

**CONVENIO ESPECÍFICO ENTRE**  
**LA UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA – FACULTAD DE QUÍMICA**  
**Y LA ADMINISTRACIÓN NACIONAL DE COMBUSTIBLES, ALCOHOL Y**  
**PÓRTLAND**

En la ciudad de Montevideo, entre, POR UNA PARTE: La **Universidad de la República – Facultad de Química (en adelante UdelaR)**, representada por su Rector, Dr. Rodrigo Arocena, y el Decano de la Facultad de Química, Dr. Eduardo Manta, con domicilio en la calle Isidoro de María 1620, de esta ciudad, Y POR OTRA PARTE: La **Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Pórtland (en adelante ANCAP)**, representada por el Presidente del Directorio, Lic. Raúl Sendic y el Secretario General, Dr. Miguel A. Tato Corbo, con domicilio en la calle Paysandú s/n esq. Avenida del Libertador Brigadier General Lavalleja, de esta ciudad, quienes suscriben el siguiente convenio:

**PRIMERO.- ANTECEDENTES.**

La UdelaR y ANCAP han suscrito un convenio general con el objetivo



*Administración Nacional  
de Combustibles Alcohol y Portland  
Directorio*

- I. de formalizar el apoyo a proyectos de investigación seleccionados como resultado de los llamados realizados en el marco de las Cuartas Jornadas ANCAP–UdelaR.
- II. En dicho marco fue seleccionado, en el llamado a proyectos de investigación posterior a las Cuartas Jornadas ANCAP – UdelaR, el proyecto denominado “Gas de síntesis obtenido por gasificación catalítica de residuos forestales.”

**SEGUNDO.- OBJETIVOS.**

Por intermedio del presente ANCAP se compromete a otorgar a la UdelaR – Facultad de Química y ésta acepta un financiamiento no reembolsable de hasta un millón noventa y cinco mil cincuenta y uno con 19/100 pesos uruguayos (\$ 1.095.051,19) a fin de ejecutar el proyecto aprobado que se adjunta y que se tendrá como parte integrante del presente. En caso de producirse incrementos salariales en la UdelaR, podrá incrementarse dicho financiamiento en la proporción correspondiente. El mencionado financiamiento no reembolsable será abonado por ANCAP a la UdelaR – Facultad de Química en tres partes: 40% a la firma del convenio, 40% al inicio



*Administración Nacional  
de Combustibles Alcohol y Portland*

*Directorio*

de la segunda etapa del proyecto y 20% al aprobarse por parte de ANCAP el informe técnico final presentado. (ver Anexo 1) Para el caso de que ANCAP no se pronuncie sobre la aprobación del informe de referencia dentro del plazo de 45 días corridos, a contar desde la presentación del informe técnico final, el importe retenido deberá ser automáticamente entregado a la beneficiaria, al vencimiento del plazo mencionado.

**TERCERO.-FECHA DE INICIO DE EJECUCIÓN DEL PROYECTO Y VIGENCIA**

La fecha de inicio de ejecución del proyecto será a los quince días de firmado el presente contrato y regirá hasta su completa ejecución, conforme al cronograma de actividades adjunto. La UdelaR se obliga a ejecutar el proyecto en el plazo máximo de dieciocho meses, contados a partir de la fecha de inicio del proyecto. Ambas partes acuerdan que para el caso de que se produzcan demoras y/o suspensiones en las entregas del financiamiento acordado en el presente no imputables a la UdelaR se prorrogará automáticamente el plazo previsto para la ejecución del proyecto de investigación por el mismo período que haya insumido la demora o



#### **CUARTO.- EJECUCIÓN FINANCIERA**

La ANCAP, entregará a la UDELAR - Facultad de Química la totalidad del financiamiento en 3 pagos, de conformidad con el cronograma ya referido.

#### **QUINTO.-MANEJO DE LOS FONDOS**

Los desembolsos que realice ANCAP, quedarán condicionados a los siguientes requerimientos:

1. Que la UdelaR otorgue a ANCAP informes de avances.
2. Que del seguimiento que hace ANCAP del proyecto, surja que el avance de las actividades del mismo es concordante con el cronograma aprobado y los entregables sean conforme a lo esperado.
3. Según el avance y en conformidad de ambas partes se podrá redefinir el alcance y cronograma iniciales del proyecto. En ese caso deberá



*Administración Nacional  
de Combustibles Alcohol y Portland  
Directorio*

existir una aprobación expresa de la Comisión de Seguimiento.

4. En caso de que, a juicio de ANCAP, se constate que no se cumple con lo establecido, la referida Comisión, solicitará el bloqueo de los desembolsos y la suspensión del proyecto, debiendo en este caso, la UdelaR, presentar una rendición de cuentas con comprobantes fehacientes conteniendo la referencia del proyecto.

#### **SEXTO- DESEMBOLSOS**

Los desembolsos se realizarán contra el cumplimiento de los avances previstos en cada período según el cronograma adjunto, que forma parte integrante del contrato.

#### **SÉPTIMO.- OBLIGACIONES**

La UdelaR se obliga a:

1. Cumplir con los objetivos específicos y generales del proyecto así como con la metodología y cronograma de actividades.
2. Entregar a ANCAP, al culminar el proyecto un informe final que recoja toda la información generada a través del mismo, sin perjuicio de los



*Administración Nacional  
de Combustibles Alcohol y Portland  
Directorio*

datos e informes parciales que durante su ejecución se reúnan y que deberán presentarse de acuerdo a la periodicidad estipulada.

3. A manejar con reserva toda la información referida al proyecto.

La ANCAP se obliga a:

1. Cumplir con los desembolsos comprometidos en las fechas pactadas.
2. Comunicar a la UdelaR quiénes serán los referentes del Proyecto por ANCAP.
3. Proporcionar toda la información pertinente, solicitada por UdelaR para el cumplimiento del proyecto.
4. A manejar con reserva toda la información referida al proyecto.

#### **OCTAVO.- MODIFICACIONES AL PROYECTO**

La UdelaR deberá solicitar autorización a ANCAP para toda modificación que proyecte realizar en la metodología y cronograma de actividades y de ejecución, así como las que puedan incidir en los objetivos del proyecto.

ANCAP podrá solicitar modificaciones en función de los avances del proyecto.

La Comisión de Seguimiento podrá solicitar modificaciones en función de los



*Administración Nacional  
de Combustibles Alcohol y Portland*

*Directorio*

avances del proyecto. Toda solicitud de modificación será evaluada y resuelta por la Comisión de Seguimiento.

**NOVENO.- MORA**

Queda pactada la mora automática de pleno derecho sin necesidad de interpelación judicial o extrajudicial alguna por un hacer o no hacer algo contrario a lo estipulado.

**DÉCIMO.- INCUMPLIMIENTO**

En caso de constatarse algún incumplimiento por cualquiera de las partes, la Comisión de Seguimiento será la encargada de evaluar el mismo, sin que el mismo tenga efecto vinculante para las partes al momento de solicitar la rescisión unilateral.



*Administración Nacional  
de Combustibles Alcohol y Portland*

*Directorio*

**DÉCIMO PRIMERO.- RESCISIÓN UNILATERAL**

Se pacta expresamente la rescisión unilateral a favor de la UdelaR y de ANCAP. Cuando cualquiera de las partes solicite la rescisión, la UdelaR deberá presentar los informes y rendiciones de gastos a ANCAP, pertinentes hasta la fecha. Ambas partes acuerdan que en caso de que se solicite la rescisión unilateral, la UdelaR no queda obligada a devolver las cantidades ya recibidas en cumplimiento del presente contrato ni los materiales o equipos que se hubieran adquirido a tal fin, ni ninguna otra suma por concepto alguno, siempre que se hubiera cumplido con lo estipulado en el cronograma que forma parte del presente contrato, y que las cantidades entregadas se hubieran aplicado según lo estipulado en este contrato. ANCAP, se reserva la rescisión en etapas anteriores a la finalización, previo pago de la etapa culminada.

**DÉCIMO SEGUNDO.- EQUIPAMIENTO E INVERSIONES.**

Los equipos comprados e inversiones realizadas con cargo a este convenio podrán ser utilizados por ANCAP en el futuro previa coordinación con los





*Administración Nacional  
de Combustibles Alcohol y Portland*

*Directorio*

responsables de los mismos. En la medida de lo posible se aspira a que personal de ANCAP se incorpore a los proyectos de investigación.

**DÉCIMO TERCERO.- COMUNICACIONES**

Todas las comunicaciones entre las partes referentes a este convenio se efectuarán por escrito y en forma personal, por telegrama colacionado, carta certificada con aviso de retorno o cualquier otro medio fehaciente, y se reputarán cumplidas cuando el destinatario las haya recibido en el domicilio denunciado en la comparecencia .-

**DÉCIMO CUARTO.- DOMICILIOS**

Las partes constituyen domicilios a todos los efectos legales a que dé lugar este contrato en los indicados como suyos en la comparecencia.

