

Diseño de un Sistema de Gasificación Catalítica para el procesamiento combinado de residuos sintéticos y naturales

Design of a Catalytic Gasification System for the combined processing of synthetic and natural waste

Presentación: 21/08/2024

Franco Nardi

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (CONICET/UNL)
fnardi@fiq.unl.edu.ar

Juan Manuel Badano

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (CONICET/UNL)
jbadano@fiq.unl.edu.ar

Mariana Busto

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (CONICET/UNL)
mbusto@fiq.unl.edu.ar

Liza Dosso

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (CONICET/UNL)
ldosso@fiq.unl.edu.ar

Resumen

En Argentina se producen anualmente más de 8 millones de toneladas de residuos biomásicos y más de 3 millones de toneladas de materias prima y manufacturas plásticas. Con el objetivo de estudiar la valorización energética de estos residuos, se diseñó y construyó un Sistema de Gasificación Catalítica (SGC), cuyo producto es un gas con un bajo o moderado poder calorífico. El SGC consiste en un reactor de lecho fluidizado para la gasificación de residuos, un reactor radial de lecho fijo para el reformado de alquitranes y un tren de lavado de gases. El SGC posee versatilidad en cuanto al material que puede gasificar (polímeros naturales, sintéticos o una mezcla de estos), a los agentes gasificantes que pueden utilizarse (aire, vapor, oxígeno o combinaciones de estos) y al régimen energético (isotérmico o autotérmico). Los criterios de diseño adoptados han permitido superar las limitaciones y desventajas de un gasificador preexistente.

Palabras clave: Gasificación Catalítica, Aprovechamiento Energético de Residuos, Diseño de Reactores

Abstract

Argentina produce more than 8 million tons of biomass waste and more than 3 million tons of raw materials and plastic products annually. In order to study the energy recovery of these wastes, a Catalytic Gasification System (CGS) was designed and built, whose product is low or medium heating value fuel gas. The CGS consists of a fluidized bed reactor for waste gasification, a fixed bed radial reactor for tar reforming and a gas treatment train. The CGS is versatile in terms of the material that can be gasified (natural and synthetic polymers or a mixture thereof), the gassing agents that can be used (air, steam, oxygen or combinations thereof) and the energy regime (isothermal or autothermal). The limitations and drawbacks of an existing gasifier were overcome by the design criteria adopted.

Keywords: Catalytic Gasification, Waste-to-Energy, Reactor Design

Introducción

En Argentina, se generan anualmente más de 8 millones de toneladas de residuos biomásicos de origen agrícola y forestal (FAO, 2020: 70-77), junto con más de 3 millones de toneladas de plásticos (Ministerio de Hacienda, 2019: 1:5), muchos de los cuales carecen de un circuito de recuperación adecuado debido a limitaciones tecnológicas y

comerciales (Ragaert et ál., 2017: 24-58). En este contexto, se está estudiando la gasificación catalítica como alternativa para la degradación térmica controlada de estos residuos plásticos y biomásicos. Este proceso produce un residuo sólido carbonoso, cenizas y un gas de bajo poder calorífico compuesto principalmente por H₂, CO, CO₂, CH₄ y N₂ (Sansaniwal et ál., 2017: 363-384). El gas de síntesis generado puede utilizarse para producir diversos productos químicos, purificarse para obtener H₂ o emplearse con fines energéticos (Rauch et ál., 2013: 343-362; Arena et ál., 2014: 735-743). Sin embargo, este gas contiene altas concentraciones de alquitranes, compuestos orgánicos aromáticos condensables que deben reducirse a menos de 100 mg Nm⁻³ para su uso en motores, turbinas y en la síntesis de nuevos compuestos (Guan et ál., 2016: 450-461).

