontrado en la literatura diversas aplicaciones de carbonizados y carbones activados para la remoción de alquitranes [15]. En primer lugar, dada su área superficial, porosidad y estructura, los carbones activados han sido ampliamente utilizados para la remoción de contaminantes de diversos tipos de sustancias sólidas y líquidas [16-20], por lo cual sus propiedades han incentivado además el estudio de su aplicación en la remoción de alquitranes de gas de síntesis [21]. Phuphuakrat *et al* [22] utilizaron carbón activado, astillas de madera y cordierita sintética como adsorbentes, con el fin de evaluar la capacidad de estos materiales para la remoción de alquitranes ligeros y condensables. El estudio realizado, demostró que el carbón activado tiene entre los tres materiales, las mejores propiedades para la remoción de alquitranes, en particular los no condensables. Es importante mencionar que las características de los carbones activados influyen de manera importante sobre su desempeño. Hu *et al* [23], estudiaron las capacidades de adsorción de 5 diferentes tipos de carbones activados comerciales, encontrando que con mayores áreas superficiales y menores tamaños de partícula se obtienen mejores rendimientos de adsorción. Por otro lado, concluyeron que el tamaño de poro es importante para el tratamiento efectivo del gas; precisando que las mejores tasas de adsorción se obtuvieron con materiales que presentan un volumen importante de microporos. De la misma forma, en cuanto a la temperatura del proceso, se encontró que a bajas temperaturas, cercanas a los 150 °C, los rendimientos de adsorción fueron mejores que para temperaturas más elevadas.

De acuerdo con las diversas experiencias presentadas, los carbones activados tienen un alto potencial para la aplicación estudiada; sin embargo, en la mayoría de los casos sus costos pueden ser elevados, por lo cual, diferentes autores han estudiado también las propiedades de los carbonizados producidos en los procesos de pirólisis y gasificación de la biomasa [24-26]. Este carbonizado o char, es un material con un importante contenido de carbono, altamente poroso, con grandes áreas superficiales y de menor costo comparado con los carbones activados. Sus propiedades físicas, químicas y mecánicas dependen del proceso a partir del cual son producidos y de la biomasa usada como materia prima para su generación [27-29]. En la literatura, se encuentran aplicaciones para este material como acondicionamiento y remediación de suelos, tratamiento de aguas, adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, y como precursor para carbones activados [30, 31]. En este contexto, las propiedades del carbonizado pueden también ser estudiadas para su aplicación como adsorbente para alquitranes. En particular, la posibilidad del uso del carbonizado para la remoción de alquitranes del gas de síntesis resulta muy interesante, ya que éste es producido intrínsecamente dentro del reactor de gasificación, y en la mayoría de los casos es considerado un residuo de poco valor.

Existen diversos trabajos que han tratado de determinar la relación entre los parámetros del proceso de pirólisis o gasificación, y la estructura del carbonizado para ser usado como adsorbente. González *et al.* [32]

utilizaron char producido a partir de cuatro tipos de biomásas como precursor de carbones activados, encontrando que si bien las características del mismo dependen en gran medida de la biomasa inicial, los cuatro materiales presentan condiciones de porosidad y área superficial que les permiten ser usados como adsorbentes. Además del tipo de biomasa, parámetros como la temperatura de transformación, el tiempo de residencia y la tasa de calentamiento, también tienen un efecto directo en las propiedades de los carbonizados. En cuanto a la temperatura, un incremento en la misma conlleva a una mayor descomposición de la biomasa, produciendo hasta cierto punto, una mayor área superficial. Fu *et al.* [33] encontraron en diferentes experiencias que para el proceso de pirólisis, la mayor área superficial obtenida en los carbonizados se obtuvo a 900 °C, evidenciando a partir de esta temperatura una reducción de la misma.