**DÉCIMO QUINTO.- ARBITRAJE**

En caso de que surjan diferencias entre las partes, tanto en la relación a la interpretación o aplicación de este contrato, como en cuanto a la ejecución



*Administración Nacional  
de Combustibles Alcohol y Portland*

*Directorio*

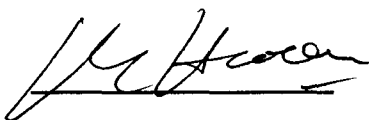
del proyecto de investigación de que se trate, las mismas serán sometidas a consideración de una Comisión Honoraria integrada por representantes de ambas partes, sin perjuicio de las acciones judiciales que pudieren corresponder si no se lograra un acuerdo.

**DÉCIMO SEXTO.- REFERENCIA**

Las partes acuerdan que todo lo no establecido por el presente, se registrá por el convenio general suscrito por UdelaR –ANCAP relacionado en la cláusula primera de antecedentes.

Para constancia de lo actuado se suscriben tres ejemplares del mismo tenor en el lugar indicado en la comparecencia.

**Por UdelaR, 19 AGO. 2013**

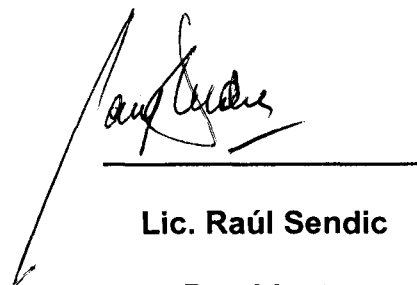


**Dr. Rodrigo Arocena**

**Rector**

**UdelaR**

**Por ANCAP, 10/08/2013**

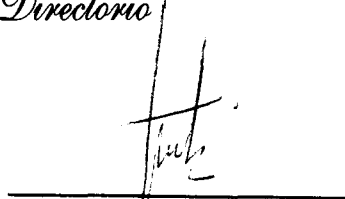


**Lic. Raúl Sendic**

**Presidente**

**ANCAP**

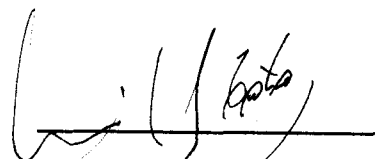
*Administración Nacional  
de Combustibles Alcohol y Portland  
Directorio*



**Dr. Eduardo Manta**

**Decano**

**Facultad de Química**



**Dr. Miguel A. Tato Corbo**

**Secretario General**

**ANCAP**

## ANEXO 1 – CRONOGRAMA

Pago al inicio: Firma del Convenio 40%

Pago al inicio de la etapa 2: 40% (al inicio del mes 10)

Pago al final de la etapa 2: 20% (al final del mes 18).

Etapa	Mes de inicio	Mes de fin	Entregable	Pago
Etapa 1	1	9	Resultados de gasificación catalítica con un solo reactor.	Mes 0 al inicio: 40%
Etapa 2	10	18	Resultados de gasificación catalítica con dos reactores (serie).	Etapa 2: 40% al inicio  Final de la Etapa 2: 20%

(t)

## Datos generales del Proyecto

Título del Proyecto Gas de síntesis obtenido por gasificación catalítica de residuos forestales.

Tema en el que se enmarca su proyecto Evaluación de parámetros de producción de biocomb. líquidos a partir de residuos forestales

Otro tema en el que se enmarca su proyecto Catalisis, mezclas gaseosas para sintesis Fischer-Tropsch

Primer palabra clave Gas de sintesis

Segunda palabra clave Gasificación Catalítica

Tercer palabra clave Residuos forestales

Duración (meses) 18



## Detalles de la propuesta

### 1) Fundamentación y antecedentes.

El empleo de biomasa como una fuente de materias primas renovables, para usar con distintas finalidades, entre ellos fines energéticos, constituye una alternativa importante a considerar frente al empleo de recursos fósiles no renovables (petróleo, carbón y/o gas natural) [1][2][3]. En países como el Uruguay, con gran desarrollo agrícola, pero con una economía fuertemente dependiente de las importaciones de dichos recursos, esta alternativa ha adquirido gran importancia y se han planteado a nivel de gobierno estrategias de desarrollo de distintas formas de biomasa (girasol, sorgo, soja, etc.), para producir biocombustibles (biodiesel, bioetanol) para usar como sustituto parcial del petróleo, adicionándolos a los combustibles comerciales (gasoil y naftas).

Es importante tener en cuenta, que como se dice frecuentemente en la literatura [3], la biomasa no solo constituye una fuente de combustible renovable, sino que además es una fuente "neutra" de CO<sub>2</sub>, lo cual es sumamente importante desde un punto de vista medioambiental, por no contribuir con su uso al aumento del efecto invernadero.

Como consecuencia de la Ley Forestal aprobada a mediados de los ochenta, la plantación de árboles en el Uruguay, se ha incrementado considerablemente en los últimos años. Si bien se estima que Uruguay dispone de más de 3 millones de hectáreas de prioridad forestal, aún se está lejos de ese valor de área forestada. Según datos del Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca del Uruguay [4], en 2010 había un área forestada acumulada de 885.352 hectáreas. Esto hace que la generación anual de biomasa por la tala de árboles sea importante. Datos de la Dirección General Forestal [4] indican que en 2010 la extracción total de madera (rollos) fue de  $11,82 \times 10^6 \text{ m}^3$ , estimándose los residuos de monte en  $1,25 \times 10^6 \text{ m}^3$  anuales (excluyendo la corteza). Si bien parte de los mismos debe permanecer en el monte para mantener el nivel de nutrientes (se recomienda dejar un 20% con tal finalidad), el resto puede ser procesado. Se sabe que en la industrialización de la madera (aserraderos, fabricas, etc.) los residuos generados llegan a ser entre 40% y 50% de la madera ingresada. En cuanto a los aserraderos, la Dirección General Forestal estimó que en 2009 se generaron  $1,2 \times 10^6$  toneladas de residuos. En virtud del crecimiento que se ha dado en esta industria, actualmente los volúmenes de residuos producidos anualmente son algo mayores. En consecuencia, la aplicación de procesos que tengan como objetivo la utilización de esos desechos, es sumamente interesante. En tal sentido la utilización de esos desechos con fines energéticos o la producción de "Gas de Síntesis", ocupa un lugar primordial, desde nuestro punto de vista.

Los desechos de la industria forestal y de la maderera generalmente se acumulan en la propia industria, no siendo necesario su recolección. Por ello, resultaría interesante y rentable (en principio), su utilización con fines energéticos o para producir "Gas de Síntesis".

Además del tradicional uso de los desechos como fuente de energía mediante combustión directa (con pobres rendimientos energéticos), está la alternativa de su transformación en gases combustibles, e incluso en productos químicos de mayor valor ("Gas de Síntesis", hidrógeno, etc), recurriendo para ello a su descomposición térmica en atmósfera pobre en oxígeno (pirólisis y gasificación).

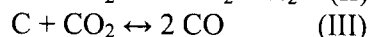
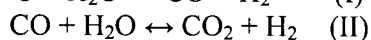
La gasificación da lugar, como producto principal, a una mezcla de gases de considerable poder calorífico. En presencia de vapor de agua (como oxidante), una distribución típica de productos es: 80% de gases (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>), 10% de residuos líquidos (Tar) y 10% de residuos sólidos (Char).

El empleo de catalizadores en estos procesos introduce una serie de mejoras [5,6,7,8,9,10]:

- \* Aumenta la cantidad de gases mediante el cracking de los residuos líquidos y parte de los sólidos resultantes de la gasificación incompleta.
- \* Disminuye la formación de residuos (sólidos y líquidos).
- \* Permite ajustar la composición de los gases de acuerdo al empleo que se les dará. En este último sentido puede mencionarse, por ejemplo, el ajuste de la relación H<sub>2</sub>/CO a valores cercanos a 2 en el caso que el gas sea empleado en la síntesis de metanol, o también orientar la producción a un gas mucho más rico en hidrógeno.

kt

Entre las reacciones importantes que se dan en el reactor, además de la degradación de los componentes de la madera en compuestos de menor peso molecular, debemos tener en cuenta los siguientes equilibrios:



La primera es la llamada reacción del gas de agua, la segunda es la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGSR) y la tercera también es importante, dado que reacciona el  $\text{CO}_2$  con el carbono dando  $\text{CO}$  como producto, lo que aumenta el poder calorífico de los gases y reduce el carbono en los residuos sólidos.

Se distinguen tres grupos principales de catalizadores usados en la gasificación de biomasa: a) minerales (dolomita, olivina, etc.), b) compuestos de metales alcalinos y otros compuestos basados en metales, y c) catalizadores con  $\text{Ni}$ , generalmente conteniendo  $\text{Ni}$  metálico o  $\text{NiO}$  soportado sobre distintos sólidos (minerales,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  u otros óxidos) [3].