Experiencias de gasificación catalítica de aserrín de pino desarrolladas en INCAPE (CONICET/UNL) permitieron obtener un gas con poder calorífico de hasta 7 MJ Nm⁻³, relación H₂:CO cercana a la unidad y contenido de alquitranes menor a 600 mg Nm⁻³. Para ellas, se utilizó un reactor de lecho fluidizado autotérmico a escala banco en serie con un reactor de reformado de lecho fijo. Los catalizadores utilizados para la gasificación fueron dolomita y residuo de pirólisis, mientras que para el reformado de alquitranes se usó Fe sobre carbón, Ni/Mo sobre alúmina, dolomita y residuo de pirólisis. Las experiencias fueron realizadas en un rango de relación de equivalencia (ER) de entre 0.35 y 0.45, mientras que el agente gasificante fue aire, aire enriquecido con vapor y aire enriquecido con oxígeno (García, 2023: 1-225).

Los reactores y dispositivos utilizados para las experiencias mencionadas poseían una serie de limitaciones y desventajas. La ausencia de calefacción externa en el reactor de gasificación impedía la operación a una temperatura específica deseada y dificultaba el procedimiento de arranque del reactor. Además, el uso de un reactor de reformado de lecho fijo y flujo axial generaba una pérdida de carga alta y la consiguiente presurización indeseada del reactor de gasificación. La falta de sello neumático en el sistema de alimentación del material a gasificar implicaba la necesidad de trabajar con una tolva cerrada, complejizando la recarga durante la operación. Por último, el diseño del tornillo de alimentación y las altas temperaturas alcanzadas en el mismo impedían la alimentación de polímeros sintéticos, restringiendo así la operación exclusivamente a residuos biomásicos.

El presente trabajo aborda el diseño de un nuevo Sistema de Gasificación Catalítica (SGC) a escala banco que supera las limitaciones del sistema anterior y permite la gasificación combinada de residuos biomásicos y plásticos. El SGC garantiza la operación isotérmica, evita las sobrepresiones y optimiza procedimientos operativos como el arranque y la recarga de material. El SGC es versátil en cuanto al material a gasificar, al agente gasificante y al material lecho catalítico o no catalítico utilizado.

Desarrollo

Se diseñó el sistema para la alimentación continua de entre 0.5 y 2 Kg h⁻¹ de polímeros orgánicos sólidos tanto naturales como sintéticos. El sistema está conformado por las siguientes partes, las cuales pueden observarse en la Figura 1:

- Sistema de alimentación: compuesto por una tolva (1), una válvula rotativa (2) y un tornillo de alimentación refrigerado (3).
- Sistema de ingreso de gases (4).
- Gasificador de lecho fluidizado (5): consiste en tres tramos de tubo de acero inoxidable con hornos eléctricos externos tipo "libro".
- Sistema de retención de material particulado (6): compuesto por un ciclón con colector de partículas y un filtro de lana calefaccionado.
- Reformador catalítico (7): consiste en un reactor de lecho fijo de flujo radial con horno eléctrico externo.
- Torre de lavado de gases (8): consiste en una ducha acuosa a contracorriente, con su respectivo tanque reservorio y bomba elevadora Lusqtoff.
- Acondicionamiento final y medición (9): compuesto por un filtro de carbón activado, botellas con dos burbujeadores impinger y un medidor final de gas.
- Medición y control: sistema de medición, control y registro de temperaturas y presiones mediante electrónica y software diseñado *ad hoc*.

En la Figura 2 puede observarse el SGC en el Área de Trabajo de Equipos Escala Piloto (ATEEP) de INCAPE una vez concluida su construcción. A continuación se describe cada una de sus partes y sus criterios de diseño.

Agente gasificante

El agente gasificante provee el oxígeno necesario para que se desarrollen las reacciones de la gasificación y para que ocurra la fluidización en el reactor de lecho fluidizado. El SGC puede trabajar con hasta 3 agentes gasificantes en

forma simultánea. Para la gasificación con aire se dispone de un compresor BTA TOOLS modelo IA272063 con rotámetro ODIN para la medición de su caudal. Para la alimentación de vapor se cuenta con una bomba dosificadora GRUNDFOS y un evaporador eléctrico. Además, se dispone de tubos de oxígeno con controlador de flujo másico AALBORG para el enriquecimiento del aire o del vapor, o para la operación con mezclas de las tres sustancias.

