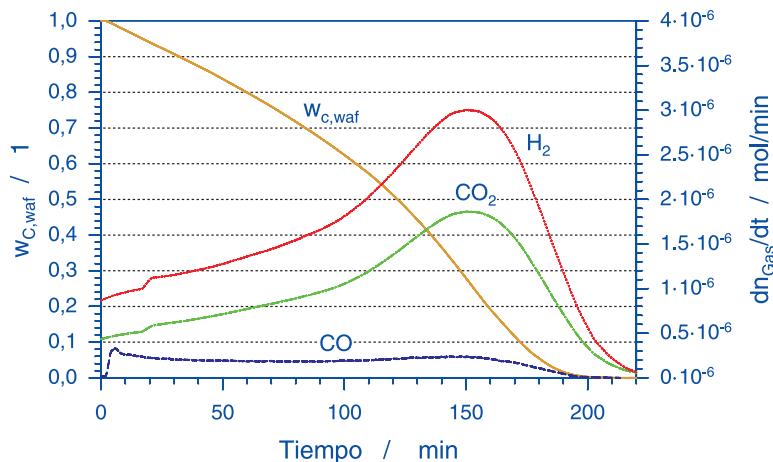




Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial

Gasificación de carbonizados



Sonia Rincón
Alexánder Gómez
Wolfgang Klose

Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial

**Sonia Rincón
Alexánder Gómez
Wolfgang Klose**

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, Colombia

Instituto de Ingeniería Térmica
Facultad de Ingeniería Mecánica
Universidad de Kassel
Kassel, Alemania

Kassel 2011

Las labores experimentales del presente trabajo se llevaron a cabo en las instalaciones de la División de Termodinámica del Instituto de Ingeniería Térmica de la Universidad de Kassel, Alemania. El proyecto ha sido un desarrollo del Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos - BIOT, de la Universidad Nacional de Colombia.

Autores:

Dr.-Ing. Wolfgang Klose

Departamento de Termodinámica - Instituto de Ingeniería Térmica

Universidad de Kassel, Kassel, Alemania

Dr.-Ing. Sonia Rincón,

Dr.-Ing. Alexander Gómez

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica - Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C., Colombia

Kassel, 2011

Información bibliográfica de la Deutsche Nationalbibliothek

La Deutsche Nationalbibliothek recoge esta publicación en la Deutsche Nationalbibliografie; se puede encontrar los datos bibliográficos en el internet por <http://dnb.d-nb.de>.

ISBN print: 978-3-89958-950-4

ISBN online: 978-3-89958-951-7

URN urn:nbn:de:0002-9510

2011, kassel university press GmbH, Kassel

www.upress.uni-kassel.de

Printed in Germany

Prefacio

En este documento se presentan los resultados de varios proyectos de investigación realizados como parte de la cooperación académica desarrollada desde 1999 entre el Departamento de Termodinámica del Instituto de Ingeniería Térmica de la Universidad de Kassel, en Kassel, Alemania y el Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia, en Bogotá, Colombia.

Los autores expresan su agradecimiento a la Universidad de Kassel, a la Universidad Nacional de Colombia, al Servicio Alemán de Intercambio Académico - DAAD y al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación - Colciencias (contrato No. 201-2007), por el apoyo económico recibido que ha hecho posible la realización del presente trabajo.

Queremos expresar muy especialmente nuestro agradecimiento al Dr.-Ing. Wolfgang Wiest por sus discusiones y recomendaciones valiosas durante el desarrollo del trabajo y a todos los demás asistentes y trabajadores del Departamento de Termodinámica del Instituto de Ingeniería Térmica de la Universidad de Kassel por su apoyo. De igual manera agradecemos a todos los estudiantes de los Departamentos de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica y de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia que han tomado parte en las labores del intercambio académico entre las dos instituciones, cuyos trabajos han contribuido al desarrollo del proyecto.

Sonia Rincón
Alexánder Gómez
Wolfgang Klose

Resumen

Se presentan y discuten los resultados de un proyecto de investigación centrado en el estudio del proceso de gasificación de carbonizados de madera de haya, cascarilla de café y cuesco de palma utilizando vapor de agua y dióxido de carbono como agentes de reacción. Los experimentos se realizan en un equipo de termogravimetría con análisis simultáneo de los gases generados. Inicialmente se realiza una descripción de las materias primas utilizadas, los conceptos teóricos, los parámetros del proceso de gasificación y los principios de la cinética de reacción del proceso. Posteriormente se describe el equipo experimental, los procedimientos experimentales y el plan experimental desarrollado. Se presentan y analizan los resultados experimentales obtenidos. Finalmente se describe el procedimiento de cálculo utilizado para la determinación de parámetros formales de la cinética de la gasificación y se realiza un análisis y comparación entre los resultados experimentales y los resultados obtenidos a partir de los cálculos teóricos.

Kurzfassung

Die Ergebnisse eines Forshungsprojektes zur Untersuchung der Vergasung von Biomassepyrolysaten aus Buchenholz, Kaffeeschalen und Ölpalmschalen mit Kohlendioxid und Wasserdampf als Vergasungsmitteln werden dargestellt. Die Experimente werden in einer Thermowaage mit anschließender Gasanalyse durchgeführt. Zunächst wird eine Beschreibung der verwendeten Rohstoffe, der theoretischen Grundlagen, der Prozessparametern und der Prinzipien der Reaktionskinetik präsentiert. Danach werden die Laboranlage, die experimentellen Prozeduren und der experimentelle Plan dargestellt. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Zum Schluß werden die experimentelle und berechnete Ergebnisse verglichen.

Contenido

Resumen	IV
Índice de símbolos	VII
1. Introducción	1
2. Planteamiento del problema	5
2.1. Biomasa residual de procesamiento agroindustrial	5
2.2. Gasificación de biomasa y sus carbonizados	12
2.2.1. Carbonización de biomasa	13
2.2.2. Gasificación de carbonizados	15
2.2.3. Parámetros del proceso de gasificación	18
2.2.4. Gasificadores	22
2.3. Estudio de la gasificación a escala de laboratorio	24
3. Cinética de reacción	27
3.1. Cinética formal de la gasificación de carbonizados	27
3.1.1. Ley de potencias y mecanismo de Langmuir-Hinshelwood	29
3.1.2. Modelo aleatorio de poros	32
3.2. Reacciones químicas y fenómenos de transporte	35
3.3. Mecanismo de reacción de la gasificación de carbonizados	37
3.4. Estudios de gasificación de carbonizados de biomasa	40
4. Caracterización de materias primas y productos	49
4.1. Caracterización de combustibles	49
4.1.1. Análisis próximo	49
4.1.2. Análisis elemental	50
4.1.3. Poder calorífico	51
4.1.4. Densidad de la mezcla de gas	51
4.2. Caracterización microestructural	52

5. Sección experimental	55
5.1. Equipos	55
5.2. Procedimiento y ejecución de experimentos	60
5.3. Desarrollo experimental	62
5.4. Manejo de información experimental	65
6. Resultados y discusión	67
6.1. Caracterización de combustibles de la biomasa	67
6.2. Módulo I: experimentos de gasificación completa para madera de haya	68
6.2.1. Influencia del precalentamiento del carbonizado	68
6.2.2. Influencia del tamaño de partículas y la altura de cama	70
6.2.3. Influencia de la temperatura de gasificación	74
6.2.4. Influencia de la concentración del agente de reacción	80
6.3. Módulo II: experimentos de gasificación completa (estudio comparativo)	80
6.4. Módulo III: variación de las propiedades del carbonizado	89
7. Cálculo de los parámetros cinéticos de reacción	93
7.1. Análisis por el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood	93
7.2. Análisis por ley de potencias	97
7.3. Análisis por el modelo aleatorio de poros	100
8. Perspectivas	105
9. Conclusiones	109
Bibliografía	113

Índice de símbolos

Alfabeto latino

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A_{BET}	Área superficial interna del sólido	$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	ver DIN ISO 9277
A	Área	m^2	Dimensión básica
A	Área superficial específica promedio del sólido	$\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$	Ec. 3-28
A_0	Área superficial específica inicial promedio del sólido	$\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$	Ec. 3-28
a	Contenido de ceniza	1	$\frac{m_{\text{cen}}}{m_{\text{bm},0}}$
C	Capacidad calorífica	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$	$\frac{\Delta H}{\Delta T}$
c	Contenido de carbono	1	$\frac{m_C}{m}$
c	Concentración molar	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$\frac{n}{V}$
D	Diametro	m	Dimensión básica
E_A	Energía de activación	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Ec. 3-29
F	Fracción volátil	1	ver DIN 51720
G°	Energía libre de Gibbs estandar	J	$H - TS$
H	Entalpía	J	$U + PV$
H	Altura de cama	m	Dimensión básica
H_o	Poder calorífico superior	$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$	ver DIN 51857
H_u	Poder calorífico inferior	$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$	ver DIN 51857
h	Contenido de hidrógeno	1	$\frac{m_H}{m}$
ΔH_{ads}	Entalpía de adsorción i	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$\sum_i \nu_i H_{\text{ads},i}$
K	Constante de equilibrio	1	Ec. 2-9

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
k_0	Factor preexponencial	s^{-1}	Ec. 3-29
L	Longitud específica promedio de poros	$\frac{\text{m}}{\text{kg}}$	Ec. 3-28
L_o	Longitud específica inicial promedio de poros	$\frac{\text{m}}{\text{kg}}$	Ec. 3-28
M_i	Masa molar de la sustancia i	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$\frac{m}{n}$
m	Masa	kg	Dimensión básica
m	Orden de reacción	1	Ec. 3-7
N_A	Constante de Avogadro	mol^{-1}	$6,02252 \cdot 10^{23}$
N_i	Número atómico del elemento i	1	nN_A
n	Contenido de nitrógeno	1	$\frac{m_N}{m}$
n	Cantidad de materia	mol	Dimensión básica
n	Orden de reacción	1	Ec. 3-7
o	Contenido de oxígeno	1	$\frac{m_O}{m}$
p	Presión	Pa	$\frac{\vec{F} \cdot \vec{n}}{A}$
p_i	Presión parcial	Pa	$x_i p$
p_0	Presión de saturación	Pa	
\mathcal{R}	Flujo de reacción	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$	Ec. 3-4
R	Constante universal de los gases	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	8,3145
r	Radio de poro	m	
r	Velocidad de reacción	D.F.*	Ec. 3-3
T	Temperatura	K	Dimensión básica
t	Tiempo	s	Dimensión básica
X	Grado de Conversión	1	$1 - m$
x_i	Fracción de cantidad de materia	1	$\frac{n_i}{n}$
V	Volumen a condiciones normales de presión y temperatura ($p = 1,01325$ bar, $T = 273,15$ K)	Nm^3	Dimensión básica
V	Volumen	m^3	Dimensión básica

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
V_F	Volumen específico promedio del sólido	$\frac{m^3}{kg}$	Ec. 3-28
$V_{F,0}$	Volumen específico inicial promedio del sólido	$\frac{m^3}{kg}$	Ec. 3-28
w	Contenido de humedad	1	$\frac{m_{H_2O}}{m_F}$
w_i	Fracción en masa del componente i	1	$\frac{m_i}{m_0}$
w_F	Fracción en masa del sólido	1	$\frac{m_F}{m_{bm,0}}$
v	Velocidad	$\frac{m}{s}$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$

* Depende del lugar de reacción

Alfabeto griego

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
Θ	Grado de llenado	1	$\frac{n_{ads,i}}{n_{ads,i,monocapa}}$
κ	Velocidad de calentamiento	$\frac{K}{s}$	$\frac{dT}{dt}$
μ	Potencial químico	$\frac{kJ}{kmol}$	$\frac{dG}{dn_i}$
ν	Coeficiente estequiométrico	1	ver DIN 13345
ρ_s	Densidad aparente	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{m_F}{V_P}$
ρ_w	Densidad verdadera	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{m_F}{V_F}$
$\rho_{w,0}$	Densidad verdadera inicial del sólido	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{1}{V_{F,0}}$ (Ec. 3-30)
τ	Parámetro adimensional de tiempo	1	Ec. 3-34
ψ	Parámetro estructural	1	Ec. 3-31

Subíndices

Índice Término

ag	Agente
C	Carbonizado

Índice Término

DR	Dubinin-Radushkevich
F	Sólido
i	Componente/especie
j	Reacción
Ma	Macroporos
Me	Mesoporos
Mi	Microporos
m	Relativo a la masa
n	Número de reacciones
P	Partícula
p	Poro
p	Productos
r	Reactivos
<i>waf</i>	En base libre de agua y de ceniza
<i>wf</i>	En base libre de agua
0	Estado de referencia; estado inicial

Abreviaturas**Abreviatura Significado**

RFF	Racimos de fruta fresca
RFV	Racimos de fruta vacíos
STP	Condiciones estándar de presión y temperatura ($p = 1,01325$ bar, $T = 273,15$ K)

1 Introducción

El uso energético sostenible de la biomasa es una alternativa para sustituir parcialmente el uso de los combustibles fósiles y de la energía nuclear. El incremento en la disponibilidad y los desarrollos tecnológicos de los últimos años permiten utilizar la biomasa como una fuente renovable de energía con bajos niveles de emisiones e impactos ambientales.

Los países en vías de desarrollo disponen frecuentemente de recursos y fuentes de biomasa en cantidades suficientes, que no son utilizadas plenamente o que se utilizan de manera ineficiente y con la generación de impactos ambientales. El uso de la biomasa como sustituto de los combustibles fósiles tiene el potencial de generar beneficios ambientales, ya que la producción y su uso sostenible permiten que el dióxido de carbono emitido sea absorbido durante el crecimiento de nueva biomasa. Este ciclo se cumple en intervalos de tiempo cortos, lo que permite afirmar que el uso energético de la biomasa bajo estas condiciones es neutral en relación a las emisiones de dióxido de carbono.

La biomasa constituye toda la materia orgánica existente, para su uso energético se dispone de diversas fuentes como la madera, plantaciones de rápido crecimiento, residuos forestales y de cosechas agrícolas, basuras y lodos de plantas de tratamientos de aguas residuales, entre otras. El uso de la biomasa con fines energéticos establece como prioridad la biomasa residual, ya que se realiza simultáneamente su tratamiento ambiental adecuado y se contribuye en su valorización económica. Estos aspectos contribuyen efectivamente en las políticas del desarrollo sostenible de la humanidad.

Los procesos empleados para la conversión de la biomasa con fines energéticos se clasifican en procesos físicos como la extracción de aceites de frutos como los de la palma de aceite; procesos fisicoquímicos como la transesterificación para la producción de biodiesel; procesos bioquímicos como la digestión anaeróbica, que permite la producción de biogás y los procesos termoquímicos, que incluyen la pirólisis, la gasificación, la licuefacción y la combustión. Estos últimos procesos han sido parte del desarrollo tecnológico reciente que ha permitido el uso energético de la biomasa en aplicaciones desde pequeños consumidores hasta niveles medianos de producción de potencia y energía térmica.

La pirólisis corresponde a la degradación térmica de la biomasa y sucede de manera anticipada a los demás procesos de transformación termoquímica. Por medio de este proceso se generan productos carbonizados, bioaceites y gases. A altas temperaturas la fracción condensable y los gases conforman la fase volátil de la pirólisis. La permanencia adicional de las fases sólida y volátil en la zona de reacción permite su conversión a una fracción de gases permanentes. Este proceso se denomina gasificación y sucede por las reacciones homogéneas (en la fase volátil) y heterogéneas (entre las fases volátil y sólida) con agentes de reacción como el vapor de agua, el dióxido de carbono o el oxígeno, entre otros. De esta manera, el proceso de gasificación de la biomasa sucede mediante las reacciones posteriores de la fase volátil y del carbonizado formados durante la pirólisis.

La mezcla de gases generada mediante la gasificación esta conformada principalmente por monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrógeno; en los casos en que se utiliza el aire como agente de reacción también se tiene la presencia de nitrógeno en esta mezcla. Las características de calidad de la mezcla de gases combustibles generada mediante la gasificación depende de su poder calorífico y del contenido de material particulado y alquitranes. La gasificación con medios como el vapor de agua o el oxígeno permiten aumentar el poder calorífico de la mezcla de gases generada, mientras el uso de aire lo disminuye debido a la presencia de nitrógeno en el gas producido. El contenido de alquitranes en la mezcla de gases producida depende en gran medida del tipo de tecnología utilizada, especialmente de la configuración del reactor. La presencia de alquitranes en la mezcla de gas es actualmente el principal problema en el desarrollo tecnológico de los sistemas de gasificación de biomasa.

El carbonizado generado durante la etapa de pirólisis de la biomasa puede reaccionar posteriormente con medios de gasificación como el vapor de agua, el dióxido de carbono y el oxígeno. Estas reacciones ocurren de manera más lenta que las correspondientes a la fase volátil pero contribuyen significativamente a aumentar la cantidad y el poder calorífico de la mezcla de gases generada. Adicionalmente, la gasificación del material carbonizado puede realizarse de manera parcial para producir carbones activados, que poseen un desarrollo avanzado de la microporosidad y del área superficial y pueden emplearse en procesos de limpieza de flujos líquidos y gaseosos. Estos usos contribuyen al desarrollo de aplicaciones de mayor valor agregado para la biomasa y sus carbonizados. El estudio de las condiciones de reacción de los carbonizados de biomasa y la determinación de expresiones para su cinética de reacción representa de esta manera un aspecto básico para la optimización de los procesos de gasificación y de combustión.

Los reactores empleados en los procesos de transformación termoquímica de la biomasa incluyen los reactores de lecho fijo y semimóvil; de lecho móvil; de lecho fluidizado y de flujo de arrastre. Estos reactores se caracterizan por el aumento de la velocidad relativa entre las fases sólida y volátil con relación a las paredes del reactor. Estas condiciones determinan los fenómenos de transferencia de calor y de masa en el reactor y, de esta manera, el desarrollo de las reacciones químicas y la composición y distribución en fracciones de los productos generados.

Colombia cuenta con sectores agroindustriales que generan grandes cantidades de biomasa residual, como los correspondientes a la caña de azúcar, al café y a la palma de aceite. El bagazo de la caña de azúcar se ha empleado como combustible en los propios procesos de refinación en los ingenios para procesos de combustión. La cascarilla de café se ha empleado como combustible en diversas aplicaciones, diferentes a los procesos asociados al beneficio del café. En el sector de la agroindustria de la palma de aceite se cuenta con varias fuentes de biomasa residual como las fibras del mesocarpio, el endocarpio (o cuesco) y los racimos de fruta vacíos. De estos subproductos del proceso de extracción del aceite de palma, el cuesco ha presentado las mayores dificultades para desarrollar aplicaciones de reciclaje o para su uso en procesos de combustión. Estas dificultades se generan especialmente por el tipo de ceniza que contiene el cuesco, que genera problemas de acumulación y taponamiento de tuberías y equipos como las calderas.

En este trabajo se ha seleccionado como materias primas provenientes de biomasa residual el cuesco de palma y la cascarilla de café, considerando que tienen propiedades representativas de tipos de biomasa con gran dureza, como el cuesco de palma, y de laminillas delgadas como el cisco o cascarilla de café, que determinan comportamientos específicos durante los procesos de transformación termoquímicos como la gasificación. La gasificación del cuesco de palma ofrece una alternativa para su uso energético que puede superar las dificultades técnicas que se han presentado hasta la fecha para su uso en procesos de combustión. Por su parte, las excelentes propiedades combustibles de la cascarilla de café ofrecen un elevado potencial para el desarrollo tecnológico del proceso de gasificación, lo que permite ampliar el espectro de sus usos energéticos en el país. De manera complementaria, el uso de la madera de haya como materia prima en este estudio está motivado por su amplio uso en estudios de transformación termoquímica a nivel internacional, lo que permite la comparación de tecnologías y resultados para otros tipos de biomasa, como los empleados en el presente estudio. Además, el estudio de la gasificación de la madera de haya ofrece resultados comparables para otros tipos de madera disponibles en Colombia y que se generan como residuos forestales en el país.

En este estudio se emplea una termobalanza con calentamiento indirecto a escala de laboratorio, con capacidad para procesar hasta 3 g de carbonizados de biomasa. Los equipos de termogravimetría se clasifican como reactores de lecho fijo a escala de laboratorio, que permiten la variación y control adecuados de la velocidad de calentamiento y del tiempo de permanencia de las fases sólida y volátil dentro del reactor y el registro simultáneo de las curvas de variación de la masa sólida durante el proceso.

De esta manera, el problema central del presente trabajo es el estudio del comportamiento de los parámetros del proceso de gasificación de carbonizados de madera de haya, cuesco de palma y cascarilla de café y de sus efectos en la composición de la fase gaseosa generada. El objetivo principal es establecer una cinética de reacción bajo condiciones cercanas al intervalo dominado por las reacciones químicas del proceso. Los parámetros cinéticos que se determinen podrán emplearse posteriormente en la modelación matemática con el objetivo de apoyar las labores de desarrollo, optimización y de escalado a plantas de mayor tamaño para la gasificación de la biomasa. Estas labores requieren el uso de esquemas de reacción formales o modelos para la gasificación, cuyos valores cinéticos pueden deducirse con el apoyo parcial del trabajo experimental de termogravimetría.

2 Planteamiento del problema

En este capítulo se realiza una descripción de las materias primas utilizadas; los parámetros del proceso de gasificación de biomasa y sus carbonizados y los métodos comúnmente utilizados para el estudio de la gasificación a nivel de laboratorio. Esta revisión es la base para el planteamiento del estudio experimental de gasificación de carbonizados de cuesco de palma, cascarilla de café y madera de haya que se realiza en el presente trabajo.

2.1. Biomasa residual de procesamiento agroindustrial

Los residuos de la producción agroindustrial constituyen una importante fuente de biomasa con potencial para ser aprovechados energéticamente. Su uso incrementa la productividad en las plantas productoras dando simultáneamente una solución a problemas de disposición ambiental. Dentro de los residuos agroindustriales de mayor potencial en Colombia se encuentran los residuos de la palma de aceite (endocarpio o cuesco, fibra del mesocarpio y racimos de fruta vacíos o raquis); residuos de la caña de azúcar y la caña panelera (hojas, cogollo y bagazo); residuos de la producción de café (pulpa, cascarilla o cisco y tallos); residuos de la producción de maíz (rastrojo, tusa y capacho); residuos de la producción de arroz (tamo y cascarilla) y residuos de la producción de plátano y banano [40]. De acuerdo a la Unidad de Planeación Minero Energética (UPME) el potencial energético total de estos residuos es de 331.646 TJ/año para el 2010 [40]. A continuación se realiza una descripción más detallada de los tipos de biomasa utilizados en el presente trabajo.

Cuesco de palma

En la Figura 2-1 se representa el fruto de la palma de aceite (*Elaeis guineensis*, Jacq.) con sus partes constitutivas. El endocarpio o cuesco es un material duro que protege la almendra y constituye un residuo del proceso de extracción del aceite de palma. En la Figura 2-2 se presenta una foto del cuesco de palma en el estado obtenido del proceso de extracción. De acuerdo al espesor del endocarpio, la palma de aceite se clasifica en tres tipos: Dura, Tenera y Pisifera [26].

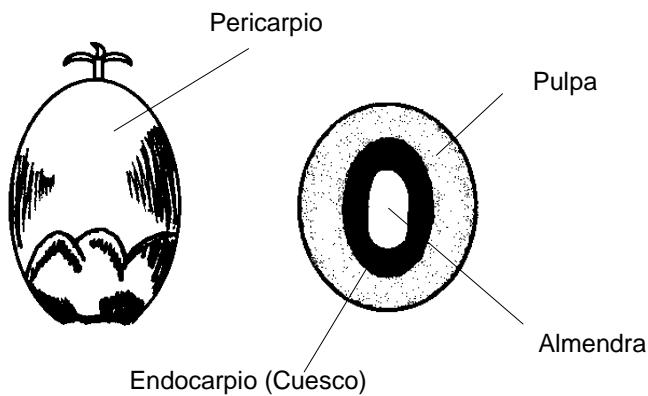


Figura 2-1: Partes del fruto de la palma de aceite (*Elaeis guineensis*, Jacq.)[26, 36].

En la Tabla 2-1 se presenta el balance de masa del proceso de extracción del aceite de palma. La biomasa residual del proceso, conformada por los racimos de fruta vacíos, la fibra y el cuesco, constituye una fracción aproximada del 42 % en masa de los racimos de fruta fresca (RFF). A través de los valores de las fracciones de masa indicadas en esta tabla se hace un estimativo de la cantidad de biomasa residual según la producción de RFF para algunos países (ver Tabla 2-2).

Tabla 2-1: Composición de los racimos de fruta fresca de la palma de aceite [23]. Los porcentajes se refieren al 100 % del racimo de fruta fresca.

Racimos de fruta fresca	Subdivisión del fruto		
Fruto 62 - 72 %	Fibra	Combustible de fibra	9,6 - 13 %
	11,6 - 15 %	Humedad	2 %
Racimos de fruta vacíos - RFV 17,7 - 26,1 %	Nueces	Almendra	9,6 - 13 %
	9 - 12,7 %	Cuesco	5 - 7 %
		Impurezas	0,5 - 2 %
Humedad 10 %	43 %	Aceite Puro	17 - 25,3 %
		Afrecho	2 %
		Humedad	16 - 18 %

El cuesco se obtiene de manera concentrada, lo que constituye una ventaja respecto a otros tipos de biomasa residual que se presentan de manera dispersa y que implican costos elevados para su recolección y transporte. La humedad con que se obtiene depende

de las condiciones del proceso de extracción y de la región geográfica. Un promedio para el porcentaje de humedad en el cuesco, bajo las condiciones colombianas, se encuentra alrededor de $w = 12\%$.



Figura 2-2: Endocarpio o cuesco de la palma de aceite (dimensiones en centímetros).

Tabla 2-2: Oferta mundial de aceite de palma y estimativo de la biomasa residual producida para el año 2010 (calculada de acuerdo a la información publicada en [89] y los valores de la Tabla 2-1).

Región	Aceite crudo / kt/año (2010)	Participación / %	Biomasa residual total / kt/año (2010)			
			Total	RFV ¹	Fibra	Cuesco
Indonesia	23000	47	46000	25190	14238	5476
Malasia	18600	40	37200	20371	11514	4429
Tailandia	1500	3	3000	1643	929	357
Nigeria	850	2	1700	931	526	202
Colombia	820	2	1640	898	508	195
Otros	3142	7	6284	3441	1945	748
Total	47912	100	95824	52475	29660	11408

¹ Racimos de fruta vacíos

El cultivo de palma de aceite se ha venido intensificando en el país. De un total de 138.457 ha sembradas en 1997 se pasó a 360.537 ha en 2009 lo que constituye un aumento cercano al 40 %. Las principales plantaciones se encuentran ubicadas en los departamentos de Meta, Santander, Cesar, Magdalena y los Llanos Orientales. En Latinoamérica, Colombia es el primer productor de aceite de palma con una participación del 36 % seguido por Ecuador con un 14 % [24]. De acuerdo a la Unidad de Planeación Minero Energética (UPME) el potencial energético de la biomasa residual del proceso de extracción de aceite de palma en Colombia es de 16.013,7 TJ/año correspondientes a 16,4 % para el cuesco, 42,3 % para la fibra y 41,3 % para el raquis o racimos de fruta vacíos [40]. La fibra y el raquis se utilizan generalmente como material combustible dentro de la misma planta procesadora de aceite, el cuesco encuentra uso restringido para esta aplicación. En otros países como Malasia se utiliza el cuesco de palma para la producción de biocarbonizados y de carbones activados.

Cascarilla (o cisco) de café

La cascarilla de café es un residuo del procesamiento del fruto del café y corresponde a la capa que cubre la semilla. Ésta constituye el 4,2 % en peso del fruto (cereza) [16]. En la Figura 2-3 se presenta un esquema del fruto de café con sus diferentes partes, en la Figura 2-4 se muestra la cascarilla de café utilizada.

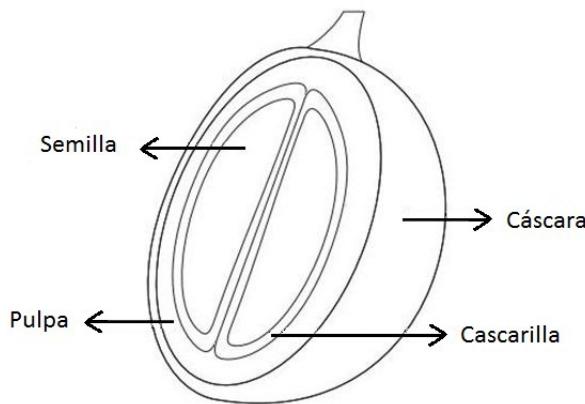


Figura 2-3: Partes constitutivas del fruto de café (cereza).

La producción mundial de café para el año 2010 ascendió a 132.719 miles de sacos de 60 kg de café verde en sus variedades arábica y robusta, equivalentes a 7.964 t. El primer productor mundial es Brasil con el 36,4 % de la participación, seguido por Vietnam con el 14,0 % y Colombia con el 6,9 %. En la Tabla 2-3 se presenta la producción mundial café y un estimativo de la cascarilla obtenida.

En Colombia el cultivo de café cubre en la actualidad un área de 874.000 ha distribuidas en 590 municipios ubicados principalmente en los departamentos de Quindío, Risaralda, Caldas y Antioquia. Entre el año 2000 y el 2007 la producción de café se incrementó ligeramente en un 20 % para llegar a 757.000 t de café verde. A partir de ese año se ha registrado una reducción del 30 % hasta el 2010 con una producción de 552.000 t de café verde [22].

Tabla 2-3: Producción mundial de café y estimativo de la cascarilla generada.

País	Variedad ¹	Producción ² / sacos/año	Participación / %	Producción fruto ³ / kton/año	Cascarilla / kton/año
Brasil	A/R	48.095	36,3	30.781	1.292
Vietnam	R	18.500	14,0	11.840	497
Colombia	A	9.200	6,9	5.888	247
Indonesia	R/A	8.500	6,4	5.440	228
Etiopía	A	7.450	5,6	4.768	200
Otros	A/R	40.974	30,8	26.108	1.096
Total		132.539	100	84.825	3.562

¹ A: Arábica, R: Robusta

² Miles de sacos de 60 kg de café verde

³ Relación café verde/fruto = 0,094

De acuerdo a la Unidad de Planeación Minero Energética (UPME) el potencial energético de los residuos del procesamiento del café en el país asciende a 49.106,88 TJ/año para el 2010 (14,7 % pulpa, 6,8 % cisco y el 78,5 % tallos) [40]. La cascarilla se emplea parcialmente como combustible en el proceso de beneficio.

Madera de haya

La haya es una especie de árbol nativa del clima europeo que pertenece a la familia de las fagáceas. Existe una gran variedad de especies que crece especialmente en Norteamérica y países europeos como Suecia, Noruega, Alemania y Finlandia. Por su dureza encuentra alta aplicación en la industria maderera. Se destina a aplicaciones de carpintería y ebanistería, construcción de estructuras y pisos, así como propósitos de ingeniería. En la industria textil, se utiliza la pulpa de la madera de haya como base de la producción de la fibra conocida como modal.

La madera de haya pertenece a la clase de las maderas duras, las cuales difieren en-



Figura 2-4: Cascarilla de café (dimensiones en centímetros).

tre sí por la distribución de poros del material y la estructura de la pared celular. En la Figura 2-5 se presenta una foto de la madera de haya utilizada. Dentro de esta clasificación también se encuentra la madera de roble y la ceiba. Dentro de las maderas blandas se encuentran el abeto y el pino, por ejemplo. Las importaciones y exportaciones mundiales de madera de haya se estiman en 1'600.000 t y 2'100.000 t, respectivamente, para el año 2004. Los principales exportadores son Alemania, Francia y Eslovaquia y los principales importadores Austria y Suecia. Su uso se concentra principalmente en Europa.

En Colombia el uso de madera constituye una importante fuente de biomasa, específicamente en las zonas no interconectadas a la red eléctrica nacional. En las zonas que poseen algún suministro eléctrico por medio de plantas de generación, el consumo de leña corresponde al 6 % de la demanda total de energía [87], sin embargo, en lugares sin suministro o con suministro limitado de energía eléctrica el consumo de leña aumenta considerablemente.

El uso de la madera es ineficiente en muchas ocasiones, causando problemas ambientales debido a su uso indiscriminado y a la contaminación ambiental. Adicionalmente, residuos generados a partir de la explotación de maderas comerciales que quedan en aserraderos y sitios de transformación constituyen un subproducto de interés energético [88]. Los tipos



Figura 2-5: Madera de haya molida (dimensiones en centímetros)

de madera utilizados en aserraderos dependen de la región, destacándose el guino, abarco, virola, la ceiba roja y amarilla, el cedro, el roble, el guandal, la ceiba tolúa y el laurel. Para la producción de chapas de madera las especies más utilizadas provenientes de bosque natural son: cativo, abarco, virola, sande y guino. En la construcción de postes se utiliza madera proveniente de plantaciones forestales, principalmente el eucalipto. De igual manera en la industria de la construcción se utilizan el pino y el eucalipto, entre otros.

Aunque la madera de haya no es un producto de uso común en Colombia, si constituye un material de referencia y comparación para aplicaciones a nivel internacional como los estudios relacionados con los procesos de transformación termoquímica de la madera y los análisis de termogravimetría (TGA). Así mismo maderas con características similares como el roble presentarán comportamientos similares durante su procesamiento. Por estas razones se selecciona esta materia prima para el estudio de la gasificación de carbonizados en el presente estudio.

2.2. Gasificación de biomasa y sus carbonizados

La gasificación es un proceso de transformación termoquímica en el que un material sólido orgánico es puesto en contacto con una corriente gaseosa oxidante o agente de reacción a altas temperaturas. Durante la gasificación de biomasa se llevan a cabo tres subprocessos: secado, carbonización (o pirólisis) y gasificación. Estos subprocessos se pueden realizar en un solo reactor (gasificación en una etapa) o en reactores separados (gasificación en dos etapas). En la Figura 2-6 se presenta un esquema de las dos disposiciones. En el proceso en una etapa, la biomasa se introduce en el reactor donde es calentada y simultáneamente entra en contacto con el gas de reacción. Los productos del secado y la pirólisis (volátiles y carbonizado) reaccionan con el agente de reacción para formar una mezcla de gas combustible. En el caso de la gasificación completa permanece como residuo la ceniza de la materia prima. En la gasificación en dos etapas el secado y la carbonización de la biomasa se realizan en un reactor inicial. El carbonizado obtenido se introduce luego en un gasificador donde entra en contacto con el agente de gasificación llevándose a cabo las reacciones de oxidación parcial del carbonizado que generan el gas de gasificación. Los productos volátiles obtenidos de la carbonización en la primera etapa son utilizados como combustibles.

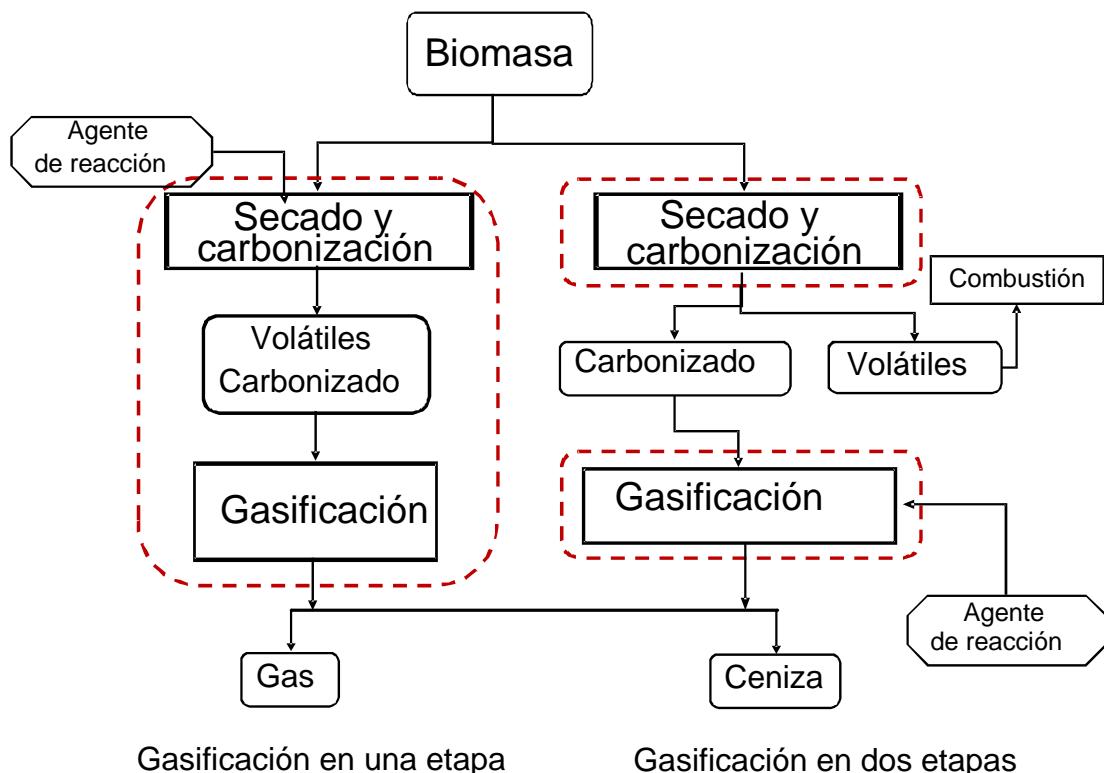


Figura 2-6: Representación esquemática de la gasificación de biomasa mediante procesos en una y dos etapas.