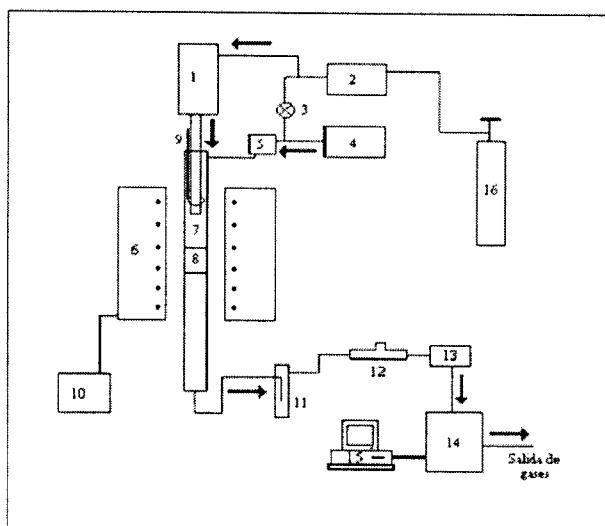
El empleo de minerales de metales alcalino-térreos como catalizadores ha sido señalado por varios autores como una alternativa de bajo costo para el mejoramiento de los procesos de gasificación [3,11]. En particular, la dolomita (carbonato doble de  $\text{Mg}$  y  $\text{Ca}$ ), ha sido ensayada por distintos laboratorios, ya sea como único catalizador, en reactores con dos etapas o en combinación con catalizadores de reformado tales como  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [5,6,7,8,12,13,14,15,16,17]. En el primero de los casos los productos principales son  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ , acompañados de cantidades menores de hidrocarburos livianos (8 a 14% del total). En el caso de combinarla con catalizadores de reformado, aumenta generalmente el contenido en  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , a la vez que disminuyen sensiblemente los hidrocarburos, debido a la intervención del catalizador en reacciones del tipo  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ . En este último caso el gas obtenido es particularmente útil en procesos de síntesis de productos químicos, por tener bajo contenido de hidrocarburos, siendo apropiado para la producción de  $\text{CH}_3\text{OH}$  [18].

Los catalizadores basados en  $\text{Ni}$ , comprenden entre otros, metales nobles, soportados sobre  $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [19],  $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [20,21],  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [7],  $\text{La-Ni-Al}$  [22],  $\text{Ni}/\text{Dolomita}$  [6,7,23],  $\text{Ni}/\text{Olivina}$  [24,25]. El uso de estos catalizadores en reactores de una sola etapa o de dos, generalmente lleva a un aumento del contenido de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  en el gas producido, con una reducción significativa en el contenido de hidrocarburos. Por ello, en vista del bajo contenido de hidrocarburos, el producto de la gasificación puede usarse como gas precursor para la síntesis de compuestos orgánicos oxigenados, como metanol y dimetileter (DME), mediante reacciones de tipo Fischer-Tropsch, necesitando de un ajuste fino de la relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  en la mezcla gaseosa [13,26,27,28,29,30,31,32].

El uso de dolomita como base de catalizadores para la gasificación catalítica de biomasa se justifica en Uruguay por los grandes yacimientos de ese mineral en el país y el relativo bajo costo del mismo.

Con respecto al tipo de reactor utilizado, un alto porcentaje de los trabajos hechos a nivel de laboratorio usa reactores de lecho fijo. Por el contrario, los de lecho fluidizado constituyen uno de los más utilizados a nivel de planta piloto [13,15,17,29,33,34,35,36,37,38], no siendo una buena elección a nivel de laboratorio por razones de diseño y funcionamiento. Últimamente, han aparecido en la literatura trabajos donde se usan reactores dobles o en dos etapas [30,32,39,40,41,42]. En estos se encuentran separadas la zona de gasificación y la de catálisis. En tal sentido, creemos que vale la pena probar a nivel de laboratorio esta opción, que puede aportar mejoras en los resultados (vida útil del catalizador, economía de energía, funcionamiento realmente continuo del sistema, etc.), con respecto al caso de usar un reactor de lecho fijo único.

#### **Antecedentes del LAFIDESU.**



ado en

lujo de  
e agua,  
ilisis y  
scador,  
ía para  
ón, 13)  
: gases,  
idro de

En el LAFIDESU (Facultad de Química, Universidad de la República), se viene trabajando desde 1986 en la gasificación catalítica de madera. Se ha trabajado con distintas especies de *Eucalyptus* (*Eucalyptus Camaldulensis* [6,7,43,44,45,46] y *Eucalyptus Saligna* [46,47]), así como con distintas maderas de *Euphorbiaceae* y *Leguminosae* de origen latinoamericano en el marco de un proyecto CYTED[48,49,50]

El objetivo principal de estas investigaciones fue el de obtener una mezcla gaseosa ya sea para usarla como "gas de síntesis" o como gas combustible dado su poder calorífico. Los resultados obtenidos concuerdan en gran parte con los reportados por otros grupos de investigación trabajando también en base a técnicas experimentales en continuo [26,51]. El poder calorífico expresado en Kcal/m<sup>3</sup> de la mezcla gaseosa producida (Q<sub>pv</sub>) es tal que su valor crecerá en la medida que aumente el porcentaje de los componentes de mayor entalpía de combustión. Se definió, el rendimiento energético en Kcal/Kg de madera (Q<sub>pm</sub>), de

forma tal que  $Q_{pv} = Q_{pm} \cdot V$ , donde V es el volumen de gases producidos por Kg de madera alimentada.

Se estudió también, la relación H<sub>2</sub>/CO en los gases producidos. Se analizó como cambiando los parámetros operativos, puede ajustarse su valor de acuerdo al uso que se dará a la mezcla gaseosa. Como ejemplo, para usar la mezcla como "gas de síntesis" en la síntesis de metanol, debemos tener una la relación H<sub>2</sub>/CO cercana a 2. También dicha mezcla gaseosa, dado su alto contenido en H<sub>2</sub>, podría usarse como fuente del mismo, luego de separarlo de los otros componentes gaseosos (CO, CO<sub>2</sub>, hidrocarburos, etc.)

Resumiendo, trabajando con un reactor de lecho fijo, alimentación continua de madera y vapor de agua como oxidante, se estudió como varían Q<sub>pm</sub>, Q<sub>pv</sub> y la relación H<sub>2</sub>/CO con las siguientes variables del proceso: contenido de agua en el gas de arrastre, temperatura de reacción, cantidad y tipo de catalizador. Paralelamente, se realizaron experiencias para determinar la vida útil del catalizador.

El reactor utilizado disponía de un sistema de alimentación continua de biomasa (Figuras 1 y 2), con flujo constante en el rango entre 40 a 170 mg/min (base húmeda). El tamaño de partícula estaba entre 10 y 16 DIN, con un flujo de argón de 2.7 L/h.

Los principales elementos que tiene el sistema son:

- \* Alimentador continuo de aserrín de biomasa (1)- permite alimentar pequeñas cantidades.
- \* Medidor-controlador electrónico del caudal másico de gas de arrastre (2).
- \* Alimentador continuo de agua (4) y calefactor (5), produce vapor de agua a unos 150 °C.
- \* Reactor tubular de acero inoxidable (7), recubierto con aislante y calentado con horno eléctrico marca Carbolite, modelo 808P (6) y con regulador de temperatura (10). Dentro se encuentra el lecho catalítico (8). Un rascador (9) permite retirar sólidos depositados sobre las paredes del reactor
- \* Trampa fría para secar los gases producidos (11) y dispositivo para toma manual de muestras para cromatografía de gases (12).

Handwritten signature or mark.

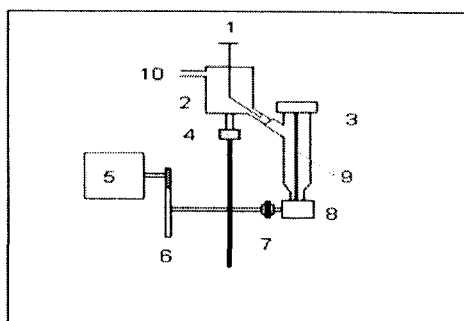


\* Medidor de flujo de gases producidos (13). Consta simultáneamente de un medidor de flujo e integrador electrónico y de un medidor de flujo por desplazamiento de agua.

\* Instrumento de análisis de productos gaseosos (14). Cromatógrafo de gases SHIMADZU GC-14B con detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de llama (FID) en serie. Dicho cromatógrafo posee una válvula automática, conectada en serie con el reactor de gasificación, para la inyección de las muestras gaseosas que salen del reactor. El gas de arrastre es argón. La columna usada (Carbosieve SII) permite la separación de  $H_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$  y  $C_2H_6$ .

El reactor está construido en acero inoxidable 316, de 19 mm de diámetro y 700 mm de longitud. En sus extremos, que quedan fuera del horno se roscan conexiones al resto del sistema con O-rings de caucho - silicona para evitar pérdidas de gases.

Para la alimentación de biomasa bajo forma de "aserrín" se empleó un dispositivo que permitió la alimentación continua de pequeñas cantidades y cuyo diagrama se muestra en la Figura 2. Dicho dispositivo permite velocidades de alimentación de biomasa constantes en el rango de 40 a 170 mg/min.



Alimentación  
continua en  
LAFIDESU).  
Depósito  
principal de  
aserrín del  
reactor, 6)  
Válvula de  
escape de  
gases

Las principales conclusiones obtenidas hasta el presente, teniendo en cuenta los resultados de las investigaciones realizadas en el LAFIDESU, en los estudios de Gasificación Catalítica de Aserrín de Madera, son los siguientes:

El proceso estudiado indica que la dolomita calcinada permite la transformación de la madera en un gas de considerable poder calorífico, apto para ser usado como combustible, determinándose que la gasificación realizada a  $900^{\circ}C$  disminuye considerablemente los productos sólidos y líquidos de la pirólisis.

