

# ESTRATEGIA DE VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE BIOMASA MEDIANTE IMPREGNACIÓN PREVIA CON NÍQUEL. ESTUDIO PRELIMINAR.



Iáñez Rodríguez, I., Martín-Lara, M.A., Blázquez García, G., Calero de Hoces, M.  
Dpto. Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 18071 Granada  
e-mail: ireneianez@correo.ugr.es

## INTRODUCCIÓN

Los métodos termoquímicos de conversión de biomasa se pueden dividir en tres grupos principales: combustión, gasificación y pirólisis. Las principales ventajas de estos métodos para la conversión energética de la biomasa con respecto a otros métodos de conversión, tales como las tecnologías de conversión bioquímicas son la materia prima usada. Todos los residuos de origen vegetal se pueden convertir en productos de valor añadido tales como combustibles para el transporte (diesel), hidrógeno, metano, gas de síntesis y productos químicos. Sin embargo, el coste de la limpieza de los productos gaseosos y el secado de la biomasa son los principales inconvenientes.

En lo que respecta a la gasificación, existe poca bibliografía sobre el uso de catalizadores de níquel en catálisis primaria generados in-situ. La mayoría de la bibliografía acerca de la limpieza del gas obtenido en la gasificación de biomasa se centra en catalizadores comerciales que emplean un metal con propiedades catalíticas para hidrogenación, como el níquel, sobre un soporte sólido como la alúmina, para catálisis secundaria (post-gasificación). De este modo, se ha comprobado una reducción en la generación de alquitrán durante la gasificación de biomasa cuando se emplean catalizadores de níquel mejorando significativamente la calidad del gas producido.

Actualmente, se está investigando sobre el uso del char y/o cenizas generadas durante el propio proceso de gasificación, como material de bajo precio para ser usado como soporte de níquel en la preparación de catalizadores alta actividad en la eliminación de la fracción de alquitranes. En este sentido, el objetivo global de este trabajo es estudiar, de forma preliminar, el efecto de la presencia de níquel en la descomposición térmica de residuos biomásicos mediante termogravimetría. Para ello, se analizará la posibilidad de obtener un catalizador de níquel in situ, previa impregnación con níquel del sólido a valorizar energéticamente.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales



**Ramón (R):** residuo de la poda del olivar, obtenido de una plantación de olivos situada en la provincia de Jaén. Es un material muy heterogéneo y contiene tanto las ramas como hojas de los olivos. Para homogeneizar la muestra, el ramón se molió en un molino de cuchillas marca IKA MF-10, y se tamizó en una tamizadora de alta vibración, marca CISA, eligiendo la fracción <2 mm.

**Ramón impregnado de Ni (R-Ni):** se prepara introduciendo una muestra de ramón de peso conocido en un vaso termostatizado que contiene la disolución de metal. Las condiciones utilizadas han sido una concentración inicial de metal de 100 mg/L y una concentración de sólido de 10 g/L. La disolución con el sólido se mantiene en agitación durante 24 h. Finalizado este tiempo, se filtra el sólido y se seca en estufa de calefacción a 40 °C, hasta pesada constante. La fase líquida se analiza, junto con una muestra de la disolución original, mediante espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro AAAnalyst 200 de Perkin-Elmer. La cantidad de níquel retenida por el ramón en este trabajo ha sido de 5,47 mg/g.

### Ensayos termogravimétricos

Los ensayos realizados para el estudio de la descomposición térmica de los materiales se han llevado a cabo utilizando una termobalanza de Perkin-Elmer modelo STA 6000. Se han utilizado aproximadamente unos 25 mg de muestra, con una velocidad de calefacción de 10 °C/min y en atmósferas inerte de nitrógeno y oxidante (20 % de O<sub>2</sub>). El flujo total de gas en todos los casos fue de 20 mL/min y el rango de temperaturas de 30 a 800 °C.

También se han realizado ensayos de pirólisis en un pirolizador/gasificador de laboratorio. Este equipo permite trabajar en condiciones de atmósfera inerte, introduciendo N<sub>2</sub> antes de comenzar el ensayo para asegurarse la ausencia completa de oxígeno en la cámara de calentamiento. Se han utilizado aproximadamente unos 50 g de muestra, y unas condiciones de operación similares a las empleadas en la termobalanza. Los gases obtenidos durante el ensayo se han enfriado para recoger el tar y se ha determinado el rendimiento en char mediante pesada del sólido obtenido tras el ensayo, el rendimiento en tar mediante pesada de los condensables obtenidos en el enfriamiento del gas y, por diferencia, el rendimiento en gases.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### Ensayos en termobalanza