Los subprocessos de la gasificación en una etapa ocurren de manera secuencial. El estudio de este proceso se facilita al analizar cada etapa por separado para luego establecer sus interrelaciones. A continuación se hace una breve descripción de los procesos de carbonización y gasificación de biomasa. En los capítulos siguientes se analiza con mayor detalle el proceso de gasificación de carbonizados de biomasa.

2.2.1. Carbonización de biomasa

La carbonización o pirólisis es la degradación térmica de la materia orgánica presente en la biomasa. El término pirólisis se centra en los productos volátiles generados; el término carbonización se centra en el residuo sólido obtenido. Dentro de los procesos de transformación termoquímica la carbonización es de carácter fundamental ya que constituye un primer paso en procesos de combustión y gasificación de carbonizados [30]. Por medio del proceso de carbonización se obtienen productos sólidos, líquidos y gaseosos que pueden ser utilizados directamente como combustible o procesados para la obtención de productos químicos u otro tipo de combustible. Este proceso se completa a temperaturas de aproximadamente 500 °C [62].

En la Figura 2-7 se presenta la variación de la masa del cuesco de palma y la generación de productos durante un experimento de carbonización en un equipo de termogravimetría.

Esta figura indica que la mayoría de las reacciones de pirólisis ocurren hasta una temperatura de 800 K (527 °C). La fracción gaseosa generada está compuesta principalmente de CO₂ y CO con contenidos menores de CH₄ y H₂. Las fracciones de los productos obtenidos dependen de la materia prima y las condiciones de proceso utilizadas. En la Tabla 2-4 se presentan las fracciones de carbonizado, alquitranes, agua y gas obtenidos para diferentes tipos de biomasa que fueron sometidas a pirólisis hasta 520 °C con una tasa de calentamiento de 6 K/min. En este caso, las pruebas se realizaron siguiendo el método indicado en la norma ISO 647 [44, 30]. El poder calorífico superior en base seca para el cuesco de palma y los productos generados durante la pirólisis según la norma ISO 647 se presentan en la Tabla 2-5.

El carbonizado formado durante la pirólisis es un producto carbonoso con una estructura porosa poco desarrollada, ocupada parcialmente por alquitranes condensados durante la carbonización. Por medio de la gasificación se evacua este material y se permite la reacción adicional de la estructura carbonosa. Las condiciones del proceso de carbonización de la biomasa son fundamentales porque determinan la distribución y características de los productos sólidos (incluyendo su estructura porosa), líquidos y gaseosos generados [30].

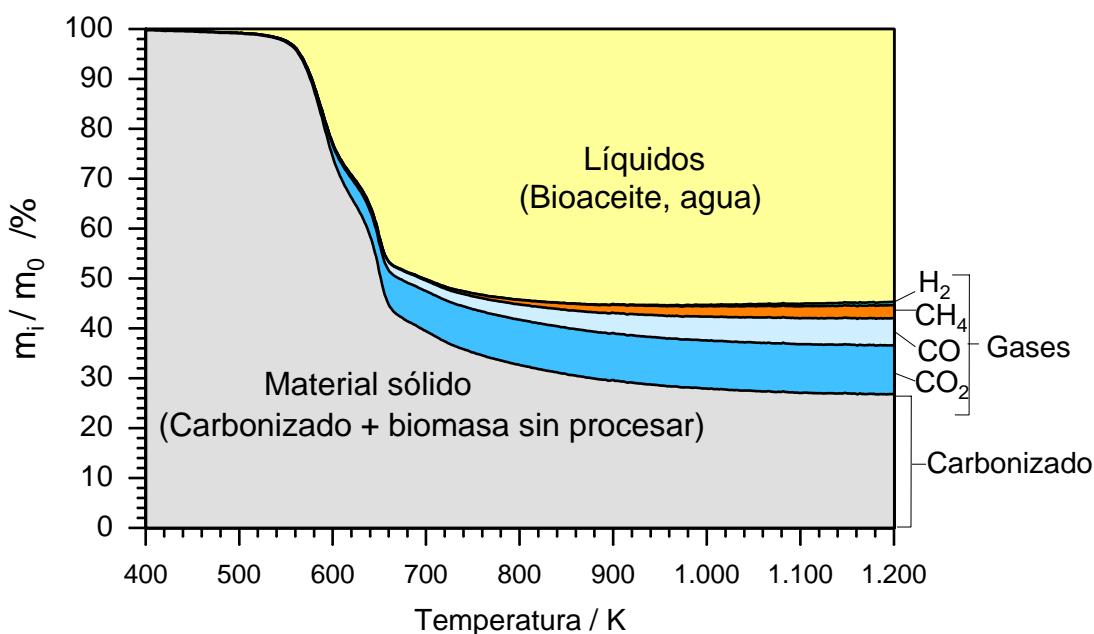


Figura 2-7: Ejemplo de distribución de los productos generados durante la carbonización de cuesco de palma de aceite en un equipo de termogravimetría (tasa de calentamiento 3 K/min) [31].

Tabla 2-4: Fracciones de productos obtenidos a partir de la carbonización de diferentes tipos de biomasa realizada según la norma ISO 647 [30, 44].

	Carbonizado / %	Alquitranes / %	Agua / %	Gas / %
Cuesco	33,11	25,13	25,04	16,72
Fibra	30,29	24,96	22,64	22,11
Almendras	17,20	60,86	13,58	8,34
Cascarilla de café	29,69	22,40	28,36	19,53
Bagazo de caña	31,37	44,50	9,80	14,31

Tabla 2-5: Poder calorífico superior en base seca para cada uno de los productos de la pirólisis de cuesco de palma realizada según la norma ISO 647 [30].

Materia Prima	Carbonizado	Alquitranes	Gas
22,2 MJ/kg	33,1 MJ/kg	23,6 MJ/kg	6,8 MJ/kg

2.2.2. Gasificación de carbonizados

La gasificación del carbonizado ocurre por medio de la acción de un agente de reacción que puede ser aire, oxígeno, vapor de agua, hidrógeno y dióxido de carbono o mezclas en diferentes proporciones de estos elementos. En la Figura 2-8 se presenta una curva típica de variación de la masa durante la gasificación en termobalanza de carbonizados de cuesco de palma con vapor de agua como agente de reacción. Los componentes presentes en la mezcla de gases generada y su concentración son dependientes del agente de reacción utilizado, en general se encuentran CO, CO₂, CH₄, H₂ y H₂O. Para el caso de gasificación con aire la mezcla contiene adicionalmente N₂.

La calidad del gas es controlada por medio del ajuste de las características del proceso de gasificación y por medio de métodos de limpieza y adecuación posteriores a la gasificación. Dentro de la primera categoría se encuentran el tipo de reactor utilizado, las condiciones de operación y el uso de catalizadores que disminuyan la producción de alquitranes y mejoren la selectividad de la gasificación.

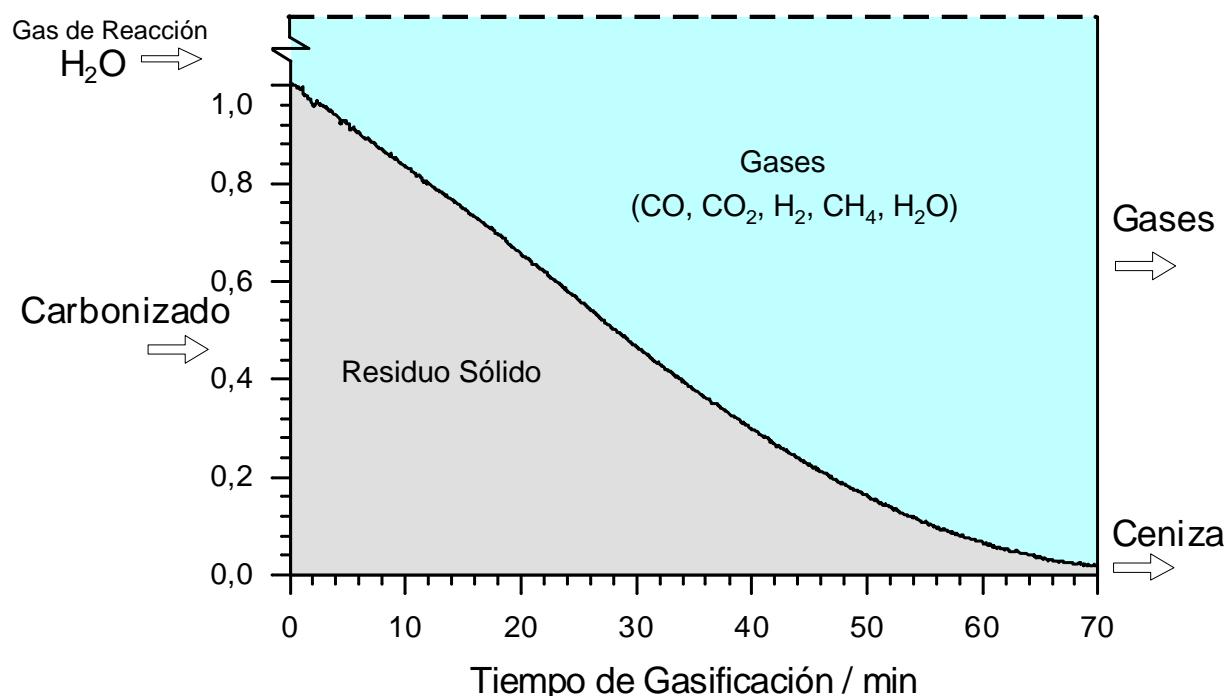


Figura 2-8: Variación de la masa de carbonizado de cuesco de palma y generación de gases durante su gasificación con vapor de agua como agente de reacción en un equipo de termogravimetría.

Reacciones químicas elementales de la gasificación de carbonizados

Durante la gasificación de carbonizados se llevan a cabo dos tipos de reacciones: reacciones heterogéneas en las cuales el medio de reacción y los gases producidos reaccionan con el carbonizado (producto sólido), éstas también se conocen como reacciones primarias; y reacciones homogéneas en la fase gaseosa en las cuales los productos de las reacciones primarias reaccionan entre sí y con el agente de reacción. La composición del gas obtenido depende del nivel de avance de todas éstas reacciones. Las principales reacciones que describen el proceso de gasificación de carbonizados junto con las entalpías de reacción enuncian a continuación [50, 70, 25, 48].

- Reacciones heterogéneas de oxidación y oxidación parcial:



- Reacciones heterogéneas de gasificación:



- Reacciones homogéneas:

Reacción de conversión agua-gas:



Reacción de reformado:



Las reacciones de oxidación y oxidación parcial (Ec. 2-1 y 2-2) son de carácter exotérmico y ocurren en los casos en que se utilizan O₂ o aire como agentes de reacción. Simultáneamente, debido al carácter exotérmico de estas reacciones, se suministra la energía requerida para el proceso. Las reacciones de las ecuaciones 2-3, 2-4 y 2-5 corresponden a las reacciones de gasificación del carbonizado con H₂O, CO₂ y H₂ como agentes de gasificación, respectivamente. La reacción heterogénea de gasificación con CO₂ (ecuación 2-4) se conoce también como reacción Boudouard. Cuando el medio de gasificación es H₂O la reacción principal de gasificación corresponde a la reacción de la Ec. 2-3. Adicionalmente, se presenta generación de CO y CH₄ por las reacciones de gasificación con CO₂ y H₂ (Ec. 2-4 y

2-5); éstas se llevan a cabo como reacciones secundarias debido a la presencia de CO₂ y H₂ generados por las reacciones de las Ec. 2-6, 2-7 y la propia reacción de gasificación Ec. 2-3. La reacción heterogénea de gasificación con H₂ (ecuación 2-5) es de especial importancia en procesos en los que se requiera la producción de gas como reemplazo del gas natural y se lleva a cabo en procesos a elevadas presiones.

La principal reacción homogénea la constituye la reacción de conversión agua-gas (Ec. 2-6) en la cual el CO reacciona con vapor de agua para formar H₂ y CO₂, que son los principales componentes del gas para síntesis. Otra reacción homogénea que ocurre en el proceso de gasificación es la reacción de reformado (Ec. 2-7).

Equilibrio termodinámico en la gasificación de carbonizados

Por medio del análisis de equilibrio termodinámico se obtiene la composición del gas generado cuando las reacciones de gasificación que tienen lugar en el sistema se encuentran en equilibrio, es decir, su máximo nivel de conversión a una temperatura y presión específicas.

Un aumento en la presión desplaza el equilibrio en la dirección en la cual el volumen disminuye y una disminución en la presión lo desplaza en la dirección contraria. De la misma manera, un aumento de la temperatura ocasiona que para reacciones endotérmicas el equilibrio se desplace hacia los reactivos.

Aplicado a las reacciones de gasificación se obtiene que la reacción heterogénea de gasificación con H₂ (Ec. 2-5) se ve favorecida a altas presiones ya que el número de moles de productos es menor al de reactantes, lo que implica una reducción del volumen del gas. Para la reacción heterogénea de gasificación con H₂O (Ec. 2-3), con un aumento de la presión y la temperatura el equilibrio se desplaza a favor de los productos CO y H₂. La reacción de reformado (Ec. 2-7) es independiente de la presión y poco dependiente de la temperatura [48].

El equilibrio de las reacciones se caracteriza por la constante de equilibrio, la cual se define a partir de la condición de equilibrio de una reacción química [67]:

$$\sum_{i=1}^j \nu_i \mu_i = 0. \quad (2-8)$$

Para una mezcla de gases ideales esta ecuación toma la forma:

$$-\frac{\Delta G^o}{RT} = \ln \left[\frac{\prod n_p^{\nu_p}}{\prod n_r^{\nu_r}} \left(\frac{P/P_{ref}}{n_{Total}} \right)^{\Sigma \nu_p - \Sigma \nu_r} \right] = \ln K, \quad (2-9)$$

donde K representa la constante de equilibrio para la reacción. Un valor alto para la constante de equilibrio indica que la reacción tiende a llevase a cabo preferiblemente en la dirección que favorece los productos. Un valor bajo para la constante de equilibrio favorece a los reactivos.

La Figura 2-9 presenta las curvas de variación de la constante de equilibrio de las reacciones básicas exotérmicas y endotérmicas de la gasificación (Ec. 2-3 a 2-7) [48]. Los valores de las constantes de equilibrio se calculan a partir de la determinación de la energía libre de Gibbs estandar de acuerdo a la parte izquierda de la Ec. 2-9.

2.2.3. Parámetros del proceso de gasificación

Tipo y concentración del agente de reacción

El agente de reacción utilizado en el proceso define la calidad del gas obtenido y el tiempo requerido para la conversión final. Como agentes de reacción se pueden utilizar O₂ o aire, H₂, CO₂ y H₂O. La configuración más utilizada es la gasificación con aire; el uso de este gas tiene la ventaja de su amplia disponibilidad y bajo costo y que la energía requerida para el proceso se obtiene por medio de la combustión parcial del carbonizado. La principal desventaja radica en el bajo poder calorífico del gas obtenido (3 - 6 MJ/Nm³) debido a la presencia de nitrógeno. Al emplear oxígeno puro se obtiene un gas con un poder calorífico de 10 a 15 MJ/Nm³ y al emplear H₂O se obtiene una mezcla de gases con un poder calorífico de 13 a 20 MJ/Nm³, sin embargo se consume más energía que con O₂. Con el uso de hidrógeno se obtienen valores de hasta 40 MJ/Nm³ para el poder calorífico, lo que posibilitaría su uso como sustituto del gas natural [14, 63]. La gasificación con H₂ es viable a presiones elevadas. Cuando se realiza la gasificación con oxígeno, además de la reacción de gasificación ocurre simultáneamente la reacción de combustión total. El desarrollo del proceso requiere en este caso un control estricto para evitar que el carbonizado se consuma en la reacción de combustión. Debido a la alta velocidad de las reacciones se presentan adicionalmente problemas difusionales en el interior de las partículas. El agente de reacción utilizado influye en el desarrollo de la porosidad del carbonizado durante el proceso de gasificación, lo que afecta directamente la tasa de reacción. Rodriguez et al. [79] realizan experimentos de gasificación de carbonizados de pepas de aceituna utilizando CO₂ y H₂O como agentes de reacción. A partir de un análisis de la evolución de la estructura porosa del carbonizado durante la gasificación este grupo de autores concluye que la gasificación con H₂O produce un mayor desarrollo de la meso y macroporosidad que durante la gasificación con CO₂; el mecanismo predominante es la ampliación de microporos existentes en la matriz sólida.

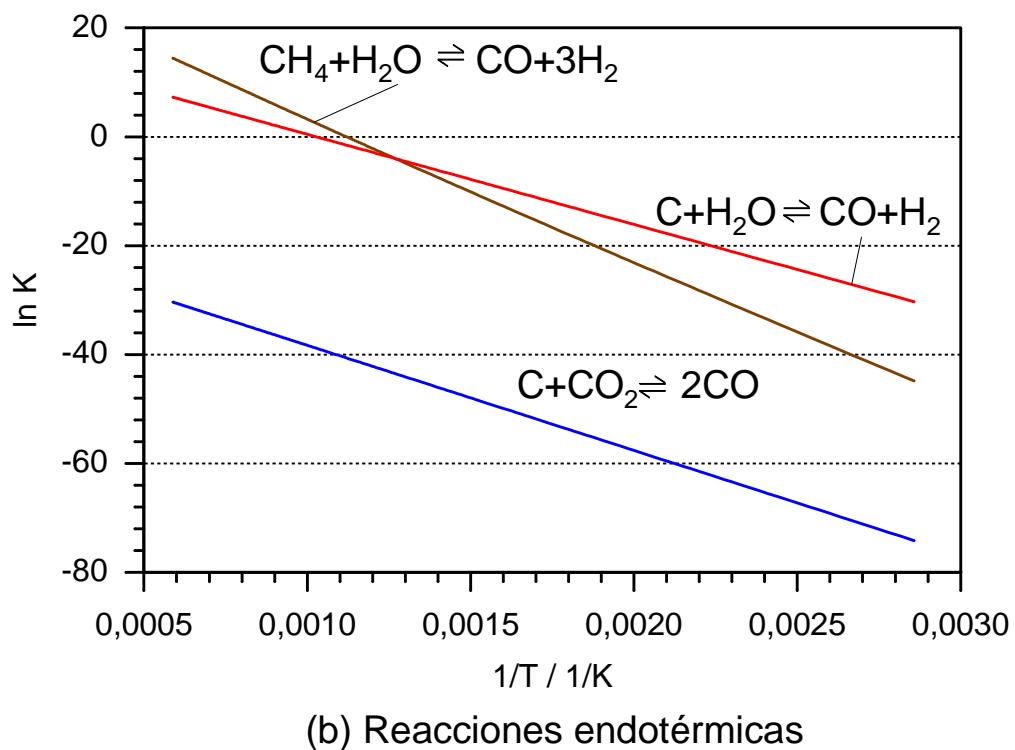
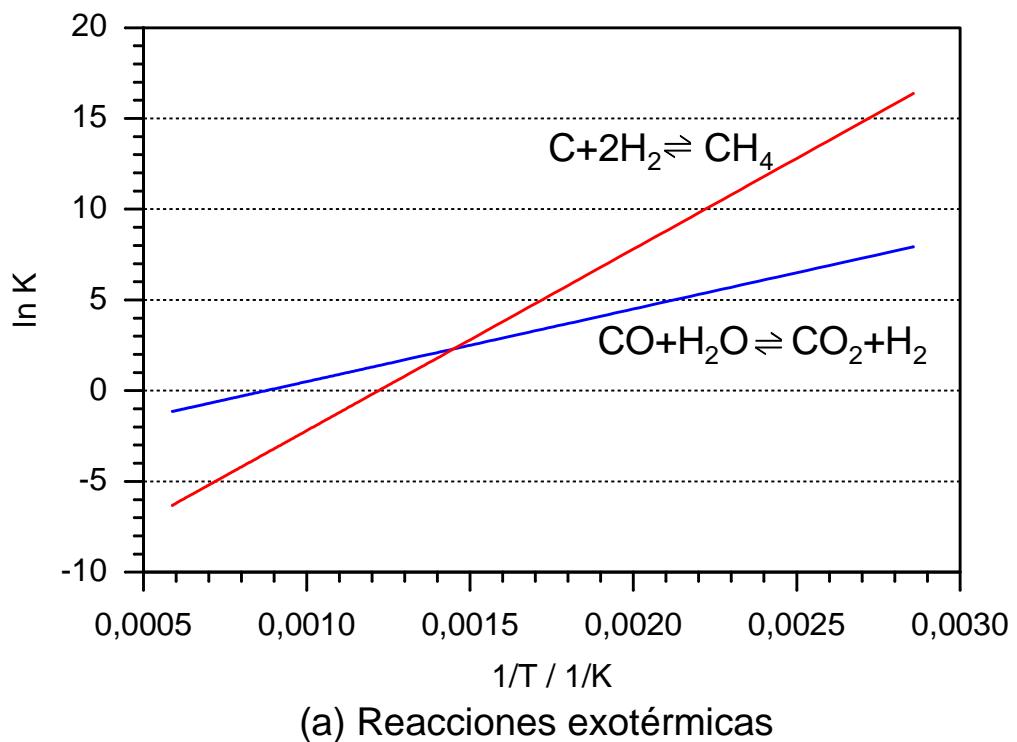


Figura 2-9: Variación de la constante de equilibrio con la temperatura para las reacciones de gasificación exotérmicas y endotérmicas.

La gasificación con CO₂ favorece la producción de microporos. Este efecto se atribuye a la mayor facilidad de la molécula de CO₂ para penetrar en la estructura porosa del carbonizado y llegar hasta los poros más pequeños. Alcañiz et al. [2] atribuyen la diferencia en la gasificación con CO₂ y H₂O al mayor coeficiente de difusión del CO₂, lo cual hace posible una mejor penetración de la molécula de CO₂ en la estructura porosa del material llegando más fácilmente a los microporos. Como resultado de esto y de la mayor reactividad del H₂O con el carbón, para el caso de materiales con una porosidad muy baja, la gasificación con H₂O tiende a ocurrir en la superficie externa. Walker et al. [90] atribuyen una mayor importancia a la menor tasa de reacción para la gasificación con CO₂ y diferencias en el efecto inhibidor de las reacciones de gasificación causadas por el CO, para la gasificación con CO₂, y por el H₂, para la gasificación con H₂O. Siendo la inhibición causada por la presencia de H₂ mucho más acentuada que la causada por el CO.

El aumento de la presión parcial del agente de gasificación (ya sea por el aumento en la fracción del agente en el medio gaseoso o por un aumento en la presión total) lleva generalmente a un aumento en la velocidad de reacción. Kajitani et al. [49] reportan un aumento lineal entre la velocidad de reacción y la concentración de CO₂ hasta valores de 25 vol. %. Por encima de este valor la velocidad de reacción no aumenta considerablemente. Para el caso de gasificación con H₂O se observa un comportamiento lineal hasta concentraciones de 16 vol. %, concentraciones mayores no fueron estudiadas. Investigaciones encaminadas a la determinación de la cinética de reacción de la gasificación reportan valores para el orden de reacción entre 0,4 y 1,2 para la gasificación con CO₂ [83, 20, 85, 28, 21] y entre 0,4 y 1,0 para la gasificación con H₂O [27, 60, 53, 68, 21]. En el Capítulo 3 se presentan los diferentes mecanismos de reacción propuestos y los parámetros cinéticos obtenidos a través de varios estudios experimentales.

Temperatura de gasificación

La temperatura de gasificación se relaciona directamente con la velocidad a la cual se llevan a cabo las reacciones químicas y con la ocurrencia de fenómenos de transferencia de calor y de masa durante el proceso. Altas temperaturas favorecen las reacciones de gasificación, reacciones de craqueo y reformado de hidrocarburos [39]. Sin embargo, cuando la gasificación se realiza a temperaturas muy altas, se pueden presentar problemas de aglomeración y sinterización y con ello, la disminución drástica en la cantidad de gas producido. Adicionalmente, altas temperaturas promueven el que se presenten gradientes de temperatura en el interior de las partículas y que las reacciones ocurran preferiblemente en la superficie externa del sólido.

Características del carbonizado

Características del carbonizado como el contenido de ceniza, el contenido de carbono, las relaciones atómicas H/C y O/C, la química superficial y la porosidad afectan su reactividad durante la gasificación [82]. Dentro de éstas, la química superficial, que depende de las condiciones de la carbonización, juega un papel decisivo en el proceso.

En numerosas investigaciones se ha reportado una disminución en la reactividad de carbonizados con la severidad de las condiciones de la carbonización (mayores temperaturas y tiempos de residencia) [82, 64, 58, 73, 91]. Radovic et al. [73] atribuyen este efecto a una disminución en la cantidad de centros activos para la formación de complejos oxigenados C(O), los cuales participan en la reacción de gasificación (ver Sección 3.3). A mayores temperaturas y tiempos de residencia durante la carbonización, tanto la capacidad de adsorción química de oxígeno como el área del carbonizado ocupada por centros activos en los cuales se forman complejos C(O), disminuye. Este hecho se explica por el cambio en la configuración de los cristales microscópicos de forma irregular (cristalitos) que forman la estructura del carbonizado. Átomos de carbono ubicados en las esquinas de los cristalitos son más reactivos que los ubicados en las partes planas [54]. Una mayor severidad en la carbonización causa que los cristalitos se vuelvan más regulares disminuyendo así la cantidad de esquinas presentes en estos. Miura et. al [64] atribuye este efecto a la presencia de mayores cantidades de oxígeno adsorbido químicamente y de materia volátil remanente para carbonizados producidos a menores temperaturas. Esto último debido a que la formación de los centros activos se lleva a cabo por medio de devolatilización de material remanente de la pirólisis durante la gasificación.

Kasakoa et. al [82] atribuyen la disminución en la reactividad al cambio en la estructura porosa del carbonizado con la temperatura de carbonización, cuando se utilizan temperaturas por encima de 1000 °C. Whitty et al. [91] atribuyen este efecto a la ocurrencia de un recocido térmico del carbonizado que causa una disminución en la porosidad. González et. al [33] no encuentran diferencias en el desarrollo de la porosidad de los carbonizados durante la carbonización a 850 °C. Las diferencias en la porosidad se atribuyen a diferencias en la porosidad inherente de los diferentes tipos de biomasa [32].

Cetin et al. [18, 17] reportan un aumento en la reactividad de los carbonizados con un incremento en la tasa de calentamiento. Este efecto se atribuye a la ocurrencia de deformación plástica del carbonizado durante la pirólisis a altas tasas de calentamiento que causa la formación de una estructura con mayor área superficial. Guerrero et al. [35] atribuyen este efecto adicionalmente al mayor contenido de oxígeno e hidrógeno de los carbonizados

producidos con mayores tasas de calentamiento. Otros autores no se reportan influencias de este parámetro en la reactividad de los carbonizados [73, 76, 82].

El efecto catalítico de los componentes de la ceniza presente en el carbonizado es también determinante en la gasificación. Dentro de los componentes presentes en la ceniza de la biomasa que persentan un efecto catalítico en la gasificación se encuentran el calcio, el sodio, el potasio y el magnesio [73, 74, 47, 37, 61].

Presión

Debido a la naturaleza heterogénea de la gasificación, el efecto de la presión se debe principalmente a la promoción o inhibición de las reacciones, en tanto que favorece el contacto de las especies reactivas y está involucrada en el equilibrio termodinámico de las reacciones. Para la gasificación de carbón con CO₂ se ha observado que un aumento en la presión incrementa la velocidad de reacción, efecto que es menos influyente a medida que la presión aumenta [46]. Baratieri et al. [5] evalúan el efecto generado por el aumento de la presión en el proceso de gasificación de madera de pino. Con un aumento de la presión se establece que la producción de CO y H₂ disminuye mientras que la producción de CH₄ y CO₂ aumenta.

2.2.4. Gasificadores

Los equipos usados para la gasificación de biomasa se dividen de manera general en: gasificadores de lecho fijo y semimóvil, de lecho móvil, de lecho fluidizado y de flujo de arrastre.

Los gasificadores de lecho fijo (alimentación por lotes) y semimóvil (alimentación continua) tienen una cama de partículas sólidas de biomasa a través de las cuales se introduce un agente de gasificación. La fase sólida se mueve lentamente hacia la parte baja del reactor a medida que ocurre la descomposición de la biomasa. Estos reactores cuentan con una tecnología simple y son fáciles de operar. Su uso es apropiado para la producción de energía a pequeña. Dentro de las principales desventajas de estos gasificadores se encuentran la existencia de altos gradientes de temperatura en el interior del mismo, falta de uniformidad del flujo de la fase sólida, formación de puentes y adherencia del material y caídas considerables de presión a través de la cama de material sólido [63].

Dependiendo de la dirección del flujo en la cual se mueve el agente de reacción y su relación con la dirección del movimiento del sólido, estos gasificadores se clasifican en gasificadores de flujo en contracorriente, flujo paralelo y flujo cruzado. En la Figura 2-10

se presenta un esquema de éstas tres configuraciones.

En el gasificador en flujo en contracorriente el gas producido se entrega en la parte superior del gasificador a temperaturas relativamente bajas (menores a 300 °C) lo que se traduce en una alta eficiencia térmica del equipo, sin embargo, los alquitranes generados durante la pirólisis no pasan por las zonas más calientes del reactor por lo que no se descomponen resultando en un alto contenido de alquitranes en el gas producido [14, 63].

En los gasificadores de flujo en paralelo el agente de reacción se introduce en la zona de gasificación o en la parte superior del equipo. El gas obtenido tiene bajo contenido de alquitranes, ya que estos se descomponen al pasar por la zona de gasificación. Los gases producidos salen del reactor a temperaturas entre 800 y 1000 °C haciendo que la eficiencia térmica sea baja [14, 63].

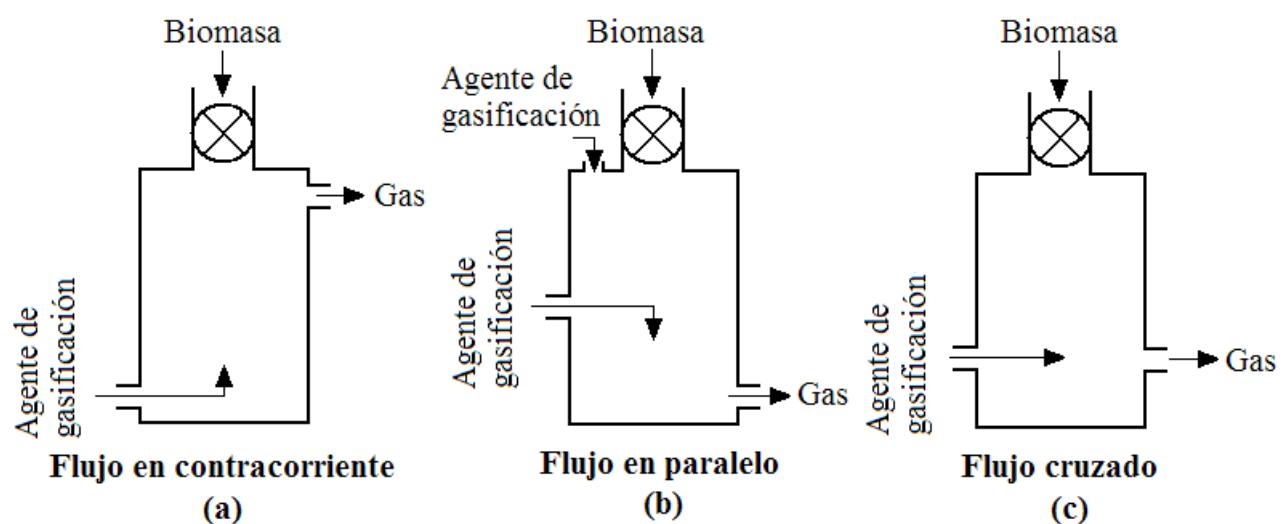


Figura 2-10: Configuración de los gasificadores de lecho fijo. (a) Gasificador de flujo en contracorriente, (b) gasificador de flujo en paralelo y (c) gasificador de flujo cruzado.

En los gasificadores de lecho cruzado el gas producido presenta alto contenido de alquitranes y temperaturas altas a la salida del reactor.

Los reactores de lecho móvil, como el horno rotatorio, ofrecen ventajas como tiempos cortos de procesamiento y la posibilidad de utilizar materias primas con un intervalo amplio de propiedades físicas y químicas. Estos reactores presentan un nivel más alto de complejidad en su construcción y operación. Debido al movimiento de la fase sólida, los

efectos de transferencia de calor y de masa en el reactor disminuyen en comparación con los reactores de lecho fijo.

En los reactores de lecho fluidizado se presentan elevadas velocidades de reacción y buenas condiciones de contacto entre el agente de reacción y el material carbonizado. El sólido fluidizado se comporta como un líquido en ebullición. Las partículas que escapan con la corriente gasesosa se separan en un ciclón y son generalmente recirculadas en el lecho [69]. Este tipo de gasificadores producen una corriente gaseosa con un contenido de alquitranes entre el de los gasificadores de lecho fijo en flujo en paralelo y los gasificadores en contracorriente. Dentro de los problemas más comunes de este tipo de reactores se encuentran la pérdida de fluidez debido a la sinterización del lecho, la cual depende en alto grado de las propiedades térmicas de la ceniza.

Los gasificadores de flujo de arrastre consisten en un reactor vertical a través del cual cae la biomasa (o el carbonizado) por acción de la gravedad. En su paso por el reactor la materia prima reacciona con el agente de reacción que generalmente se introduce en contracorriente. Estos reactores trabajan a temperaturas por encima de la temperatura de fusión de la ceniza de tal manera que ésta se obtiene en forma de escoria. Gracias a las altas temperaturas del proceso, los alquitranes reaccionan casi completamente dentro del reactor, de tal manera que el gas producido está libre de alquitranes. Estos gasificadores presentan la desventaja de requerir una gran cantidad de energía para su funcionamiento [41].

2.3. Estudio de la gasificación a escala de laboratorio

Para el estudio del proceso de gasificación de biomasa se utilizan diferentes técnicas como el análisis de termogravimetría, análisis de calorimetría diferencial de barrido, análisis térmico simultáneo, análisis en continuo de gases generados y cromatografía de gases para el análisis de los gases generados y la desorción a temperatura programada para el estudio de los centros activos y grupos funcionales presentes en el sólido.

La determinación de parámetros cinéticos se realiza a partir de pruebas de termogravimetría a través del planteamiento de un modelo cinético de reacción. En este tipo de análisis se realiza una medición en continuo de la variación de la masa de una muestra de material en función de la temperatura cuando esta es sometida a un procesamiento térmico. Las condiciones experimentales son tales que se minimiza la ocurrencia de reacciones secundarias y las restricciones por fenómenos de transferencia de calor y de masa en el

sólido. Simultáneamente es posible realizar el análisis del gas generado durante el proceso, al acoplar sistemas de análisis de gases que permiten la medición e identificación de diferentes componentes de la mezcla del gas. Para la detección del CO, CO₂ y el CH₄ se utilizan técnicas de dispersión infrarroja no dispersiva (NDIR por sus siglas en inglés); para el H₂ se emplean métodos que utilizan como principio de medición la determinación de la conductividad térmica y para los hidrocarburos de mayor peso molecular (C_nH_m) detectores de ionización por llama (FID).

En este trabajo se estudian los procesos de gasificación de carbonizados de madera de haya, cuesco de palma y cascarilla de café. Se evalúan para ello los parámetros determinantes del proceso como la temperatura de gasificación; la concentración del agente de reacción en la atmósfera del proceso, utilizando para ello el vapor de agua y el dióxido de carbono; el tamaño de las partículas y la altura del lecho de carbonizado. También se evalúan los efectos del pretratamiento térmico del carbonizado en el desarrollo del proceso de gasificación.