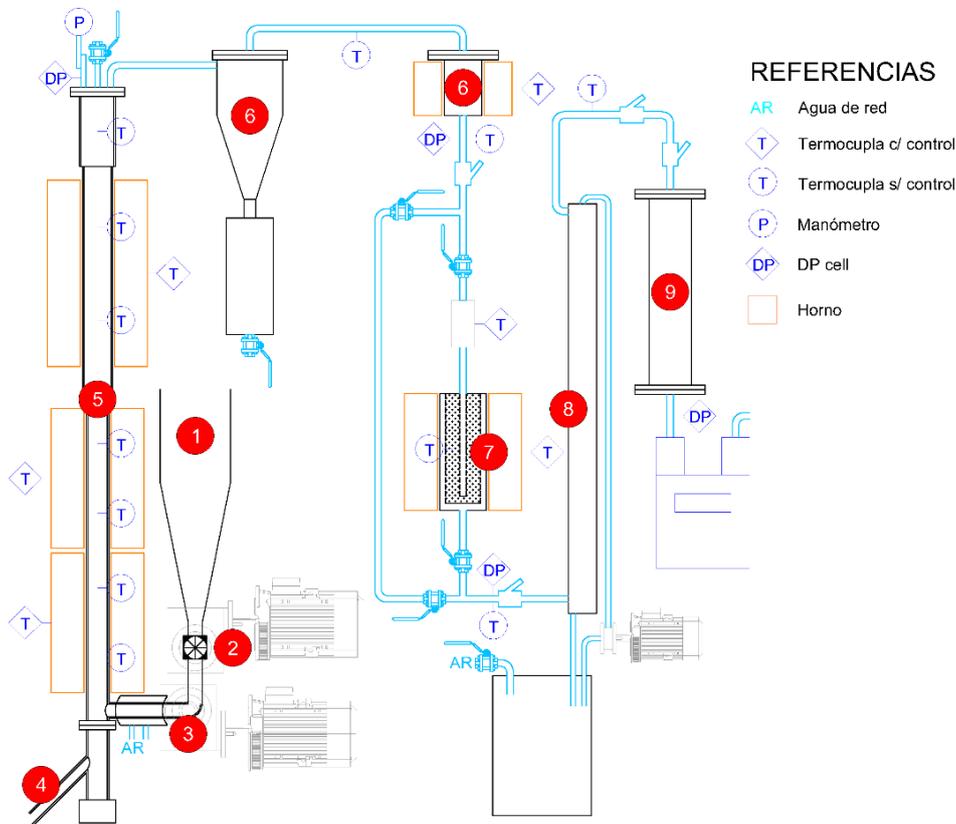


Figura 1. Diagrama del Sistema de Gasificación Catalítica de INCAPE. Los números en rojo coinciden con las partes mencionadas anteriormente.



Figura 2. Sistema de Gasificación Catalítica en el Área de Trabajo de Equipos Escala Piloto (ATEEP) de INCAPE.

Cuando el agente gasificante utilizado es aire, se obtiene un gas con bajo poder calorífico, en el rango de 6 a 8 MJ Nm⁻³, debido al alto contenido de N₂. En cambio, al utilizar vapor como agente, se eleva el poder calorífico por encima de 15 MJ Nm⁻³; la relación H₂:CO se ve favorecida con el uso de vapor. La gasificación con mezclas de ambos agentes da como resultado un gas con propiedades intermedias. Por otro lado, el enriquecimiento con oxígeno disminuye la concentración de alquitranes en el gas (García, 2023: 1-225).

La variable de operación más importante relacionada con el agente gasificante es la relación de equivalencia (ER, *equivalence ratio*), la cual relaciona los moles de oxígeno alimentados al reactor con los moles estequiométricos necesarios para realizar la combustión completa del material. Además, cuando el agente gasificante es vapor, suele utilizarse la relación másica vapor a combustible (StF, *steam to fuel ratio*), mientras que si se utiliza vapor y oxígeno es útil también la relación vapor a oxígeno (StO₂, *steam to oxygen ratio*) (Parrillo et ál., 2024: 53-62). El SGC fue diseñado para que la operación se mantenga dentro de los rangos establecidos en datos provenientes de experiencias anteriores: ER entre 0.05 y 0.45, y StF entre 0.3 y 2.5 (García, 2023: 1-225).