En la Figura 1 se representan las curvas de degradación térmica del ramón del olivo y del ramón del olivo impregnado de níquel, en atmósfera inerte (a y b) y en atmósfera oxidante (20 % O<sub>2</sub>-80% N<sub>2</sub>) (c y d) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los gráficos a) y c) representan las curvas de pérdida de masa con respecto al tiempo (TG). Por otro lado, las curvas b) y d) se corresponden con la derivada de la pérdida de masa con respecto de la temperatura (DTG). Se observa que todas las curvas tienen una forma similar. La mayor pérdida de masa se produce, en atmósfera inerte, en el intervalo de temperaturas que va desde 150 a 400 °C, aproximadamente y, en atmósfera oxidante, en torno a 150-480 °C. Si se comparan más detenidamente los dos sólidos se observa cómo, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante, el ramón nativo inicialmente (por debajo de 400 °C) se descompone a una temperatura inferior y a una velocidad también menor (los picos de las curvas DTG se hacen más evidentes con la presencia de metal). Además, en las curvas DTG puede comprobarse que la muestra impregnada de níquel presenta la máxima velocidad de volatilización. Esto es, la presencia de níquel en la muestra incrementa la velocidad de pérdida de masa de los componentes principales del ramón (hemicelulosa, celulosa y lignina). También se observa cómo, en la curva TG de descomposición térmica pirolítica, a temperaturas superiores a 360 °C, la volatilización de compuestos puede ser mejorada impregnando el ramón con níquel. Por tanto, hay una mayor emisión de volátiles y, en consecuencia, una mayor pérdida de masa en la muestra de ramón impregnada de níquel.

Por otra parte, en la Tabla 1 se presentan los datos relativos al rendimiento a char en atmósfera inerte de nitrógeno de los dos sólidos.

Estos resultados están de acuerdo con los resultados publicados por otros autores que han estudiado la descomposición térmica de diversos residuos sólidos, tanto en atmósfera inerte como oxidante y en presencia de distintos metales (Shen et al., (2014); Shen et al., (2015); Paduraru et al., (2015); Liu et al., (2016)).

### Ensayos en pirolizador

Se realizó un ensayo en atmósfera inerte de N<sub>2</sub>, con el ramón nativo y el ramón impregnado de níquel, en un reactor de pirólisis a escala de laboratorio. Los gases obtenidos durante el ensayo se han enfriado para recoger el tar y se ha determinado el rendimiento en char mediante pesada del sólido obtenido tras el ensayo, el rendimiento en tar mediante pesada de los condensables obtenidos en el enfriamiento del gas y, por diferencia, el rendimiento en gases. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en los tres ensayos.

Se observa que, la presencia de níquel produce un aumento del porcentaje de gases que se obtiene y una disminución en la formación de char, mientras que el porcentaje de tar disminuye también pero muy ligeramente. Esto está de acuerdo con lo indicado en el estudio realizado en termobalanza. En ese caso se obtuvo que la volatilización de compuestos mejoraba al añadir níquel al ramón, aumentando la emisión de volátiles y originando una mayor pérdida de masa. Además, los valores obtenidos de rendimiento en char son similares a los encontrados en termobalanza y siguen la misma tendencia (40,62 %, 32,90 % y 38,12 % con el ramón nativo e impregnado de níquel, respectivamente). Se han tomado los datos correspondientes al rendimiento inicial de char ya que, en el ensayo realizado en el equipo de laboratorio, se ha llegado hasta una temperatura de 400 °C aproximadamente, mientras que en termobalanza, la temperatura final fue de 800 °C, aunque, como ya se indicó anteriormente, la mayor pérdida de masa se produce, en atmósfera inerte, en el intervalo de temperaturas que va desde 150 a 400 °C.