Este estudio se realiza mediante el desarrollo de tres módulos experimentales. El primer módulo se centra en el estudio de la gasificación de carbonizados de madera de haya con vapor de agua, lo que permite comparar los resultados con información ya disponible en la literatura especializada para esta materia prima y establecer los programas experimentales para ser desarrollados con el cuesco de palma y la cascarilla de café. El segundo módulo experimental se dedica al estudio comparativo de la gasificación con las tres materias primas empleadas (madera de haya, cuesco de palma y cascarilla de café); en este estudio se hace uso del vapor de agua y del dióxido de carbono como agentes de gasificación, lo que también permite hacer un estudio comparativo entre estos dos medios de reacción para la gasificación. El tercer módulo experimental se dedica al estudio del desarrollo estructural de las partículas de carbonizado durante la gasificación, lo que permite establecer condiciones como el desarrollo del área superficial, que a su vez determina las condiciones de reacción durante el proceso. Adicionalmente, el estudio de las condiciones del desarrollo de la microestructura es importante porque los procesos de gasificación pueden realizarse parcialmente para la generación de productos como carbonizados para su uso posterior en procesos de combustión o carbones activados, para su uso en aplicaciones de limpieza de flujos líquidos y gaseosos en diversas aplicaciones. Estos usos tienen mayor valor agregado que la biomasa o sus carbonizados.

El diseño de reactores requiere el conocimiento de la cinética de reacción de las materias primas que se procesan. Este estudio se centra en la determinación de las cinéticas

de reacción de los carbonizados de madera de haya, cuesco de palma y cascarilla de café. Para ello se selecciona un equipo de termogravimetría, que permite el procesamiento de muestras hasta de 3 g de carbonizados de biomasa. El diseño y construcción del equipo permiten la estimación de cinéticas de reacción en el intervalo dominado por las reacciones químicas, evitando en gran medida los efectos de los fenómenos de transporte de calor y de masa. Esta información es básica para el desarrollo posterior de equipos de mayores niveles de procesamiento, al proporcionar información de cinéticas intrínsecas que luego se pueden acoplar a las condiciones específicas de transferencia de calor y de masa en cada tipo de reactor empleado. El equipo cuenta adicionalmente con un sistema para el análisis en continuo de los gases generados durante la gasificación, lo que permite estudiar detalladamente el proceso y estimar la composición y las propiedades energéticas de las mezclas de gas producidas según la variación de los parámetros del proceso evaluados.

El trabajo experimental se complementa con el análisis teórico de los resultados. En este sentido se hace la modelación de la gasificación de los carbonizados mediante el uso de diversos enfoques teóricos como el de Langmuir-Hinshelwood, modelos mediante ley de potencias y modelos que consideran los cambios estructurales en las partículas que se gasifican. La evaluación de estos modelos permite verificar su ajuste específico con la información experimental obtenida para las materias primas empleadas.

3 Cinética de reacción

El estudio de la cinética de reacción tiene como objetivo la determinación de una expresión matemática que permita predecir la variación en la concentración de las especies que toman parte en una reacción química con el tiempo. Esta ecuación es posteriormente utilizada en el escalamiento a reactores con mayores capacidades de producción.

Para obtener la ecuación cinética se requiere especificar un mecanismo de reacción que incluya las reacciones elementales que componen el proceso. La determinación exacta de este mecanismo es normalmente difícil, pues existen muchos productos y reacciones intermedias que no es posible cuantificar. Normalmente se utiliza un mecanismo hipotético o modelo para la interpretación de la cinética.

Los parámetros de la ecuación cinética se determinan a partir de evaluación de experimentos a nivel de laboratorio en los que las limitaciones causadas por los fenómenos de transferencia de calor y de masa son despreciables.

3.1. Cinética formal de la gasificación de carbonizados

Los procesos fisico-químicos que ocurren en un sistema reactivo se describen por medio de ecuaciones de balance. En general, una ecuación de balance expresa que, en un elemento de volumen del reactor el cambio de la cantidad a estudiar con respecto al tiempo (acumulación) se debe a la diferencia entre sus flujos de entrada y salida (transporte) y a su generación o consumo (fuentes). Como fuentes se pueden considerar por ejemplo la energía de reacción o la masa de un reactante generados o consumidos durante una reacción química. En procesos en los que se considera constante la velocidad del flujo de gas o se conoce su variación no es necesario hacer el balance de impulso. En procesos isotérmicos o en los que se conoce la variación de la temperatura en el reactor no es necesario realizar el balance de energía. La ecuación diferencial de balance para una especie i que reacciona en un sistema se puede expresar, en forma general, así:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \vec{\varphi}_i + \sum_{j=1}^n \nu_{ij} r_j. \quad (3-1)$$

El término fuente se expresa por medio de la velocidad de reacción de la especie i que participa en n reacciones en el sistema. La velocidad de reacción del elemento i se relaciona con la velocidad equivalente de la reacción j (r_j) por medio del coeficiente estequiométrico:

$$r_{ij} = \nu_{ij} r_j. \quad (3-2)$$

La velocidad de reacción de la especie i en la reacción j se define como el cambio en el número de moles con respecto al tiempo y al lugar de la reacción:

$$r_{ij} = \frac{dn_{ij}}{dt} \frac{1}{O}. \quad (3-3)$$

Para reacciones heterogéneas se utiliza normalmente como lugar de reacción la masa momentánea o el área superficial del sólido. El área de reacción es una función del grado de conversión, ya que ésta va cambiando a medida que ocurre el proceso de gasificación. Para la mayoría de los carbonizados de carbón mineral y lignito se ha determinado una disminución en la velocidad de reacción con el aumento del grado de conversión. Algunos carbonizados de biomasa presentan un aumento en la velocidad de reacción en las etapas iniciales de la reacción, seguida de una disminución posterior [57].

Para la evaluación de datos experimentales de velocidad de reacción se acostumbra trabajar con el flujo de reacción:

$$\mathcal{R}_{ij} = r_{ij} O = \frac{dn_{ij}}{dt}. \quad (3-4)$$

Existen diferentes maneras de definir el área superficial que participa en la reacción:

- El área superficial total - TSA (calculada de acuerdo a los modelos de BET o Dubinin-Radushkevich).
- El área superficial activa - ASA.
- El área superficial reactiva - RSA.

Los conceptos de área superficial activa y reactiva se derivan de la teoría de los centros activos [54]. El ASA es el área superficial ocupada por centros activos en los cuales se forman complejos superficiales C(O) responsables de la ocurrencia de las reacciones de gasificación. El área superficial reactiva es aquella en la cual ocurren reacciones de gasificación pero no se forman complejos superficiales [52, 54, 59]. El uso de estos dos conceptos ha estado hasta ahora restringido en el área de la gasificación de carbonizados de biomasa. Debido a dificultades e incertidumbre en la determinación del área de reacción se ha usado frecuentemente la masa momentánea como el lugar de reacción.

Existen diversos tipos de modelos cinéticos a partir de los cuales se determinan expresiones para la velocidad de reacción. Estos se pueden clasificar en volumétricos o estructurales [21]. Los modelos estructurales tratan de describir la matriz sólida interna (modelos de granos) o la estructura porosa interna (modelos de desarrollo de poros) y las modificaciones que sufren durante la conversión del carbonizado. En los modelos volumétricos los cambios en la estructura porosa durante la conversión se describen por medio de correlaciones empíricas donde la porosidad o las propiedades de los poros no aparecen explícitamente. En cualquiera de los dos casos la velocidad de reacción se puede expresar por medio de un término de cinética química que tiene en cuenta los efectos de la temperatura y la presión parcial de los reactantes y un término estructural, implícito o explícito, que describe los efectos estructurales (superficie actual sobre superficie inicial, centros activos o reactivos disponibles y evolución de la porosidad), de acuerdo a la Ec. 3-5 [21],

$$r = r_c(T, p_i) r_s(X), \quad (3-5)$$

con r_c el término de la ecuación de la velocidad de reacción, que es dependiente de la temperatura (T) y la presión parcial de los reactantes (p_i) y r_s el término dependiente de la estructura, la cual a su vez depende del grado de reacción (X). Para el caso en que la suposición de un perfil estructural constante sea válida, se puede eliminar la dependencia de los efectos estructurales, obteniendo una expresión para la cinética intrínseca.

3.1.1. Ley de potencias y mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

Dentro de los postulados cinéticos formales que se utilizan para reacciones heterogéneas de la forma:

$$\nu_A A_g + \nu_2 C_s = \nu_B B_g, \quad (3-6)$$

se encuentran algunos que llevan al uso de ecuaciones con una ley de potencias y otros que llevan al uso de ecuaciones hiperbólicas, como la del tipo Langmuir-Hinshelwood [21].

En las expresiones de ley de potencias se desprecian los efectos causados por reacciones secundarias o simultáneas. En estas ecuaciones no se tienen en cuenta las variaciones en la estructura del sólido, de tal manera que solo es posible determinar una única velocidad de reacción cuando el proceso se desarrolla a temperatura constante. Esta velocidad debe relacionarse con una variación de masa en un intervalo determinado durante el proceso de conversión. Una expresión de este tipo se presenta mediante la siguiente ecuación 3-7:

$$r_A = k p_A^n p_C^m. \quad (3-7)$$

El mecanismo de Langmuir-Hinshelwood tiene en cuenta la adsorción de especies durante la reacción; este mecanismo supone que el agente de reacción se adsorbe inicialmente en la matriz sólida y luego reacciona. La reacciones gas-sólido ocurren de manera general en tres pasos:

- El reactante gaseoso es adsorbido en un centro activo (*) en la superficie del sólido:



- Posteriormente las especies adsorbidas reaccionan entre ellas, con la matriz sólida o con especies presentes en la fase gaseosa. Para el caso de la gasificación la reacción se puede representar así:



donde la especie adsorbida A^* reacciona para convertirse en la especie adsorbida B^*

- Finalmente los productos son desorbidos de la matriz sólida:



Posteriormente se plantean las ecuaciones de velocidad de reacción para cada paso. Las ecuaciones siguen la teoría de Langmuir en la cual las reacciones que involucran adsorción son proporcionales a la cantidad de sitios activos libres en la superficie del sólido y las reacciones de desorción son proporcionales a la cantidad de sitios activos ocupados en el sólido. La cantidad de sitios activos libres u ocupados en la superficie se caracteriza por medio del grado de llenado (Θ_i) el cual expresa la relación entre el número de moles adsorbidas totales con respecto al número de moles adsorbidas en la primera capa de adsorción [51].

El conjunto de ecuaciones para la velocidad de reacción para cada paso involucrado en el mecanismo descrito por las Ec. 3-8 a 3-10 es:

$$r_1 = k_1 \Theta_0 p_A, \quad (3-11)$$

$$r_2 = k_2 \Theta_A, \quad (3-12)$$

$$r_3 = k_3 \Theta_A, \quad (3-13)$$

$$r_4 = k_4 \Theta_B, \quad (3-14)$$

$$r_5 = k_5 \Theta_B, \quad (3-15)$$

$$r_6 = k_6 \Theta_B p_B. \quad (3-16)$$

Donde Θ_0 representa la cantidad de sitios libres en la superficie. Adicionalmente se debe cumplir la relación:

$$\Theta_A + \Theta_B + \Theta_0 = 1. \quad (3-17)$$

Teniendo en cuenta las siguientes suposiciones:

- Las reacciones inversas dadas por las Ec. 3-14 y 3-16 son despreciables ($k_4 = k_6 = 0$).
- La desorción del complejo B^* es rápida de tal manera que el valor de Θ_B es pequeño ($k_5 \gg k_3$ y $\Theta_B \approx 0$).

El mecanismo simplificado se puede escribir así:



$$\Theta_A + \Theta_0 = 1. \quad (3-20)$$

Las ecuaciones de velocidad de reacción que se tienen en cuenta para el análisis están dadas por las Ec. 3-11, 3-12 y 3-13.

Para la determinación de una ecuación para la velocidad de reacción se pueden aplicar los siguientes conceptos:

1. Paso limitante de la velocidad de reacción.
2. Condición de quasi-equilibrio de Bodenstein.
3. Alta concentración de una de las especies en comparación con las demás.

El concepto 3 ya se aplicó al asumir que el grado de llenado Θ_B es pequeño, lo que implica un valor de Θ_A grande.

Aplicando el concepto del paso limitante de la reacción a la reacción superficial (Ec. 3-19), se supone que la reacción de la Ec. 3-10 es lenta comparada con las reacciones de las Ec. 3-8 y 3-9, es decir, la adsorción de A se encuentra en equilibrio:

$$k_1\Theta_0 p_A = k_1(1 - \Theta_A) p_A = k_2\Theta_A, \quad (3-21)$$

$$\Theta_A = \frac{k_1/k_2 p_A}{1 + k_1/k_2 p_A}. \quad (3-22)$$

Reemplazando en la Ec. 3-13,

$$r_3 = \frac{k_3 K p_A}{1 + K p_A}, \quad (3-23)$$

se obtiene una expresión del tipo Langmuir-Hinshelwood para la velocidad de reacción de una reacción heterogénea.

La dependencia de la temperatura del coeficiente de la velocidad de reacción k_3 se expresa a través de una ecuación del tipo Arrhenius:

$$k_3 = k_{30} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (3-24)$$

La dependencia de la temperatura del coeficiente de adsorción K se determina a través de la ecuación de van't Hoff:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (3-25)$$

Para el caso de reacciones en las que interviene más de una molécula, Hougen y Watson [42] desarrollaron expresiones que resultan en ecuaciones del tipo Langmuir-Hinshelwood. Estas se pueden generalizar así:

$$r_A = \frac{k K_A p_A}{1 + \sum K_i p_i}. \quad (3-26)$$

Esta ecuación tiene en cuenta el efecto inhibitorio de otras especies adsorbidas en el sólido en el momento de la reacción.

3.1.2. Modelo aleatorio de poros

Los modelos que tienen en cuenta las variaciones en la estructura del sólido incluyen en la ecuación de la velocidad de reacción un término que depende de las propiedades estructurales del carbonizado. Los modelos que utilizan este procedimiento se pueden dividir en modelos experimentales y modelos teóricos. En la referencia [57] se hace una descripción de los modelos más usados.

Dentro de los modelos teóricos se encuentran el modelo de granos (del inglés "Grain-Model") desarrollado por Petersen en 1957 [71] y el modelo aleatorio de poros (del inglés Random-Pore-Model") de Bhatia y Perlmutter [9, 10] publicado en 1980, que incorpora el primer modelo como un caso particular. Estos modelos consideran que la velocidad de reacción es proporcional al área superficial total y tienen en cuenta su variación debido al aumento en el diámetro de los poros del material sólido. El modelo de aleatorio de poros considera adicionalmente la disminución del área al colapsar las paredes de los poros en sus intersecciones y se ajusta mejor para sólidos con una distribución amplia de poros. Este modelo simula comportamientos que presentan o no un aumento en la velocidad de reacción. En la Figura 3-1 se indica esquemáticamente el desarrollo de las superficies de

los poros cilíndricos en una superficie.

En su modelo, Bathia y Perlmutter atribuyen el aumento inicial en la velocidad de reacción al aumento del área superficial debido al crecimiento de los poros del material. Este efecto es posteriormente superado por la destrucción de la estructura de poros al colapsar éstos continuamente en sus intersecciones.

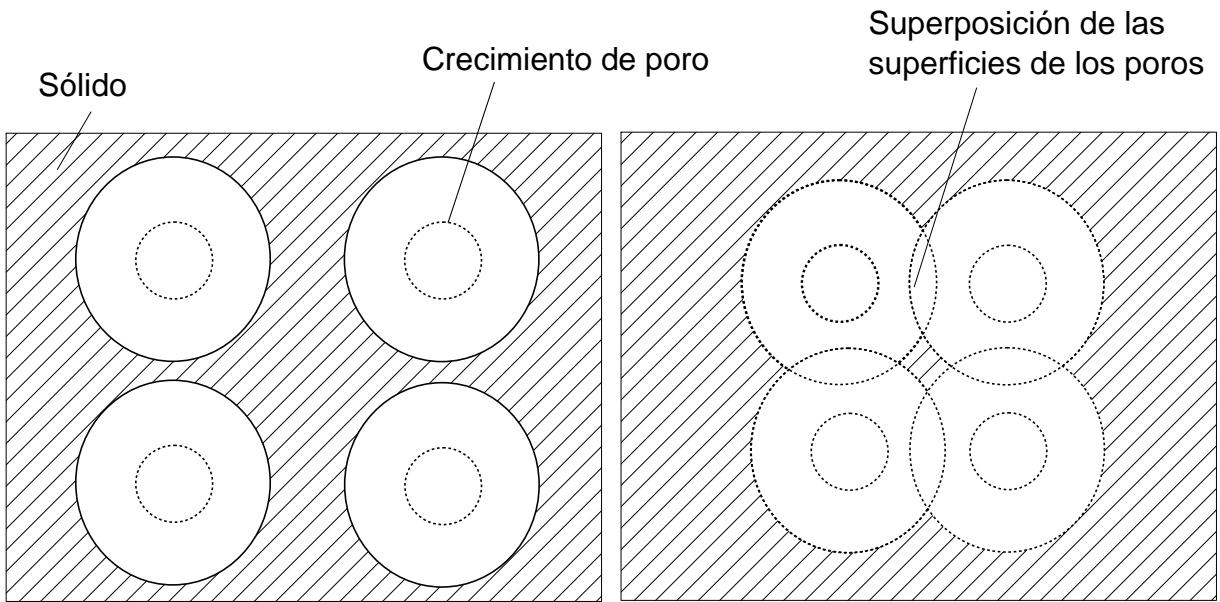


Figura 3-1: Representación esquemática del desarrollo de las superficies de los poros cilíndricos, que crecen y se unen debido a las reacciones heterogéneas (izquierda y derecha, sistema sin y con superposición de poros, respectivamente) [9].

El flujo másico de reacción del sólido durante la gasificación viene dado por:

$$-\mathcal{R} = k(T) c_{\text{H}_2\text{O}}^n \rho_w \left(\frac{A}{A_0} \right). \quad (3-27)$$

El coeficiente de la velocidad de reacción $k(T)$ se describe a través de la ecuación de Arrhenius. El desarrollo del área superficial interna $\left(\frac{A}{A_0} \right)$ se determina a partir del planteamiento de un balance de población para la distribución del número de poros en el material [43]. El modelo considera inicialmente la superficie específica A para el caso de un sistema sin superposición de poros y luego se introduce una relación para la superficie específica correspondiente al sistema con superposición de poros (ver Figura 3-1 izquierda y derecha, respectivamente). A partir de este análisis se obtiene la Ec. 3-28 que relaciona el área superficial con el volumen de la partícula e incluye los parámetros estructurales L_0 y A_0 , los

cuales representan la longitud de poros y el área superficial iniciales por unidad de masa del material sólido:

$$\frac{A}{A_0} = \left(\frac{V_F}{V_{F,0}} \right) \left[1 + \frac{4\pi L_0 V_{F,0}}{A_0^2} \ln \left(\frac{V_F}{V_{F,0}} \right) \right]^{1/2}. \quad (3-28)$$

Reemplazando esta expresión en la Ec. 3-27 se obtiene:

$$-\mathcal{R} = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} c_{H_2O}^n \rho_w \left(\frac{V_F}{V_{F,0}} \right) \left[1 + \psi \ln \left(\frac{V_F}{V_{F,0}} \right) \right]^{1/2}. \quad (3-29)$$

Con:

$$\rho_{w,0} = \frac{1}{V_{F,0}}, \quad (3-30)$$

$$\psi = \frac{4\pi L_0}{\rho_{w,0} A_0^2}, \quad (3-31)$$

los cuales representan la densidad verdadera inicial del sólido y un parámetro característico de la estructura inicial del sólido. Para una densidad verdadera constante del sólido, la relación de volumen es igual a la relación de masa. Para la relación de volúmenes se desarrolla en este modelo la siguiente expresión que incluye, además de parámetros estructurales, la variable de tiempo t :

$$\frac{V_F}{V_{F,0}} = w_{F,waf} = \exp \left[-\frac{k(T)c^n t}{V_{F,0}} (A_0 + \pi L_0 k(T) c^n t) \right]. \quad (3-32)$$

De manera adimensional esta expresión se puede escribir así:

$$\frac{V_F}{V_{F,0}} = w_{F,waf} = \exp \left(- \left[\tau + \frac{1}{4} \psi \tau^2 \right] \right). \quad (3-33)$$

Con τ el parámetro adimensional de tiempo:

$$\tau = k(T) c^n A_0 \rho_{w,0} t. \quad (3-34)$$

Finalmente se obtiene para el flujo mísico de reacción la relación:

$$-\mathcal{R} = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} c_{H_2O}^n \rho_w (w_{F,waf}) [1 + \psi \ln (w_{F,waf})]^{1/2}. \quad (3-35)$$

3.2. Reacciones químicas y fenómenos de transporte

Adicionalmente a los pasos mencionados anteriormente (adsorción - reacción - desorción) por medio de los cuales se puede explicar el desarrollo de reacciones heterogéneas, existen cuatro pasos adicionales que se relacionan con el transporte del agente de reacción y los productos desde y hacia el exterior de la partícula. El desarrollo de reacciones heterogéneas se compone entonces de siete pasos:

1. Difusión del agente de reacción a través de la capa límite desde el flujo de gas a la superficie del sólido.
2. Difusión del agente de reacción a través de los poros del sólido.
3. Adsorción del agente de reacción en la superficie del sólido.
4. Reacción del agente de reacción y formación de productos.
5. Desorción del producto de la superficie del sólido.
6. Difusión del producto a través de los poros del sólido.
7. Difusión del producto a través de la capa límite desde la superficie del sólido hacia el flujo de gas.

Los pasos 3, 4 y 5 corresponden a la reacción química. La presencia de fenómenos de transferencia de calor y de masa ocasionan que existan gradientes de temperatura y concentración en la capa límite y en el sólido. El paso limitante del proceso que determina la velocidad de reacción global es aquel que ocurre más lentamente. En la Figura 3-2 se presenta la influencia de la existencia de gradientes de concentración en la energía de activación, determinada experimentalmente para condiciones isotérmicas [80].

En la Figura 3-3 se presenta la variación de la concentración del agente de reacción en función del paso limitante de la velocidad de reacción. Cuando se cuenta con bajas temperaturas, tamaños de partícula pequeños y altos flujos de gas se puede despreciar la existencia de gradientes de concentración y temperatura. Bajo éstas condiciones la concentración del agente de reacción es la misma en el flujo de gas, en la capa límite y en la partícula. La reacción heterogénea ocurre en el intervalo dominado por la reacción química (intervalo I en la Figura 3-2) y la velocidad de reacción es solamente una función de la temperatura y la concentración del agente de reacción.

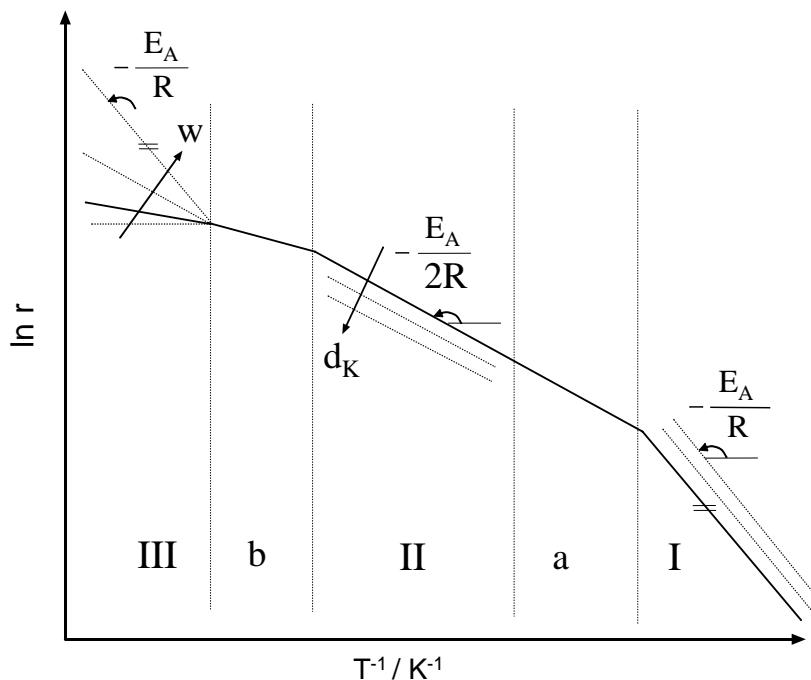


Figura 3-2: Dependencia de la temperatura de la energía de activación de una reacción heterogénea de fenómenos de transporte de masa [80].

A partir de mediciones experimentales en este intervalo se obtiene la velocidad de reacción química y la energía de activación verdadera del proceso. Ya que la dependencia de la temperatura de una reacción química es mayor a la dependencia de la temperatura de fenómenos de transporte, al aumentar la temperatura se espera una mayor influencia de los fenómenos de transporte en el proceso lo cual conlleva a la formación de gradientes de concentración.

En el intervalo II de la Figura 3-2 la velocidad de reacción está influenciada por gradientes de concentración en el interior de las partículas (ver Figura 3-3). La velocidad de reacción es dependiente de la temperatura, la concentración y adicionalmente del tamaño de partícula. La energía aparente de reacción determinada a partir de mediciones experimentales en este intervalo es aproximadamente la mitad de la energía de activación verdadera [80]. En el intervalo III se presentan tanto gradientes en la partícula como gradientes en la capa límite, la velocidad de reacción es adicionalmente una función del flujo del fluido que contiene el agente de reacción. Dependiendo de la velocidad del flujo se pueden obtener energías de activación que varían entre la energía de activación verdadera y 5 kJ/mol [3]. El valor de la energía de activación está determinado por el valor del coeficiente de difusión en la capa límite y el coeficiente de la velocidad de reacción, ambos

dependientes de la temperatura. En el intervalo III es posible determinar la energía verdadera de activación para el caso en que el agente de reacción reacciona completamente en la superficie de la partícula sólida y la velocidad de reacción está limitada por la reacción química. En el caso que se obtengan energías de activación cercanas a los 5 kJ/mol, el proceso está determinado por la difusión a través de la capa límite.

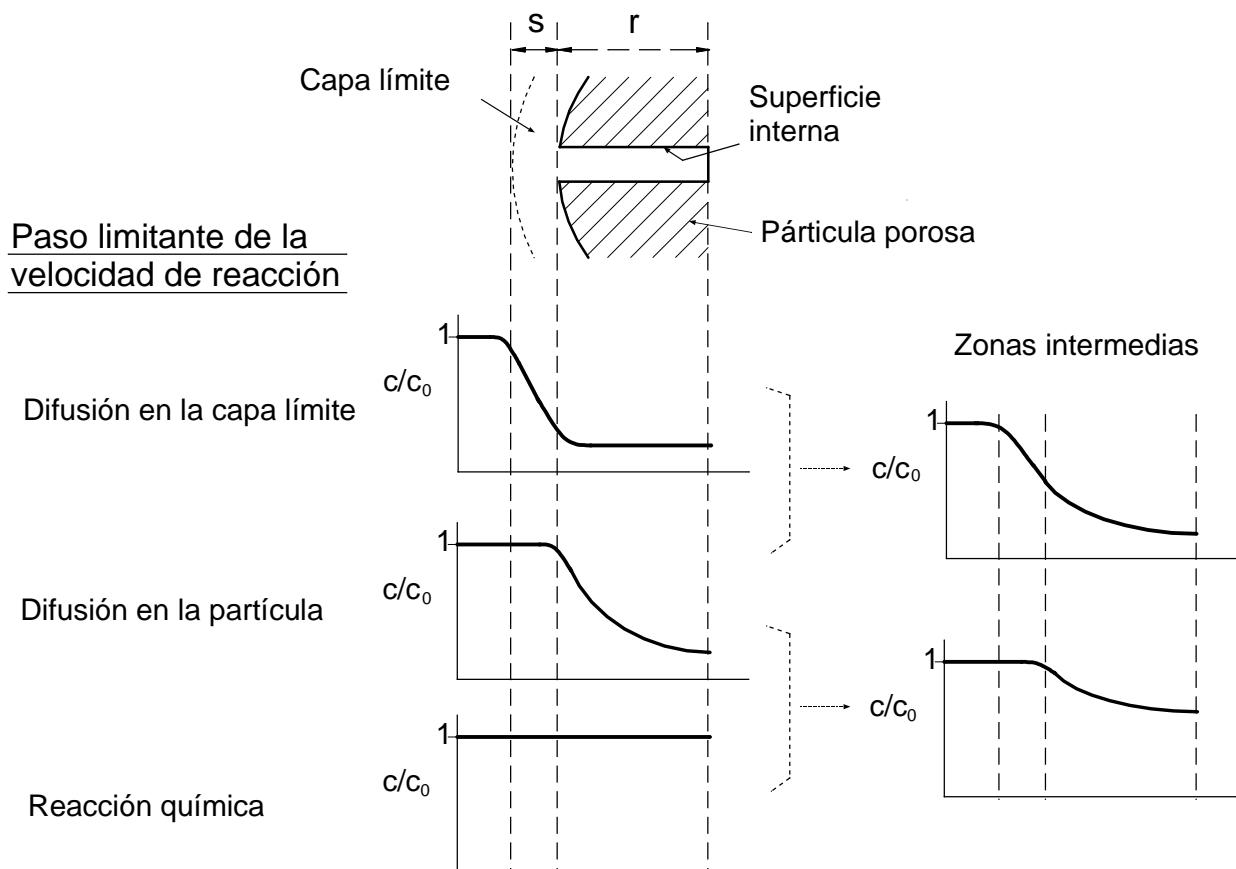
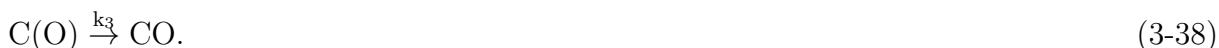


Figura 3-3: Variación de la concentración del agente de reacción en función del paso limitante en la reacción. Las zonas intermedias corresponden al caso en que los dos efectos determinan el proceso.

3.3. Mecanismo de reacción de la gasificación de carbonizados

El presente trabajo se centra en el estudio del proceso de gasificación de carbonizados de biomasa con H_2O y CO_2 como agentes de reacción. En esta sección se presentan en detalle los mecanismos de las reacciones de gasificación con estos agentes de reacción y las ecuaciones cinéticas que se obtienen.

La gasificación de carbonizados con CO₂ puede describirse a través del siguiente mecanismo [55]:



Con k₁, k₂ y k₃ constantes del tipo Arrhenius. C_f representa un centro activo en el sólido y C(O) un complejo activo carbón - oxígeno. La presencia de CO ocasiona un efecto inhibitorio disminuyendo la concentración en estado estacionario de C(O) por la reacción expresada mediante la Ec. 3-37. La tasa de gasificación según las Ec. 3-36 a 3-38 se puede expresar como:

$$r_m = \frac{k_1 p_{CO_2}}{1 + (k_2/k_3)p_{CO} + (k_1/k_3)p_{CO_2}}. \quad (3-39)$$

Cuando las concentraciones de CO son pequeñas, o cuando el efecto inhibitorio no se tiene en cuenta, se puede utilizar un modelo simple de la forma:



Y la expresión de la velocidad de reacción es:

$$r_m = k_0 p_{CO_2}^n. \quad (3-41)$$

La gasificación de carbonizados con H₂O es más compleja que la gasificación con CO₂ por la acción simultánea de gases como el H₂, CO₂ y CO de acuerdo a la reacción de conversión agua - gas Ec. 2-6:



Esta reacción es lenta en ausencia de catalizadores o material inorgánico en el carbonizado. La cantidad de CH₄ formado a presión atmosférica es pequeña (normalmente se desprecia) y se atribuye a una reacción entre el carbón y el hidrógeno; a presiones altas la cantidad de metano formado como consecuencia del los efectos del H₂O es considerable y no puede despreciarse [11]. La gasificación con vapor de agua ocurre de acuerdo a dos mecanismos básicos: el mecanismo de intercambio de oxígeno y el mecanismo de inhibición de

hidrógeno. Los pasos que se consideran son:



El mecanismo de intercambio de oxígeno se describe por los pasos dados por las Ec. 3-42 a 3-44; el mecanismo de inhibición de hidrógeno consiste de los pasos dados por las Ec. 3-42, 3-44 y 3-45, 3-46 o la combinación de aquellos indicados por las Ec. 3-42, 3-44 y 3-47, 3-48. Para el primer caso, la causa de la inhibición es la formación de un complejo $C(H)_2$, en el segundo caso ocurre adsorción química disociativa de H_2 en centros activos disponibles para el mecanismo de intercambio de hidrógeno.

Para todos los casos, la ecuación para la cinética de reacción es idéntica [6]:

$$r_m = \frac{k_1 p_{H_2O}}{1 + f(p_{H_2}) + (k_1/k_3)p_{H_2O}} \quad (3-49)$$

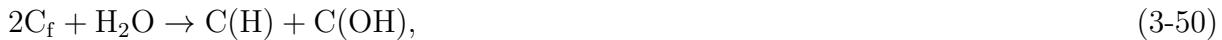
La función $f(p_{H_2})$ depende del mecanismo seleccionado, como se indica en la Tabla 3-1:

Tabla 3-1: Expresiones para la función $f(p_{H_2})$ de la ecuación de la velocidad de reacción, Ec. 3-49 [6].

Mecanismo	$f(p_{H_2})$
Intercambio de oxígeno	$k_2/k_3 p_{H_2}$
Inhibición de hidrógeno por formación de un complejo $C(H)_2$	$k_4/k_5 p_{H_2}$
Inhibición de hidrógeno por formación de un complejo $C(H)$	$k_6/k_7 p_{H_2}^{0,5}$

La expresión para la velocidad de reacción que tiene en cuenta el mecanismo de intercambio de oxígeno es la que normalmente se usa, ya que experimentalmente se ha podido

corroborar. Un mecanismo más elemental de la reacción C-H₂O es [55]:



donde C(H) y C(OH) son compuestos intermedios de corta duración. Éste mecanismo se reduce al mecanismo de intercambio de oxígeno presentado a través de las Ec. 3-42 a 3-44.

De la misma manera que para la gasificación con CO₂, la mayoría de los análisis cinéticos considera un modelo global de gasificación de carbonizados con vapor de agua, representado por la expresión:



Y la expresión de la velocidad de reacción es:

$$r_m = k_0 p_{CO_2}^n. \quad (3-55)$$

3.4. Estudios de gasificación de carbonizados de biomasa

Las primeras investigaciones encaminadas al estudio de la cinética de carbonizados de biomasa se realizan a partir de los años 40 del siglo pasado. Las investigaciones se centraron principalmente en el estudio en carbonizados de cáscaras de coco [27, 28, 60], carbonizados de azúcar [81, 86] y madera [12]. A partir de los años 80, motivados por la crisis en el uso de combustibles fósiles el número de investigaciones se incrementa considerablemente hasta el presente. En la Tabla 3-2 se hace una presentación de numerosas investigaciones realizadas junto con las condiciones experimentales y los parámetros obtenidos.

En la mayoría de los artículos se utilizan expresiones de ley de potencias e hiperbólicas de acuerdo a las Ec. 3-39, 3-41, 3-49 y 3-55, usando para la gasificación con H₂O el mecanismo de intercambio de oxígeno. Los experimentos se llevan a cabo principalmente en equipos de termogravimetría (TGA) y reactores de lecho fijo. La gasificación se lleva a cabo a presión atmosférica y de manera isotérmica a temperaturas entre 873 y 1373 K. La temperatura se escoge teniendo en cuenta que el proceso ocurra en el intervalo dominado por la reacción química. Como materia prima se utiliza principalmente madera

de diferentes tipos y en menor proporción residuos agroindustriales como la cáscara de coco y la paja. Los carbonizados se generan en la mayoría de los casos bajo condiciones de pirólisis lenta.

A partir de un análisis de los resultados obtenidos en estos trabajos se establece que las energías de activación varían entre 81,7 y 251 kJ/mol (con la mayoría de los valores entre 200 y 250 kJ/mol) para la gasificación con CO₂ y 105 a 267 kJ/mol (con la mayoría de los valores entre 180 y 200 kJ/mol) para la gasificación con H₂O.

Tabla 3-2: Resumen sobre estudios de cinética de la gasificación de carbonizados de biomasa.