Sistema de alimentación

El sistema de alimentación del material a gasificar comienza con una tolva abierta a presión atmosférica, realizada mediante impresión 3D en el Taller Mecánico de INCAPE. Para garantizar el sello neumático entre la tolva y el resto del sistema, se utiliza una válvula rotativa en acero inoxidable. La válvula fue diseñada y construida *ad hoc* para el SGC con 7 compartimentos en forma de "V". Además, a partir del control de la velocidad de giro del rotor de la válvula se dosifica el caudal deseado de material al tornillo de alimentación. El tornillo se construyó en acero inoxidable y su función es inyectar el material al reactor de lecho fluidizado rápidamente, garantizando un flujo continuo y no pulsante. El sector del tornillo más cercano al reactor posee una camisa exterior por la cual circula agua de red y evita el sobrecalentamiento. El diseño optimizado del sistema de alimentación permite la operación tanto con materiales derivados de la biomasa como con residuos plásticos, o con mezclas de ambos.

Reactor de gasificación de lecho fluidizado

El reactor de lecho fluidizado consiste en tres tramos de tubo de acero inoxidable. El primer tramo posee una altura de 700 mm y un diámetro de 41 mm. En este tramo se concentran las reacciones químicas de la gasificación y su temperatura puede elevarse cerca de los 1000°C, por lo que se seleccionó acero inoxidable 310S austenítico como material. El segundo tramo es el primer *freeboard*, de acero inoxidable 304L, altura de 500 mm y 57.5 mm de diámetro. Por último, se adicionó al reactor un tercer tramo *freeboard* en acero inoxidable 304L, con 150 mm de altura y 70.2 mm de diámetro, para asegurar la retención del material fluidizante dentro del reactor y evitar su pérdida a lo largo de las experiencias. Para garantizar la operación isotérmica, se incorporaron al reactor tres hornos eléctricos externos tipo libro de 2000 W de potencia cada uno: dos en el tramo inferior y uno en el tramo intermedio. Los hornos también proveen de aislación térmica en caso de que se desee operar en forma autotérmica.

El dimensionamiento del reactor se realizó teniendo en cuenta la capacidad deseada del sistema y los caudales de aire, oxígeno y vapor correspondientes. De esta manera, los diámetros y alturas seleccionados garantizan la fluidización del material de lecho con los distintos agentes gasificantes dentro del rango de alimentación de diseño y para un amplio rango de ER y StF mencionados anteriormente. Para el estudio de las velocidades de fluidización se utilizó una réplica transparente del tramo inferior, alimentada con material a gasificar (caucho triturado y aserrín de pino) y con el material de lecho catalítico y no catalítico (dolomita y arena).

El parámetro principal de seguimiento del proceso de gasificación depende de cuál sea el objetivo con el que se lo utiliza. Si el objetivo es la generación de energía eléctrica, el parámetro más importante es el poder calorífico del gas (*LHV*). En cambio, si el objetivo es utilizar el gas para la síntesis química, el parámetro más importante es la relación H₂:CO; la mayoría de las aplicaciones de síntesis requieren un valor mínimo de 2 (Rauch et ál., 2013: 343-362). Además de estos parámetros, en ambos casos debe considerarse el rendimiento a gas *Y_{gas}*, definido como el volumen de gas generado por unidad de masa del material gasificado. Otras eficiencias utilizadas para evaluar la performance del proceso de gasificación son la eficiencia de gas frío (*CGE*, *cold gas efficiency*) y la eficiencia en conversión de carbono (*CCE*, *carbon conversion efficiency*). La ecuación (1) corresponde a la CGE, que relaciona la energía aprovechable en el gas generado con la que estaba contenida en el material a gasificar (*fuel*) (Choi et ál., 2021: 1-11).