Para su empleo como "gas de síntesis" se vio que para relaciones agua/madera bajas, la proporción  $H_2/CO$  es cercana a dos, siendo éste el valor adecuado para la síntesis de metanol. De todas formas se requiere la eliminación de los hidrocarburos livianos presentes.

Ninguno de los catalizadores ensayados excepto los de níquel presentan diferencias significativas con

respecto a la dolomita, por lo que ésta resulta interesante desde el punto de vista económico, dado su bajo costo y gran abundancia en el país, para su utilización como catalizador en la gasificación de madera. El gas combustible obtenido tiene un  $Q_{pv}$  en el entorno de las  $3000 \text{ kcal/m}^3$ .

La impregnación con níquel de los soportes utilizados (dolomita calcinada y alúmina), conduce a una disminución de productos secundarios, resultado interesante para la obtención de un "gas de síntesis" cuyos componentes sean  $H_2$  y CO. Desde el punto de vista energético estos catalizadores producen mezclas de menor  $Q_{pv}$  que las obtenidas con dolomita.

Se encuentra que los catalizadores impregnados con Ni, producen mayor cantidad de gases por unidad de masa de madera ( $1500-2000 \text{ L/kg mad bs}$ ) y de un poder calorífico del mismo orden ( $2500-3000 \text{ kcal/m}^3$ ) que los catalizadores sin impregnar. Esta diferencia es más notoria para los catalizadores impregnados, con menores porcentajes de Ni.

La Dolomita calcinada y la Dolomita calcinada impregnada con 1.5% de Ni (como NiO), se desactivaron levemente solo al inicio en experiencias de 40 y 60 horas respectivamente, siendo más estable el catalizador impregnado.

Se utilizarán los siguientes parámetros en la evaluación de los ensayos de gasificación catalítica:

$Q_{pm}$  = Rendimiento energético del gas producido (en  $\text{kJ/kg}$  madera en base seca (mbs)).

lt

$Q_{pv}$  = Poder calorífico del gas producido (en  $\text{kJ/m}^3$  de gas).

$V$  = Volumen de gases producidos (en  $\text{L/kg}$  madera en base seca, abreviadamente mbs).

$\text{H}_2/\text{CO}$  = Relación molar hidrógeno - monóxido de carbono.

Por último, cabe agregar que en el período marzo 2009 a marzo de 2011, en el marco de un proyecto financiado por CSIC ("Gasificación Catalítica de desechos agroindustriales"), trabajando con cáscara de arroz, con Dolomita y Ni/Dolomita como catalizadores, se realizaron estudios comparativos usando un reactor (gasificación + catálisis) [52] y dos reactores en serie (el primero de gasificación y el siguiente para la catálisis). El resumen de los resultados obtenidos en ese proyecto son los siguientes:

- \* Investigamos el posible empleo de cáscara de arroz en la producción de gases combustibles por gasificación catalítica a  $900^\circ\text{C}$ , a escala de laboratorio. Dichos gases podrían utilizarse como fuente de energía renovable por su poder calorífico, como gas precursor de gas de síntesis (requiere una relación molar  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ), o como fuente de  $\text{H}_2$ .

- \* Como catalizadores hemos usado Dolomita y Ni/Dolomita, siendo la Dolomita un mineral nacional de muy bajo costo. Se estudia el efecto de distintas variables sobre los parámetros de interés, pero sobretudo se comparan los resultados obtenidos con un solo reactor (gasificación + catálisis) con los obtenidos con dos reactores en serie.

- \* Los gases obtenidos en ambos casos son de composición muy parecida: más de 40% de  $\text{H}_2$ , menos de 10% de  $\text{CH}_4$  y aproximadamente 50% de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ , por lo tanto apto para usar como combustible. Para un reactor se obtienen relaciones  $\text{H}_2/\text{CO}$  entre 1,5 y 2,5 y para dos reactores entre 1,0 y 3,2. Los rendimientos energéticos, si bien inferiores a los obtenidos con madera, por el alto contenido de cenizas que tiene la cáscara de arroz, son interesantes y parecidos para ambos sistemas (entre 5000 y 7600  $\text{kJ/kg}$  casc bs).

- \* Nuestros resultados muestran que el sistema de dos reactores permitiría trabajar a menor temperatura en el reactor de catálisis con el consiguiente ahorro energético.

En virtud de los resultados aquí mostrados, creemos que sería sumamente interesante poder realizar un estudio comparativo similar (uno contra dos reactores), usando residuos forestales y focalizando nuestra atención en la obtención de un gas para ser usado como "gas de síntesis" o como precursor del mismo.

## **2) Descripción del problema a ser abordado y relevancia del mismo para ANCAP.**

El problema que abordamos con este proyecto, desde nuestro punto de vista es de gran importancia para ANCAP. En las Cuartas Jornadas ANCAP-UdelaR, que tuvieron lugar en el Edificio de ANCAP el pasado 9 de noviembre de 2011, los técnicos de ANCAP presentaron los temas estratégicos de interés definidos por ANCAP. En tal sentido, en el punto 6, según la presentación hecha por el Ing. Quím. Nikolai Guchin (Jefe de Negocios Agroindustriales), decía: "Evaluación de parámetros de producción de biocombustibles líquidos (o gaseosos) a partir de residuos forestales (proceso térmico o Fischer-Tropsch)".

Como ya lo hemos expuesto en el punto anterior, nuestro grupo cuenta con gran experiencia en estos temas, y ha trabajado con varios tipos de biomasa (varias especies de eucalyptus, varias maderas latinoamericanas, cáscara de arroz, alquitrán de pirólisis), estudiando como afectan distintas variables del proceso, para obtener mezclas de gases para usar como combustible por su poder calorífico y/o como precursor de gas de síntesis, teniendo en cuenta para ello la relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

## **3) Objetivos Generales y Específicos.**

### **3.1.- Objetivos Generales.**

- \* Avanzar y aportar académicamente al conocimiento de esta problemática (aprovechamiento de residuos forestales y su gasificación catalítica).

- \* Contribuir al aprovechamiento de las enormes cantidades de desechos generados en la

Industria Forestal para producir "gas de síntesis".

- \* Contribuir a solucionar el grave problema medioambiental que dichos desechos representan.
- \* Formación de RRHH. Tanto de la Qca. De Los Santos y de la Lic. en Qca. Fernández que ya ha trabajado en el tema, sino que del Grado 1 que se incorporaría al proyecto.
- \* Continuar desarrollando y consolidando el grupo de investigación sobre Gasificación Catalítica de Biomasa del LAFIDESU.
- \* Contribuir a mejorar el equipamiento del LAFIDESU.
- \* Colaborar con ANCAP en el estudio de un tema considerado estratégico y de interés para ese organismo del estado.

### **3.2.- Objetivos Específicos.**

- \* Caracterizar el residuo forestal a utilizar en el proyecto (podría ser mas de uno).
- \* Preparación y caracterización de los catalizadores Dolomita y Ni/Dolomita (en principio se prepararía catalizador con aproximadamente 1% de Ni/Dolomita, pero según los resultados podría prepararse alguno con otra carga de Ni)
- \* Ensayos de gasificación catalítica con un reactor (gasificación + catálisis).
- \* Ensayos de gasificación catalítica con dos reactores en serie (gasificación y catálisis).
- \* Evaluación de los resultados y comparación de lo obtenido con uno y dos reactores. Pretendemos responder a las preguntas ¿cómo afecta a las variables de reacción el uso de uno o de dos reactores? ¿Que pasa con los parámetros Qpm, Qpv, V y relación  $H_2/CO$ ?. ¿que sistema es mejor, uno o dos reactores?
- \* Elegir las mejores condiciones del proceso, con miras a un posible pasaje a escala piloto.

## **4) Estrategia de investigación y actividades específicas.**

### **4.1.- Estrategia de investigación.**

La preparación y caracterización de los catalizadores no planteará ningún problema, dado que ya hemos trabajado varias veces con Dolomita y Ni/dolomita. En principio prepararemos un catalizador Ni/dolomita, con aproximadamente 1% en Ni. Si fuera necesario podemos preparar catalizadores con mayor carga de Ni, aunque la experiencia demostró que los mejores resultados se obtienen con cargas bajas.

En cuanto al funcionamiento de los sistemas de gasificación (con uno o dos reactores), tampoco esperamos tener mayores problemas, dado que ya hemos trabajado muchas veces con ellos. Con un solo reactor desde el comienzo de la línea de investigación y con el actual equipo desde antes del año 2000. Con el sistema de dos reactores en serie, comenzamos a trabajar en el marco del proyecto CSIC (2009-2011), usando cáscara de arroz.

La idea será prestar especial atención a como se modifica la relación  $H_2/CO$  en el gas producido al cambiar las distintas variables del proceso. Se tratará de ver en que rango quedan los valores de la relación  $H_2/CO$ . Es sabido que aumentando la relación masa de agua alimentada/masa de biomasa alimentada, la relación  $H_2/CO$  aumenta. Que también el incorporar Ni en el catalizador disminuye la formación de residuos y modifica la relación  $H_2/CO$ . En definitiva, tendremos que evaluar como afectan esas variables y si es posible poder aumentar o disminuir la relación  $H_2/CO$  para que por ejemplo sea próxima a 2, como es requerido en el caso de la síntesis de metanol, por Fischer-Tropsch.