Autor	Equipo/ agente	Materia prima	Condiciones experimentales	Ecuación cinética	Parámetros
Gadsby, J. et al. (1946) [27]	Lecho fijo H ₂ O	Cáscaras de coco	Isotérmico T = 973 K p _{H₂O} = 27 – 100 kPa p = 0,1 Mpa	r _m = $\frac{k_1 p_{H_2O}}{1+k_2 p_{H_2O}+k_3 p_{H_2}}$	k ₁ (973 K)=3,6 · 10 ⁻⁴ mol/(min atm g) k ₂ (973 K)=40 atm ⁻¹ k ₃ (973K)=1,0 atm ⁻¹
Gadsby, J. et al. (1948) [28]	Lecho fijo CO ₂	Cáscaras de coco	Isotérmico T = 973 - 1103 K pCO ₂ = 1 – 101 kPa pCO = 0 – 13,3 kPa p = 0,1 Mpa	r _m = $\frac{k_1 p_{CO_2}}{1+k_2 p_{CO_2}+k_3 p_{CO}}$	k _{0,1} =10 ^{8,8} mol/(min atm g) k _{0,2} =10 ^{-7,9} atm ⁻¹ k _{0,3} =10 ^{6,5} atm ⁻¹ E _{A,1} = 246 kJ/mol E _{A,2} = 190 kJ/mol E _{A,3} = 126 kJ/mol
Groene- veld et al. (1980) [34]	TGA ¹ CO ₂ H ₂ O	Madera de pino	Isotérmico T = 1073 - 1273 K cCO ₂ = 0,1 – 2,2 mol/m ³ cH ₂ O = 0,05 – 0,3 mol/m ³ c _s = 0 – 25000 mol/m ³ p = 0,1 Mpa	r _m =k _c _s (cCO ₂ + cH ₂ O) ^{0,7}	E _A =217,1 kJ/mol k ₀ =10 ⁶ - 10 ⁷ $\frac{m^{2,1}}{mol^{0,7}s}$

¹TGA: Análisis en equipo de termogravimetría

Tabla 3-2: Resumen sobre estudios de cinética de la gasificación de carbonizados de biomasa (continuación).

Autor	Equipo/ agente	Materia prima	Condiciones experimentales	Ecuación cinética	Parámetros
Hawley et al. (1983) [38]	Lecho fijo H_2O	Madera de álarro	Isotérmico $T = 958 \text{ K}$ $p_{\text{H}_2\text{O}} = 46 - 100 \text{ kPa}$ $p = 0,1 \text{ Mpa}$	$r_m = \frac{k p_{\text{H}_2\text{O}}}{k_1 p_{\text{H}_2\text{O}} + 1}$	$E_A = 156 \text{ kJ/mol}$ $k_0 = 32,9 \cdot 10^3 \text{ mol}/(\text{min g kPa})$ $k_1(898\text{K}) = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{min g kPa})$ $k_2(898\text{K}) = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ 1/kPa}$
DeGroot et al. (1985) [20]	Lecho fijo CO_2 H_2O	Madera de abeto y álarro	Isotérmico $T = 973 - 1173 \text{ K}$ $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,08 \text{ kPa}$ $x_{\text{CO}_2} = 0,33 \text{ kPa}$ $p = 0,1 \text{ Mpa}$	$r_m = k = k_0 \exp^{-\frac{E_A}{RT}}$	$E_{A,\text{CO}_2,\text{álarro}} = 196 \text{ kJ/mol}$ $E_{A,\text{CO}_2,\text{abeto}} = 221 \text{ kJ/mol}$ $k_0,\text{CO}_2,\text{álarro} = 8,8 \cdot 10^9 \text{ mol}/(\text{s kg})$ $k_0,\text{CO}_2,\text{abeto} = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ mol}/(\text{s kg})$ $E_{A,\text{H}_2\text{O},\text{álarro}} = 188 \text{ kJ/mol}$ $E_{A,\text{H}_2\text{O},\text{abeto}} = 258 \text{ kJ/mol}$ $k_0,\text{H}_2\text{O},\text{álarro} = 8,8 \cdot 10^8 \text{ mol}/(\text{s kg})$ $k_0,\text{H}_2\text{O},\text{abeto} = 4,8 \cdot 10^{11} \text{ mol}/(\text{s kg})$
Nandi et al. (1985) [68]	TGA H_2O	Madera de arce y pino	Isotérmico $T = 977 - 1200 \text{ K}$ $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5 - 1$ $x_{\text{H}_2} = 0,05 - 0,25$ $p = 0,17 - 2,17 \text{ Mpa}$	$r_m = k$	$E_{A,\text{Arce}} = 167 \text{ kJ/mol}$ $k_0,\text{Arce} = 4,025 \cdot 10^5 \text{ 1/s}$ $E_{A,\text{Pino}} = 164 \text{ kJ/mol}$ $k_0,\text{Pino} = 2,14 \cdot 10^5 \text{ 1/s}$

Tabla 3-2: Resumen sobre estudios de cinética de la gasificación de carbonizados de biomasa (continuación).

Autor	Equipo/ agente	Materia prima	Condiciones experimentales	Ecuación cinética	Parámetros
van der Aarsen et al. (1985) [1]	Lecho fluidizado CO ₂	Madera de haya	Isotérmico T = 973 - 1273 K c _{CO₂} =0,4 - 4 mol/m ³ p = 0,1 Mpa	r _m =kc _{CO₂} ⁿ	E _A =166 kJ/mol k ₀ =7,2 mol ^{0,17} m ^{0,49} /s n = 0,83
Plante et al. (1988) [72]	Lecho fijo CO ₂	Madera de álamo	Isotérmico T = 993 - 1233 K p _{CO₂} = n.r. ² p = 0,1 - 6 Mpa	$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^\beta(1 - \alpha)^\gamma p_{CO_2}^n$	$\gamma = 1 - 8$ $\beta \approx 0,1$ Carbonizado producido en vacío E _A =81,7 - 126,2 kJ/mol k ₀ =4676 - 30407 MPa ^{-γ} min ⁻¹ n = 0,7 - 1,2
Standish et al. (1988) [83]	TGA H ₂ O	Madera de caucho	Isotérmico T = 1123 - 1373 K x _{CO₂} =0,2 - 1 p = 0,1 Mpa	$r_m = \frac{kx_{CO_2}^n}{R_0^m}$	E _A =210 kJ/mol k ₀ =2,97 1/min n = 0,71 m = 0,81

²n.r.: No se reporta

Tabla 3-2: Resumen sobre estudios de cinética de la gasificación de carbonizados de biomasa (continuación).

Autor	Equipo/ agente	Materia prima	Condiciones experimentales	Ecuación cinética	Parámetros
Li et al. (1991) [56]	TGA H_2O	Licor negro	Isotérmico $T = 873 - 973 \text{ K}$ $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0 - 0,15$ $x_{\text{H}_2} = 0 - 0,15$ $p = 0,1 \text{ Mpa}$	$r_m = k$ $r_m = \frac{K' x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}} + K'_{\text{H}_2} x_{\text{H}_2}}$	$E_A = 210 \text{ kJ/mol}$ $K'_{\text{H}_2} (293 \text{ K}) = 1,42$ $K' (293 \text{ K}) = 0,2 \text{ 1/min}$
Kojima et al. (1993) [53]	Lecho fluidizado H_2O	Aserrín	Isotérmico $T = 1123 - 1223 \text{ K}$ $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0 - 58 \text{ kPa}$ $p = 0,1 \text{ Mpa}$	$r_m = kp_{\text{H}_2\text{O}}^n$	$E_A = 179 \text{ kJ/mol}$ $k_0 = 1,773 \cdot 10^3 \text{ P}_{\text{a}}^{-0,41s^{-1}}$ $n = 0,41$
Rodriguez- Mirasol et al. (1991) [78]	TGA CO_2	Lignina de eucalipto	Isotérmico $T = 1023 - 1223 \text{ K}$ $p_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ Mpa}$ $p = 0,1 \text{ Mpa}$	n.r. ²	$E_A = 230 \text{ kJ/mol}$
Moilanen et al. (1993) [65]	Lecho fijo H_2O	Madera Turba Licor Negro	Isotérmico $T = 893 - 1250 \text{ K}$ $p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{n. r.}$ $p = 0,1 \text{ Mpa}$	$r_m = \frac{Ak_D k_C}{k_D + k_C}$	$E_A, \text{Madera} = 196 \text{ kJ/mol}$ $E_A, \text{Turba} = 267 \text{ kJ/mol}$ $E_A, \text{Licor negro} = 226 \text{ kJ/mol}$

Tabla 3-2: Resumen sobre estudios de cinética de la gasificación de carbonizados de biomasa (continuación).

Autor	Equipo/ agente	Materia prima	Condiciones experimentales	Ecuación cinética	Parámetros
Stoltze et al. (1994) [84]	TGA H_2O	Paja	Isotérmico $T = 1023 - 1223 \text{ K}$ $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0 - 100 \text{ kPa}$ $p = 0,1 \text{ MPa}$	$r_m = k \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P} \right)^n$	$E_A = 105 \text{ kJ/mol}$ $k_0 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ $n = 0,5$
Bandyopadhyay et al. (1996) [4]	TGA CO_2	Cáscaras de coco	Isotérmico $T = 1173 - 1323 \text{ K}$ $p_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ MPa}$ $p_{\text{CO}} = 20 - 81 \text{ MPa}$ $p = 0,1 \text{ MPa}$	$r_m = \frac{I_1 p_{\text{CO}_2}}{1 + I_2 p_{\text{CO}} + I_3 p_{\text{CO}_2}}$	$E_{A,1} = 155 \text{ kJ/mol}$ $E_{A,2} = 165 \text{ kJ/mol}$ $E_{A,3} = 251 \text{ kJ/mol}$ $I_2(1173-1323 \text{ K}) = 0,11 - 2,65 \text{ atm}^{-1}$ $I_3(1173-1323 \text{ K}) = 0,06 - 0,97 \text{ atm}^{-1}$
Tancredi et al. (1996) [85]	TGA CO_2	Madera de Eucalipto	Isotérmico No isotérmico $T = 1048 - 1123 \text{ K}$ $p_{\text{CO}_2} = \text{n.r.}$ $p = 0,1 \text{ MPa}$	n.r.	$E_A = 230 - 260 \text{ kJ/mol}$
Moilanen et al. (1997) [66]	TGA CO_2 H_2O	Madera de abeto	Isotérmico $T = 973 - 1173 \text{ K}$ $p_{\text{CO}_2} = \text{n.r.}$ $p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{n.r.}$ $p = 0,1 - 3 \text{ MPa}$	$r_m = k$ $r_m = \frac{k_1 p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_2 p_{\text{H}_2\text{O}} + k_3 p_{\text{H}_2}}$	$E_{A,\text{CO}_2} = 229 \text{ kJ/mol}$ $E_{A,\text{H}_2\text{O}} = 217 \text{ kJ/mol}$

Tabla 3-2: Resumen sobre estudios de cinética de la gasificación de carbonizados de biomasa (continuación).

Autor	Equipo/ agente	Materia prima	Condiciones experimentales	Ecuación cinética	Parámetros
Dassapa et al. (1998) [19]	Lecho fijo H_2O	Madera	Isotérmico $T = 1250 - 1390\text{ K}$ $p_{H_2O} = \text{n.r.}$ $p = 0,1\text{ MPa}$	$r_m = k$	$E_A = 212\text{ kJ/mol}$ $k_0 = 3,1 \cdot 10^6\text{ s}^{-1}\text{bar}^{-0,38}$ $n = 0,38$
Barrio et al. (2001) [7]	TGA CO_2	Madera de abedúl	Isotérmico $T = 1023 - 1223\text{ K}$ $p_{CO_2} = 20\text{ y }50\text{ kPa}$ $p_{CO} = 5 - 25\text{ kPa}$ $p = 0,1\text{ MPa}$	$r_m = k p_{CO_2}^n$ $r_m = \frac{k_{1f}}{1 + \frac{k_{1f}}{k_3} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}} + \frac{k_{1b}}{k_3} p_{CO}$	$E_A = 215\text{ kJ/mol}$ $E_{1,f} = 163\text{ kJ/mol}$ $k_{0,if} = 1,1 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}\text{bar}^{-1}$ $E_{1,b} = 28,6\text{ kJ/mol}$ $k_{0,1b} = 1,1 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}\text{bar}^{-1}$ $E_3 = 235\text{ kJ/mol}$ $k_{0,3} = 2,8 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$
Risnes et al. (2001) [77]	TGA CO_2	Trigo Madera de abeto	Isotérmico $T = 973 - 1273\text{ K}$ $p_{CO_2} = 3 - 100\text{ kPa}$ $p = 0,1\text{ MPa}$	$r_m = k p_{CO_2}^n$	$E_{A,Trigo} = 206\text{ kJ/mol}$ $k_{0,Trigo} = 19,7\text{ min}^{-1}$ $n_{Trigo} = 0,59$ $E_{A,Abeto} = 200\text{ kJ/mol}$ $k_{0,Abeto} = 21\text{ min}^{-1}$ $n_{Abeto} = 0,36$

Tabla 3-2: Resumen sobre estudios de cinética de la gasificación de carbonizados de biomasa (continuación).

Autor	Equipo/ agente	Materia prima	Condiciones experimentales	Ecuación cinética	Parámetros
Marquez-Montesinos et al. (2002) [61]	TGA CO ₂ H ₂ O	Cáscaras de toronja	Isotérmico T= 998 - 1073 K p _{H₂O} = 2 - 48 kPa p _{CO₂} = 0,1 MPa P = 0,1 MPa	r _m =k p _{H₂O} ⁿ	E _{A,CO₂} =200 - 250 kJ/mol E _{A,H₂O} =130 - 170 kJ/mol k _{0,CO₂} =2,7 ·10 ⁸ - 4,42 ·10 ¹⁰ 1/min n _{H₂O} =0,5 - 0,6
Wölk (2004) [92]	TGA CO ₂ H ₂ O	Madera de haya Cuesco de palma	Isotérmico T= 993 - 1053 K p _{H₂O} = 10 - 70 kPa p _{CO₂} = 30 - 100 MPa P = 0,1 MPa	r _m = $\frac{k_1/k_2 p_i}{1+1/k_2 p_i}$ i = CO ₂ , H ₂ O k ₁ = k _{0,1} exp ^{-E_A/RT} k ₂ = k _{0,2} exp ^{-ΔH/RT}	E _{A,1,CO₂,Haya} =200 kJ/mol ΔH _{CO₂,Haya} = -39 kJ/mol k _{0,1,CO₂,Haya} =1,8 ·10 ⁶ 1/s k _{0,2,CO₂,Haya} =3,12 ·10 ⁻⁷ 1/Pa E _{A,1,H₂O,Haya} =196 kJ/mol ΔH _{H₂O} = -35 kJ/mol k _{0,1,H₂O,Haya} =2,1 ·10 ⁷ 1/s k _{0,2,CO₂,Haya} =0,5 ·10 ⁻⁷ 1/Pa E _{A,1,CO₂,Cuesco} =299 kJ/mol ΔH _{CO₂,Cuesco} = -39 kJ/mol k _{0,1,CO₂,Cuesco} =6,5 ·10 ¹⁰ 1/s k _{0,2,CO₂,Cuesco} =0,9 ·10 ⁻⁷ 1/Pa E _{A,1,H₂O,Cuesco} =299 kJ/mol ΔH _{H₂O,Cuesco} = -37 kJ/mol k _{0,1,H₂O,Cuesco} =1,2 ·10 ¹¹ 1/s k _{0,2,CO₂,Cuesco} =0,4 ·10 ⁻⁷ 1/Pa

4 Caracterización de materias primas y productos

Las pruebas de caracterización realizadas a las materias primas y los carbonizados incluyen: caracterización de combustibles y caracterización microestructural. A continuación se presentan los métodos utilizados.

4.1. Caracterización de combustibles

Estas pruebas comprenden la determinación del análisis próximo (contenido de agua, de ceniza y de materia volátil), el análisis último (contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno) y el poder calorífico. La caracterización se lleva a cabo según normas existentes para combustibles sólidos.

4.1.1. Análisis próximo

Contenido de humedad (humedad analítica): se determina por medio de la norma DIN 51718. Una muestra sólida de $1,0 \pm 0,1$ g con tamaño de partículas menor a 1 mm se calienta en un horno hasta una temperatura de 106 °C y se sostiene a esta temperatura hasta no detectar variaciones en la masa. El contenido de humedad se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$w = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \quad (4-1)$$

Contenido de ceniza: por medio de esta prueba se determina el contenido de material mineral en un combustible sólido el cual es el residuo remanente luego de su combustión completa del combustible con oxígeno a alta temperatura. El contenido de ceniza se determina según la norma DIN 51719 que se utiliza para combustibles sólidos como carbón mineral, coque, lignitos, turba, carbón vegetal y briquetas producidas a partir de estos materiales. Se pesan muestras de $1 \pm 0,1$ g con precisión de 0,1 mg y tamaño de grano menor a 0,2 mm. La muestra se calienta en un horno desde temperatura ambiente hasta 500 ± 10 °C en un tiempo de 60 min. Luego, en una segunda etapa de calentamiento la

muestra se lleva a 815 ± 10 °C y se sostiene a esa temperatura por al menos 60 min.

El recipiente empleado para la realización de la prueba se encuentra fabricado de material inerte (porcelana, dióxido de silicio o platino) y es diseñado de tal manera que la distribución del área de prueba no es mayor a $0,1 \text{ g/cm}^2$. Mientras el recipiente se enfriá al final de la prueba, debe reposar en un desecador sin medio de secado ya que la ceniza del carbón tiene carácter higroscópico. Para el cálculo del contenido de ceniza en base libre de agua se emplea la relación:

$$a_{wf} = \frac{m_f}{m_0} \left(\frac{1}{1-w} \right) \quad (4-2)$$

Contenido de materia volátil: se realiza según el procedimiento indicado en la norma DIN 51720, establecida originalmente para carbón mineral, lignitos y coque. Por medio de esta prueba se cuantifican los productos de la descomposición de la materia orgánica contenida en el material sólido cuando este es sometido a una temperatura de 900 °C en ausencia de aire. Para esta prueba se pesan muestras de $1,0 \pm 0,1$ g con precisión de 0,1 mg y tamaño de grano menor a 0,2 mm. Las muestras se secan según lo indica la norma DIN 51718. El horno se precalienta a 900 °C y se deja estabilizar la temperatura; luego se introducen las muestras. Después de 7 min se retiran del horno, se dejan enfriar por 3 min y se introducen en un desecador, hasta que alcanzan la temperatura ambiente. Finalmente se vuelven a pesar. Para el cálculo del contenido de materia volátil en base seca y libre de ceniza se utiliza la siguiente expresión:

$$F_{waf} = \left[\left(\frac{m_0 - m_f}{m_0} \right) - w \right] \left(\frac{1}{1-w} \right) \left(\frac{1}{1-a_{wf}} \right) \quad (4-3)$$

4.1.2. Análisis elemental

Este análisis consiste en la determinación del contenido de los elementos C, H, N, O y S en materiales orgánicos. El análisis se hace a través de un analizador elemental de la marca Carlo Erba, modelo 1106 complementado con una microbalanza Sartorius M500P y un software EAGER. El tamaño de las muestras que se analizan es de 1,0 mg. Este equipo realiza la combustión de la muestra a 1023 °C seguida de una reducción de los gases formados hacia N_2 , CO_2 , H_2O y SO_2 . Posteriormente se realiza un análisis de cromatografía mediante un detector de conductividad térmica. Se determina el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Por diferencia se calcula el contenido de oxígeno. El contenido de azufre no se determina, ya que su presencia en la biomasa es despreciable. Mediciones del contenido de azufre realizadas en el mismo equipo indican un valor de 0,0% para carbonizados y activados de cuesco de palma y madera de haya.

4.1.3. Poder calorífico

Materiales sólidos: se determina con una bomba calorimétrica de acuerdo a la norma DIN 51900. La muestra se ubica dentro de la bomba calorimétrica donde es sometida a una presión de oxígeno de 30 ± 2 MPa. Posteriormente la bomba se sitúa dentro de un baño de agua de temperatura homogénea. El sistema se enciende por medio de una chispa a través de un circuito eléctrico. El cambio en la energía del sistema debido a la combustión de la muestra se determina a través del cambio en la temperatura del agua. El poder calorífico se determina a partir de la siguiente relación:

$$H_o = \frac{C \Delta T - (H_{\text{alambre}} - H_{\text{subproductos}})}{m} \quad (4-4)$$

Donde H_{alambre} y $H_{\text{subproductos}}$ son las entalpías de combustión del alambre usado en el circuito de encendido y de ácido nítrico y ácido sulfúrico, productos secundarios de la combustión, respectivamente.

Existen diversas correlaciones empíricas entre las propiedades del sólido y el valor del poder calorífico. Dentro de estas las que proporcionan mejores aproximaciones son aquellas que relacionan la composición elemental del sólido con su poder calorífico. En este trabajo se utiliza la correlación desarrollada por Boie [13] para combustibles sólidos:

$$H_{o,wf}/(MJ/kg) = 34,83c_{wf} + 115,84h_{wf} + 10,47s_{wf} + 6,28n_{wf} - 10,80o_{wf}. \quad (4-5)$$

Un estudio comparativo [8] entre mediciones y los valores obtenidos con esta correlación indica discrepancias menores al 4 % para diferentes tipos de biomasa.

Mezcla de gas: para el cálculo del poder calorífico del gas producido se tienen en cuenta las normas DIN 51850 y DIN 51857. El poder calorífico superior de la mezcla gaseosa se determina a partir de la relación:

$$H_o = \sum x_i H_{o,i}. \quad (4-6)$$

Los valores del poder calorífico superior para cada componente se tomaron de la norma DIN 51850.

4.1.4. Densidad de la mezcla de gas

La densidad de la mezcla de gas se calcula a partir de los valores de la densidad y la composición volumétrica de sus componentes a partir de la relación:

$$\rho_{\text{mezcla}} = \sum x_i \rho_i \quad (4-7)$$

Los valores de ρ_i utilizados en el presente trabajo se muestran en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1: Densidad a condiciones normales de presión y temperatura ($p = 1,01325$ bar, $T = 273.15$ K) de los principales gases componentes de la mezcla de gas generada durante la gasificación de biomasa. Valores establecidos en la norma DIN 1871.

Componente	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
$\rho_i / \text{kg/Nm}^3$	0,0899	1,2506	1,9767	0,7175

4.2. Caracterización microestructural

La caracterización microestructural incluye la determinación del área superficial específica de acuerdo a BET (Brunauer, Emmett y Teller) y el volumen de poros del sólido. Los poros se clasifican según su tamaño en [45]:

- **Microporos:** poros con ancho menor a 2 nm.
- **Mesoporos:** poros con ancho comprendido entre 2 y 50 nm.
- **Macroporos:** poros con ancho mayor a 50 nm.

Determinación de la macro y mesoporosidad: el volumen y la distribución de los macro y mesoporos se determinan a través de la técnica de intrusión de mercurio según la norma DIN 66133. Para la macroporosidad se emplea un porosímetro de mercurio de la marca Carlo Erba, modelo Pascal 140. Se utiliza una probeta como la que se presenta en la Figura 4-1 que tiene en su parte superior un capilar. La muestra, previamente pesada con precisión de 0,1 mg, se introduce en el capilar y se somete inicialmente a vacío de 1 Pa. Luego se llena con mercurio hasta alcanzar un nivel de referencia. Posteriormente la probeta se lleva hasta cerca de 4 bar haciendo la medición continua de la variación del volumen de mercurio en el capilar de la probeta con el cambio en la presión.

Luego de este análisis se pesa la probeta y se lleva a un equipo marca Carlo Erba, modelo Poros4000, en el que se hace la medición de la mesoporosidad aumentando la presión hasta 4000 bar. En este equipo se ubica la probeta con la muestra en un autoclave, que se llena con aceite para alta presión, y se sella. Posteriormente se aumenta gradualmente la presión en el sistema y se mide el cambio en el volumen del mercurio. Es posible variar la tasa de incremento y decremento de la presión. Para ambos análisis se requiere realizar experimentos con la probeta con mercurio y sin muestra, para determinar los efectos debidos a la compresión del mercurio durante el análisis.

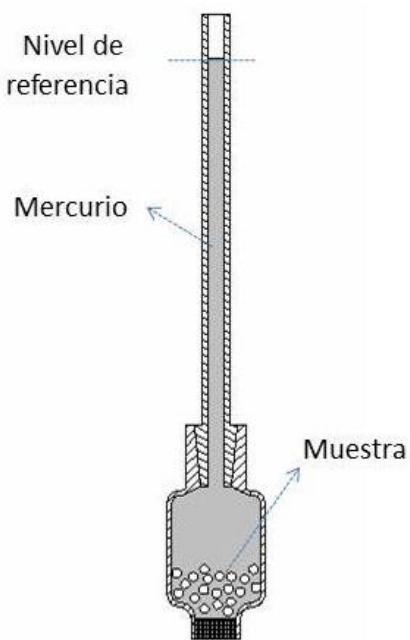


Figura 4-1: Probeta utilizada en la determinación de la macro- y mesoporosidad por medio de intrusión de mercurio.

Como resultados de éstas mediciones se obtiene una densidad semi verdadera, que excluye el volumen de macro y meso poros, pero no el volumen de micro poros; también se determina la densidad aparente y el porcentaje de porosidad de la muestra. Para la presentación de la curva de distribución de poros se hace uso de una escala logarítmica en base 1,2 que permite una presentación equidistante del intervalo de poros en función de su volumen. La información del volumen de los poros, según esos intervalos, se presenta de manera diferencial y acumulada.

Determinación de la microporosidad y el área superficial: se sigue la norma DIN 66131 para determinar la superficie específica total de materiales sólidos, a través de la adsorción de gas, según el modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [15]. Para realizar esta prueba se deben emplear gases que presenten buenas propiedades para la adsorción física y que tengan una interacción baja (fuerzas de van der-Waals) con la superficie del sólido. Al disminuirse la presión, estos gases deben desorberse rápidamente. Generalmente se emplea nitrógeno a la temperatura de ebullición (77 K) a presión atmosférica. Estas mismas condiciones se emplean en este trabajo. Para el análisis se utiliza un equipo de la marca Carlo Erba, modelo Soprtomatic 1990. Se someten las muestras a un vacío de 10^{-3} mbar. Las muestras se calientan durante su permanencia en vacío hasta 350 °C, con una tasa de calentamiento de 5 K/min; esta temperatura se sostiene por 12 h. Luego se deja enfriar la bureta con la muestra durante 12 h, antes de realizar

la prueba de adsorción. Se emplean muestras entre 0,3 - 0,6 g pesadas con precisión de 0,1 mg. Estas muestras se pesan antes y después de la evacuación de gases en vacío y del calentamiento. El nitrógeno que se emplea es producido por la empresa Westfalen AG, con calidad 4.8 (99,998 % N₂). El equipo mide continuamente la temperatura del baño de nitrógeno líquido, en el que se ubica la bureta, y tiene un depósito de reserva (también con nitrógeno líquido) para mantener la temperatura en el baño de nitrógeno. Durante la prueba se mide continuamente la presión de saturación p_0 .

El volumen de microporos en el intervalo de poros menor a 2 nm se determina según la ecuación de Dubinin y Radushkevich [15], siguiendo las indicaciones de las normas DIN 66135-1 y DIN 66135-3. Esta última norma ha sido desarrollada originalmente para determinar el volumen de microporos de carbones activados.

5 Sección experimental

El estudio de la gasificación de carbonizados de biomasa del presente trabajo se lleva a cabo con base en experimentos de termogravimetría utilizando diferentes condiciones de procesamiento. En este capítulo se hace una descripción detallada del equipo de termogravimetría utilizado, el procedimiento experimental y los módulos experimentales desarrollados.

5.1. Equipos

El equipo de termogravimetría utilizado en el presente trabajo se puede dividir en cuatro secciones: una sección de preparación del agente de reacción, una sección de procesamiento de la muestra, una sección de adecuación y análisis del gas producido y una sección de almacenamiento de la información correspondiente a las concentraciones de los gases generados, la temperatura y la variación de la masa de la muestra. A continuación se presentan los equipos que conforman cada sistema y su funcionamiento. En la Figura 5-1 se presenta un esquema del sistema utilizado. La numeración en esa figura corresponde a la utilizada en el texto. Un descripción detallada de las partes constitutivas del equipo de termogravimetría se encuentra en las referencias [30] y [31].

Sección de preparación del agente de reacción

El equipo de termogravimetría permite la realización de experimentos de gasificación utilizando vapor de agua o CO₂ como agentes de reacción en diferentes concentraciones. Como gas de arrastre se utiliza N₂ de calidad 4.6. El flujo de la mezcla se mantiene constante para todos los experimentos en 2 l/min ($p = 101,325 \text{ kPa}$, 20°C); éste es introducido por la parte inferior del reactor.

Para la preparación de las mezclas de vapor de agua y nitrógeno se tiene a disposición un saturador de vapor de agua compuesto por un tanque de agua (T-01), un baño de temperatura controlada (K-02) y un evaporador (E-01). En la Figura 5-2 se presentan en detalle los elementos constitutivos del saturador.

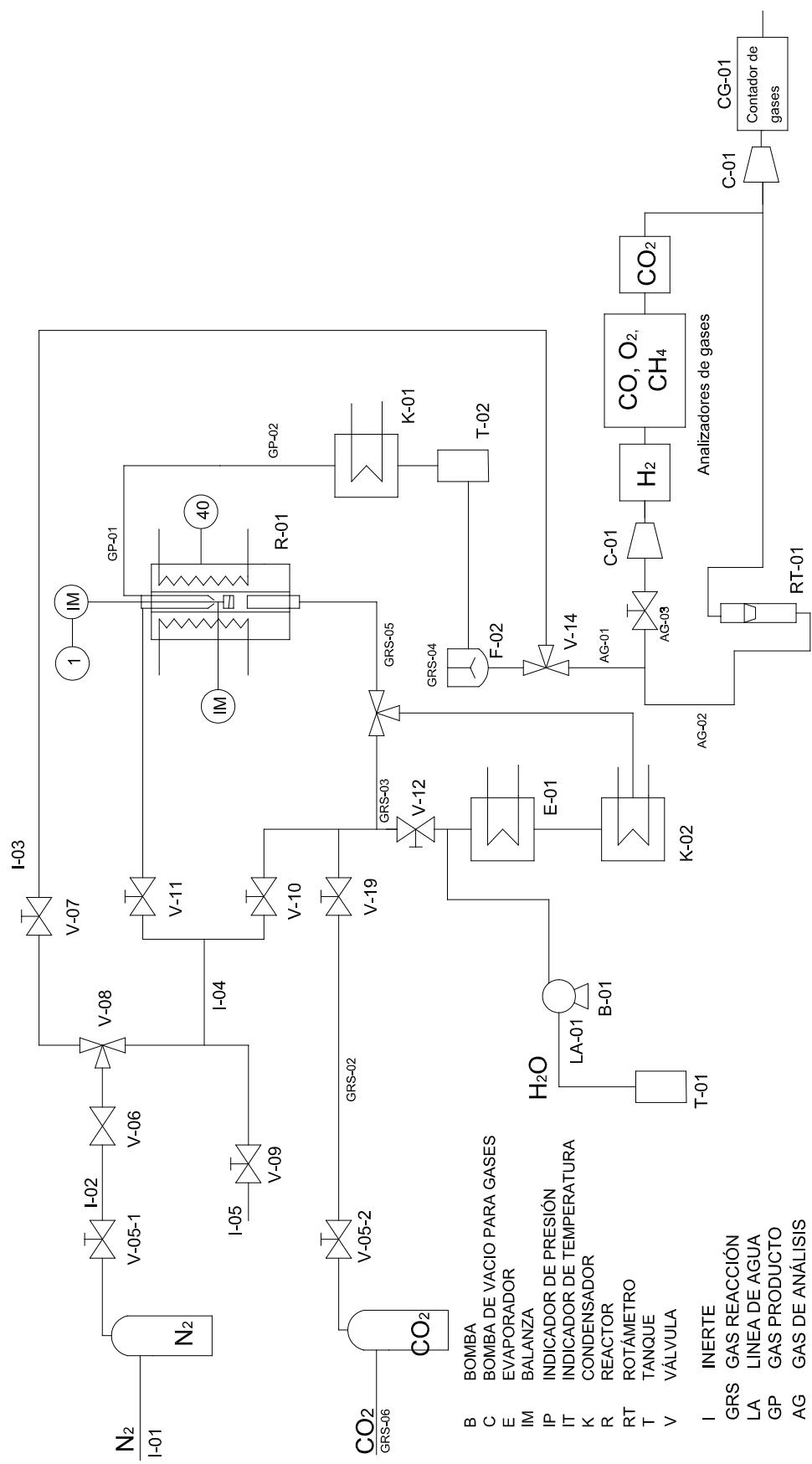


Figura 5-1: Esquema del sistema de termogravimetría (TGA) y del análisis en continuo de los gases generados (EGA).

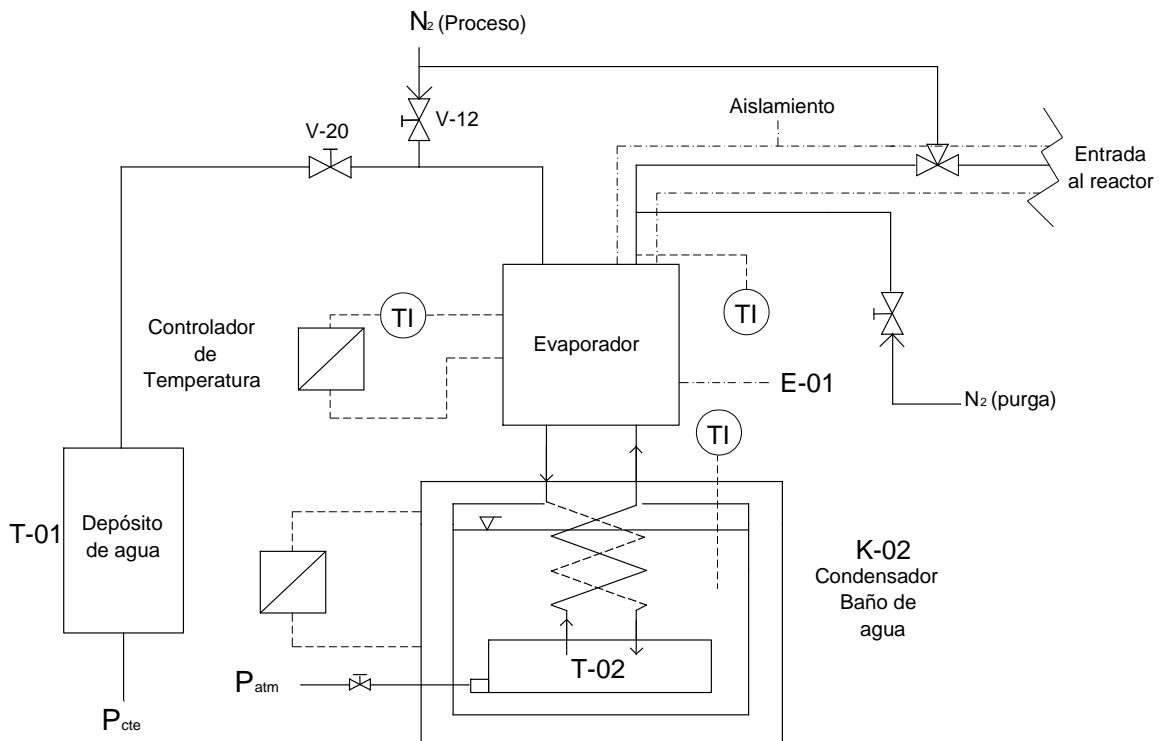


Figura 5-2: Saturador para la preparación de las concentraciones de vapor de agua en el flujo utilizado en cada experimento.

El agua líquida es suministrada al sistema, en una cantidad mayor a la necesaria para el proceso, por medio del tanque a presión constante (T-01) y la válvula de aguja (V-20). El nitrógeno se dosifica por medio de un controlador de flujo másico de la marca Brooks Instruments ref. 5850S (V-10). El agua líquida y el nitrógeno se mezclan y atraviesan el evaporador de calentamiento eléctrico (E-01) que se mantiene a una temperatura de 140 °C. La mezcla pasa luego a través de un serpentín que se encuentra sumergido en el baño (K-02) de agua mantenido a temperatura constante. La temperatura del baño corresponde a la temperatura de saturación que asegura la concentración de vapor de agua deseada en la mezcla. El agua remanente queda depositada en el tanque (T-02) y es evacuada al finalizar el experimento. La mezcla saturada atraviesa posteriormente el evaporador donde aumenta su temperatura y es llevada por medio de una tubería aislada a la parte inferior del reactor.