Paethanom y Yoshikawa [34] estudiaron la influencia de las condiciones del proceso de pirólisis de la cascarilla de arroz en las características del carbonizado producido, y en su capacidad para adsorber alquitranes. Se encontró que el área superficial del carbonizado pasó de 2,2 m²/g a 141 m²/g al pirolizar la cascarilla de arroz a una temperatura de 600 °C, en relación con un incremento en la porosidad del material. Sin embargo, los resultados mostraron que a mayores temperaturas de transformación, el área superficial y la porosidad del material se ve reducida, dado que un mayor grado de reacción hace que las paredes de las estructuras porosas se hagan más delgadas y colapsen. De la misma manera, mayores temperaturas pueden producir mayor cantidad de cenizas que bloquean los poros. Resultados similares fueron presentados por diferentes autores como Fu *et al.* [35], quienes estudiaron las características de los carbonizados de la pirólisis de tallos de maíz, paja de arroz y paja de algodón, encontrando que muy altas temperaturas de pirólisis llevan a la deformación de la estructura porosa de las partículas, a la formación de superficies más lisas, al ordenamiento de la estructura carbonosa, y a la reducción del área superficial.

En un estudio relacionado, Paethanom *et al.* [21] compararon las características de adsorción de alquitranes de la cascarilla de arroz y del carbonizado de la pirólisis de la cascarilla a 500 °C. El análisis BET de ambos materiales mostró valores de área superficial de 2,2 m²/g y de 48,9 m²/g respectivamente. Los resultados indicaron que los carbonizados, a diferencia de la cascarilla, tienen la capacidad de adsorber compuestos como el xileno, estireno, naftaleno, fenol y antraceno. Este comportamiento es de esperarse, dadas las características de superficie y porosidad del material. Si bien el carbonizado de cascarilla de arroz tiene un buen comportamiento como adsorbente de alquitranes, en este trabajo se encontraron eficiencias de remoción de 95,4 % únicamente haciendo el uso de un lavador o *scrubber* adicional. La tabla 3 presenta la síntesis de los resultados principales obtenidos en las diferentes experiencias de remoción de alquitranes por adsorción, presentadas anteriormente.

Tabla 3. Experiencias de remoción de alquitranes por adsorción

Material de adsorción	Tamaño partícula (mm)	S _{BET} (m ² /g)	Tipo de reactor	Temp, remoción (°C)	Porcentaje remoción (%)	Modelo Alquitrán	Referencia
Carbón activado	4	987,0	Lecho fijo	25-30	Fig. 2 [22]	Benceno Tolueno Xileno Estireno Fenol Indeno Naftaleno Antraceno Pireno	[22]
Cordierita sintética	4	1,072	Lecho fijo	25-30			
Astillas de madera	1-1,5	6,045	Lecho fijo	25-30			
Coque de lignito	0,5-1	-	Lecho fijo	-	50%	Gas de síntesis	[36]
Cascarilla de arroz	0,5-1	2,2	Lecho fijo	25	Fig. 4 y 5 [21]	Benceno Tolueno Xileno Estireno Fenol Indeno Naftaleno Antraceno Pireno	[21]
Char cascarilla de arroz 500°C	0,5-1	48,7	Lecho fijo	25			
Char cascarilla de arroz 600 °C	~0,5	141	Lecho fijo	25	82,9%	Gas de pirólisis	[34]
Char cascarilla de arroz 800 °C	~0,5	117	Lecho fijo	25	87,5%	Gas de pirólisis	
Char cascarilla de arroz 1000 °C	~0,5	46	Lecho fijo	25	81,6%	Gas de pirólisis	

Las características físicas de los carbonizados y carbones activados, y los resultados de las experiencias presentadas, permiten evidenciar el potencial de uso de estos materiales en la remoción de alquitranes mediante procesos de adsorción. No obstante, se observa que estos métodos solo permiten la eliminación de cierto tipo de contaminantes y no de la totalidad de los mismos, y que requieren normalmente ser usados en complementariedad con otros métodos físicos o químicos, con el fin de obtener calidades admisibles de gas para su uso en motores o turbinas. Se evidencia con base en los estudios analizados, que aún es necesario profundizar en la comprensión de los mecanismos que entran en juego en la adsorción de los diferentes tipos de contaminantes, las condiciones y parámetros que determinan su capacidad de adsorción y su tiempo de vida útil, y la disposición de los mismos luego de su uso.