### **4.2.- Actividades específicas.**

1) Llamado y selección de Grado 1, 30h/semana: Se hará por concurso de méritos, buscando un estudiante que tenga terminado los tres primeros años de alguna de las carreras dictadas en Facultad de Química. Se dará preferencia a estudiantes de Ingeniería Química, Ingeniería de Alimentos o Químico orientación Materiales, aunque en forma no excluyente.

2) Preparación de la materia prima: Luego de secarla al aire, hasta adquirir una “humedad de equilibrio”, la materia prima es molida y luego tamizada. De esta forma se separa una fracción de tamaño bien caracterizado para realizar los ensayos de gasificación catalítica.

3) Caracterización de la materia prima: Para ello se hará el análisis elemental de muestras de biomasa a estudiar, determinación de su densidad aparente, medida de la “humedad de equilibrio”, etc. La humedad de la muestra (medida por TGA) es importante conocerla al realizar cada ensayo de gasificación catalítica, dado que debe tenerse en cuenta en el valor de R (relación masa de agua alimentada/masa de biomasa alimentada).

4) Ensayo de gasificación catalítica: Los ensayos catalíticos se realizarán en la primera etapa del proyecto con un único reactor (gasificación+catálisis) y en la segunda con el sistema de dos reactores en serie. Cabe destacar que estos equipos ya existen y han sido usados en proyectos anteriores, necesitándose tan solo una revisión y puesta a punto en el momento de usarlos.

La operativa en ambos casos es muy parecida. En el reactor de catálisis, en el lecho catalítico, dentro de una especie de canasta se carga la cantidad adecuada de catalizador (entre 2g y 20g). Se arma todo el dispositivo, se hace pasar gas de arrastre (argón o nitrógeno). Previo al comienzo de la corrida propiamente dicha, y en caso de usar catalizadores a base de Dolomita, la misma debe ser descarbonatada in situ. Luego se calienta el reactor de gasificación a la temperatura de trabajo (Como máximo 900°C, según los valores elegidos para la corrida). Una vez alcanzada la temperatura de trabajo se comienza a suministrar cierto flujo de agua, bajo forma de vapor. En ese momento se pone en marcha el alimentador de biomasa y se comienza a contabilizar el tiempo de reacción. Cada 30 min. aproximadamente se hace una inyección para determinar la composición de los gases de salida, luego del reactor de catálisis. También será posible hacer análisis del gas que sale del reactor de gasificación (en la segunda etapa del proyecto), como forma de verificar las mejoras producidas por efecto del catalizador.

Para los análisis, se dispone de un Cromatógrafo equipado con dos columnas, una para cuantificar H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, y la otra para cuantificar compuestos mas grandes (hidrocarburos, alcoholes, cetonas, aldehídos, etc.). En caso de necesidad es posible el uso de un segundo cromatógrafo.

Las principales variables del proceso que tendremos en cuenta al realizar las distintas corridas, son: temperatura del horno de gasificación (o de gasificación+catálisis), temperatura del horno de catálisis, cantidad de agua alimentada, cantidad de biomasa alimentada, cantidad de catalizador, vida útil del catalizador, formación de residuos sólidos (carbón y cenizas), etc.

5) Preparación de los catalizadores: El catalizador de base será Dolomita Calcinada, la que se prepara en el propio reactor por calcinación de Dolomita. Los catalizadores soportados se prepararán en principio por el método de impregnación hasta humedad incipiente. Se incorporará el Ni adicionando una solución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre el soporte. Posteriormente serán calcinados a temperatura adecuada.

6) Caracterización de los catalizadores: Los catalizadores serán caracterizados recurriendo a varias técnicas que es posible aplicar en nuestro laboratorio o en la Facultad. Las mismas serán:

- Espectrometría de Adsorción Atómica: para determinar la cantidad de Ni agregado en los catalizadores soportados.
- Medida de Área Específica y porosidad: por medidas de isothermas de nitrógeno (método B.E.T.). Esto se hará con todos los catalizadores “frescos” y luego de reacción.
- Difracción de Rayos X (DRX): como forma de determinar estructuras de los compuestos preparados, etc.
- Análisis Térmico (DTA y TGA): para determinar temperaturas de preparación, posible cambios estructurales, etc.

7) Evaluación de Resultados: La evaluación de los resultados se hace calculando para cada mezcla gaseosa obtenida, el poder calorífico por unidad de volumen de gas ( $Q_{pv}$  en Kcal/m<sup>3</sup> de gas) o el rendimiento energético por kg de biomasa ( $Q_{pm}$  en Kcal/ Kg de biomasa). Para esto se tiene en cuenta la composición de los gases producidos, obtenida del análisis cromatográfico y las capacidades caloríficas ( $C_p$ ) de los componentes de la mezcla. A mayor  $Q_{pv}$ , más apto será el producto para usarlo como combustible.

Si se piensa en usar el gas como "gas de síntesis", deberá calcularse la relación molar  $H_2/CO$ . Si esta es próxima a dos y tiene un bajo contenido en  $CH_4$ , etc., podrá usarse con tal fin.

En todos los caso, también debe tenerse en cuenta el tipo y cantidad de residuos generados (carbón, cenizas, líquidos, etc.) y el comportamiento del catalizador (estabilidad, vida útil, etc.).

### 5) Personal docente asignado al proyecto.

Desde 1980 se desarrollan en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies (LAFIDESU), de la Facultad de Química, estudios sobre preparación y caracterización de catalizadores y adsorbentes y diferentes procesos catalíticos como: gasificación catalítica de biomasa, fotocatalisis, producción de hidrógeno, eliminación de COVs, química fina, entre otros temas.

El Dr. Jorge Castiglioni (Profesor Agregado, Grado 4 DT) responsable de la presente propuesta, es Ingeniero Químico egresado de la Facultad de Ingeniería (1984) y Doctor en Química orientación catálisis de la Universidad Louis Pasteur de Estrasburgo, Francia (1991). En sus más de 30 años de trabajo en el LAFIDESU, las líneas de investigación en las que ha participado y que actualmente dirige o codirige, son: "Gasificación catalítica de biomasa" [6,7,16,43,44,45,46,47,48,49,50,52,53], "Deshidrogenación oxidativa de propano" [54,55,56], "Eliminación de COVs" [57,58], entre otras. Ha sido el responsable o ha participado en 15 proyectos financiados por CSIC, CONICYT-BID, INIA-BID, Programa ECOS, Programa ALFA y CYTED. Ha participado como evaluador de proyectos I+D de CONICYT-FCE (1997 y 2000), Udelar-CSIC España (2008 y 2009), y para la ANII (Programa PE-IAI 2010 y un proyecto concluido del programa PE-ACM-2008). En los últimos años ha sido reviewer de artículos para las revistas: Fuel Processing Technology, Avances en Ciencia e Ingeniería, Environmental technology, Catalysis Communications, Chemical Engineering Journal y Applied Catalysis. Por ello tiene una gran experiencia en lo relativo a la preparación, caracterización y ensayo en catálisis de distintos compuestos. Ha codirigido un doctorado ya culminado ("Gasificación catalítica de biomasa", Gaspar Vivo, 1999) y es codirector del Doctorado en curso de la Qca. Carolina De Los Santos, sobre catalizadores para la eliminación de COVs. Ha trabajado en Gasificación de biomasa desde 1986, siendo responsable de esta línea de investigación desde el año 2000, participando en 5 proyectos (los dos últimos como responsable).

Su dedicación al proyecto será de 15 h/semana y como responsable del mismo estará encargado de su supervisión general, siendo las tareas a desarrollar:

- a) Integrar el tribunal para seleccionar el grado 1 30h/s a contratar.
- b) Supervisión de la preparación y caracterización de los catalizadores.
- c) Supervisión de la preparación y caracterización de los residuos forestales.
- d) Supervisión de la realización de los ensayos de gasificación catalítica.
- e) Colaboración en la discusión e interpretación de los resultados obtenidos.
- f) Colaboración en la redacción de los informes de avance y final.
- g) Colaboración en la redacción de publicaciones y/o comunicaciones a congresos.
- h) Dirigir y colaborar en la formación de los RRHH del proyecto, tanto el Grado 1 a contratar como los Grados 2.

La Qca. Carolina De Los Santos (Asistente, Grado 2). Comenzó a trabajar en el LAFIDESU en 2005 y desde entonces ha participado en varios proyectos I+D financiados por CSIC, sobre: deshidrogenación oxidativa del propano usando catalizadores a base de arcillas pilareadas, gasificación catalítica de biomasa y eliminación de COVs. Tiene por lo tanto amplia experiencia en temas de catálisis. Es Química orientación materiales (2010) y se encuentra actualmente realizando

su Doctorado en el tema de eliminación de COVs.