Para la realización de pruebas con mezclas de CO₂ y N₂ se regulan los flujos de estos dos gases en las cantidades correspondientes a los porcentajes de la mezcla deseada por medio de los reguladores de flujo másico de la marca Brooks Instruments ref. 585S para caudales de 0 a 40000 l/min (V-10 y V-19).

Adicionalmente, se introduce, un flujo de 0,5 l/min ($p = 101,325 \text{ kPa}, 20^\circ\text{C}$) de N₂ por la parte superior de reactor por medio del regulador de flujo másico V-11 para caudales de 0 2000 l/min (Brooks Instruments ref. 585S). Este flujo actúa como un sello para evitar la entrada de aire o el escape de gases producidos mediante la gasificación.

Sección de procesamiento de la muestra

La sección de procesamiento de la muestra se compone de un reactor de vidrio de cuarzo que se introduce en un horno eléctrico tubular vertical, una balanza de precisión y un sistema de medición de temperatura. En la Figura 5-3 se presenta esquemáticamente el montaje.

El horno eléctrico es marca Heraeus, referencia ROF 7/50, con 2,6 kW de potencia eléctrica y una longitud total de 675 mm (longitud de calentamiento de 335 mm). El cuerpo del reactor es de forma cilíndrica de 46 mm de diámetro interno en su parte superior y una reducción a 40 mm en su parte inferior. La pieza superior de cierre del reactor tiene forma de cono alargado de tal manera que se disminuye el área de la sección transversal que deben recorrer los gases después de ser generados, haciendo más corto el tiempo de permanencia de los mismos en el reactor. La longitud total del reactor es de 900 mm.

El soporte del crisol es un cilindro de vidrio de cuarzo con diámetro externo de 4 mm y 1 mm de espesor. En su sección inferior se ubica el crisol de la muestra. En el interior del soporte se ubica un termopar de NiCr/Ni de 1 mm de diámetro para la medición de la temperatura de reacción. El soporte del crisol se cuelga de una balanza marca Bosh, referencia SAE200 con una capacidad máxima de peso de 210 g y una resolución de 0,1 mg.

Sección de acondicionamiento y análisis del gas producido

La mezcla de gases obtenida durante el proceso se evacúa por medio de bombas de diafragma (C-01) ubicadas al final del sistema de análisis de gases.

A la salida del reactor la mezcla pasa a través de un condensador (K-01) y un filtro (F-02) que se encargan de enfriar los gases y condensar los alquitranes y el agua presentes en la fase volátil; estos condensados se alojan en el tanque (T-02). En el condensador se emplea agua a 1 °C. Posteriormente, el flujo total de gases secos se divide en una fracción de 0,7 l/min ($p = 101,325 \text{ kPa}, 20^\circ\text{C}$), que cruza por el sistema de los analizadores de gas, y una fracción que se conduce a través de una derivación.

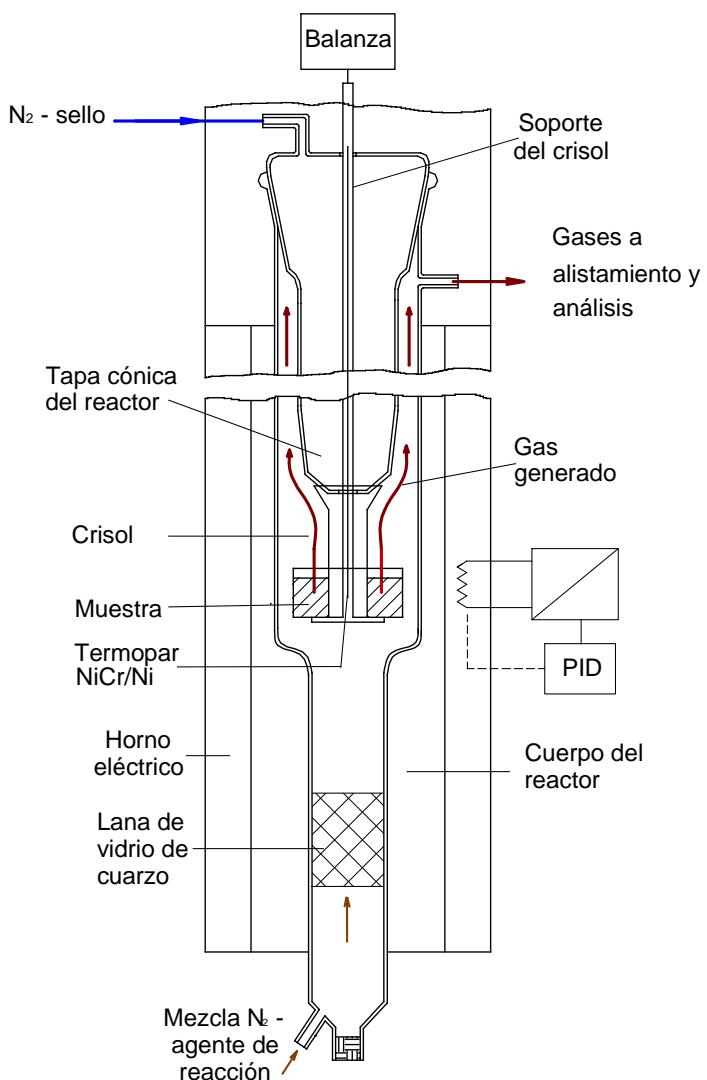


Figura 5-3: Representación esquemática del montaje del reactor, el horno y el sistema de sujeción, medición de temperatura y pesaje de la muestra.

El sistema de análisis de gases se compone de tres analizadores de gases en continuo de la marca Maihak. Para la medición volumétrica del nitrógeno se cuenta con un analizador de la referencia Thermor615 que trabaja por medio de la detección de la conductividad térmica. Este equipo posee un intervalo de medición entre 0 y 1 % en volumen y una precisión de 0,001 %. Para la medición volumétrica del monóxido de carbono, metano y oxígeno se cuenta con el equipo de referencia Multor610, que tiene un intervalo de medición para el monóxido de carbono y el metano entre 0 y 15 % con una precisión de 0,0001 %; el intervalo de medición para el oxígeno es entre 0 y 25 %, con una precisión de 0,001 %. El monóxido de carbono y el metano se miden por medio de un detector infrarrojo no dispersivo y el oxígeno por medio de paramagnetismo. Finalmente se tiene un analizador de la referencia Unor610 para la medición de la concentración volumétrica del dióxido de

carbono. Este equipo tiene un intervalo de medida entre 0 y 5 % y una precisión de 0,001 % en volumen y trabaja bajo el principio de medición de detección de ondas infrarrojas no dispersivas.

Después de cruzar por los analizadores, el flujo total de gas se mide en un contador de gas de tipo de tambor, de la marca Ritter, referencia TG3, diseñado para un caudal mínimo de 5 l/h y máximo de 360 l/h, con un error de medición establecido mediante calibración del fabricante de +0,2 %. Finalmente, el flujo de gas se dirige al sistema de extracción del laboratorio.

Sección de adquisición de la información

Las señales de temperatura del reactor y de la muestra, la señal de la medición de la masa de la balanza y la señal de los analizadores de gas se transmiten a un sistema de adquisición de información compuesto por un módulo Hewlett Packard 34970A y un computador. La información se almacena en el computador cada 2 s y se puede visualizar continuamente durante el desarrollo del experimento por medio de una aplicación desarrollada en el software HP Vee de Hewlett Packard.

5.2. Procedimiento y ejecución de experimentos

Se realizan experimentos de gasificación de carbonizados de madera de haya, cuesco de palma y cascarilla de café. Los carbonizados utilizados se obtienen por medio de pirólisis en un reactor de lecho fijo con capacidad de 90 g. La pirólisis se realiza con un flujo de nitrógeno de 1000 ml/min (STP) como gas de arrastre, una altura de lecho de 35 cm, una tasa de calentamiento de 13 K/min y una temperatura final de 950 °C. Se procesaron muestras de biomasa con tamaño de grano de 2 a 3,15 mm las cuales fueron posteriormente molidas para alcanzar el tamaño de grano deseado en los carbonizados.

Para la realización de experimentos de gasificación se lleva a cabo el siguiente procedimiento experimental:

1. Se determina la masa de la muestra utilizada por medio de una balanza marca Mettler modelo AE160, con una precisión de 0,1 mg. El crisol se ubica concéntricamente en el reactor, colgándolo de la balanza por medio del dispositivo indicado en la Figura 5-2.
2. Se establece el programa de calentamiento del controlador de temperatura de tal manera que se obtiene un perfil de calentamiento en la muestra como el que se pre-

senta en la Figura 5-4. Se incluye una etapa de secado a 106 °C, por un período de tiempo entre 45 y 60 min. Esta etapa culmina cuando no se detecta variación de la masa del material sólido en la termobalanza. Después del secado se programa la etapa de calentamiento. Se realizan experimentos de gasificación en donde la temperatura de gasificación se alcanza de dos maneras. Para el caso de la Figura 5-4 (a), la muestra se lleva de la temperatura de secado a la temperatura de gasificación a una tasa de 10 K/min. Esta temperatura se sostiene por el periodo de tiempo necesario hasta alcanzar el grado de conversión buscado en el carbonizado. Para el caso de la Figura 5-4 (b) el carbonizado se calienta a una tasa de 10 K/min hasta una temperatura de 950 °C, la cual se mantiene por 1 h; seguidamente se lleva la muestra a la temperatura de gasificación, que se mantiene hasta alcanzar el grado de conversión deseado.

3. A continuación se procede a realizar la calibración de los analizadores de gases. La calibración del punto máximo de los intervalos de medición para cada componente se realiza con una mezcla de gas preparada en una bomba de pistones de la marca H. Wösthoff GmbH, referencia 5KA27/7a-F. Esta calibración se hace de manera periódica al iniciarse una serie de experimentos. Adicionalmente, para cada experimento se realiza la calibración del punto cero de los analizadores, con un flujo de nitrógeno de 0,7 l/min, conectado directamente de la línea de gas al sistema de análisis. Posteriormente se establecen los flujos de las dos válvulas de control másico de nitrógeno para las secciones superior e inferior del reactor. Se permite un tiempo de diez minutos de barrido del aire del interior del reactor y de las líneas de conducción hasta los analizadores y se verifica que la concentración que se mide para el oxígeno sea menor a 0,06 % en volumen.
4. Luego se tara la balanza y se inicia el programa de calentamiento de acuerdo a la Figura 5-4. Después de alcanzar el tiempo de estabilización para la temperatura se cambia el flujo de sólo nitrógeno al flujo con la mezcla de nitrógeno y el gas de reacción (H_2O ó CO_2) deseada.
5. Cuando se ha cumplido con el programa de calentamiento establecido se suprime el suministro de potencia eléctrica al horno. Para el caso en que se realiza la gasificación hasta un grado específico de conversión para determinar las propiedades de la muestra final, el reactor se deja bajo un flujo de 1,0 l/min de nitrógeno, hasta que alcanza la temperatura ambiente y la muestra se retira. En caso contrario se da por finalizado el experimento.

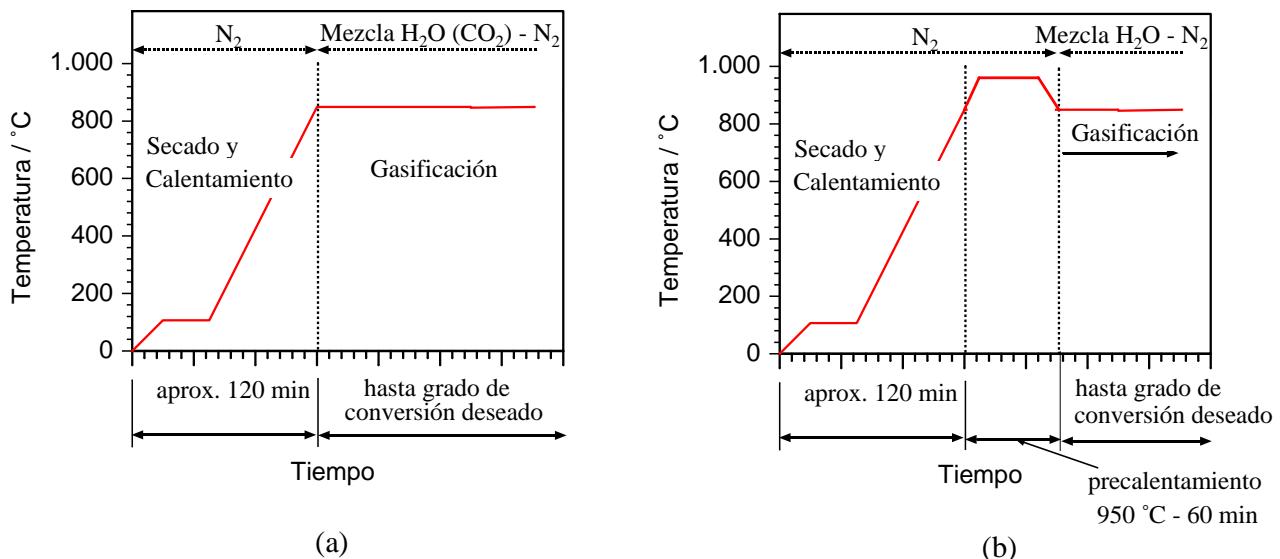


Figura 5-4: Programas de calentamiento y dosificación de agente de reacción utilizado para la gasificación de los carbonizados de biomasa.

5.3. Desarrollo experimental

El plan experimental desarrollado se encuentra dividido en tres módulos; éstos se presentan en la Figura 5-5.

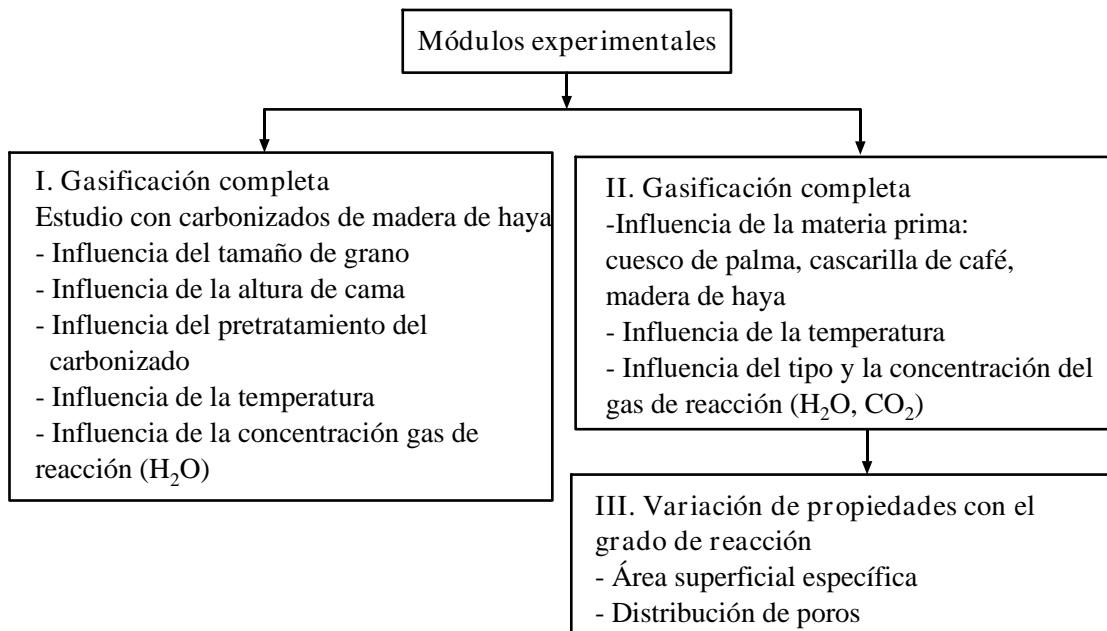


Figura 5-5: Modulos experimentales desarrollados en el presente estudio.

Módulo I

En este módulo se realiza un estudio detallado de la gasificación de carbonizados de madera de haya. Los parámetros que se tienen en cuenta se enumeran a continuación; el plan experimental realizado se presenta en la Tabla 5-1. La repetibilidad de los resultados se verifica por medio de la realización de tres pruebas con las mismas condiciones para el experimento MH-102(B).

1. **Altura de lecho:** la variación de la altura del lecho de material en el crisol busca evaluar la influencia ocasionada por los fenómenos de transporte debidos a la cama de material en la cinética de reacción. La cantidad de muestra a emplear está limitada por los intervalos máximos de detección de los analizadores de gases. A bajas temperaturas se pueden emplear muestras de hasta 0,5 g que corresponden a una altura de lecho de 4 mm, a medida que se emplea una mayor temperatura, debido a la mayor generación de gases, el límite disminuye a valores de 0,2 g.
2. **Tamaño de partículas:** se realizan experimentos con tres intervalos de tamaño de partícula: $1,00 < D_p < 2,00$ mm; $0,063 < D_p < 0,16$ mm y $0,045 < D_p < 0,063$ mm. Por medio de la variación de este parámetro es posible determinar las limitaciones ocasionadas en el proceso por fenómenos de transporte en el interior de las partículas.
3. **Temperatura de gasificación:** la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción se evalúa para el intervalo comprendido entre 750 y 900 °C. A temperaturas menores de 750 °C el carbonizado reacciona muy lentamente lo que ocasionara tiempos excesivamente altos de proceso y la generación de cantidades insuficientes de gas para su posterior análisis. Por otro lado, el aumento de la temperatura incrementa la presencia de efectos transporte de calor y de masa. De esa manera, el proceso ocurre en los intervalos II o III de los presentados en la Figura 3-2.
4. **Concentración volumétrica del vapor de agua:** para la determinación del efecto de la concentración de vapor de agua en la atmósfera de reacción se realizan pruebas con concentraciones de 30, 50 y 70 vol. % H₂O en mezclas con nitrógeno.
5. **Pretratamiento térmico del carbonizado:** el efecto del precalentamiento del carbón se evalúa al comparar experimentos realizados con las mismas condiciones de tamaño de partículas, concentración de vapor de agua y temperatura de gasificación, utilizando los dos programas de calentamiento indicados en la Figura 5-4. Para garantizar condiciones homogéneas de los carbonizados al inicio del proceso de gasificación, la variación de parámetros se realizó de acuerdo al programa de calentamiento presentado en la Figura 5-4(b).

Tabla 5-1: Plan experimental de gasificación de carbonizados de madera de haya (módulo I).

Experimento	x / mm	H / mm	T_G / °C	c_{H_2O}	Precalentamiento
Variación del tamaño de grano					
MH-101	$0,045 < x < 0,063$	1,5	750	70	No
MH-103	$1,00 < x < 2,00$	1,5	750	70	No
Variación del programa de calentamiento					
MH-102(A)	$0,0163 < x < 0,16$	3,0	750	70	No
MH-102(B)	$0,0163 < x < 0,16$	1,0	750	70	Sí
Variación de la altura de cama					
MH-122(B)	$0,0163 < x < 0,16$	1,0	850	70	Sí
MH-122(C)	$0,0163 < x < 0,16$	1,5	850	70	Sí
Variación de la temperatura					
MH-112	$0,0163 < x < 0,16$	1,0	800	70	Sí
MH-402	$0,0163 < x < 0,16$	1,0	825	70	Sí
Variación de concentración de vapor de agua a 750 °C (con MH-102(B))					
MH-212	$0,0163 < x < 0,16$	1,0	750	30	Sí
MH-312	$0,0163 < x < 0,16$	1,0	750	50	Sí
Variación de concentración de vapor de agua a 800 °C (con MH 112)					
MH-202	$0,0163 < x < 0,16$	1,0	800	30	Sí
MH-302	$0,0163 < x < 0,16$	1,0	800	50	Sí
Variación de concentración de vapor de agua a 850 °C (con MH 122(B))					
MH-222	$0,0163 < x < 0,16$	1,0	850	30	Sí
MH-322	$0,0163 < x < 0,16$	1,0	850	50	Sí

Módulo II

el segundo módulo experimental se dedica a realizar una evaluación del proceso de gasificación para tres tipos de residuos agroindustriales: cuesco de palma, cascarilla de café y madera de haya para dos agentes de reacción (H_2O y CO_2). Se realizan experimentos a 750,

850 y 900 °C con estos agentes de reacción en concentraciones de 30, 70 y 100 vol. %. En la Tabla 5-2 se indican los parámetros empleados en los experimentos realizados. Estos experimentos se realizan según el programa de calentamiento mostrado en la Figura 5-4 (a). Para el calentamiento se utiliza una tasa de calentamiento de 5 K/min.

Tabla 5-2: Plan de experimentos para determinar los parámetros de la cinética formal de la gasificación de carbonizados de biomasa. CP = carbonizados de cuesco de palma, CF = carbonizados de cascarilla de café, MH = carbonizados de madera de haya.

Experimento	x / mm	H / mm	T_E / °C	H_2O o CO_2 / %
Variación de la concentración del agente de reacción				
CP1/CF1/MH1	< 0,5	5	851	30
CP2/CF2/MH2	< 0,5	5	850	70
CP3/CF3/MH3	< 0,5	5	851	100
Variación de la temperatura				
CP4/CF4/MH4	< 0,5	5	753	70
CP5/CF4/MH4	< 0,5	5	903	70

Módulo III

Por medio de la serie experimental realizada en este módulo se busca estudiar el desarrollo de la estructura porosa durante el proceso de gasificación a temperatura constante. El plan experimental consta de pruebas de gasificación realizadas hasta niveles determinados de conversión de la masa sólida durante la gasificación. El producto sólido obtenido es analizado posteriormente para determinar su área superficial específica y su porosidad de acuerdo a los métodos indicados en la Sección 4.2.

El estudio se realiza para la gasificación de carbonizados de cuesco de palma a 850 °C, 70 vol. % H_2O y dos tamaños de partículas ($D_p < 0,5$ mm y $2 < D_p < 3$ mm).

5.4. Manejo de información experimental

Los valores de variación de la masa (Δm / g) y la concentración de gases ($x_{gas,i}$ / %) registrados por la balanza y los analizadores en continuo se procesan de tal manera que se permite la comparación de los diferentes experimentos realizados.

La señal de la masa se calcula libre de agua y de ceniza y se normaliza en relación a la masa inicial (libre de agua y de ceniza $m_{o,waf}$); así los resultados se presentan con una variación entre 1 para el momento de inicio y 0 para la gasificación total. El flujo másico de reacción (\mathcal{R}_m) se determina a partir del cálculo de la derivada de la variación de la masa con respecto al tiempo.

A partir de la señal registrada por los analizadores de gases para cada gas ($x_i = n_i/n_{total}$) se determina el flujo de generación de gases con ayuda de la ecuación de gases ideales así:

$$\frac{dn_{gas,i}}{dt} = x_{gas,i} \frac{P_{amb}}{RT_{amb}} \dot{V}_{total}. \quad (5-1)$$

El volumen total generado para cada gas se determina a partir de la integral del flujo de generación de gases:

$$n_{gas,i} = \int_{t=0}^{t=t_{final}} \frac{dn_{gas,i}}{dt} dt. \quad (5-2)$$

La determinación del volumen total del gas a condiciones normales de presión y temperatura (1,01325 bar y 273,15 K) se determina utilizando el volumen molar normal (1 mol = $22,4 \cdot 10^3$ cm³).

6 Resultados y discusión

6.1. Caracterización de combustibles de la biomasa

En la Tabla 6-1 se presentan los resultados de la caracterización de combustibles de madera de haya, cuesco de palma y cascarilla de café y en la Tabla 6-2 los resultados correspondientes para sus carbonizados; éstos últimos obtenidos a diferentes temperaturas de procesamiento. Durante el proceso de carbonización se libera casi la totalidad de los elementos hidrógeno (H), nitrógeno (N) y oxígeno (O) quedando una matriz rica en carbono (C) que posteriormente reacciona con el agente de gasificación. En la Tabla 6-2 se muestra que los carbonizados producidos a mayores temperaturas presentan menores contenidos de H, N y O y un mayor contenido de C; lo que indica un mayor grado de conversión (carbonización). La pérdida de masa en el intervalo comprendido entre 550 y 950 °C varía entre el 4,5 y 7,0 % [75]. El contenido de materia volátil se encuentra por debajo del 6 % [29].

Tabla 6-1: Resultados de la caracterización de combustibles de madera de haya, cuesco de palma y cascarilla de café.

	Análisis elemental / %				Análisis próximo / %			Poder calorífico / MJ/kg	
	c_{waf}	h_{waf}	n_{waf}	o_{waf} ¹	w	F_{waf}	a_{wf}	$H_{o,wf}$ ²	$H_{u,wf}$ ²
Madera de Haya	49,0	5,4	0,2	45,4	5,53	90	0,39	18,3	17,1
Cuesco de Palma	52,8	5,7	0,2	41,3	11,2	79	1,4	22,2 ³	21,1 ³
Cascarilla de Café	50,3	5,3	0,6	43,8	10,1	82	1,2	18,7	17,5

¹ Valor calculado por diferencia

² Valores estimados con la correlación de Boie (Ec. 4-5)

³ Valor experimental

El poder calorífico superior del carbonizado es en promedio 80 % mayor que el de la biomasa. A partir de la caracterización de los productos de la carbonización de madera de haya, cuesco de palma y cascarilla de café realizadas según la norma ISO 647 [44] se establece que del 100 % de la energía contenida en la biomasa, 48 a 52 % permanece en el

carbonizado, 27 a 37 % en los alquitranes y 8 a 11 % en el gas (porcentajes determinados en base seca y libre de ceniza) [75].

Tabla 6-2: Resultados de la caracterización de carbonizados de madera de haya, cuesco de palma y cascarilla de café producidos hasta diferentes temperaturas de carbonización.

Materia Prima	Temperatura final de carbonización	c_{waf} / %	h_{waf} / %	n_{waf} / %	o_{waf} ¹ / %	a_{waf} / %	$H_{o,waf}$ ² / MJ/kg
Madera de Haya	950 °C	92,4	0,4	0,3	6,9	2,63	32,1
	550 °C	87,4	3,1	0,3	9,2	1,98	33,1
Cuesco de Palma	850 °C	98,7	0,8	0,2	0,2	7,89	35,4
	550 °C	88,6	3,1	1,4	6,9	4,89	33,7
Cascarilla de Café	550 °C	88,7	3,2	1,9	6,2	3,90	34,1

¹ Valor calculado por diferencia.

² Valores estimados con la correlación de Boie (Ec. 4-5.)

6.2. Módulo I: experimentos de gasificación completa para madera de haya

6.2.1. Influencia del precalentamiento del carbonizado

En la Figura 6-1 se presenta la curva de variación de la temperatura y la masa de carbonizado con respecto al tiempo para el experimento MH-103. El experimento se lleva a cabo de acuerdo al procedimiento indicado en la Figura 5-4 (a), en el cual la muestra se lleva hasta la temperatura de gasificación deseada y se mantiene en este valor hasta alcanzar la gasificación total del carbonizado (proceso sin precalentamiento). Durante la etapa de calentamiento en atmósfera inerte la muestra pierde el 4 % de su peso debido a la ocurrencia de reacciones que no se llevaron a cabo durante la etapa inicial de carbonización. El efecto de la presencia de material sin pirolizar en la gasificación de los carbonizados se estudia a partir de una comparación entre experimentos realizados sin precalentamiento y con precalentamiento de acuerdo al procedimiento indicado en la Figura 5-4.

En la Figura 6-2 se presenta la variación de la masa y el flujo de reacción para los experimentos MH-102(A) y MH-102(B). Estos experimentos se realizan adicionalmente con una variación en la altura de la cama. Este efecto se estudia en la Sección 6.2.2 y para la

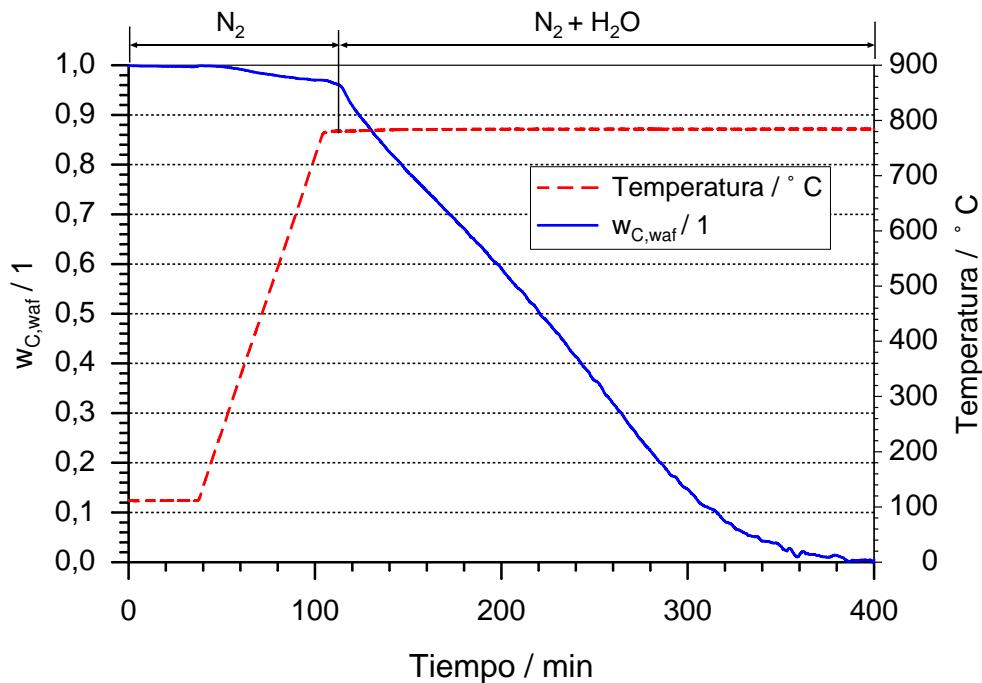


Figura 6-1: Variación de la masa y la temperatura en función del tiempo para el experimento MH-103. Condiciones constantes durante la gasificación: $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$; $x_{\text{H}_2\text{O}} = 70\text{ vol. \%}$; $1\text{ mm} < D_p < 2\text{ mm}$.

presente comparación se asume despreciable. La velocidad de reacción para el carbonizado sin precalentamiento es mayor que para el carbonizado con precalentamiento. De acuerdo al análisis presentado en la 2.2.3, este efecto se debe a la desactivación del carbonizado por la pérdida de centros activos para la reacción cuando éste es sometido a altas temperaturas.

El flujo de reacción muestra un comportamiento no lineal. Para el carbonizado con precalentamiento se determina un aumento constante en el flujo de reacción hasta un grado de conversión del 70 %. Este aumento se atribuye al aumento continuo en el área superficial disponible para la reacción con el grado de conversión. Para grados de conversión altos, el área superficial empieza a disminuir debido a que las paredes colapsan y se destruye porosidad; esto ocasiona una disminución en el flujo de reacción. Para la gasificación realizada en el carbonizado sin precalentamiento se presentan dos máximos en el flujo de reacción. La presencia de un máximo al inicio del proceso se atribuye a la presencia de productos de reacciones incompletas. Al completarse la degradación térmica de manera simultánea a la gasificación, la masa que se degrada se suma a la masa de carbonizado que reacciona, dando como resultado un mayor flujo de reacción.

En la Figura 6-3 se presenta la variación en la composición (volumétrica y másica) del

gas obtenido para los experimentos con y sin precalentamiento. Para los dos casos el H₂ y el CO₂ son los gases que se generan en una mayor proporción seguidos del CO y en una pequeña proporción el CH₄. La mayor concentración de CO₂ observada para el experimento sin precalentamiento (MH-102(A)) se atribuye a que éste corresponde a la suma del CO₂ generado por las reacciones de gasificación mas el CO₂ generado por reacciones incompletas de pirólisis. Esto hace que las concentraciones de H₂, CO y CH₄ disminuyan relativamente.

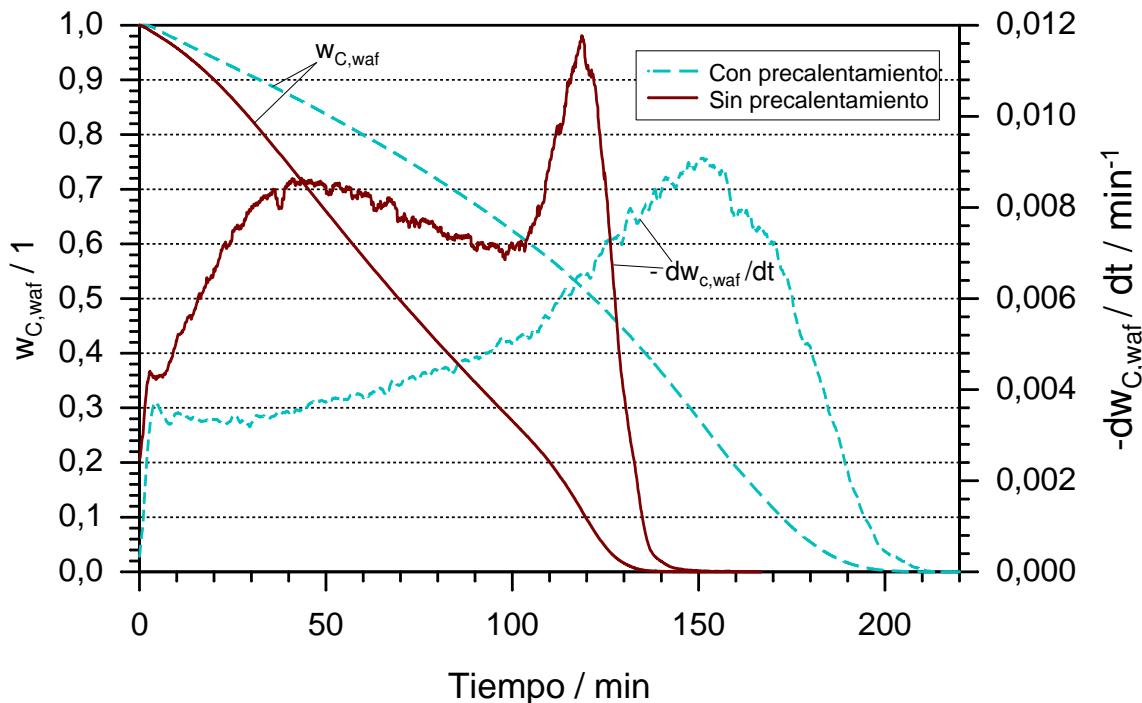


Figura 6-2: Influencia del tratamiento térmico del carbonizado en la variación de masa y el flujo de reacción durante la gasificación de carbonizados. Condiciones constantes durante la gasificación: $T = 750^\circ\text{C}$; $x_{H_2O} = 70$ vol. %; $0,063 \text{ mm} < x < 0,16 \text{ mm}$ (experimentos MH-102(A) y (B)).

6.2.2. Influencia del tamaño de partículas y la altura de cama

En la Figura 6-4 se muestra el efecto del tamaño de partículas en la variación de la masa y el flujo de reacción. Para los tamaños de partículas más grande y más pequeño la reacción ocurre más lentamente que para el tamaño de partícula intermedio. Con valores de tamaño de partículas grandes (entre 1 y 2 mm), la alta influencia de limitaciones en la transferencia de masa en el interior de las partículas ocasiona que el flujo de reacción medido sea menor al flujo de la reacción obtenido para tamaños de partícula medios; el proceso se lleva a cabo en el intervalo II de los indicados en la Figura 3-2.

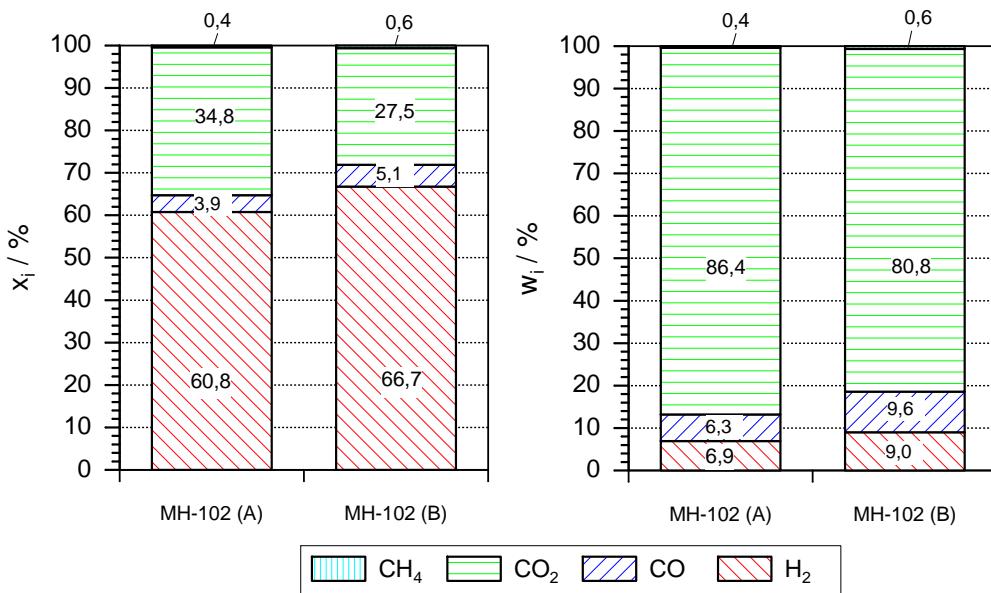


Figura 6-3: Influencia del tratamiento térmico del carbonizado en la generación de gas. Condiciones constantes durante la gasificación: $T = 750^\circ\text{C}$; $x_{\text{H}_2\text{O}} = 70$ vol. %; $0,063 \text{ mm} < D_P < 0,16 \text{ mm}$ (experimentos MH-102(A) (sin precalentamiento) y (B) (con precalentamiento)).