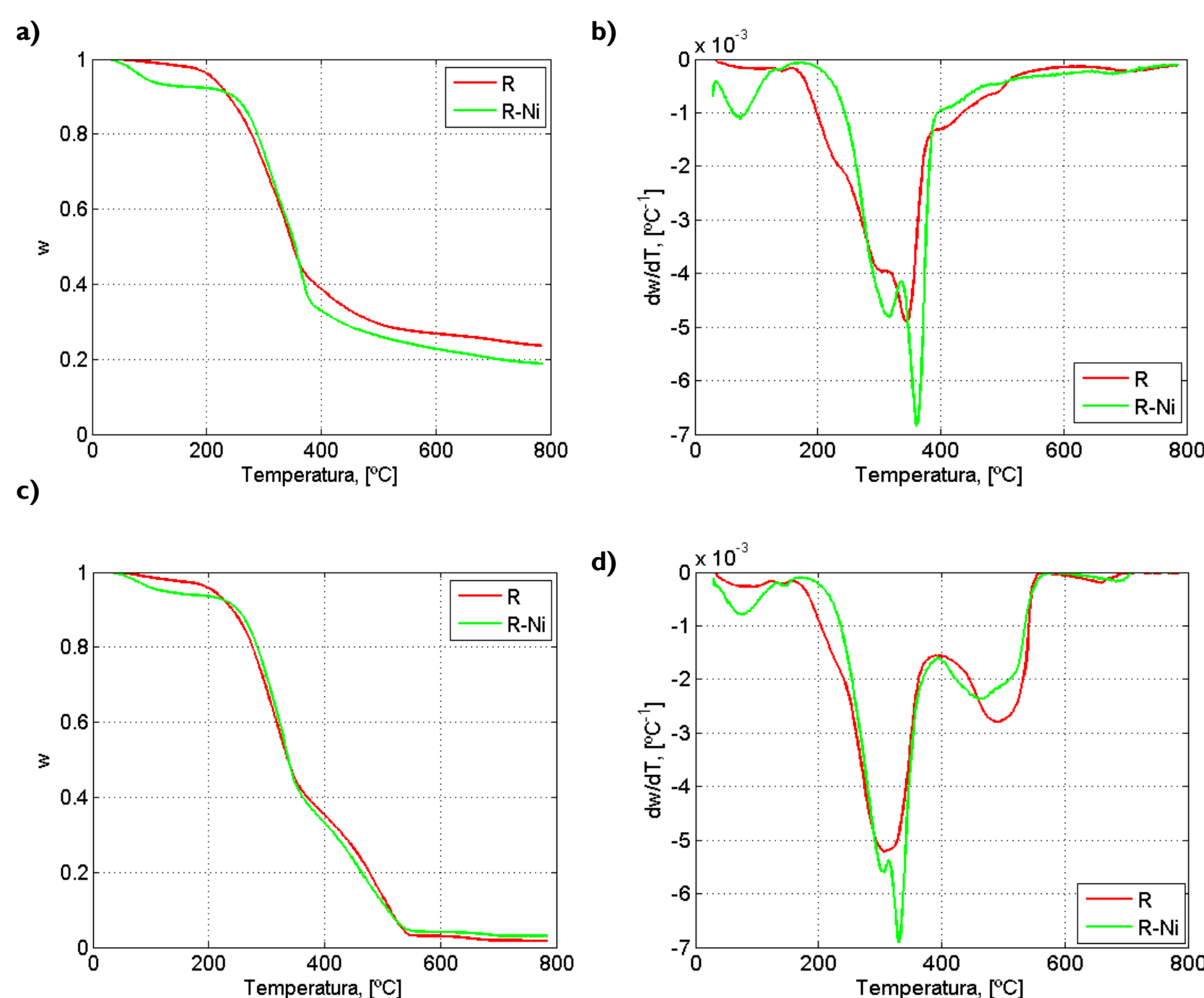


Figura 1: Curvas características de pérdida de masa y de velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura para el ramón nativo e impregnado de níquel y plomo en atmósfera inerte de nitrógeno (figuras a y b) y en atmósfera oxidante (relación molar O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> de 1:4) (figuras c y d).

Tabla 1: Algunos parámetros característicos de las curvas de pérdida de masa (TG) en atmósfera inerte de nitrógeno para las dos muestras de ramón estudiadas en este trabajo (nativo e impregnado de níquel).

Muestra	T* velocidad de pérdida de masa máxima, °C	T* de ruptura, °C	T* inicial de formación de char, °C	Rendimiento inicial de char, %	Rendimiento final de char, %
R	347	200	600	40,62	23,58
R-Ni	364	230	550	32,90	18,77

Tabla 2: Rendimiento en char, tar y gases del proceso de pirólisis del ramón nativo e impregnado de níquel.

Material	% Char	% Tar	% Gases
R	36,50	31,34	32,16
R-Ni	29,24	28,54	42,22

## CONCLUSIONES

Se ha demostrado que la impregnación del ramón del olivo con níquel influye en la descomposición térmica de la biomasa. La máxima velocidad de volatilización es obtenida para la muestra que está impregnada con níquel, es decir, la presencia de este metal incrementa la velocidad de pérdida de masa y por tanto, cataliza y acelera el proceso de este modo. Además, a temperaturas superiores a 360 °C, la volatilización de compuestos puede ser mejorada mediante la impregnación del ramón con níquel, logrando una mayor pérdida de masa de la muestra y por tanto, un mayor aprovechamiento energético de la biomasa. En definitiva, la impregnación con níquel mejora el proceso de aprovechamiento energético del ramón del olivo, reduciendo la cantidad de residuos del proceso como el char y el tar y aumentando la cantidad de gases que son emitidos al medio.

## BIBLIOGRAFÍA

- Shen, Y., Zhao, P., Shao, Q., Ma, D., Takahashi, F., Yoshikawa, K., 2014. In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification. Applied Catalysis B: Environmental, 152-153(1), 140-151.
- Shen, Y., Zhao, P., Shao, Q., Takahashi, F., Yoshikawa, K., 2015. 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. Applied Energy, 160, 808-819.
- Paduraru, C., Tofan, L., Teodosiu, C., Bunia, I., Tudorachi, N., Toma, O., 2015. Biosorption of zinc (II) on rapeseed waste: Equilibrium studies and thermogravimetric investigations. Process Safety and Environmental Protection, 94C, 18-28.
- Liu, T.-L., Feng, X.-B., Cao, J.-P., Zhao, X.-Y., Song, C., Wang, J.-X., Fan, X., Wei, X.-Y., 2016. Organic oxygen transformation during pyrolysis of Baiyinhu lignite. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 117, 106-115.