Su dedicación al proyecto será de 5 h/semana mínimo, dentro de las horas correspondientes a su cargo de Facultad (no se solicita extensión). Las tareas que desarrollará son:

- a) Integrar el tribunal para seleccionar el Grados 1, 30 h/s a contratar.
- b) Realización de actualización de la bibliografía en el tema del proyecto.
- c) Colaborar en la preparación y caracterización de los catalizadores.
- d) Colaborar en la preparación y caracterización de los residuos forestales.
- e) Colaborar en la realización de los ensayos de gasificación catalítica, principalmente ayudando en lo relativo a análisis por GC.
- f) Colaboración en la discusión e interpretación de los resultados obtenidos.
- g) Colaboración en la redacción de los informes de avance y final.
- h) Colaboración en la redacción de publicaciones y/o comunicaciones a congresos.
- i) Colaboración en la formación y entrenamiento del Grado 1.

La Lic. en Química Sarahia Fernández (Asistente, Grado 2). Es Licenciada en Química (2011) y actualmente es estudiante de Ingeniería Química. Participó en un proyecto CSIC I+D sobre gasificación catalítica de biomasa (2009-2011). Por ello tiene experiencia en varias técnicas usadas en catálisis para preparar y caracterizar catalizadores.

Dedicará un mínimo de 20 h/semana al proyecto (se solicita extensión de 20h/s a 40 h/s financiadas por el proyecto). Las tareas que desarrollará son:

- a) Integrar el tribunal para seleccionar el Grado 1, 30h/s a contratar.
- b) Realización de actualización de la bibliografía en el tema del proyecto.
- c) Colaborar en la preparación y caracterización de los catalizadores.
- d) Colaborar en la preparación y caracterización de los residuos forestales.
- e) Colaborar en la realización de los ensayos de gasificación catalítica.
- f) Colaboración en la discusión e interpretación de los resultados obtenidos.
- g) Colaboración en la redacción de los informes de avance y final.
- h) Colaboración en la redacción de publicaciones y/o comunicaciones a congresos.
- i) Colaboración en la formación y entrenamiento del Grado 1.

Grados 1, 30 h/s a contratar por el proyecto. Se hará un llamado abierto de méritos, buscando estudiantes avanzados de las Carreras Ingeniería Química, Ingeniería Alimentaria o Químico (no excluyentes). Las tareas que deberán desarrollar son:

- a) Realización de actualización de la bibliografía en el tema del proyecto.
- b) Colaborar en la preparación y caracterización de los catalizadores.
- c) Colaborar en la preparación y caracterización de los residuos forestales.
- d) Colaborar en la realización de los ensayos de gasificación catalítica.
- e) Colaboración en la discusión e interpretación de los resultados obtenidos.
- f) Colaboración en la redacción de los informes de avance y final.
- g) Colaboración en la redacción de publicaciones y/o comunicaciones a congresos.

#### **6) Cronograma de actividades/tareas a ser realizadas durante el proyecto.**

El proyecto tendrá una duración total de 18 meses, dividido en dos etapas de 9 meses cada una, al final de las cuales se entregará el correspondiente informe (de avance y final, respectivamente).

Cabe agregar, que en este cronograma no hemos incluido la o las licencias anuales, que generalmente se toman en el mes de enero. Eso deberá tenerse en cuenta cuando se sepa la fecha de comienzo del proyecto, lo que determinaría un posible ajuste en las actividades del cronograma.

Primera etapa.

Actividades	Meses								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Actualización bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Llamado y selección de Grado 1	X	X							
Preparación y caracterización del residuo forestal a utilizar	X	X	X						
Puesta a punto del equipo con un solo reactor	X	X							
Revisión de las calibraciones del GC y de los programas a utilizar	X	X	X						
Preparación y caracterización de los catalizadores (Dolomita y Ni/Dolomita)		X							
Ensayos en Gasificación catalítica con un reactor			X	X	X	X	X		
Evaluación de resultados								X	
Informe de avance									X

Segunda etapa.

Actividades	Meses								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Actualización bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Puesta a punto del equipo con dos reactores	X								
Ensayos en Gasificación catalítica con dos reactores	X	X	X	X	X	X	X	X	
Evaluación de resultados							X	X	
Informe final									X

**7) Descripción del espacio físico, equipos y materiales disponible para realizar el proyecto.**

**7.1.- Espacio físico disponible.**

Para la realización del proyecto se dispone de las instalaciones del Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies (LAFIDESU) y de la Cátedra de Fisicoquímica (DETEMA, Facultad de Química). En el LAFIDESU disponemos de 140 m<sup>2</sup> en una zona para equipos. Se tiene además un área de oficinas, de unos 35 m<sup>2</sup>. Por otro lado, en la Cátedra de Fisicoquímica disponemos de unos 70 m<sup>2</sup> adicionales de laboratorio. Para nuestro proyecto se necesitan unos 20 a 25 m<sup>2</sup>, superficie esta que incluye el área para escritorios de los investigadores involucrados en el mismo, así como el área para los equipos específicos. Cabe destacar que hay varios equipos que son de uso general en nuestro laboratorio.

**7.2.- Equipos disponibles en nuestro Laboratorio.**

Los equipos de mayor importancia con que se cuenta en nuestro laboratorio, son:

- Dos Balanzas Analíticas: una hasta 100g a la décima de mg (METTLER, modelo AE100) y otra hasta 220g a la décima de mg (SARTORIUS, modelo BP 221 S).
- Cromatógrafo de gases: HEWLETT-PACKARD, modelo 5840A. Para columnas empacadas o capilares. Tiene dos cámaras de inyección y dos detectores independientes (TCD y FID).

64)

- Cromatógrafo de gases: SRI, modelo 8600. Para columnas empacadas, con detector TCD en serie con un FID y además tiene válvula manual para la inyección de gases. Es comandado por PC.
- Cromatógrafo de gases: SHIMADZU, modelo GC 14B. Con dos puertos de inyección, trabaja con columnas empacadas o capilares, y cada canal tiene un detector TCD en serie con un FID. Dispone también de una válvula automática de inyección de gases. El equipo es comandado por un PC.
- Generador de Hidrógeno: marca PACKARD, modelo A8200. Produce hidrógeno de alta pureza para el FID de los GC y para otros usos.
- Equipo de Análisis Térmico: SHIMADZU, con interfase de cuatro canales TA-50I y dos módulos: Análisis Térmicodiferencial (DTA 50) y Análisis Termogravimétrico (TGA 50).
- Equipo volumétrico para medidas de Áreas Específicas B.E.T.: QUANTACHROME, modelo AUTOSORB 1. Este equipo es comandado por un PC y cuenta además con varios accesorios.
- Hornos para preparación de catalizadores. Se dispone de dos hornos horizontales (CARBOLITE, modelo CTF 12/65/550), programables que llegan hasta 1100°C, los que serán utilizados para la preparación de los catalizadores a usar en este proyecto.
- Espectrofotómetro UV-Visible: SHIMADZU, modelo UV-1203.
- Baño Termostatzado, STUART SCIENTIFIC, modelo SBS30.
- Bomba calorimétrica, PARR modelo 1108.
- Molino de cuchillas para sólidos, RETSCH. Para el procesamiento de la biomasa a estudiar.
- Tamices calibrados y normalizados para sólidos, marca HUMBOLDT MFG. Co.
- Tamizador vibratorio marca ORTO ALRESA.
- Agitadores magnéticos con regulación controlada de temperatura, de varias marcas y modelos.
- Estufa de Laboratorio para secado de sólidos, etc.
- Mufla para calcinar sólidos.
- Computadoras e impresoras para redacción de informes y cálculos.
- Equipo para gasificación catalítica de biomasa. Este equipo es para trabajar a nivel de laboratorio y fue montado por nosotros con financiamiento obtenido a través de varios proyectos I+D (CSIC, BID-INIA, BID-CONICYT, etc.). Se ha ido modificando con el avance del tiempo. En la actualidad puede trabajar bajo dos conformaciones distintas: 1) un único reactor de gasificación+catálisis; o 2) dos reactores en serie, el primero de gasificación y el segundo de catálisis, cada uno con su correspondiente horno. El equipo consta de los siguientes componentes: a) Alimentador de biomasa ("aserrín"), b) Controlador-Regulador de flujo másico del gas de arrastre (OMEGA modelo FMA 1410), c) Bomba de jeringa para inyección de agua (ColeParmer), d) Precalentador de gases, e) Medidor de flujo másico de los gases producidos (OMEGA, modelo FMA 1812ST), con lector instantáneo e integrador de flujo. g) Horno para reactor de gasificación y catálisis programable para trabajar hasta 1200°C (CARBOLITE, modelo MTF 12/35/250), h) Horno para catálisis programable para trabajar hasta 1200°C (CARBOLITE, modelo MTF 12/35/400), f) Reactor en acero inoxidable 316 para gasificación (+catálisis), diámetro 25 mm largo 70 cm y f) Reactor en acero inoxidable 316 para catálisis solo de 25 mm de diámetro y 90 cm de largo.

### **7.3.- Equipos disponibles en otras dependencias de Facultad de Química o Facultad de Ciencias (útiles al proyecto).**

- Equipo Análisis inmediato: marca CARLO ERBA, modelo EA1108 CHNS-C.
- Equipo de Difracción de Rayos X, marca RIGAKU, modelo Ultima IV. Angulo de barrido (2 $\theta$ ) de 3 a 70 grados en pasos de 0.02° y 2 segundos por paso, geometría Bragg-Brentano y radiación CuK $\alpha$ =1.5418Å.
- Espectrofotómetros IRFT, marca SHIMADZU.
- Espectrómetros de Masas.
- Microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM-5900, con sonda EDS-Vantage marca NORAN Instruments.