En la Figura 6-4(b) se indica que el flujo de reacción para el tamaño mayor de partículas se mantiene constante durante casi todo el intervalo de conversión. Esto indica que no ocurren cambios estructurales apreciables en el sólido ya que la reacción ocurre en su mayor parte en la superficie de la partícula. Para los tamaños de partícula más pequeños se detectan variaciones en el flujo de reacción con la conversión que pueden deberse a cambios en la estructura del carbonizado de acuerdo a lo indicado en la Sección 6.2.1.

Para grados de conversión de hasta el 60 %, el flujo de reacción para las partículas más pequeñas y más grandes es similar. Para las partículas más pequeñas se atribuye este efecto a la formación de aglomerados que se comportan como partículas de mayor tamaño, presentando los efectos correspondientes en la transferencia de masa. Para grados de conversión por encima del 60 % se observa un comportamiento similar al obtenido para partículas de tamaño intermedio. Esto indica que la aglomeración deja de tener efecto dando paso a reacción más rápida en el interior de las partículas y el consecuente cambio en la estructura de las mismas.

A partir de este análisis se escoge el tamaño de grano intermedio, $0,063 \text{ mm} < D_P < 0,16 \text{ mm}$ para la realización de la serie experimental de este módulo.

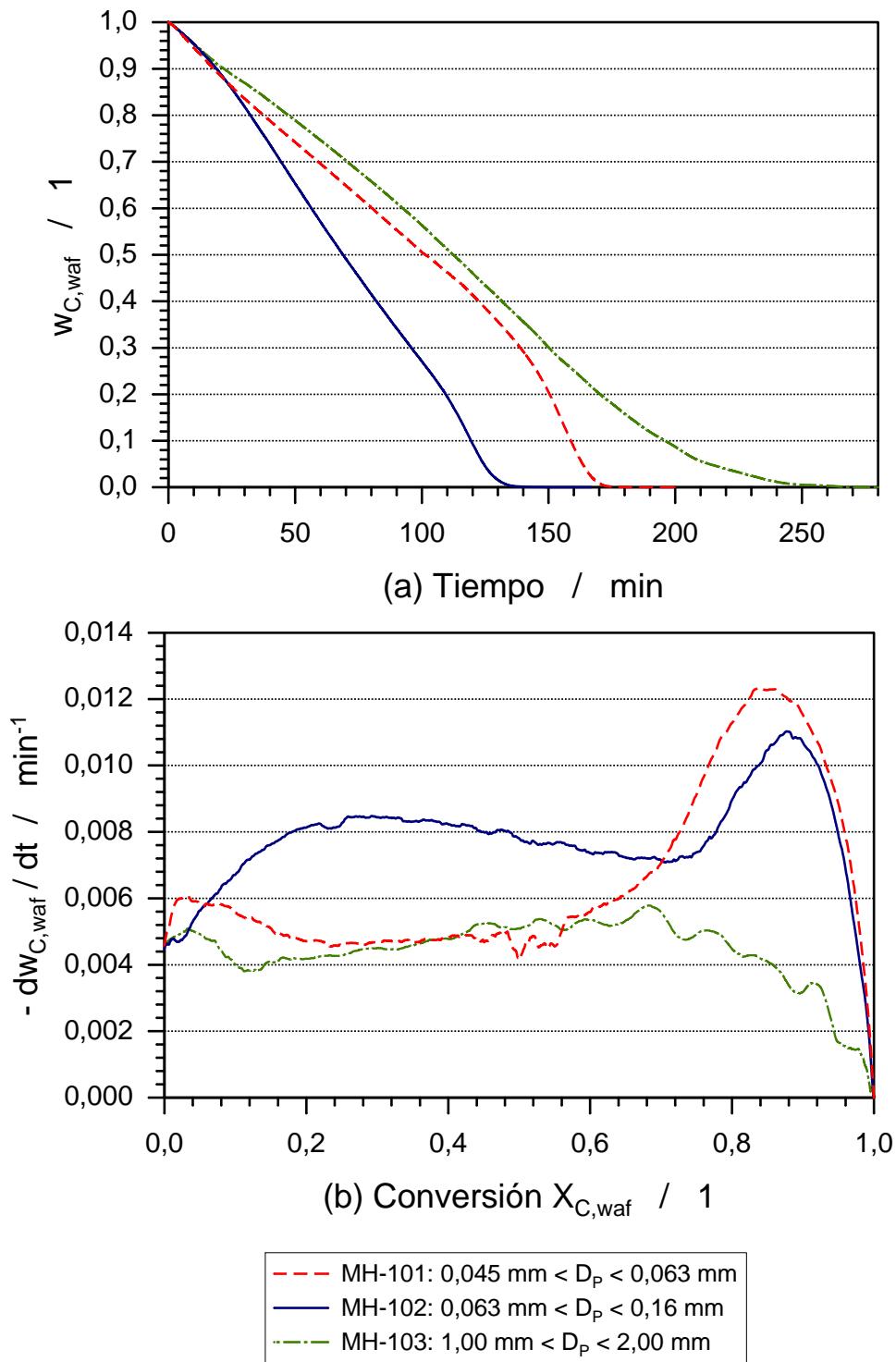


Figura 6-4: Influencia del tamaño de partículas en la variación de la masa y el flujo de reacción durante la gasificación de carbonizados de madera de haya. Experimentos sin precalentamiento. Condiciones constantes durante la gasificación: $T = 750 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $x_{H_2O} = 70 \text{ vol. \%}$; $H=1,5 \text{ mm}$.

En la Figura 6-5 se realiza una comparación entre la variación de la masa y el flujo de reacción para el proceso de gasificación utilizando dos alturas de cama diferentes. El transcurso de las curvas es similar. Se observan, hasta un grado de conversión del 56 %, diferencias en la variación de masa para las dos alturas, que se atribuyen a limitaciones en la transferencia de masa a través del lecho para el experimento realizado con la altura de cama mayor. A partir de esta conversión no se detectan diferencias significativas entre los dos experimentos. Asumiendo que la conversión es proporcional al cambio en la altura de cama, un grado de conversión del 56 % para el experimento con mayor altura de cama equivale a una altura de cama de 0,99 mm. A partir de esta altura de cama los efectos causados por la ocurrencia de fenómenos de transporte es despreciable.

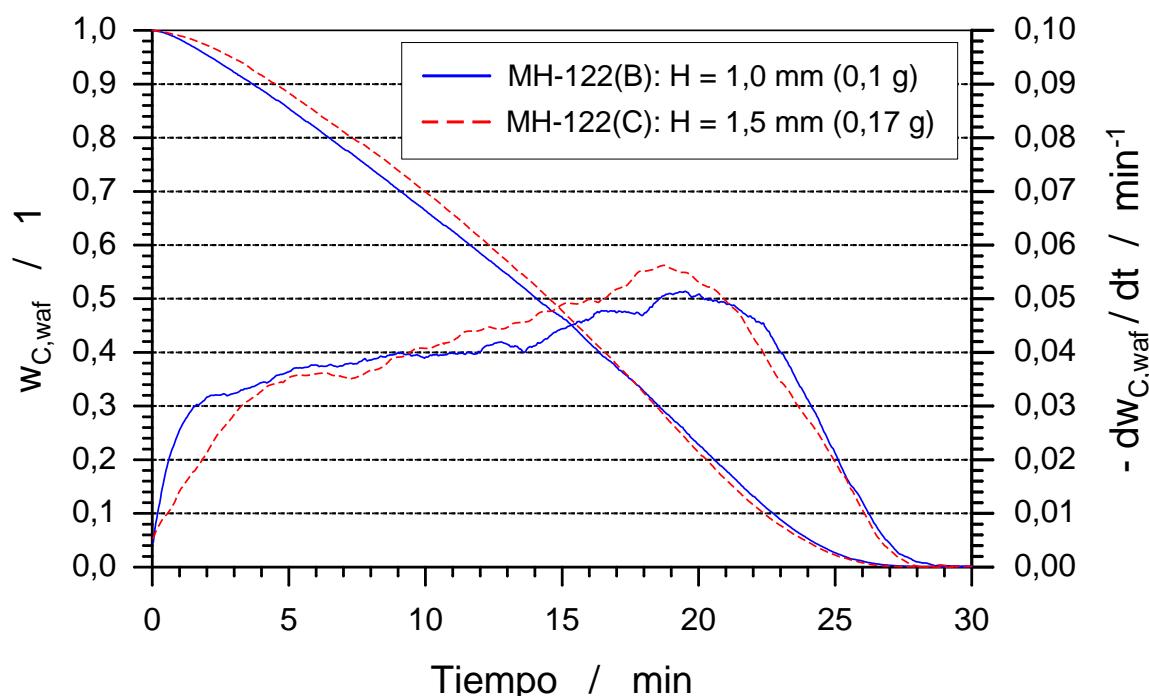


Figura 6-5: Influencia de la altura de la cama en la variación de la masa y el flujo de reacción durante la gasificación de carbonizados de madera de haya. Condiciones constantes durante la gasificación: $T = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $x_{H_2O} = 70 \text{ vol. \%}$; $0,063 \text{ mm} < D_P < 0,16 \text{ mm}$.

Los experimentos realizados con diferentes programas de calentamiento, analizados en la Sección 6.2.1, presentan adicionalmente dos alturas de cama diferentes $H = 3,0 \text{ mm}$ para el experimento sin precalentamiento (MH-102(A)) y $H = 1,0 \text{ mm}$ para el experimento con precalentamiento (MH-102(B)). Para este caso si el efecto de la altura de cama fuera predominante, el experimento realizado sin precalentamiento presentaría un flujo de reacción

menor que el presentado por el experimento realizado con precalentamiento. Sin embargo, se observa el efecto contrario, el cual se atribuye al precalentamiento. Adicionalmente, el cambio en la altura de la cama no causa variaciones en la forma de las curvas (ver Figura 6-5), efecto que se presenta para los experimentos MH-102(A) y MH-102(B). De esta manera la influencia de la altura de cama se puede considerar mínima para este caso.

6.2.3. Influencia de la temperatura de gasificación

La influencia de la temperatura en la velocidad de reacción se estudia para una variación de temperaturas entre 750 y 900 °C. En la Figura 6-6 se presenta la variación de la masa y en la Figura 6-7 el flujo de reacción calculado. Las curvas de variación de la masa muestran una dependencia de la temperatura que está de acuerdo con la relación exponencial de Arrhenius (Ec. 3-24); mayor influencia de un cambio en la temperatura a mayores temperaturas. Las curvas de variación de la masa para temperaturas hasta 850 °C presentan una tendencia similar. Un comportamiento aproximadamente lineal hasta conversiones de aproximadamente 50 %, seguidas de un aumento en la pendiente con un máximo en el flujo de reacción entre 70 y 75 % (ver Figura 6-7). Este efecto se explica por variaciones en la estructura del carbonizado ya mencionadas en la Sección 6.2.1.

La variación de la masa para el experimento realizado a 900 °C no presenta la parte de comportamiento lineal. Debido a la alta velocidad de reacción a esa temperatura el agente de reacción reacciona preferiblemente en la superficie externa de las partículas, de tal manera que no hay un desarrollo de la superficie interna. El área externa disminuye con el grado de reacción ocasionando una disminución continua en el flujo de reacción.

El flujo de generación de los gases H₂, CO₂ y CO con respecto al tiempo, determinado de acuerdo a la Ec. 5-1, para el experimento MH-102(B) se presenta en la Figura 6-8. Las curvas para el H₂ y el CO₂ presentan un máximo que coincide con el máximo en la velocidad de reacción. La curva de producción de monóxido de carbono muestra cómo se alcanza un valor inicial alto que disminuye a medida que avanza la reacción. En esta figura se evidencia la alta influencia de la reacción de conversión agua - gas, Ec. 2-6, en el proceso, con el H₂ y el CO₂ como productos y el CO como reactivo.

El balance de masa para la gasificación se puede expresar así:

$$m_{C,waf} + m_{H_2O,r} = m_{H_2} + m_{CO} + m_{CO_2} + m_{CH_4} + m_{H_2O,p} \quad (6-1)$$

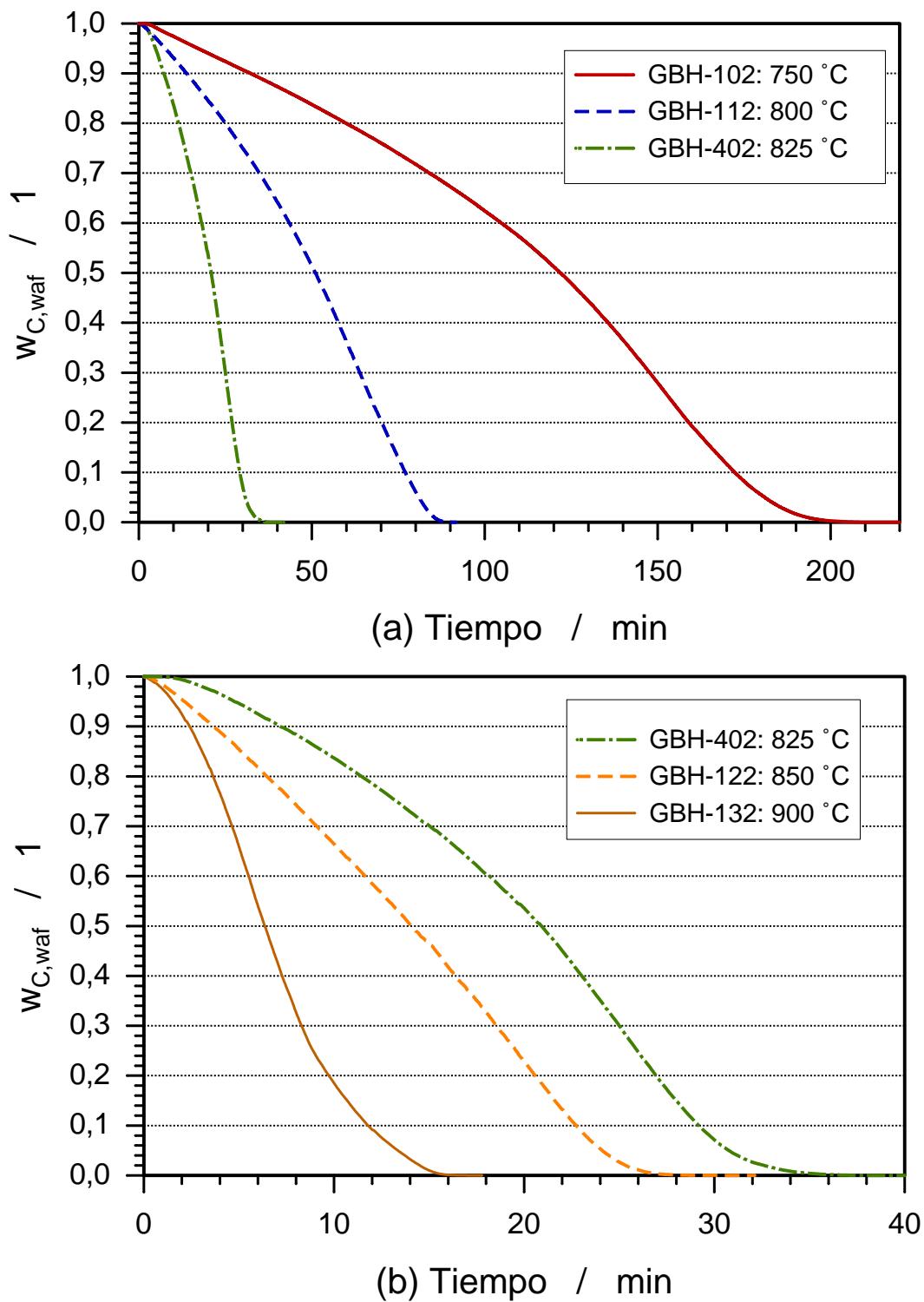


Figura 6-6: Influencia de la temperatura en la variación de la masa durante la gasificación de carbonizados de madera de haya. Condiciones constantes durante la gasificación: $x_{H_2O} = 70$ vol. %; $0,063 \text{ mm} < D_P < 0,16 \text{ mm}$; $H = 1 \text{ mm}$.

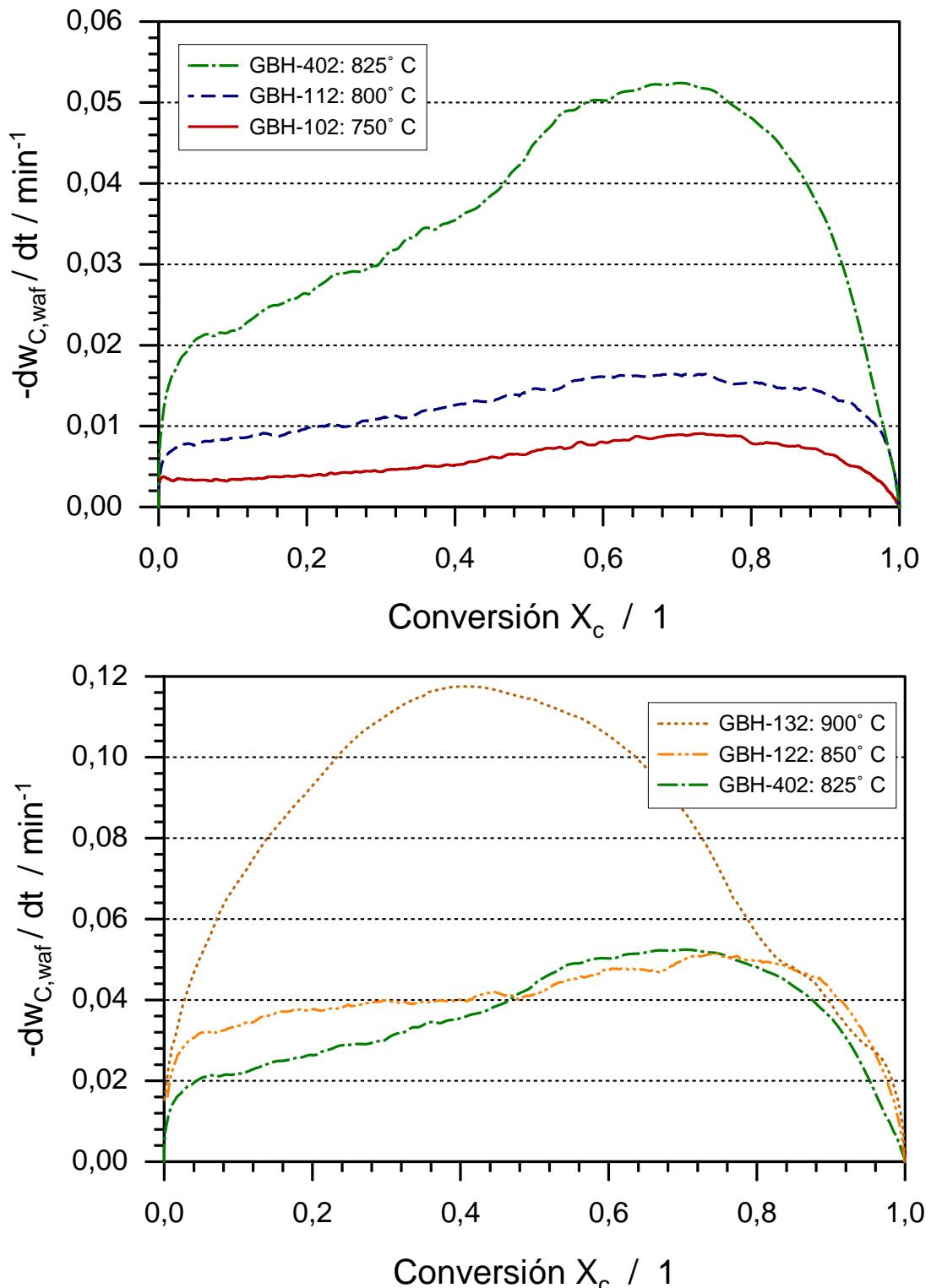


Figura 6-7: Influencia de la temperatura en el flujo de reacción durante la gasificación de carbonizados de madera de haya. Condiciones constantes durante la gasificación: $x_{H_2O} = 70$ vol. %; $0,063 \text{ mm} < x < 0,16 \text{ mm}$; $H = 1 \text{ mm}$.

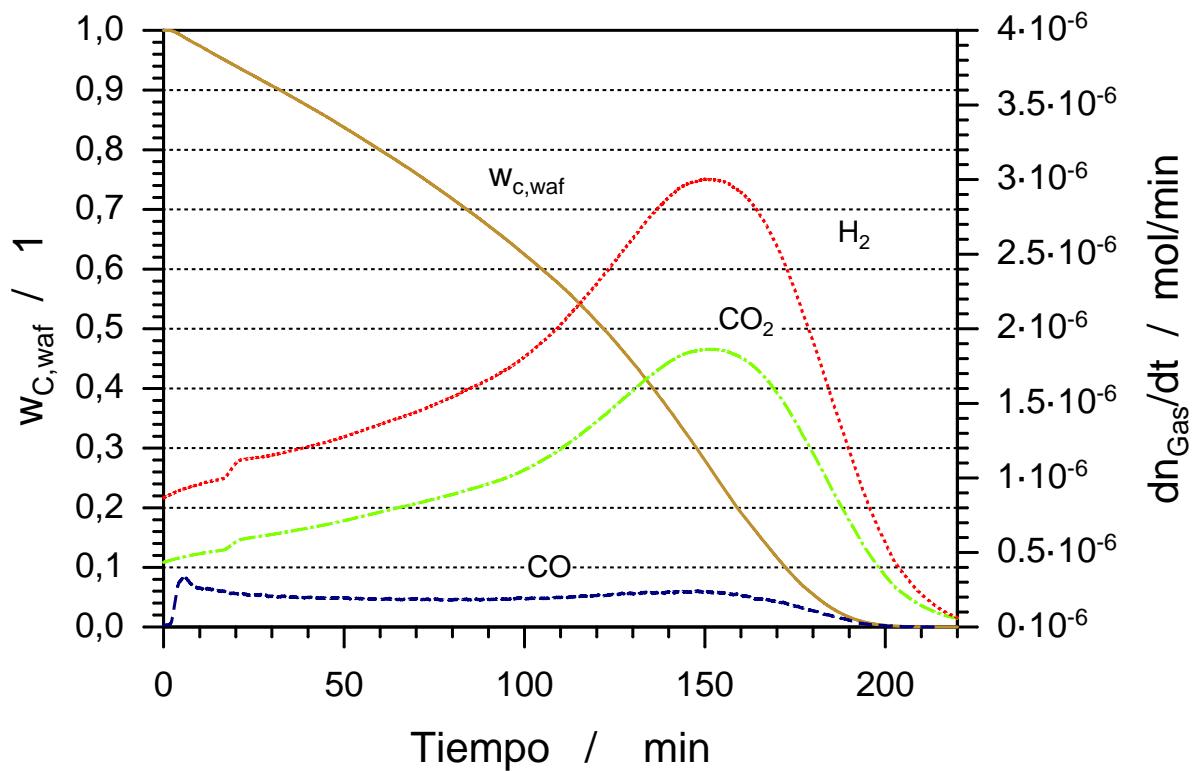


Figura 6-8: Variación de la masa y flujo de reacción de los gases generados durante la gasificación de madera de haya. Condiciones constantes durante la gasificación: $T = 750^\circ\text{C}$; $x_{H_2O} = 70 \text{ vol. \%}$; $0,063 \text{ mm} < x < 0,16 \text{ mm}$ (Experimento MH-102(B)).

Por medio del equipo de termogravimetría utilizado es posible conocer la cantidad de carbonizado que reacciona y la generación de H_2 , CO , CO_2 y CH_4 . Para la determinación de la cantidad de agua que reacciona se parte de la Ec. 2-3, la cual establece que se requieren de 1,5 g de H_2O para gasificar 1 g de carbono. Teniendo en cuenta los altos contenidos de carbono en el carbonizado, se aproxima la masa de carbonizado que reacciona a la masa de carbono. La reacción de gasificación del carbonizado con el H_2 producido (Ec. 2-5) se desprecia ya que los productos de la gasificación son rápidamente evacuados del reactor, adicionalmente esta ecuación empieza a ser significativa a altas presiones. La cantidad de agua obtenida ($m_{H_2O,p}$) se determina a partir del balance presentado en la Ec. 6-1.

En la Figura 6-9 se presenta la masa de gases generados por unidad de masa de carbonizado y en la Figura 6-10 la concentración volumétrica del gas seco generado. Debido a la baja producción de CH_4 ($x_{\text{CH}_4} < 1,5 \%$), ésta no se incluye en la Figura 6-9.

Entre 750 y 850 °C la reacción de conversión agua - gas (Ec. 2-6) es determinante en el proceso. Debido su carácter exotérmico, con un aumento en la temperatura el equilibrio termodinámico de la reacción favorece los reactivos (CO y H₂O), de tal manera que el CO₂ y el H₂ disminuyen. El volumen de CO se mantiene aproximadamente constante en este intervalo de temperatura (750 a 850 °C).

Para temperaturas por encima de 825 °C el efecto de la reacción de gasificación (Ec. 2-3) empieza a ser determinante; esta reacción es endotérmica, de tal manera que a altas temperaturas la reacción ocurre en la dirección que favorece a los productos (CO y H₂). La producción de CO₂ sigue siendo determinada por la reacción de conversión agua - gas. De esta manera se obtiene para la temperatura de 825 °C un mínimo en la masa de gases secos generados (H₂+CO+CO₂).

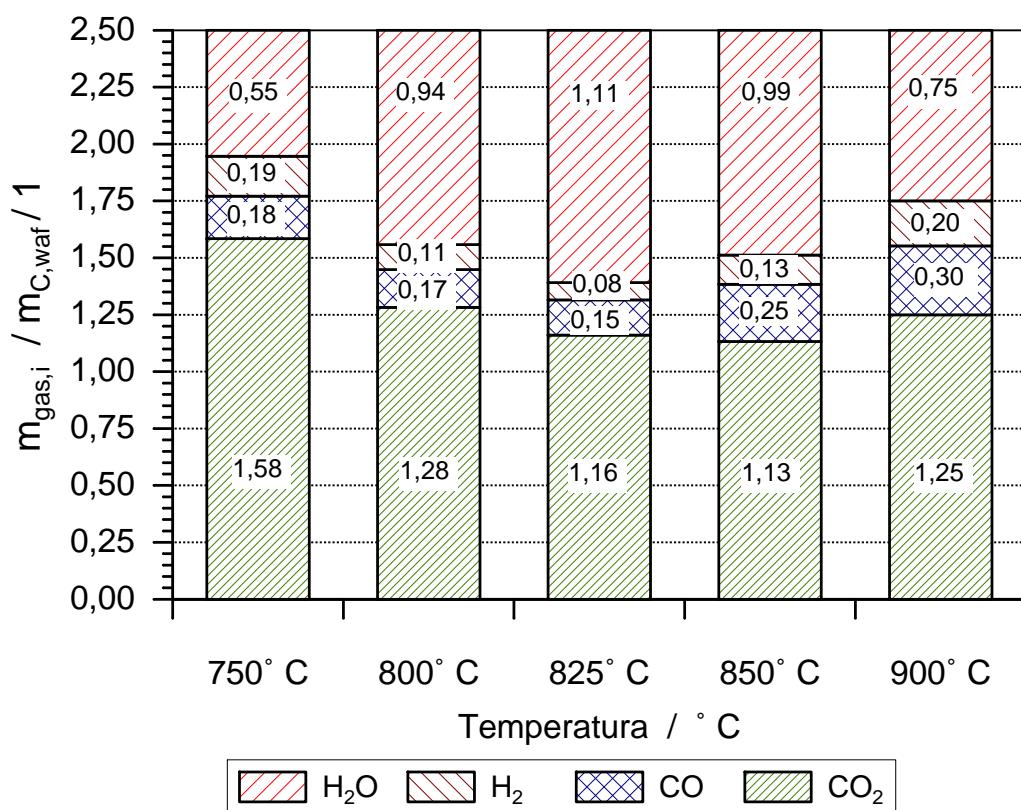


Figura 6-9: Influencia de la temperatura en la masa de gases generados durante la gasificación de carbonizados de madera de haya. Condiciones constantes durante la gasificación: $x_{\text{H}_2\text{O}} = 70 \text{ vol. \%}$; $0,063 \text{ mm} < x < 0,16 \text{ mm}$; $H = 1 \text{ mm}$.

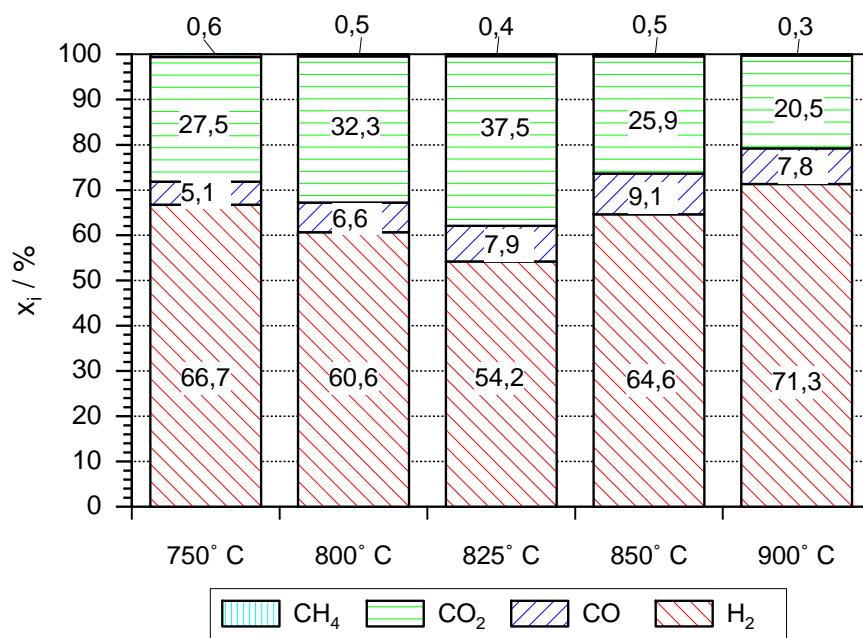


Figura 6-10: Influencia de la temperatura en la composición de los gases producidos. Condiciones constantes durante la gasificación: $x_{\text{H}_2\text{O}} = 70$ vol. %; $0,063 \text{ mm} < x < 0,16 \text{ mm}$; $H = 1 \text{ mm}$.

A partir de los valores de las concentraciones de los componentes de la mezcla de gases secos generada, presentados en la Figura 6-10, se calcula el poder calorífico superior de acuerdo a la Ec. 4-6 y la densidad de acuerdo a la Ec. 4-7. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 6-3. Para las temperaturas estudiadas se obtienen mezclas de gases con valores de poder calorífico superior que varían entre 8,1 y 10,2 MJ/Nm³. Para la temperatura de 825 °C se obtiene el menor poder calorífico. La densidad del gas se ve altamente influenciada por la composición del CO₂, ya que éste tiene el valor más alto de densidad.

Tabla 6-3: Influencia de la temperatura de gasificación en el poder calorífico y la densidad de la mezcla de gases secos generada. Condiciones constantes durante la gasificación: $x_{\text{H}_2\text{O}} = 70$ vol. %; $0,063 < D_P < 0,16$; $H = 1 \text{ mm}$.

Temperatura	750 °C	800 °C	825 °C	850 °C	900 °C
$H_{o,waf} / \text{MJ/Nm}^3$	9,4	8,7	8,1	9,6	10,2
$\rho / \text{kg/Nm}^3$	0,67	0,78	0,89	0,68	0,57

6.2.4. Influencia de la concentración del agente de reacción

La influencia de la concentración del vapor de agua se evalúa para experimentos a 750 °C, de tal manera que se minimizan los efectos causados por fenómenos de transporte. En la Figura 6-11 se presentan los resultados de variación de la masa y el flujo de reacción para experimentos realizados con concentraciones de vapor de agua de 30, 50 y 70 vol. %. El flujo de reacción aumenta con un aumento en la concentración del agente de reacción. La influencia de este parámetro en el proceso es menos acentuada que la influencia de la temperatura. A conversiones por debajo del 20 % este efecto es menos notorio. Para las tres concentraciones se establece un comportamiento similar en la velocidad de reacción; todas las curvas presentan un valor máximo para conversiones por encima del 50 %.

En la Figura 6-12 se presenta la masa de gases generados para las concentraciones de vapor de agua utilizadas, calculadas de acuerdo al procedimiento indicado en la sección anterior (sección 6.2.3). La masa de CO₂ aumenta al aumentar la concentración de vapor de agua. La masa de H₂ y CO disminuye ligeramente al aumentar la concentración de vapor de agua de 30 a 50 vol.%; seguidos por un aumento para variaciones entre 50 y 70 vol.%. La disminución en el volumen de H₂ y CO puede deberse a un efecto inhibitorio en la reacción por la presencia de H₂. Este efecto es menos influyente con la presencia de mayores cantidades de H₂O disponible para la reacción. El efecto inhibitorio de la presencia de H₂ se explica a partir del análisis del mecanismo de reacción presentado en la sección 3.3.

En la Figura 6-13 se presenta la composición de la mezcla de gases calculada de acuerdo al volumen de cada gas producido y en la Tabla 6-4 se muestran los valores del poder calorífico superior y la densidad de la mezcla. Se indica una disminución continua de la concentración de H₂ acompañada de un aumento en las concentraciones de CO₂ y CO. Esto causa que la mezcla de gases presente un valor del poder calorífico superior que disminuye a medida que aumenta la concentración de vapor de agua.

6.3. Módulo II: experimentos de gasificación completa (estudio comparativo)

El segundo módulo experimental tiene como objetivo realizar una comparación del proceso de gasificación de carbonizados de madera de haya, cuesco de palma y cascarilla de café utilizando CO₂ y H₂O como agentes de reacción. Se realizan experimentos con variación de la temperatura y la concentración del agente de reacción.