Conversión catalítica de alquitranes con materiales carbonosos

Los métodos de remoción de alquitranes mediante procesos de adsorción han demostrado ser efectivos en la eliminación de alquitranes ligeros, sin embargo, para las fracciones pesadas se ha encontrado que métodos como la conversión térmica y catalítica presentan mejores resultados. En particular, la conversión catalítica es bastante promisoría, ya que permite reformar las moléculas de hidrocarburos a temperaturas menores que para el caso de la conversión térmica, generando una ganancia energética y económica asociada. Dado que con la conversión catalítica se busca transformar los alquitranes en H_2 y CO , se obtiene además una mayor producción de gas combustible y un mejor rendimiento del proceso de gasificación. Existen diferentes tipos de materiales cuyas propiedades han sido estudiadas para esta aplicación. En cuanto a los catalizadores, entre los más usados se encuentran las dolomitas, las zeolitas, el olivino, catalizadores de hierro y metales alcalinos, y catalizadores en base níquel [4]. Igualmente, se han encontrado diversos estudios que hacen referencia al uso de materiales carbonosos ya sea como soportes de catalizadores o como catalizadores en sí mismos [37]. Entre los diferentes tipos de materiales carbonosos que han sido investigados pueden encontrarse coques, carbones activados, carbonizados de biomasa y mezclas de carbonizados con otros catalizadores [38-41].

Las características de los carbonizados del proceso de gasificación sugieren su uso como catalizadores, dada su área superficial, porosidad, y contenido de metales y minerales según la biomasa de origen [42]. La presencia de metales como Na, Ca, K y Fe en la superficie de los carbonizados es uno de los factores más importantes que permiten la descomposición catalítica de los alquitranes [43, 44]. Por otro lado, el área superficial de los mismos es comparable a la de otro tipo de catalizadores ya estudiados para esta aplicación. Por ejemplo, Abu-El Rub, Z, reporta en su trabajo *Biomass Char As an in-Situ Catalyst for Tar Removal in Gasification Systems* que el área superficial del carbonizado de madera de pino obtenido por pirólisis lenta a $950\text{ }^\circ\text{C}$ está alrededor de $353\text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el área de la dolomita y la zeolita es de alrededor de $20\text{ m}^2/\text{g}$ y $350\text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente.

Diversos estudios han mostrado que los carbonizados de biomasa presentan una actividad catalítica interesante. Klinghoffer *et al.* [45] estudiaron las propiedades catalíticas del carbonizado de madera de álamo y su potencial para la descomposición de metano y propano, encontrando que mayores áreas superficiales están relacionadas con un mayor actividad catalítica. Igualmente, si bien una mayor porosidad está asociada con un área superficial más grande, se encontró que la presencia de microporos en el carbonizado puede llevar a tener limitaciones en los procesos de difusión del gas, reduciendo las tasas de reacción. Se encontraron mejores resultados en carbonizados con una fracción importante de macro y mesoporos, concluyendo que las propiedades catalíticas de los carbonizados dependen de las condiciones y parámetros del proceso de producción de los mismos [46]. Fuentes Cano *et al.* [47] investigaron la descomposición catalítica del tolueno y el naftaleno usando carbonizados de coco, carbón y lodos de aguas residuales. A pesar de las diferencias en su estructura interna, la tasa de conversión de alquitranes de los tres materiales fue muy similar, concluyendo que la biomasa de origen tiene poca influencia en la capacidad de los carbonizados para la transformación de los alquitranes. Por su parte, Striugas *et al.* [48], estudiaron el desempeño del carbón activado obtenido a partir de la pirólisis de desechos de llantas, como catalizador, mediante el proceso de reformado con vapor, encontrando que el uso de una cama de char como catalizador es muy efectivo para la destrucción de alquitranes y para la mejora de las condiciones del gas combustible. La principal dificultad de este proceso es sin embargo, el costo energético asociado al uso del vapor.

Con relación a las condiciones del proceso, Chen *et al.* [49], analizaron varias temperaturas, tiempos de residencia, tamaños de partícula y tipos de carbonizados, en un reactor de dos etapas. Utilizando carbonizados de paja de arroz, paja de maíz y aserrín de madera de abeto, concluyeron que la tasa de conversión de alquitranes mejora a mayores temperaturas y tiempos de residencia, y menor tamaño de las partículas. Igualmente, encontraron que el tipo de carbonizado tiene poca influencia en el proceso, obteniendo tasas de conversión de alquitranes similares para los tres tipos de carbonizados estudiados. La tabla 4 presenta la síntesis de los resultados obtenidos con el uso de carbonizados y carbones activados como catalizadores para la conversión de alquitranes.