### **7.4.- Materiales disponibles en nuestro Laboratorio.**

Contamos con cierta disponibilidad de productos químicos y de Dolomita para la preparación de

lt)



los catalizadores, así como de gases (Ar, N<sub>2</sub>, aire) necesarios para poder comenzar con el proyecto.

#### **8) Estrategia de comunicación con ANCAP durante la realización del proyecto.**

Sin duda será necesario, de ser aprobado el proyecto, tener una reunión con los técnicos de ANCAP para establecer o aclarar ciertos puntos, según sus necesidades o inquietudes. Pensamos que en esa oportunidad se podría fijar posibles reuniones o contactos periódicos (vía mail o teléfono), así como posibles visitas a nuestro laboratorio, de ser requerido por los responsables de ANCAP. Creemos que un seguimiento de este tipo puede resultar muy fructífero para ambas partes y para un correcto avance del proyecto.

Por otro lado, se le entregarán a ANCAP los informes de avance y final, en los tiempos establecidos en el Cronograma de ejecución del proyecto.

#### **9) Mecanismos de difusión de resultados.**

Dado que se trata de proyectos ANCAP-UdelaR, tanto ANCAP como la UdelaR son los dueños de los resultados. No conocemos cuáles son las políticas actuales de ANCAP en cuanto a la difusión de resultados de proyectos de este tipo.

Pensamos que como se ha venido haciendo con los proyectos ANCAP-UdelaR de llamados anteriores, los resultados (parciales o totales) serían presentados en las Jornadas ANCAP-UdelaR, que se realizan anualmente.

Por otro lado, de contar con las correspondientes autorizaciones (tanto de ANCAP como de UdelaR), los resultados del proyecto podrían ser difundidos por los medios que habitualmente usamos. En tal sentido, pensamos en la posibilidad de presentación de trabajos en congresos o simposios de Química y especialmente de Catálisis, tanto de la región (Mercosur) como Internacionales. En esta rama de la Química hay varios eventos científicos específicos, que se realizan con regularidad, que son de gran importancia. Entre los regionales tenemos el "Congreso de Catálisis del Mercosur (MERCOCAT)", las "Jornadas Argentinas de Catálisis" y el "Seminario Brasileiro de Catálise". Entre los eventos internacionales cabe destacar el "Congreso Iberoamericano de Catálisis". También hay reuniones mucho más específicas dentro de la Catálisis, donde se podrían presentar los resultados de nuestra investigación.

Además, se piensa en la posibilidad de realizar publicaciones en alguna revista arbitrada. Podría ser en la revista "Ingeniería Química" (local), en revistas especializadas de Catálisis (Ej. Journal of Catalysis, Catalysis Letters, Applied Catalysis), o en alguna revista especializada en temas de biomasa y/o energía (Ej. Biomass and Bioenergy, Energy conversion and Management, Fuel).

#### **10) Resultados esperados e impacto de los mismos en ANCAP.**

##### ***10.1.- Resultados esperados e impacto de los mismos en ANCAP.***

Creemos que los aportes y los resultados que se obtengan en este proyecto serán de gran interés para ANCAP. La temática del proyecto planteado por nosotros, como ya dijimos, se enmarca en los temas estratégicos de interés definidos por el organismo y presentados en las Cuartas Jornadas ANCAP-UdelaR.

Pensamos que podremos aportar información como para que ANCAP pueda evaluar (económica y técnicamente) el pasaje a la etapa de escala piloto, etapa en la cual nos gustaría poder colaborar también.

##### ***10.2.- Beneficios esperados para el avance de las disciplinas del proyecto.***

En general, como ha sido siempre nuestra meta, como investigador en la Facultad de Química de la UdelaR, pretendemos contribuir al conocimiento en un tema que consideramos de gran importancia a nivel mundial y en particular para nuestro país y que cubre a la vez varios puntos, como ser: el aprovechamiento de residuos con la finalidad de valorizarlos, contribuir a solucionar un problema medioambiental motivado por su disposición final, contribuir a cambiar la matriz energética de nuestro país y de esa forma depender menos de los siempre contaminantes combustibles fósiles. Por otro lado, esperamos poder obtener información que permita en un futuro

cercano, el pasaje a una escala de trabajo mayor (escala piloto), como paso necesario para poder culminar en un proceso a escala industrial.

### 11) Referencias Bibliográficas.

- 1.- D. O.Hall R. P. Overend (Editores). "Biomass", Ed. J. Wiley. Sons Ltd, London, 1987.
- 2.- J.Bussi, J. Castiglioni, N. Tancredi. "Biomasa como materia prima para la producción de energía, compuestos químicos y otros materiales", en "Química Sustentable en Universidades Latinoamericanas". Ed. responsable: Prof. Norma Nudelman. Marzo de 2004.
- 3.- D. Sutton, B. Kelleher, J.R.H. Ross. "Review of literature on catalysts for biomass gasification". Fuel Processing Technology, 73 (2001) 155-173.
- 4.- [www.mgap.gub.uy/forestal](http://www.mgap.gub.uy/forestal).
- 5.- L. Wei, S. Xu., L. Zhang, C. Liu, H. Zhu, S. Liu. "Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor". International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 24-31.
- 6.- W. Diano, J. Bussi, J. Castiglioni, A. Capote, A. Spinelli. "Dolomita como catalizador para la gasificación de biomasa". CIT Información Tecnológica, 9 (1998) 81-86.
- 7.- J. Castiglioni, J. Bussi. "Catalytic pyrolysis of biomass. Eucalyptus sawdust gasification". La Chimica e l'Industria, 84 (2002) 1-4.
- 8.- L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, S.V.B. Van Paasen, P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel. "Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine". Renewable Energy, 30 (2005) 565-87.
- 9.- T. Nordgreen, T. Liliedahl, K. Sjöström. "Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass". Fuel 2006; 85: 689-94.
- 10.- A. Haryanto, S.D. Fernando, L.O. Pordesimo, S. Adhikari. "Upgrading of syngas derived from biomass gasification: a thermodynamic analysis". Biomass and Bioenergy, 33 (2009) 882-889.
- 11.- A. Li, J. Capart, M. Gelus; G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos (Editors). 5th EC Conference on biomass for energy and industry, Elsevier Applied Science, London and New York, pág. 2760, 1990.
- 12.- J. Corella, M. P. Aznar, J. Delgado, M. P. Martinez, J. L. Aragues. The deactivation of tar cracking stones (dolomites, calcites, magnesites) and of commercial methane steam reforming catalysts in the upgrading of the exit gas from steam fluidized bed gasifiers of biomass and organic wastes. In: Bartholomew CH, Butt JB editors. Catalyst Deactivation ("Studies in Surface Science and Catalysis"), Elsevier, Amsterdam (Holanda), 68 (1991) 249-252.
- 13.- P. Lv, Z. Yuan, C. Wu, L. Ma, Y Chen, N. Tsubaki. "Bio-syngas production from biomass catalytic gasification". Energy Conversion and Management, 48 (2007) 1132-1139.
- 14.- G Hu, S. Xu, S. Li, C. Xiao, S. Liu. "Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts". Fuel Processing Technology, 87(2006) 375-382.
- 15.- S. Rapagná, N. Jand, A. Kiennemann, P.U. Foscolo. "Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles". Biomass and Bioenergy, 19 (2000) 187-197.
- 16.- A. Corujo, L. Yermán, B. Arizaga, M. Brusoni, J. Castiglioni. "Improved yield parameters in catalytic steam gasification of forestry residue; optimizing biomass feed rate and catalyst type". Biomass and Bioenergy, 34 (2010) 1695-1702.
- 17.- F. Miccio, B. Piriou, G. Ruoppolo, R. Chirone. "Biomass gasification in a catalytic fluidized reactor with beds of different materials". Chemical Engineering Journal, 154 (2009) 369-374.
- 18.- J. Corella, M. P. Aznar, N. Cebrian, P. Braña. "El empleo de catalizadores secundarios (no impregnados) en la gasificación de biomasa en lecho fluidizado con vapor de agua". Actas XI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Guanajuato (México), (1988) 1019-1027.
- 19.- J. Nishikawa, K. Nakamura, M. Asadullah, T. Miyazawa, K. Kunimori K. Tomishige. "Catalytic performance of Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with noble metals in steam gasification of biomass". Catalysis Today, 31 (2008) 146-155.
- 20.- T. Kimura, T. Miyazawa, J. Nishikawa, S. Kado, K. Okumura, T. Miyao et al. "Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass". Applied Catalysis B: Environmental, 68 (2006) 160-170.