$$CGE = \frac{LHV_{gas} \times Y_{gas}}{LHV_f} \times 100\% \quad (1)$$

Por otro lado, la CCE es el cociente entre la masa de carbono presente en el gas de síntesis y la masa de carbono presente en el material a gasificar (Choi et ál., 2021: 1-11). En la ecuación (2) se expone su cálculo, en la cual $M_C = 0.012 \frac{Kg}{mol}$ es la masa molar del carbono, $V_m = 0.0224 \frac{Nm^3}{mol}$ es el volumen molar normal de un gas, w_{C_f} es la fracción másica de carbono en el material a gasificar, y_i es la fracción molar de cada componente del gas de síntesis generado y α_{C_i} son los moles de carbono por mol de i .

$$CCE = \frac{Y_{gas} \times M_c \times \sum_i \alpha_{c_i} y_i}{V_m \times w_{c_f}} \times 100\% \quad (2)$$

Tren de lavado de gases

El tren de lavado de gases inicia con un ciclón de acero inoxidable 304L, con una eficiencia del 85%. Fue dimensionado según Mujumdar (2015: 49-75), en el que la velocidad de ingreso es el parámetro de diseño. Para eliminar las partículas remanentes, se usa un filtro de lana mineral calefaccionado a 350°C para prevenir condensación y reformado de alquitranes (Choi et al., 2021: 1-11). Luego, el gas pasa por una torre de lavado de 90 cm con agua para reducir alquitranes y enfriar el gas. Finalmente, el gas se filtra con carbón activado y atraviesa dos burbujeadores impinger refrigerados antes de entrar al medidor de caudal G6K.

Reactor de reformado

El reactor de reformado de alquitranes tiene como objetivo la remoción de estos compuestos aromáticos y su conversión a gas de síntesis. Este se ubica entre el filtro caliente y la torre de lavado. Se dispone de un bypass que permite al SGC operar sin reformado de alquitranes.

Para evitar la alta pérdida de carga que genera el uso de un reactor de lecho fijo y flujo axial, se planteó el diseño de un reactor de lecho fijo y flujo radial. Este tipo de reactores permite disminuir la caída de presión considerablemente manteniendo la misma velocidad espacial (WHSV, *weight hourly space velocity*). En él, la alimentación se distribuye por todo el largo y fluye en la dirección radial a través del lecho catalítico contenido entre dos mallas perforadas concéntricas (Li, 2021: 1-16).

El dimensionamiento del reactor se realiza asegurando un WHSV de entre 1 h⁻¹ y 6 h⁻¹ para todo el rango de operación de diseño, según lo recomendado por Arnold and Hill (2019: 656-672). Los diámetros interior y exterior del lecho catalítico se seleccionan en 2 cm y 8 cm, respectivamente, en forma similar a Khan et ál. (2021: 77-84). De esta manera, la altura del lecho catalítico se define en 15 cm. Por último, la dirección de flujo es seleccionada desde el centro hacia la periferia, debido a que es la recomendada para reacciones de reformado y a que genera una distribución de flujo más uniforme (Weng et ál., 2022: 1-13). El reactor se encuentra calefaccionado por un horno externo de 1500 W, lo que garantiza la operación isotérmica.

Técnicas analíticas, control y registro

El SGC cuenta con un sistema de medición y control de temperaturas y presiones. Este consiste en una serie de termocuplas tipo K y medidores de presión (*DP cells*) ubicados a lo largo del reactor de lecho fluidizado, en el filtro caliente, en el reformador y en algunas conexiones entre equipos. Se desarrolló *ad hoc* un sistema de placas electrónicas y software basado en LabView® que permite el registro de las distintas lecturas de presión y temperatura, así como el control de la temperatura de los hornos y su lectura en tiempo real en una interfaz gráfica.

Para la determinación de la composición del gas de síntesis generado, se utiliza cromatografía gaseosa (cromatógrafo Shimadzu GC-2014 con detector TCD). Por otro lado, para determinar el contenido de alquitranes en el gas se han puesto a punto los métodos de adsorción en fase sólida (SPA) y extracción en fase sólida (SPE) (García, 2023: 1-225), luego de los cuales se utiliza cromatografía gaseosa (cromatógrafo Shimadzu GC-2014 con detector FID). El SGC cuenta con dos puntos de toma de muestras gaseosas: uno a la salida del filtro caliente y otro a la salida del reactor de reformado.