Tabla 4. Experiencias de conversión catalítica de alquitranes

Material catalizador	Tamaño partícula (mm)	S _{BET} (m ² /g)	Tipo de reactor	Altura lecho (cm)	Temp, remoción (°C)	Modelo Alquitrán	Porcentaje remoción (%)	Referencia	
Olivino	1,4 - 1-7	-	Lecho fijo	2	700	Fenol	42,7	[43]	
					900	Naftaleno	55		
Dolomita	1,4 - 1-7	-	Lecho fijo	2	700	Fenol	90		
					900	Naftaleno	61		
Níquel	1,4 - 1-7	-	Lecho fijo	2	700	Fenol	91		
					900	Naftaleno	100		
Char de biomasa comercial	1,4 - 1-7	-	Lecho fijo	2	700	Fenol	81,6		
					900	Naftaleno	99,6		
Char de madera de pino	0,2 – 0,4	310-331	Lecho fijo	3	800	Tolueno	45		[44]
					900	Tolueno	94		
Char de cáscara de coco	-	597	Lecho fijo	-	750	Tolueno	80	[47]	
						Naftaleno	85		
Char de carbón	-	635	Lecho fijo	-	750	Tolueno	65		
						Naftaleno	70		
Char de lodos de aguas residuales	-	55	Lecho fijo	-	750	Tolueno	55		
						Naftaleno	62		
Carbón activado a partir de neumáticos pirolizados	1,1 – 2,2	363	Lecho fijo	-	900	Gas de síntesis	98,3		[48]

De acuerdo a lo presentado anteriormente, diversos trabajos han permitido confirmar el potencial de los carbonizados y carbones activados como catalizadores para la conversión de alquitranes, sin embargo, su uso en aplicaciones industriales depende del rendimiento y ventajas que estos puedan ofrecer frente a los métodos actualmente utilizados. Se ha encontrado que la tasa de conversión de los carbonizados es inferior a la obtenida con otros materiales como el olivino y los catalizadores a base de níquel [50, 51], dejando ver la necesidad de trabajar en la mejora de la capacidad catalítica del char. Para ello, es posible usar el carbonizado como soporte de metales activos como el níquel, el manganeso o el hierro, dado que su porosidad permite una buena dispersión de los iones metálicos en la matriz carbonosa, además de facilitar el transporte del gas al interior de la misma.

Wang *et al.* [38], investigaron el desempeño del níquel como catalizador en un soporte de carbonizado, encontrando porcentajes de remoción de alquitranes de hasta el 97 % a una temperatura de 800 °C. Las pruebas se llevaron a cabo sobre syngas real obtenido de un proceso de gasificación de biomasa y se realizaron comparaciones con carbonizados de madera y carbón, encontrando que a mayor carga de níquel en la matriz carbonosa, la conversión de alquitranes fue más efectiva. Shen *et al.* [40] encontraron por su parte, que el níquel como catalizador en una matriz de carbonizado de cascarilla de arroz, logró reducir la cantidad de alquitranes producidos en un 93 %, mediante un proceso de conversión in-situ en la gasificación, a la vez que se incrementó la producción de gas de síntesis. La matriz carbonosa mostró tener un rol significativo en el proceso, permitiendo mejorar la interacción entre el gas de síntesis y la superficie del catalizador.

Aun cuando los resultados con níquel son interesantes, los catalizadores de hierro han atraído también la atención de los investigadores, dada la abundancia de este elemento en la tierra, su menor impacto ambiental y su costo inferior comparado a los catalizadores fabricados usando níquel [52]. En relación con lo anterior, Kastner *et al.* [24] estudiaron el desempeño del hierro soportado en una matriz de carbonizado, como catalizador para la descomposición de tolueno, encontrando que la tasa de conversión de alquitranes incrementó de manera lineal con la concentración de hierro, llegando a un 91 % a 800 °C. De la misma forma, se concluyó que el hierro tuvo un efecto remarcable en la reducción de la energía de activación de la descomposición del tolueno, y en la disminución de la formación de benceno como producto intermedio. Lu C-Y *et al.* [53] por su parte usaron carbón activado de cáscara de coco como soporte para catalizadores de base cobre, con el fin de estudiar la actividad de los mismos en la conversión del tolueno. Los precursores de cobre utilizados fueron nitrato de cobre, acetato de cobre y sulfato de cobre, encontrando conversiones de tolueno de 99 %, 97 % y 80 % respectivamente. Los altos valores de conversión fueron relacionados con la buena dispersión de las fases activas en la matriz porosa, con las dimensiones de las partículas de cobre (nano escala), y con la forma esférica de los sitios activos del catalizador preparado.