- 21.- K. Tomishige, T. Kimura, J. Nishikawa, T. Miyazawa, K. Kunimori. "Promoting effect of the interaction between Ni and CeO<sub>2</sub> on steam gasification of biomass". *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1074-1079.
- 22.- R. Martínez, E. Romero, L. García, R. Bilbao. "The effect of lanthanum on Ni-Al catalyst for catalytic steam gasification of pine sawdust". *Fuel Processing Technology*, 85 (2004) 201-214.
- 23.- L. Di Felice, C. Courson, N. Jand, K. Gallucci, P.U. Foscolo, A. Kiennemann. "Catalytic biomass gasification: simultaneous hydrocarbons steam reforming and CO<sub>2</sub> capture in a fluidised bed reactor". *Chemical Engineering Journal*, 154 (2009) 375-383.
- 24.- C. Courson, L. Udrón, D. Swierczynski, C. Petit, A. Kiennemann. "Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts: tests for dry reforming of methane". *Catalysis Today*, 76 (2002) 75-86.
- 25.- C. Courson, E. Makaga, C. Petit, A. Kiennemann. "Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming". *Catalysis Today*, 63 (2000) 427-437.
- 26.- Y. Tanaka, T. Yamaguchi, K. Yamasaki, A. Ueno, Y. Kotera. "Catalyst for steam gasification of wood for methanol synthesis gas". *Industrial Engineering Chemistry Production Research and Development*, 23 (1984) 225-229.
- 27.- I. Wender. "Catalysis in the conversion of synthesis gas to chemicals". In: Payne KR, Editor. *Chemicals from coal: New Processes*, Chichester (UK): John Wiley & Sons; (1987) 45-72.
- 28.- M. Asadullah, S. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, K. Tomishige. "Biomass gasification to hydrogen and syngas at low temperature: novel catalytic system using fluidized-bed reactor". *Journal of Catalysis*, 208 (2002) 255-259.
- 29.- S. Rapagna, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, P.U. Foscolo. "Development of catalysts suitable for hydrogen or syn-gas production from biomass gasification". *Biomass and Bioenergy*, 22 (2002) 377-388.
- 30.- M. Asadullah, T. Miyazawa, S. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, K. Tomishige. "Gasification of different biomasses in a dual-bed system combined with novel catalysts with high energy efficiency". *Applied Catalysis A: General*, 267 (2004) 95-102.
- 31.- M. Rohde, D. Unruh, P. Pias, K.W. Lee, G. Schaub. "Fischer-Tropsch synthesis with CO<sub>2</sub>-containing syngas from biomass – kinetic analysis of fixed bed reactor model experiments". *Studies in Surface Science and Catalysis*, 153 (2004) 97-102.
- 32.- P. Lv, Z. Yuan, C. Wu, L. Ma, Y. Chen, N. Tsubaki. "Bio-syngas production from biomass catalytic gasification". *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 1132-1139.
- 33.- F. Fonzi, "Electrical energy from biomass", Italenergie S.p.a. 67039 Sulmona AQ. Italia. Ed. G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Bueken, A.V. Bridgwater. "Pyrolysis and Gasification". *Proceeding of an international conference held in Luxembourg*, 23-25 May, 1989.
- 34.- K. Tasaka, T. Furusawa, A. Tsutsumi. "Biomass gasification in fluidized bed reactor with Co catalysts". *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 5558.
- 35.- S. Albertazzi, F. Basile, J. Brandin, J. Einvall, C. Hultberg, G. Fornasari, V. Rosetti, M. Sanati, F. Trifiró, A. Vaccari. "The technical feasibility of biomass gasification for hydrogen production". *Catalysis Today*, 106 (2005) 297.
- 36.- J. Pecho, T.J. Schildhauer, M. Sturzenegger, S. Biollaz, A. Wokaun. "Reactive bed materials for improved biomass gasification in a circulating fluidised bed reactor". *Chemical Engineering Science*, 63 (2008) 2465.
- 37.- H. De Lasa, E. Salaices, J. Mazumber, R. Lucky. "Catalytic steam gasification of biomass: catalysts, thermodynamics and kinetics". *Chemical Review*, 111 (2011) 5404-5433.
- 38.- S. Hurley, C. Xu, F. Preto, Y. Shao, H. Li, J. Wang, G. Tourin. "Catalytic gasification of woody biomass in air-blown fluidized-bed reactor using canadian limonite iron ore as the bed material". *Fuel*, 91 (2012) 170-176.
- 39.- K. Yoshikawa, T. Namioka, Y. Hashimoto. "Performance optimization of two-stage gasification system for woody biomass". *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 243.

- 40.- C. Pfeifer, H. Hofbauer. "Development of catalytic tar decomposition downstream from dual fluidized bed biomass steam gasifier". Powder Technology, 180 (2008) 9.
- 41.- M. Azhar Uddin, H. Tsuda, S. Wu, E. Sasaoka. "Catalytic decomposition of biomass tar with iron oxide catalysts". Fuel, 87 (2008) 451-459.
- 42.- L. Li, K. Morishita, H. Mogi, K. Yamasaki, T. Takarada. "Low-temperature gasification of a woody biomass under a nickel-loaded brown coal char". Fuel Processing Technology, 91 (2010) 889-894.
- 43.- W. Diano, J. Bussi, J. Castiglioni, A. Sposito, T. Corominas, A. Capote, A. Spinelli, S. Terra. Actas XV Simposio Iberoamericano de catálisis, Cordoba (Argentina), 3 (1996) 2069.
- 44.- W. Diano, J. Bussi, J. Castiglioni, g. Lorenzo, A. Ono, A. Spósito, R. Rubino. "7º Seminario Brasileño de Catálisis, Gramado, Set/1993
- 45.- W. Diano, J. Castiglioni; J. Bussi, A. Spinelli, L. Márquez, M Sergio. Actas XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Cartagena de Indias (Colombia), 2 (1998) 1491.
- 46.- B. Arizaga, M. Brusoni, A. Corujo, L. Yerman, J. Castiglioni. "Utilización de desechos de la industria forestal en gasificación catalítica, como fuente de energía o para producir gas de síntesis". Ingeniería Química (Ed.: Asoc. Ingenieros Químicos del Uruguay), 22 (2002) 3-12.
- 47.- B. Arizaga, M. Brusoni, A. Corujo, L. Yermán, J. Castiglioni. "Pirólisis Catalítica de desechos de la Industria Forestal". XIII Congreso Argentino de Catálisis y 2º Congreso de Catálisis del MERCOSUR, Villa Giardino (Córdoba, Argentina). Actas (resúmenes), (2003) 108.
- 48.- B. Arizaga, M. Brusoni, A. Corujo, L. Yermán, J. Castiglioni. "Aprovechamiento energético de desechos de maderas latinoamericanas, por gasificación catalítica". Ingeniería Química (Ed.: Asociación de Ingenieros Químicos del Uruguay), 25 (2004) 7-14.
- 49.- R. Carmona, A. Corujo, L. Yermán, J. Castiglioni, A. Amaya, N. Medro, N. Tancredi, L. Leigue, A. Pastor de Abram. "Caracterización Química y Fisicoquímica de Maderas de Origen Tropical y Subtropical". 3º Congreso Forestal de Cuba y III Simposio Internacional de Técnicas Agroforestales". La Habana (Cuba). Actas de resúmenes, (2004) 209-210.
- 50.- A. Corujo, L. Yermán, J. Castiglioni, R. Carmona, L. Leigue, A. Pastor de Abram. "Producción de Gas Combustible por Gasificación Catalítica de desechos de Maderas Latinoamericanas". 3º Congreso Forestal de Cuba y III Simposio Internacional de Técnicas Agroforestales". La Habana (Cuba). Actas de resúmenes, (2004) 224.
- 51.- A. Donnot, P. Magne, X. Deglise. Journal of Analytical Applied Pyrolysis, 22 (1991) 47.
- 52.- S. Fernández, C. De Los Santos, M. Sergio, J. Castiglioni. "Gasificación catalítica de cáscara de arroz". Libro de resúmenes del 6º MERCOCAT, Salta (Argentina), (2011) 125.
- 53.- G. Vivó, R. Leone, j. Castiglioni, W. Diano. "Diseño estadístico de experimentos aplicado a la producción de gases combustibles por gasificación catalítica de cáscara de arroz". Ingeniería Química (Ed.: Asociación de Ingenieros Químicos del Uruguay), 14 (1998) 55-61.
- 54.- C. De Los Santos, Pilar Yeste Sigüenza, M. Sergio, J. Castiglioni. Deshidrogenación oxidativa de propano por fosfatos de tierras raras soportados sobre PILC-Al. Avances en Ciencia e Ingeniería, aceptado para publicar (2012).
- 55.- C. De Los Santos, M. Sergio, J. Castiglioni, Catalizadores Ortovanadato de Lantano sobre PILC-Al. Su utilización en la deshidrogenación oxidativa del propano. Actas del XX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Gramado, (Brasil), (2006) 135.
- 56.- L. Latrónica, L. Yerman, C. De Los Santos, M. Sergio, J. Castiglioni. Valorización de propano por catálisis heterogénea sobre catalizadores de vanadio soportado en mineral nacional modificado. Ingeniería Química, 34 (2008) 17-22.
- 57.- F. Álvarez, C. De Los Santos, A. De León, J. Castiglioni, M. Sergio. Eliminación de compuestos orgánicos volátiles con catalizadores a base de mineral montmorillonítico pilareado. Actas VI MERCOCAT, Salta (Argentina), (2011) 248.
- 58.- C. De los Santos, D. Gomez Cabal, H. Vidal, J.M. Gatica, M. Sergio, J. Castiglioni. Combustión completa de propano sobre catalizadores a base de dióxido de cerio de alta superficie específica. XXXIII SICAT, Santa Fe (Argentina) 2012.