Conclusiones

El Sistema de Gasificación Catalítica diseñado y construido en INCAPE permite realizar la gasificación catalítica y no catalítica combinada de residuos de biomasa y plásticos, con una capacidad de entre 0.5 y 2 Kg h⁻¹. Se dispone de aire, vapor, oxígeno o una combinación de estos para utilizar como agente gasificante, en un amplio rango de ER y StF. Su diseño optimizado permitió superar las limitaciones del antiguo gasificador de biomasa, en relación a la versatilidad en la alimentación, la generación de sobrepresiones, el control de la temperatura y las dificultades en el arranque.

A partir del uso del SCG, se estudiará la gasificación de residuos plásticos cuyo circuito de recuperación esté poco desarrollado por limitaciones económicas y/o tecnológicas, así como su procesamiento combinado con biomasa. Se buscará optimizar las variables de operación con el objetivo de lograr altos poderes caloríficos con bajo contenido de alquitranes. Además, el SGC se encuentra disponible para el estudio del potencial energético de los residuos tanto naturales como sintéticos producidos en la región.

Agradecimientos

Los autores agradecen al personal técnico del Taller Mecánico de INCAPE por llevar a cabo la construcción del Sistema de Gasificación Catalítica y por el soporte técnico durante su diseño. Además, agradecen el financiamiento recibido de la Agencia Santafesina de Ciencia, Tecnología e Innovación (ASaCTeI DTT 2022-013), de la Agencia I+D+i (PICT 2019-02065), de la Universidad Nacional del Litoral (CAI+D 50620190100103LI) y del CONICET (PIBAA 28720210100356CO).

Referencias

- Arena, U., Di Gregorio, F. (2014). "Energy generation by air gasification of two industrial plastic wastes in a pilot scale fluidized bed reactor". *Energy*, 68, 735-743.
- Arnold, R. A., & Hill, J. M. (2019). "Catalysts for gasification: a review". *Sustainable Energy & Fuels*, 3, 656-672.
- Choi, M.J., Jeong, Y.S., Kim, J.S. (2021). "Air gasification of polyethylene terephthalate using a two-stage gasifier with active carbon for the production of H₂ and CO". *Energy*, 223, 120122
- FAO. Colección de Documentos Técnicos N°19. Buenos Aires, 2020.
- García, L.V. (2023) "Gasificación catalítica a escala banco de residuos biomásicos para la generación de energía". Tesis doctoral. <https://hdl.handle.net/11185/7190>.
- Guan, G., Kaewpanha, M., Hao, X., Abudula, A. (2016). "Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 450-461.
- Khan, M. M., Xu, S., Wang, C. (2021). "Catalytic gasification of coal in a decoupled dual loop gasification system over alkali-feldspar". *Journal of the Energy Institute*, 98, 77-84.
- Li, J. C. H. (2021). "Radial-Flow Packed-Bed Reactors". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Ministerio de Hacienda. Informes de Cadena de Valor: petroquímica – plástica. Buenos Aires, 2019
- Mujumdar, A. S. (2015). Handbook of Industrial Drying, 4th Edition. CRC Press.
- Parrillo, F., Ardolino, F., Calì, G., Pettinau, A., Materazzi, M., Sebastiani, A., Arena, U. (2024). "Plastic waste gasification using oxygen-enriched air and steam: Experimental and model results from a large pilot-scale reactor". *Waste Management*, 183, 53-62.
- Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K. (2017). "Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste". *Waste Management*, 69, 24-58.
- Rauch, R., Hrbek, J., Hofbauer, H. (2013). "Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas". *WIREs Energy Environ*, 3, 343-362.
- Sansaniwal, S., Pal, K., Rosen, M., Tyagi, S. (2017). "Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 72, 363-384.
- Weng, J., Zhang, Q., Yu, J., Yu, Q., Ye, G., Zhou, X. (2022). "Radially layered configuration for improved performance of packed bed reactors". *Chemical Engineering Science*, 260, 117917.