Relación de esta investigación con un proyecto

Grupo de investigación Mecanismos de Desarrollo Limpio y Gestión Energética

<http://www.ing.unal.edu.co/grupos/grin/index.html>

Este grupo de investigación de la Universidad Nacional de Colombia, ha venido trabajando en el estudio del proceso de gasificación de biomásas para su aplicación en la producción de energía en Colombia. El diseño de un reactor de gasificación de lecho fijo y corriente descendente, ha permitido el análisis del proceso usando diferentes tipos de biomásas, entre las que se encuentran maderas, y residuos de coco, cacao, palma de aceite y café. Dentro de los problemas asociados a la gasificación, los alquitranes han sido uno de aspectos que se han explorado, concluyendo que la gasificación de biomásas con bajo contenido de humedad, permiten la producción de gas con menores contenidos de alquitrán. Igualmente, se han llevado a cabo trabajos asociados a la producción de gas de síntesis con baja concentración de alquitranes, usando dolomita como catalizador en el proceso, encontrando que este material tiene un efecto significativo en la disminución del contenido de alquitrán en el gas producido. Actualmente, el grupo de investigación, se encuentra trabajando en la producción de carbonizados a partir de la pirólisis y gasificación de diferentes tipos de biomásas colombianas, con el fin de estudiar el desarrollo de su estructura y su desempeño en el acondicionamiento de gas de síntesis. Los resultados de estas investigaciones serán presentados en futuros trabajos.

En términos generales se observa que el carbonizado y los carbones activados presentan excelentes propiedades para ser usados como catalizadores en sí mismos o como matrices, con aplicación en la conversión y remoción de alquitranes de gas de síntesis. Aún cuando las experiencias con catalizadores de base Ni, Fe o Cu han presentado mejores resultados en comparación con los carbonizados, el bajo costo de estos últimos sugiere que se debe continuar trabajando en la comprensión de la influencia de sus características en sus propiedades catalíticas y en la mejora de su capacidad para la conversión de los alquitranes.

Conclusiones

El acondicionamiento del gas de síntesis es necesario para su correcta y segura utilización en procesos de generación de energía usando motores de combustión interna o turbinas. En el marco de este acondicionamiento, la remoción de alquitranes, es uno de los procesos que genera mayores inconvenientes para la masificación de la gasificación como tecnología de transformación de la biomasa, principalmente por los costos asociados a los métodos que deben ser implementados para acondicionar el gas y lograr las calidades requeridas. El carbonizado producido en los procesos de pirólisis y gasificación de biomasa, presenta características de porosidad y área superficial que han probado ser de interés para su uso en la remoción o en la conversión de alquitranes, tanto por métodos físicos como químicos. Las experiencias de investigación existentes han demostrado el buen desempeño de estos materiales carbonosos, sin importar la biomasa de origen, tanto para la adsorción de alquitranes, como para su conversión catalítica. No obstante, desde la óptica de ambos métodos aún es necesario continuar con el estudio de ciertos aspectos que pueden llegar a mejorar su rendimiento frente a las técnicas utilizadas actualmente.