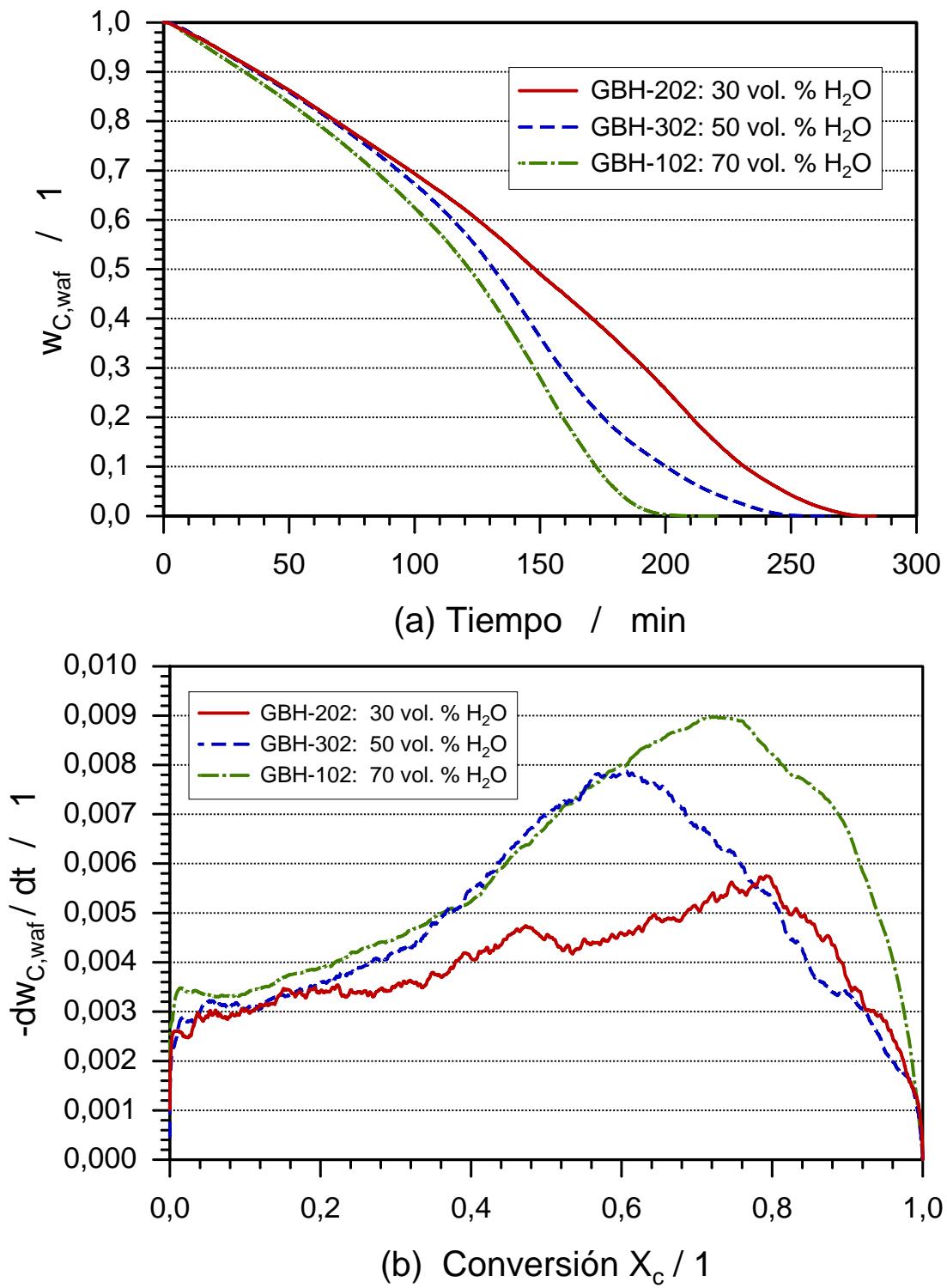


Figura 6-11: Influencia de la concentración de vapor de agua en la variación de la masa y el flujo de reacción durante la gasificación de carbonizados de madera de haya. Condiciones constantes durante la gasificación: $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$; $0,063\text{ mm} < D_P < 0,16\text{ mm}$; $H = 1\text{ mm}$.

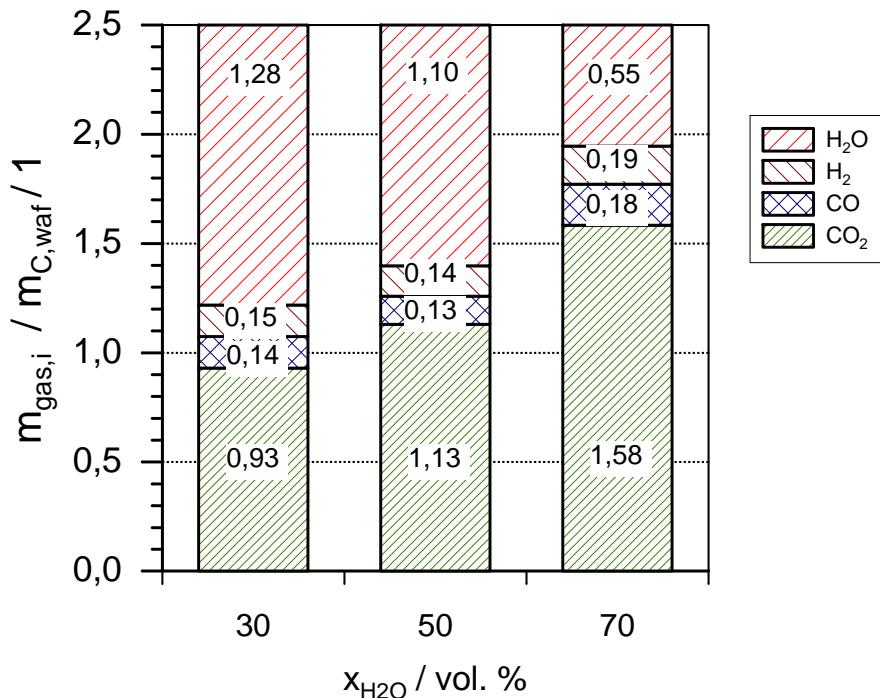


Figura 6-12: Influencia de la concentración del vapor de agua en la masa de gases generados durante la gasificación de carbonizados de madera de haya: Condiciones de la gasificación: $T = 750^\circ\text{C}$; $0,063 \text{ mm} < D_P < 0,16 \text{ mm}$; $H = 1 \text{ mm}$.

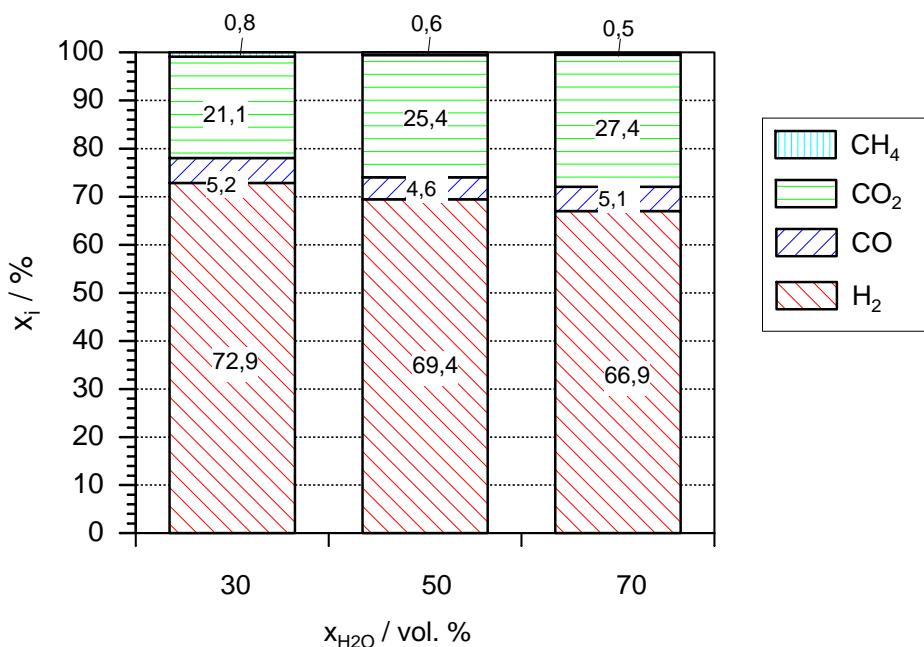


Figura 6-13: Influencia de la concentración del vapor de agua en la composición del gas producido durante la gasificación de madera de haya. Condiciones de la gasificación: $T = 750^\circ\text{C}$; $0,063 \text{ mm} < D_P < 0,16 \text{ mm}$; $H = 1 \text{ mm}$.

Tabla 6-4: Influencia de la concentración del vapor de agua en el poder calorífico y la densidad de la mezcla de gases secos generada. Condiciones constantes durante la gasificación: $T = 750^\circ\text{C}$; $0,063 \text{ mm} < D_P < 0,16 \text{ mm}$; $H = 1 \text{ mm}$.

$x_{H_2O}/\text{vol. \%}$	30	50	70
$H_{o,waf}/\text{MJ/Nm}^3$	10,3	9,7	9,4
$\rho/\text{kg/Nm}^3$	0,85	0,87	0,93

El plan experimental realizado se presenta en la Sección 5.3. Los resultados experimentales obtenidos se presentan en la Figura 6-14 para carbonizados de cuesco de palma; en la Figura 6-15 para carbonizados de cascarilla de café y en la Figura 6-16 para carbonizados de madera de haya.

Para las tres materias primas se establecen las mismas influencias que ejercen la concentración del agente de reacción y la temperatura en el proceso, según se analizan en la Sección 6.2. Las curvas de variación de la masa para carbonizados cascarilla de café presentan el mismo comportamiento descrito anteriormente para la madera de haya; una primera parte de aumento lento y continuo en la velocidad de reacción hasta alcanzar un valor máximo para grados de conversión de alrededor del 70%, seguida de una rápida disminución hasta llegar a la gasificación completa. Este mismo efecto se muestra en las Figuras de variación de la masa para la gasificación de carbonizados de cuesco de palma utilizando CO_2 como agente de reacción. Para la gasificación de carbonizados de cuesco de palma utilizando vapor de agua como agente de reacción (ver Figura 6-14 (c) y (d)) la velocidad de reacción disminuye continuamente durante todo el proceso. Este efecto se observa comparativamente en la Figura 6-17 donde se presentan las variaciones de masa durante la gasificación a $T = 850^\circ\text{C}$ y 70 vol. % H_2O , para carbonizados de las tres materias primas. Adicionalmente, los tiempos de reacción para carbonizados de cuesco de palma son mucho más altos que para carbonizados de cascarilla de café y madera de haya, dependiendo de las condiciones, entre 2 y 6 veces mayor.

Estos efectos pueden ser causados por diferencias estructurales entre los carbonizados. La cascarilla de café y la madera de haya son materiales blandos de estructura fibrosa mientras la del cuesco de palma es dura y definida. La diferencia en el desarrollo de la variación de la masa para los carbonizados de cuesco de palma puede deberse a una continua disminución en el área superficial disponible para la reacción y a los efectos causados por limitaciones en la transferencia de masa en el interior de las partículas, que hace que

la reacción ocurra de manera localizada en la superficie de las mismas. Esto ocasiona que el área externa disponible para la reacción disminuya continuamente a medida que avanza la reacción. En la Sección 6.4 se hace un análisis de la estructura porosa de los carbonizados utilizados.

En la Figura 6-18 se presenta el efecto del agente de reacción en la gasificación de carbonizados de cuesco de palma a $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 70 vol.% de agente de reacción. Para todos los experimentos se determina un mayor tiempo de reacción para la gasificación con CO_2 que para la gasificación con H_2O . Para el caso de la Figura 6-18 la gasificación con CO_2 toma cuatro veces más tiempo que la gasificación con vapor de agua. Como se indica anteriormente, la curva de variación de la masa para gasificación con CO_2 tiene un comportamiento lineal hasta altos grados de conversión mientras que para la gasificación con H_2O la curva disminuye continuamente su pendiente. Como se indicó en la Sección 2.2.3 la diferencia en el coeficiente de difusión para estos dos gases y el efecto inhibidor del CO y el H₂ explican la mayor facilidad del CO_2 para llegar a la superficie interna del sólido.

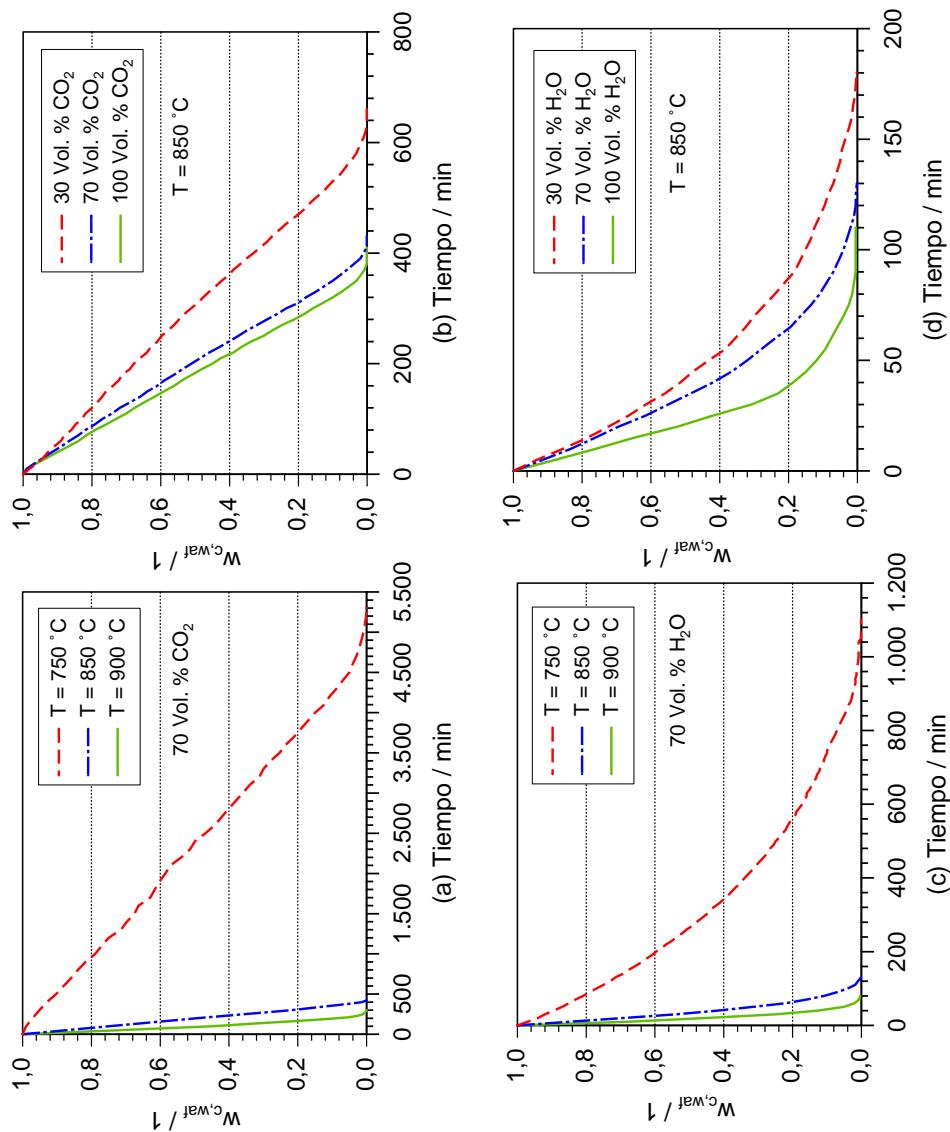


Figura 6-14: Influencia de la temperatura (750, 800 y 900 °C) y la concentración del agente de reacción (30, 70 y 100 vol. %) durante la gasificación de carbonizados de cuello de palma con tamaños de partícula $D_P < 0,5 \text{ mm}$.

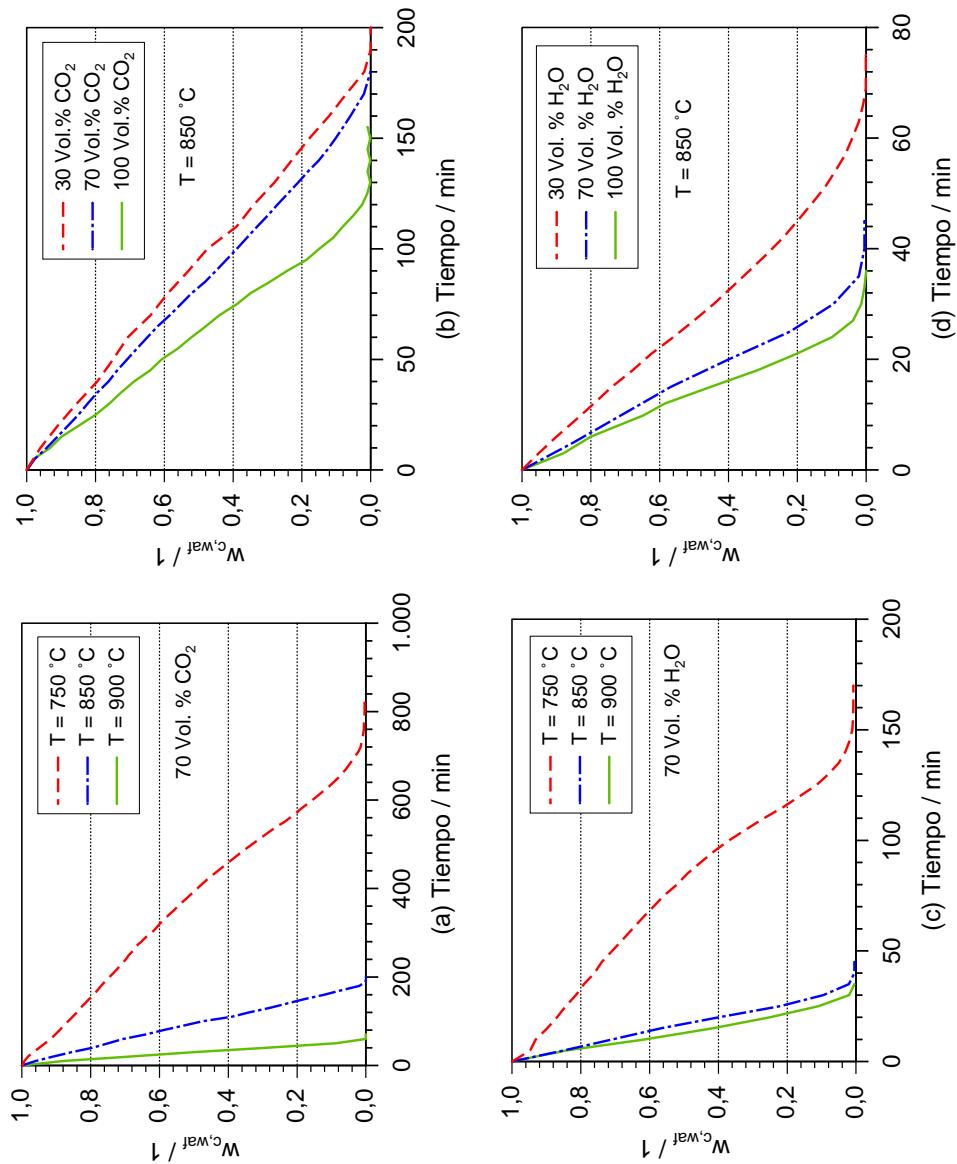


Figura 6-15: Influencia de la temperatura ($750, 800$ y 900°C) y la concentración del agente de reacción ($30, 70$ y 100 vol. %) durante la gasificación de carbonizados de cascarilla de café con tamaños de partícula $D_P < 0,5$ mm.

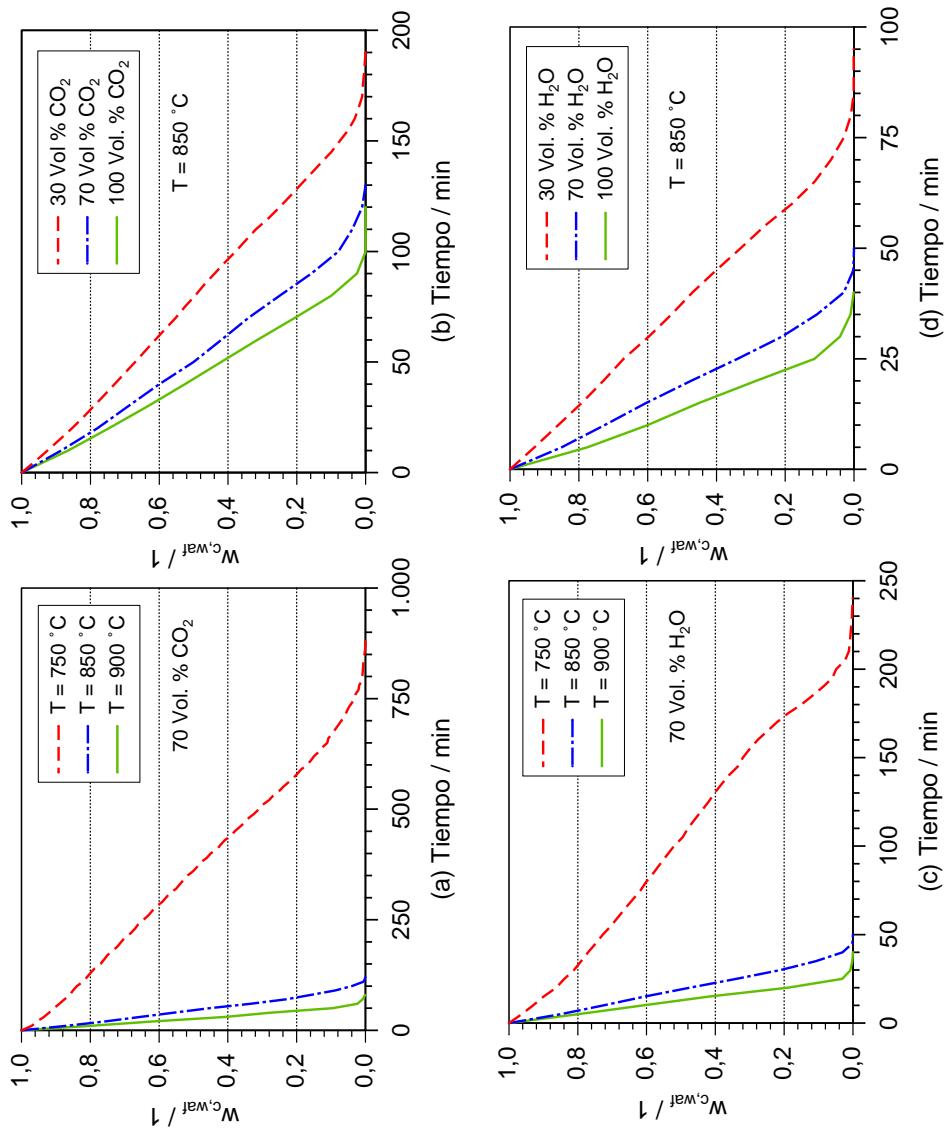


Figura 6-16: Influencia de la temperatura (750, 800 y 900 °C) y la concentración del agente de reacción (30, 70 y 100 vol. %) durante la gasificación de carbonizados de madera de haya con tamaños de partícula $D_P < 0,5 \text{ mm}$.

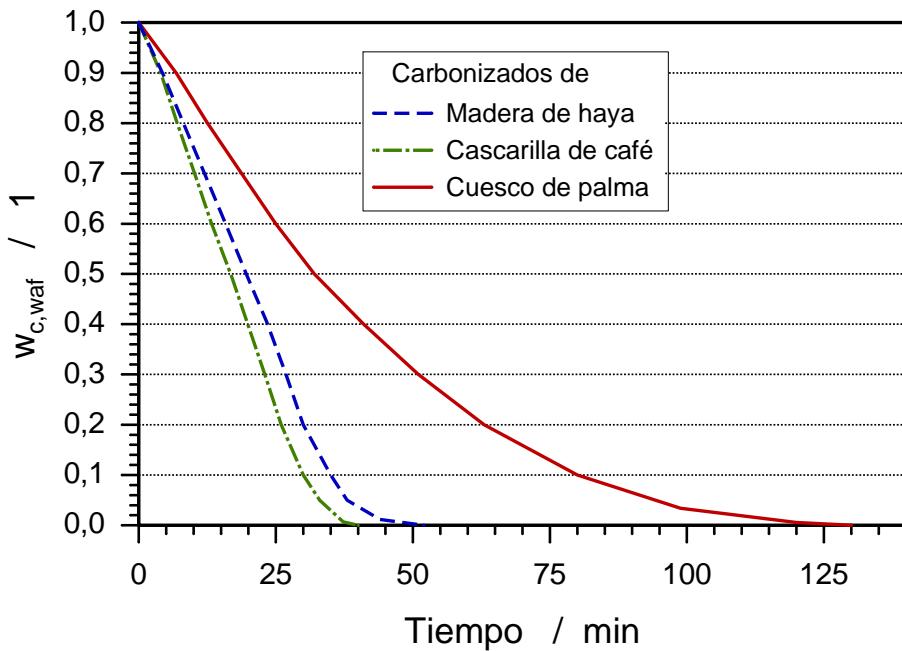


Figura 6-17: Variación de la masa durante la gasificación de carbonizados producidos a partir de diferentes biomasas. Condiciones constantes durante la gasificación $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $x_{H_2O} = 70\text{ vol. \%}$; $D_P < 0,5\text{ mm}$.

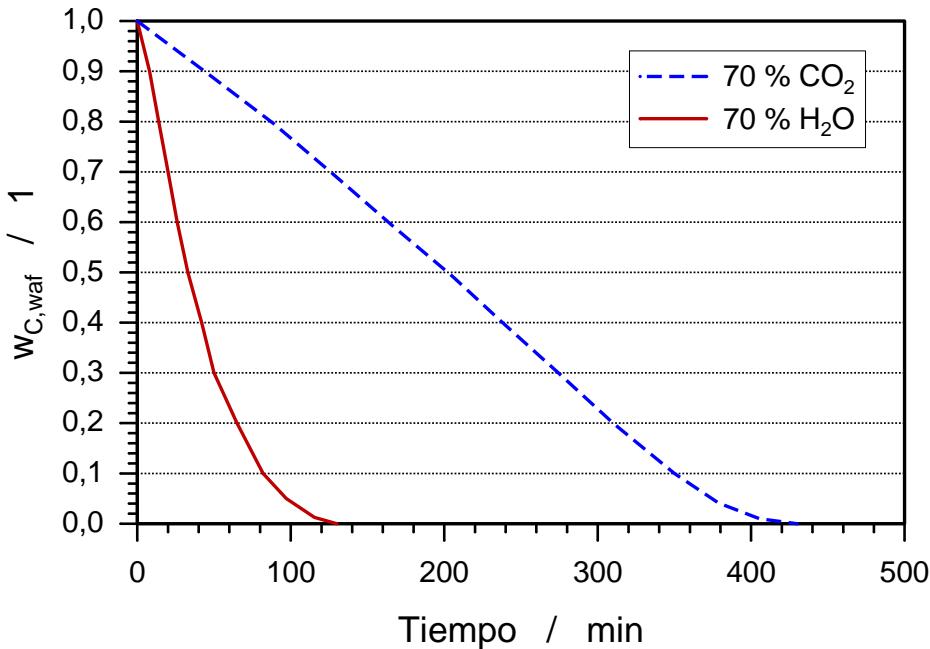


Figura 6-18: Influencia del agente de reacción en la variación de la masa durante la gasificación de carbonizados de cuesco de palma. Condiciones constantes durante la gasificación $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $x_{H_2O(\text{CO}_2)} = 70\text{ vol. \%}$; $D_P < 0,5\text{ mm}$.

6.4. Módulo III: variación de las propiedades del carbonizado con el grado de conversión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural de los carbonizados y los residuos sólidos obtenidos para diferentes grados de conversión durante la gasificación.

Los resultados obtenidos para la distribución de macro y mesoporos para los productos de la gasificación realizada con tamaños de partícula menores a 0,5 mm muestran un efecto de aglomeración que se ve reflejado en un valor erróneo para la macroporosidad. Para poder evaluar el desarrollo de la porosidad durante la gasificación se realizan experimentos de gasificación con muestras de carbonizados con tamaños de partículas entre 2 y 3 mm que son llevadas hasta grados de conversión de 30 % y 70 %. La gasificación se realiza a $T = 850^{\circ}\text{C}$ con una concentración de vapor de agua de 70 vol. %. Los resultados de la caracterización estructural se presentan a continuación.

En la Figura 6-20 se muestran los resultados del análisis de porosimetría para carbonizados de cuesco de palma y madera de haya. Las figuras presentan la variación del volumen total acumulado y la distribución del radio de poros ($\text{volumen acumulado}_i/\text{volumen total}$) con respecto al radio de poros. El volumen total de poros para los carbonizados de cuesco de palma es mucho menor al volumen correspondiente para la madera de haya. La distribución del radio de poros para el carbonizado de madera de haya presenta una mayor fracción de macroporos, los cuales son responsables del mayor valor en el volumen acumulado para esta materia prima. Los carbonizados de cuesco de palma presentan porosidad en el intervalo de los macroporos y los mesoporos. Este resultado puede explicar la diferencia en el comportamiento para la gasificación de cuesco de palma con vapor de agua; para estos experimentos existe una alta restricción para la transferencia de masa en el interior de las partículas, debido a la baja porosidad del carbonizado, de tal manera que la reacción ocurre en su mayor parte en la su superficie externa. Este efecto no es tan acentuado para la gasificación con CO_2 .

La Figura 6-19 presenta la variación en la distribución de la porosidad durante la gasificación de carbonizados de cuesco de palma para grados de conversión del 30 y el 70 %. En la Tabla 6-5 se consignan los valores del volumen de macro y mesoporos calculados a partir de estos experimentos junto con los valores para el volumen de microporos y el área superficial específica determinados a partir de isotermas de adsorción de N_2 a 77 K. Para el 30 % de conversión se observa un desarrollo de la macroporosidad a un intervalo más

amplio de tamaño de poro, que el presentado por el carbonizado inicial. Este desarrollo va acompañado de una destrucción de los macroporos más anchos. A medida que aumenta el grado de conversión el material sólido presenta un desarrollo de la porosidad en todo el intervalo de radio de poros estudiado.

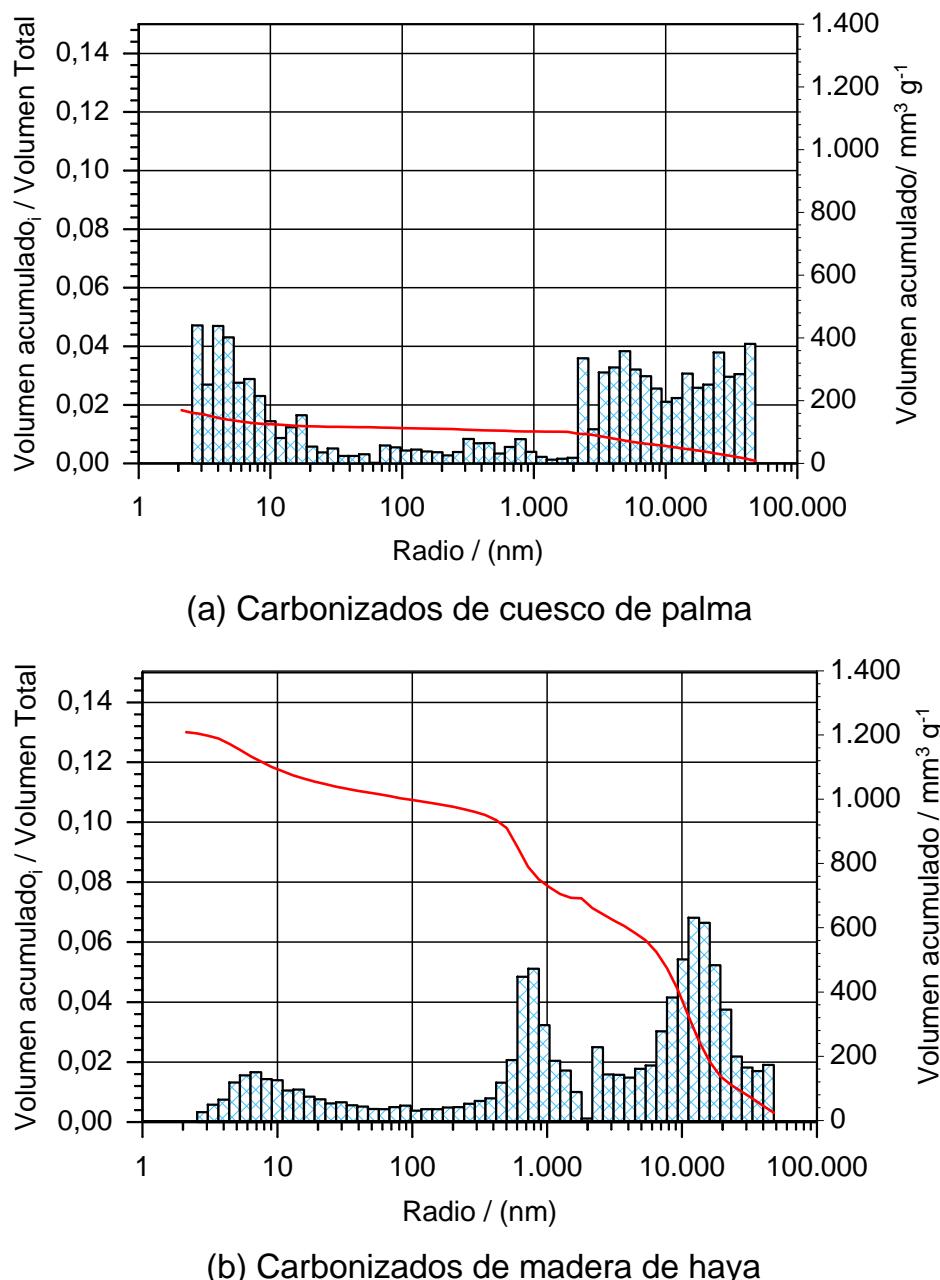


Figura 6-19: Análisis de porosimetría de carbonizados de cuesco de palma y madera de haya. Condiciones constantes durante la carbonización: $T_{\text{Final}} = 950^{\circ}\text{C}$; $\kappa = 10 \text{ K/min}$; $2 \text{ mm} < D_p < 3 \text{ mm}$.

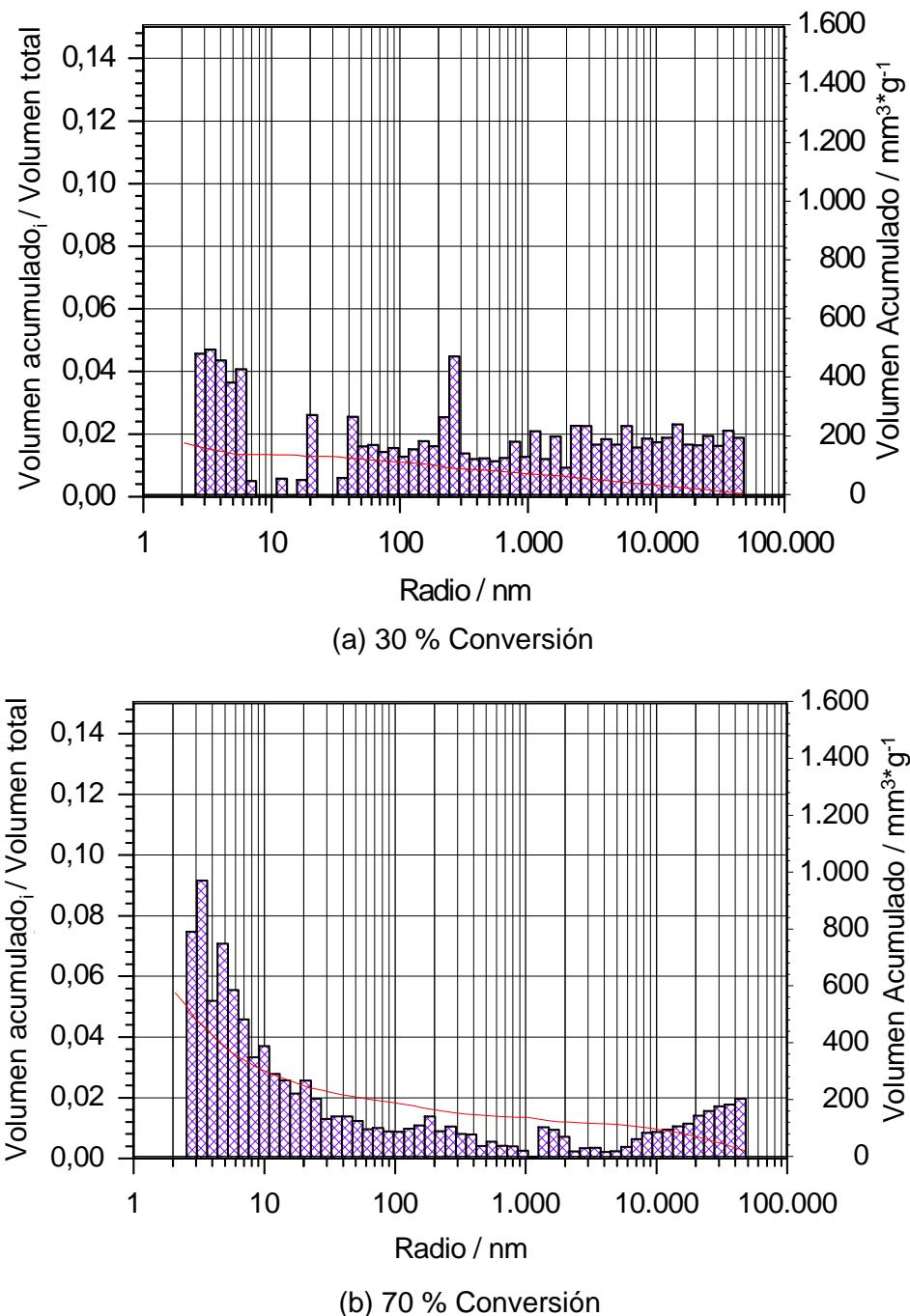


Figura 6-20: Análisis de porosimetría para el material sólido obtenido de la gasificación de carbonizados de cuesco de palma a diferentes grados de conversión. Condiciones de la gasificación: $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $x_{H_2O} = 70\text{ vol. \%}$; $2\text{ mm} < D_p < 3\text{ mm}$.