Tanto para su uso como adsorbente o catalizador, es necesario profundizar en el estudio de las propiedades físicas y químicas que debe tener el carbonizado para lograr un alto desempeño, así como las condiciones de proceso que deben asegurarse. De la misma forma, se deberá estudiar el comportamiento de la vida útil de los carbonizados y su disposición. Para el caso de ambos métodos, los estudios encontrados se han desarrollado exclusivamente a escala de laboratorio y en su gran mayoría con modelos de alquitranes en vez de gases de procesos reales. Si bien en una primera etapa estos estudios permiten comprender los mecanismos físicos y químicos que entran en juego en cada proceso, se espera que en el futuro cercano se logre el estudio del uso de los carbonizados tanto para adsorción como para conversión catalítica a una mayor escala y con gases de síntesis reales, con el fin de determinar la pertinencia técnica y económica del uso de materiales carbonosos en la aplicación descrita

Referencias

1. Ruiz J, Juárez M, Morales M, et al. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. *Renew Sustain Energy Rev.* 2013;18:174-83.
2. Basu P. Tar Production and Destruction. En: *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. Boston, USA: Academic Press; 2013.
3. Basu P. *Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design*. Boston, USA: Academic Press; 2010.
4. Anis S, Zainal Z. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2011;15:2355-77.
5. Maniatis K, Beenackers A. Tar Protocols. IEA Bioenergy Gasification Task. *Biomass and Bioenergy.* 2000;18(1):1-4.
6. Devi L, Ptasinski K, Janssen FJJG. Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine. *Renew Energy.* 2005;30(4):565-87.
7. Milne T, Evans E, Abatzoglou N. Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation, and Conversion. Colorado, USA: National

- Technical Information Service; 1998. [Citado noviembre de 2016]
Disponibile en: <http://www.nrel.gov/docs/fy99osti/25357.pdf>
8. Bergman P, van Paasen S, Boerrigter H. The novel "OLGA" technology for complete tar removal from biomass producer gas. En: *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*. Strasbourg, France: CPL Press; 2002.
 9. Woolcock P, Brown RC. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and Bioenergy*. 2013;52:54-84.
 10. Karmakar MK, Chandra P, Chatterjee PK. A review on the fuel gas cleaning technologies in gasification process. *J Environ Chem Eng*. 2015;3(2):689-702.
 11. Devi L, Ptasiniski KJ, Janssen FJJG. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy*. 2002;24:125-40.
 12. Font Palma C. Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review. *Appl Energy*. 2013;111:129-41.
 13. Machin EB, Pedroso DT, Proenza N, et al. Tar reduction in downdraft biomass gasifier using a primary method. *Renew Energy*. 2015;78:478-83.
 14. Asadullah M. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2014;40:118-32.
 15. Shen Y. Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification. *Renew Sustain Energy Rev*. 2015;43:281-95.
 16. Fernandez ME, Ledesma B, Román S, et al. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresour Technol*. 2015;183:221-8.
 17. Magriotis ZM, Leal PVB, de Sales PF, et al. A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite. *Appl Clay Sci*. 2014;91:55-62.
 18. Mohan D, Sarswat A, Ok YS, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: a critical review. *Bioresour Technol*. 2014;160:191-202.
 19. Acharya CK, Jiang F, Liao C, et al. Tar and CO₂ removal from simulated producer gas with activated carbon and charcoal. *Fuel Process Technol*. 2013;106:201-8.
 20. Bohli T, Ouederni A, Fiol N, et al. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phase. *Comptes Rendus Chim*. 2015;18(1):88-99.
 21. Paethanom A, Nakahara S, Kobayashi M, et al. Performance of tar removal by absorption and adsorption for biomass gasification. *Fuel Process Technol*. 2012;104:144-54.
 22. Phuphuakrat T, Namioka T, Yoshikawa K. Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption. *Appl Energy*. 2010;87(7):2203-11.
 23. Hu X, Hanaoka T, Sakanishi K, et al. Removal of Tar Model Compounds Produced from Biomass Gasification Using Activated Carbons. *J Japan Inst Energy*. 2007;86:7007-11.
 24. Kastner JR, Mani S, Juneja A. Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar. *Fuel Process Technol*. 2015;130:31-7.
 25. Hwang IH, Kobayashi J, Kawamoto K. Characterization of products obtained from pyrolysis and steam gasification of wood waste, RDF, and RPF. *Waste Manag*. 2014;34:402-10.
 26. Nakamura S, Siriwat U, Yoshikawa K, et al. Development of Tar Removal Technologies for Biomass Gasification using the By-products. *Energy Procedia*. 2015;75:208-13.
 27. Apaydin-Varol E, Pütün AE. Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2012;98:29-36.
 28. Trubetskaya A, Jensen PA, Jensen AD, et al. Influence of fast pyrolysis conditions on yield and structural transformation of biomass chars. *Fuel Process Technol*. 2015;140:205-14.
 29. Lee Y, Park J, Ryu C, et al. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C. *Bioresour Technol*. 2013;148:196-201.
 30. Doumer ME, Arízaga GGC, da Silva DA, et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2015;113:434-43.
 31. Zheng H, Wang Z, Deng X, et al. Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil. *Geoderma*. 2013;206:32-9.
 32. González JF, Román S, Encinar JM, et al. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2009;85:134-41.
 33. Fu P, Yi W, Bai X, et al. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. *Bioresour Technol*. 2011;102(17):8211-9.
 34. Paethanom A, Yoshikawa K. Influence of Pyrolysis Temperature on Rice Husk Char Characteristics and Its Tar Adsorption Capability. *Energies*. 2012;5(12):4941-51.
 35. Fu P, Hu S, Xiang J, et al. Effects of pyrolysis temperature on characteristics of porosity in biomass chars. In: *International Conference on Energy and Environment Technology*; Guilin, China: IEEE; 2009. p. ISBN DOI [Citado octubre de 2016]
Disponibile en: <http://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5366920/?part=1>
 36. Hasler P, Nussbaumer T. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. *Biomass and Bioenergy*. 1999;16(6):385-95.
 37. Zhang S, Asadullah M, Dong L, et al. An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning. Part II: Tar reforming using char as a catalyst or as a catalyst support. *Fuel*. 2013;112:646-53.
 38. Wang D, Yuan W, Ji W. Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning. *Appl Energy*. 2011;88(5):1656-63.
 39. Egsgaard H, Ahrenfeldt J, Ambus P, et al. Gas cleaning with hot char beds studied by stable isotopes. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2014;107:174-82.
 40. Shen Y, Zhao P, Shao Q, et al. In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification. *Appl Catal B Environ*. 2014;152-153:140-51.
 41. Nzihou A, Stanmore B, Sharrock P. A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal. *Energy*. 2013;58:305-17.
 42. Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brem G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Ind Eng Chem Res*. 2004;43(22):6911-9.
 43. Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brem G. Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction. *Fuel*. 87;87(10-11):2243-52.
 44. Mani S, Kastner JR, Juneja A. Catalytic decomposition of toluene using a biomass derived catalyst. *Fuel Process Technol*. 2013;114:118-25.
 45. Klinghoffer NB, Castaldi MJ, Nzihou A. Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification. *Fuel*. 2015;157:37-47.
 46. Klinghoffer N, Castaldi MJ, Nzihou A. Catalyst Properties and Catalytic Performance of Char from Biomass Gasification», , p. 2012. *I&EC*.38:13113-22.
 47. Fuentes-Cano D, Gómez-Barea A, Nilsson S, et al. Decomposition kinetics of model tar compounds over chars with different internal structure to model hot tar removal in biomass gasification. *Chem Eng J*. 2013;228:1223-33.
 48. Striūgas N, Zakarauskas K, Stravinskas G, et al. Comparison of steam reforming and partial oxidation of biomass pyrolysis tars over activated carbon derived from waste tire. *Catal Today*. 2012;196(1):67-74.

49. Chen Y, Luo Y, Su Y, et al. Experimental Investigation on Tar Formation and Destruction in a Lab-Scale Two-Stage Reactor. *Energy & Fuels*. 2009;23:4659-67.
50. Xu C, Donald J, Byambajav E, et al. Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH₃ from biomass gasification. *Fuel*. 2010;89(8):1784-95.
51. Fredriksson HOA, Lancee RJ, Thüne PC, et al. Olivine as tar removal catalyst in biomass gasification: Catalyst dynamics under model conditions. *Appl Catal B Environ*. 2013;130:168-77.
52. Shen Y, Zhao P, Shao Q, et al. In situ catalytic conversion of tar using rice husk char/ash supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolytic gasification combined with the mixing-simulation in fluidized-bed gasifier. *Appl Energy*. 2015;160:808-19.
53. Lu C, Wey M, Fu Y. The size, shape, and dispersion of active sites on AC-supported copper nanocatalysts with polyol process: The effect of precursors. *Appl Catal A Gen*. 2008;344(1-2):36-44.