Tabla 6-5: Volumen de poros para el cuesco de palma, sus carbonizados y el residuo sólido obtenido durante su gasificación para diferentes grados de conversión. Condiciones experimentales de la gasificación: $T = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_{H_2O} = 70 \text{ vol. \%}$, $2 \text{ mm} < D_P < 3 \text{ mm}$.

Conversión / %	V_{Ma}	V_{Me}	V_{Mi}	A_{BET} m^2/g
	/ mm^3/g			
Materia Prima	42	46	<1	<1
Carbonizado	162	62	<1	<1
30 %	131	45	289	730
70 %	241	334	558	1370

En los análisis presentados no se detecta una disminución en el área superficial para altos grados de conversión. Este efecto se observa al analizar el desarrollo del área superficial específica para muestras con tamaños de partículas menores a 0,5 mm. En la Tabla 6-6 se presenta la variación en el área superficial específica BET. Para grados de conversión entre 46 % y 58 % se presenta una disminución en el área superficial específica, lo que indica que un aumento en el grado de conversión causa que las paredes de los poros colapsen y se destruya la porosidad existente. Esto ocasiona la rápida disminución en la velocidad de reacción durante la gasificación para altos grados de conversión.

Tabla 6-6: Variación del área superficial específica BET con el grado de conversión para la gasificación de cuesco de palma. Condiciones constantes durante la gasificación: $T = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_{H_2O} = 70 \text{ vol. \%}$, $D_P < 0,5 \text{ mm}$.

Conversión / %	Área BET m^2/g
Cuesco de Palma	<1
Carbonizado	<1
34 %	699
46 %	885
58 %	872

7 Cálculo de los parámetros cinéticos de reacción

A partir de los resultados obtenidos en el Capítulo 6 se determinan ecuaciones cinéticas para la gasificación de carbonizados de cuesco de palma, cascarilla de café y madera de haya. Los experimentos del módulo I presentados en el capítulo anterior se analizan por medio del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood; ya que este mecanismo es el más completo en cuanto a la definición del mecanismo de la reacción. Para los experimentos realizados en el módulo II, en los cuales el flujo de reacción es aproximadamente constante, se utiliza la ecuación de ley de potencias por la facilidad en la determinación de los parámetros y su posterior aplicación en la modelación de reactores. Estos experimentos corresponden a la gasificación de carbonizados de madera de haya y cascarilla de café con los dos agentes de reacción utilizados (H_2O y CO_2) y la gasificación de carbonizados de cuesco de palma con CO_2 . Para los experimentos de gasificación de carbonizados de cuesco de palma utilizando H_2O como agente de reacción se utiliza el modelo aleatorio de poros. Se escoge este modelo ya que tiene en cuenta la variación en el área superficial con el grado de reacción, la cual para estos experimentos es determinante del proceso.

7.1. Análisis por el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

La relación utilizada para la determinación de la cinética de reacción de acuerdo al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood tiene la forma de la Ec. 3-23. Como lugar de reacción se toma la masa instantánea de carbonizado. La ecuación cinética utilizada tiene la siguiente forma:

$$-r_{C,waf} = -\frac{dw_{C,waf}/dt}{w_C} = \frac{k K_2 p_{H_2O}}{1 + K_2 p_{H_2O}} = \frac{K_1 p_{H_2O}}{1 + K_2 p_{H_2O}}, \quad (7-1)$$

donde K_1 es el coeficiente de la velocidad de reacción y K_2 el coeficiente de adsorción. La dependencia de estos coeficientes con respecto a la temperatura se determina a partir de la

ecuación de Arrhenius (Ec. 3-24) y la ecuación de van't Hoff (Ec. 3-25), respectivamente:

$$K_1 = K_{1,0} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (7-2)$$

$$K_2 = K_{2,0} \exp\left(-\frac{\Delta H^{ads}}{RT}\right) \quad (7-3)$$

Los parámetros a determinar son la energía de activación, la entalpía de adsorción y los coeficientes preexponenciales para cada ecuación. La determinación de estos cuatro parámetros a partir de la Ec. 7-1 implica el uso de técnicas de regresión no lineal, o la aplicación de aproximaciones, que permite hacerlo de manera lineal. Una de éstas aproximaciones consiste en suponer, para la determinación de la energía de activación E_A , que la influencia del coeficiente K_2 en la ecuación cinética es baja. Esto permite determinar la energía de activación a partir de una expresión de la forma de una ley de potencias.

Debido a que la velocidad de reacción depende del grado de conversión, la estimación de los parámetros se debe limitar a un valor de conversión específico. Este intervalo se escoge generalmente para niveles bajos de conversión teniendo en cuenta que en ese intervalo se tiene un régimen estable en el proceso, tal como se discute en la Sección 6.2.2.

La determinación del grado de conversión de referencia se realiza a partir de un análisis de los datos experimentales con la Ec. 7-1. Para los datos obtenidos a concentraciones (presiones parciales) del vapor de agua constante y asumiendo poca influencia de la constante K_2 en el proceso ($K_2 p_{H_2O} \approx 0$), la ecuación se puede hacer lineal aplicando logaritmos naturales a los dos lados de la misma:

$$\ln(-r_{C,waf}) = \ln(K_1 p_{H_2O}) = \ln(K_{0,1} p_{H_2O}) - \frac{E_A}{RT}. \quad (7-4)$$

En la Figura 7-1 se presenta la variación del logaritmo natural de la velocidad de reacción con respecto al recíproco de la temperatura para diferentes grados de conversión. Para una conversión de 20 % se observa la mejor aproximación lineal, de tal manera que el análisis de cinética se realizará para este valor de conversión.

A partir de la pendiente de la línea recta obtenida al realizar una regresión lineal a los datos experimentales para esta conversión, se determina el valor de la energía de activación. La linea recta se ajusta a los valores bajos de temperatura (725 a 825 °C), en los cuales se espera una menor influencia de las limitaciones debidas a la ocurrencia de fenómenos de transporte y por lo tanto un valor mayor para la energía de activación. El valor obtenido es de $E_A = 229$ kJ/mol. El coeficiente K_1 se determina a partir del análisis que tiene en cuenta el término dependiente de la concentración del agente de reacción, como se indica a continuación.

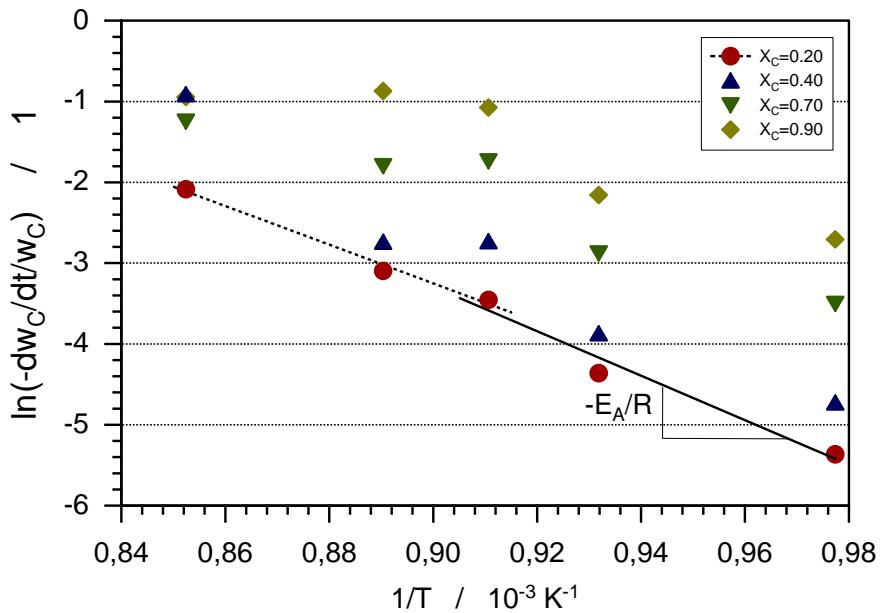


Figura 7-1: Variación de la velocidad de reacción con respecto al recíproco de la temperatura para diferentes grados de conversión durante la gasificación de madera de haya. Condiciones constantes durante la gasificación: 70 vol. % H₂O; 0,063 mm < D_P < 0,16 mm.

La Ec. 7-1 puede escribirse en su forma lineal así:

$$\left(-\frac{dw_C/dt}{w_C} \right)^{-1} = \frac{1}{K_1 p_{H_2O}} + \frac{K_2}{K_1}. \quad (7-5)$$

A partir de esta expresión, por medio de una regresión lineal de la representación gráfica del inverso de la velocidad de reacción con respecto al inverso de la presión parcial (para una temperatura de gasificación constante) se obtienen los valores de los coeficientes K₁ y K₂. En la Figura 7-2 se presenta la regresión obtenida para el grado de conversión de 20 % junto con los valores puntuales para otras conversiones. Con el valor conocido de K₁ y E_A se obtiene el valor de K_{0,1} a partir de la Ec. 7-2.

La determinación de los coeficientes restantes K_{0,2} y ΔH se lleva a cabo relacionando las Ec. 7-2 y 7-3, así:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \left(K_{0,2} \exp \left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT} \right) \right) - \ln \left(K_{0,1} \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right) \right), \quad (7-6)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{K_{0,2}}{K_{0,1}} + \frac{E_A - \Delta H_{ads}}{RT}. \quad (7-7)$$

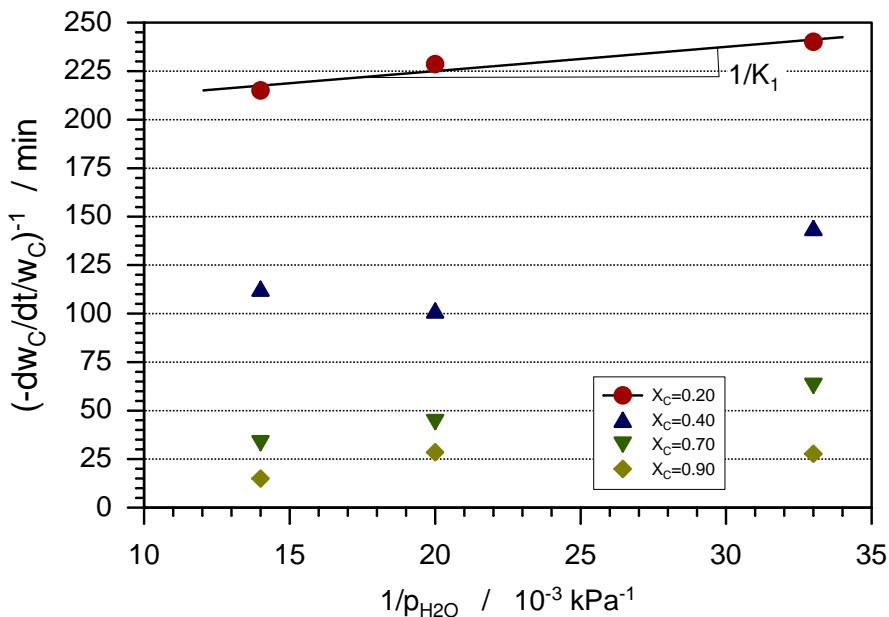


Figura 7-2: Variación del inverso de la velocidad de reacción con el inverso de la presión parcial de vapor de agua para diferentes grados de conversión para la gasificación de madera de haya. Condiciones constantes durante la gasificación: $T = 750^\circ\text{C}$; $0,063 \text{ mm} < D_p < 0,16 \text{ mm}$.

Según la Ec. 7-7, para experimentos a presión parcial constante para el vapor de agua, por medio de una gráfica que relaciona el $\ln(K_2/K_1)$ con respecto al recíproco de la temperatura se obtienen los coeficientes $K_{0,2}$ y ΔH_{ads} . En la Tabla 7-1 se presentan los valores de los parámetros obtenidos para la gasificación de madera de haya con vapor de agua.

Tabla 7-1: Parámetros para la gasificación de madera de haya con vapor de agua obtenidos aplicando la ecuación de Langmuir-Hinshelwood. Análisis realizado con experimentos llevados a cabo a $T = 750^\circ\text{C}$.

Parámetro	Valor
$K_{0,1}$	$4,01 \cdot 10^{-8} \text{ min}^{-1}$
E_A	229 kJ/mol
$K_{0,2}$	$1,65 \cdot 10^{-1} \text{ kPa}^{-1}$
ΔH_{ads}	-108 J/mol

En la Figura 7-3 se presenta una comparación entre los valores experimentales y los

valores determinados con el modelo. Los valores calculados reportan una buena aproximación a los datos experimentales. Con respecto a la variación con la temperatura el modelo presenta desviaciones para valores altos de temperatura, lo que puede deberse a la presencia de limitaciones en la transferencia de calor y de masa. Para la variación de la concentración se establece que los datos reportados por el modelo son menores a los valores experimentales lo que indicaría que la restricción causada por la presencia de H_2O adsorbida en la superficie del carbonizado es baja.

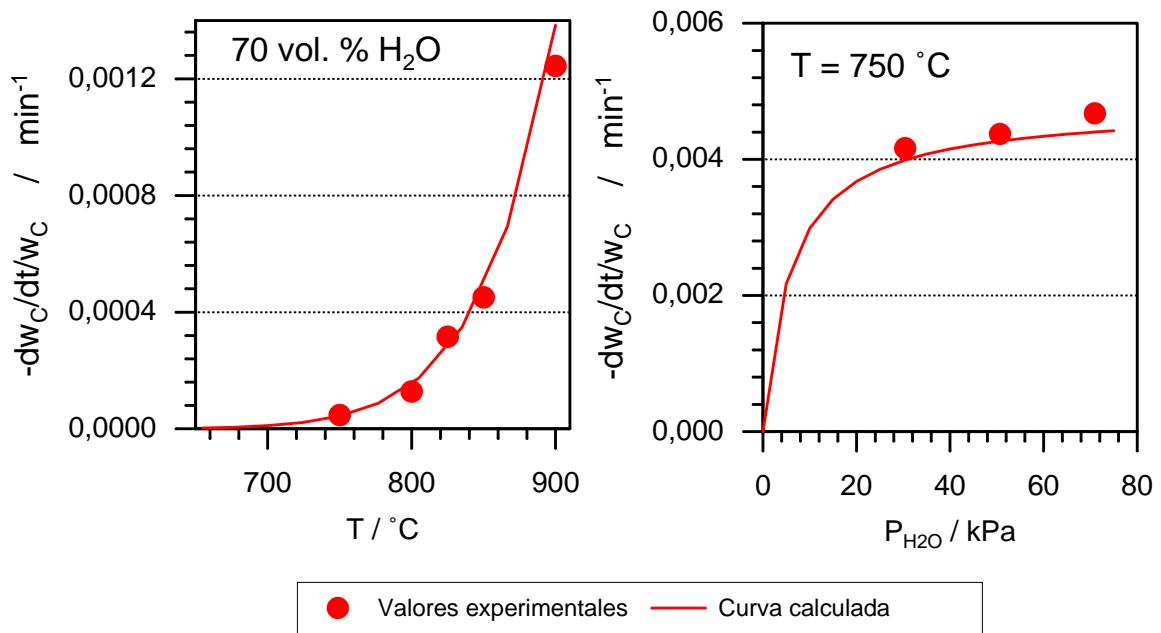


Figura 7-3: Comparación entre los valores experimentales y teóricos para la velocidad de reacción con variación de la temperatura y la concentración de vapor de agua para gasificación de carbonizados de madera de haya con tamaño de partículas $0,063 \text{ mm} < D_P < 0,16 \text{ mm}$.

7.2. Análisis por ley de potencias

Para el análisis de los experimentos realizados en el módulo II se utiliza la ecuación de ley de potencias. Esta ecuación tiene la forma de las Ec. 3-41 y 3-55. Para este análisis se emplea el flujo másico de reacción \mathcal{R} según la Ec. 3-4.

$$-\mathcal{R}_{C,waf} = k c_{ag}^n, \quad (7-8)$$

con c_{ag} la concentración del agente de reacción. Para el factor preexponencial se utiliza la ecuación de Arrhenius 3-24.

El flujo de reacción ($-\mathcal{R}_{C,waf}$) se calcula a partir de la pendiente de las curvas de variación de la masa presentadas en las Figuras 6-14, 6-15 y 6-16. Para la determinación de las pendientes se toman los valores correspondientes a la parte lineal de las curvas. Posteriormente se aplican logaritmos naturales a los dos lados de la ecuación la Ec. 7-9, obteniéndose la siguiente expresión lineal:

$$\ln(-\mathcal{R}_{C,waf}) = \ln k - n \ln(c_{ag}). \quad (7-9)$$

Para experimentos a temperatura constante, la pendiente de la línea recta obtenida a partir de una representación gráfica de $\ln(-\mathcal{R}_{C,waf})$ en función de $\ln c_{Agente}$ corresponde al orden de reacción n .

Para experimentos realizados con una concentración de agente de reacción constante, la ecuación en forma lineal se escribe así:

$$\ln(-\mathcal{R}_{C,waf}) = \ln k_o - \frac{E_A}{RT}. \quad (7-10)$$

La pendiente de la línea recta obtenida a partir de la gráfica $\ln -\mathcal{R}_{C,waf}/c_{agente}^n$ vs. $1/T$ corresponde al valor $-E_A/R$ y el corte con el eje y al valor de $\ln k_o$. A partir de estos dos valores se calculan la energía de activación E_A y el factor preexponencial k_0 . En la Figura 7-4 se presentan estas gráficas para el caso de la gasificación de madera de haya con vapor de agua como agente de reacción.

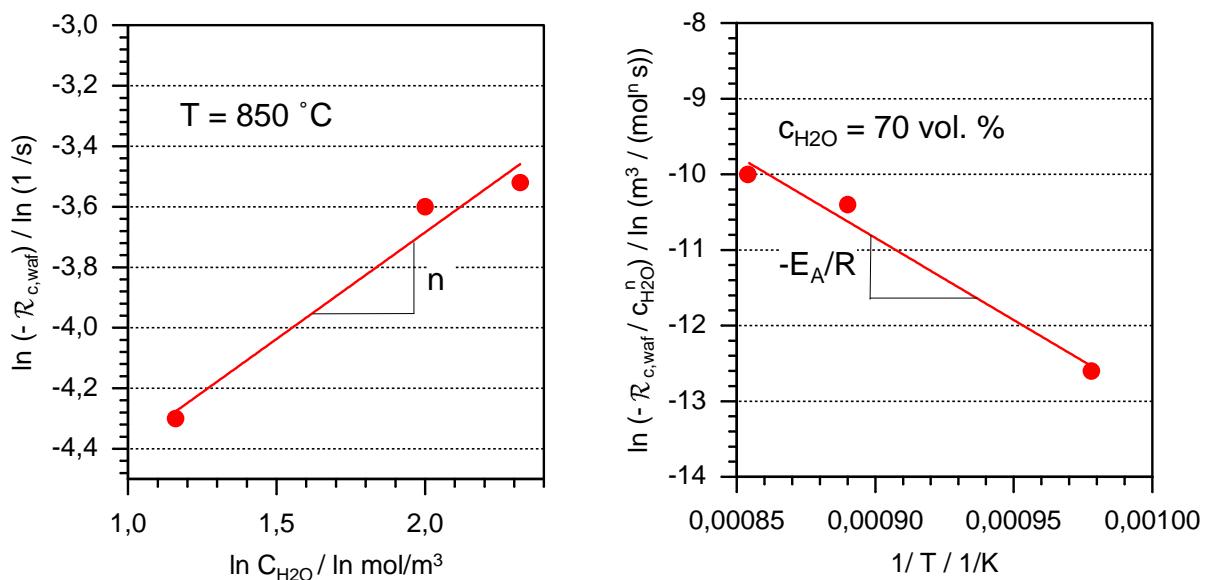


Figura 7-4: Regresiones lineales para el cálculo de los parámetros cinéticos n y E_A para la gasificación de madera de haya utilizando vapor de agua como agente de reacción.

Los valores calculados se resumen en la Tabla 7-2. Una comparación entre la variación de la masa experimental y calculada con estos parámetros se presenta en la Figura 7-5. Los valores obtenidos para la energía de activación y el orden de reacción se encuentran dentro de los intervalos típicos obtenidos en la literatura de acuerdo a los datos presentados en la Tabla 3-2. Mayores órdenes de reacción se traducen en una mayor influencia de la concentración del agente de reacción en el proceso; este es el caso de la gasificación con vapor de agua. Los valores de la energía de activación para la gasificación con CO₂ son mayores a los correspondientes para la gasificación con vapor de agua.

Tabla 7-2: Parámetros cinéticos de la gasificación de carbonizados de biomasa determinados con la ecuación de ley de potencias.

Materia Prima	Madera de Haya		Cascarilla de Café		Cuesco de Palma	
Agente de reacción	CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O ¹
<i>n</i>	0,52	0,67	0,29	0,61	0,45	0,47
<i>E_A</i> /kJ/mol	186	167	178	140	233	188
<i>k₀</i> /1/s	1,3·10 ⁵	2,7·10 ⁴	6,7·10 ⁴	2,0·10 ³	4,7·10 ⁶	1,0·10 ⁷

¹ Parámetros cinéticos determinados a partir del modelo aleatorio de poros presentado en la Sección 7.3. Estos valores se pueden usar en la ecuación de ley de potencias para la parte lineal de las curvas de variación de la masa (correspondiente a variaciones de hasta el 20 %).

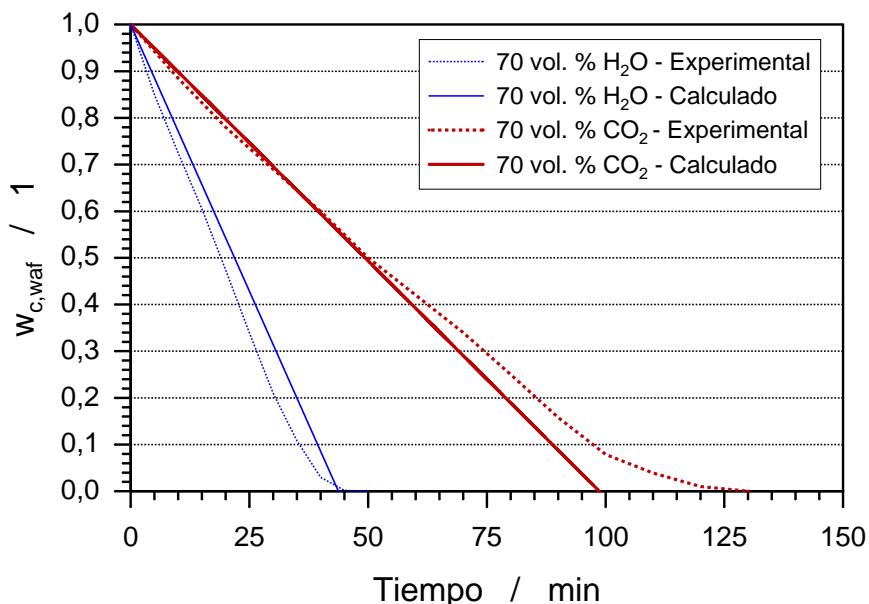


Figura 7-5: Pérdida de masa experimental y calculada a partir de la ecuación de ley de potencias durante la gasificación de carbonizados de madera de haya para $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $D_P < 0,5\text{ mm}$.

7.3. Análisis por el modelo aleatorio de poros

Para la determinación de los parámetros cinéticos utilizando el modelo aleatorio de poros descrito en el Capítulo 3 se deben conocer los valores iniciales para el área superficial específica (A_0), la longitud media equivalente de poros (L_0) y la densidad verdadera ($\rho_{w,0}$). El área superficial específica y la densidad verdadera se determinan directamente a partir de los resultados obtenidos de las pruebas de intrusión de mercurio realizados a los carbonizados utilizados en las pruebas de gasificación presentados en la Tabla 6-19. Se toman los valores para carbonizados con tamaño de partículas entre 2 y 3 mm ya que los valores no se ven afectados por efectos de aglomeración entre las partículas, como se indica en la Sección 6.4. La longitud equivalente de los poros (L_0) se determina a partir del radio de poros promedio ($r_{p,0}$), obtenido de las mismas pruebas experimentales, asumiendo poros con forma cilíndrica.

Los resultados de éstas mediciones así como los valores calculados para L_0 y ψ según la Ec. 3-31 se muestran en la Tabla 7-3.

Tabla 7-3: Parámetros de la estructura porosa para carbonizados de cuesco de palma producidos en el equipo de termogravimetría. Condiciones de la carbonización: $T_{\text{final}} = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\kappa = 10 \text{ K/min}$; $2 \text{ mm} < D_p < 3 \text{ mm}$.

Área superficial /m ² /g		Volumen /mm ³ /g		Densidad /kg/m ³		Parámetros	
A_{BET}	<1	$V_{\text{Mi,DR}}$	≈ 0	$\rho_{w,0}$	2000	$r_{p,0} / \text{nm/kg}$	19
A_{Hg}	22	$V_{\text{T,Hg}}$	222	$\rho_{s,0}$	1397	$L_0 / \text{nm/kg}$	$2,0 \cdot 10^{20}$
A_0	22	V_0	222	$\epsilon_0/1$	0,301	$\psi/1 = \frac{4\pi L_0}{A_0^2 \rho_w}$	2,6

La energía de activación aparente E_A , el factor preexponencial k_0 y el orden de reacción n de la Ec. 3-35 se determinan a partir de los experimentos realizados para carbonizados de cuesco de palma con vapor de agua como agente de reacción en el módulo II. Para ello se estima el flujo inicial de reacción \mathcal{R}_0 a través de la pendiente inicial de la variación de la masa durante la gasificación a temperatura constante (para el análisis se tomó la pendiente hasta un 20 % de conversión). Para experimentos a temperatura constante y variación de la concentración de vapor de agua a partir de la forma lineal de la Ec. 3-27 y considerando que $\frac{A}{A_0} = 1$ se obtiene:

$$\ln \mathcal{R}_0 = \ln (k(T)\rho_w) + n \ln c_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (7-11)$$

El orden de reacción n se determina de la pendiente de la regresión lineal de los valores de $\ln \mathcal{R}_0$ en función de $\ln c_{\text{H}_2\text{O}}$. La energía de activación aparente E_A y el coeficiente de la velocidad de reacción $k(T)$ se determinan de manera análoga a partir de los experimentos con variación de la temperatura para una concentración constante del vapor de agua.

En este caso el factor $\rho_w c_{\text{H}_2\text{O}}^n$ es constante. Así se obtiene:

$$\ln \mathcal{R}_0 = \ln (k_0 c_{\text{H}_2\text{O}}^n \rho_w) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T}. \quad (7-12)$$

A partir de esta ecuación se estiman los valores de la energía de activación aparente E_A y el factor preexponencial k_0 . Los valores determinados se presentan en la Tabla 7-2. En la Figura 7-6 se comparan los valores medidos experimentalmente y los simulados a través de la Ec. 3-35 para la variación de la masa del carbonizado para los experimentos realizados con variación de la temperatura y la concentración de vapor de agua. La Figura 7-7 presenta la variación de la masa junto con los flujos máscicos de reacción para los experimentos realizados a 850 y 900 °C.

El modelo predice adecuadamente el desarrollo de la reacción y el tiempo de gasificación. A partir de una comparación entre las curvas de variación de masa para las curvas calculadas con una concentración constante de vapor de agua en la atmósfera de reacción ($x_{\text{H}_2\text{O}} = 70 \text{ vol. \%}$) se determina una mejor coincidencia de la información para 750 y 850 °C, que para la curva obtenida a 900 °C (ver Figura 7-6 (a) y Figura 7-7).

Para condiciones de procesamiento isotérmicas (850 °C) se obtienen, a través de las curvas calculadas para la variación de la masa, valores menores para menores concentraciones de vapor de agua en la atmósfera de reacción (Figura 7-6 (b)). Estos efectos se pueden explicar a través de las suposiciones iniciales que se hacen en el modelo sobre un proceso que toma lugar bajo las condiciones cinéticas de reacción controladas por las reacciones químicas. De esta manera se generan efectos a través de las condiciones reales de difusión del vapor de agua en el interior de las partículas, donde se encuentra el área superficial disponible para la reacción.

Para temperaturas mayores toman lugar las reacciones de gasificación de manera preferente en el área superficial externa de la partícula. Así se impide el desarrollo normal del área superficial interna del sólido. De la misma manera, este efecto influye en la determinación del orden de reacción y la energía de activación como se indica en la Sección 3.2.

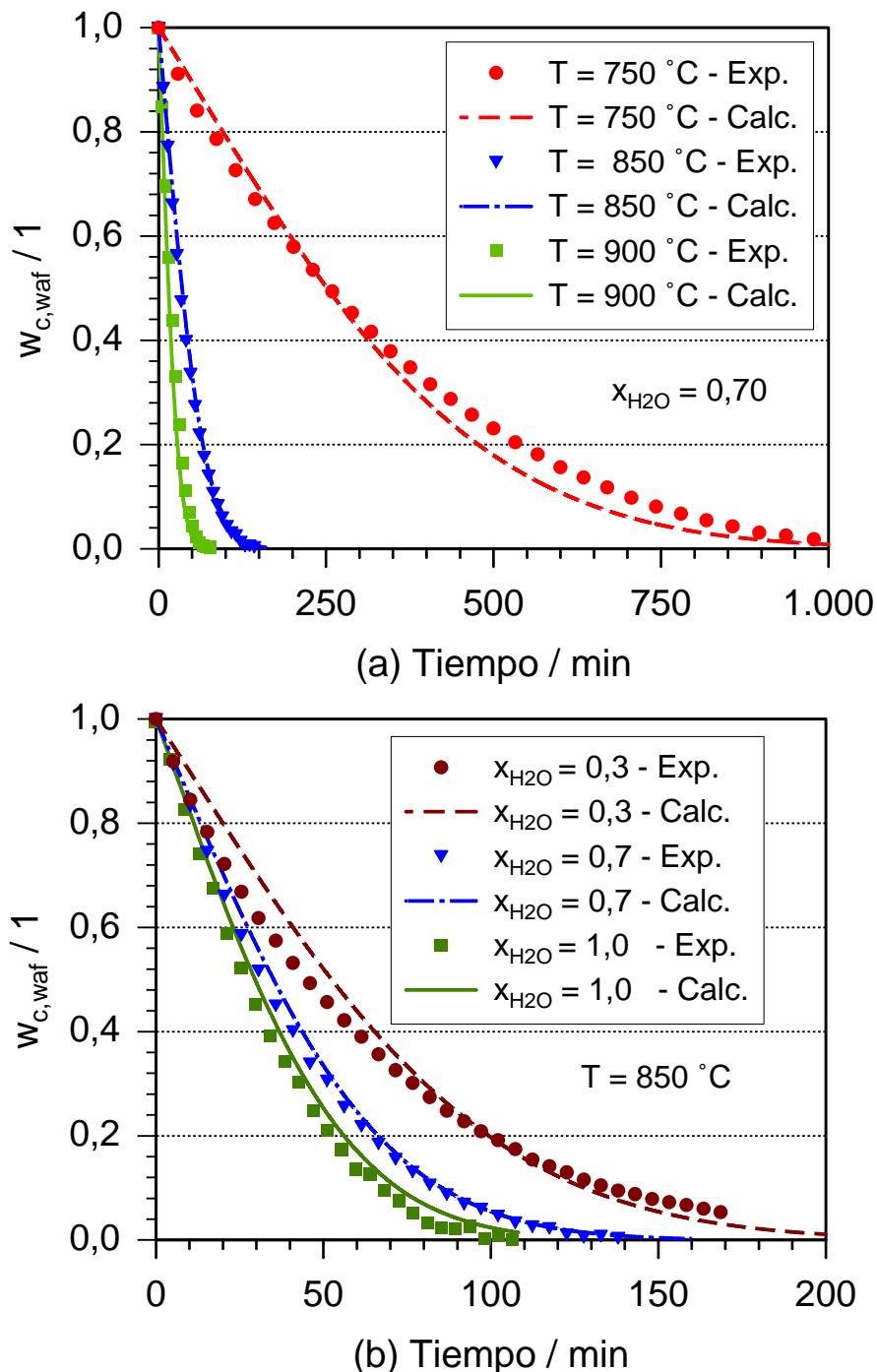


Figura 7-6: Comparación entre los resultados experimentales y los cálculos teóricos utilizando el modelo aleatorio de poros para la gasificación de carbonizados de cuesco de palma con vapor de agua. (a) Influencia de la temperatura en la variación de la masa, (b) Influencia de la concentración en la variación de la masa.

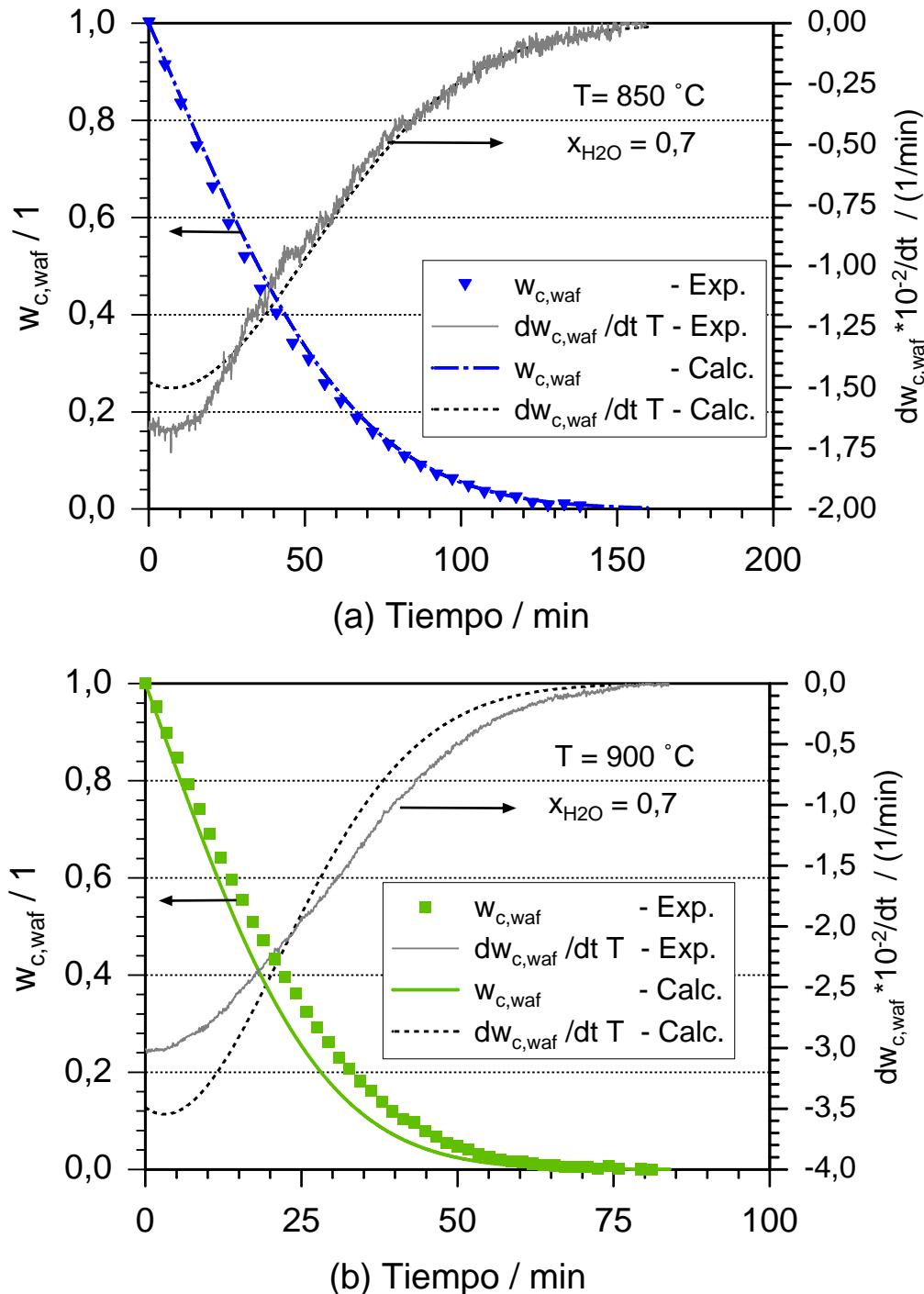


Figura 7-7: Comparación entre los resultados experimentales y los cálculos teóricos utilizando el modelo aleatorio de poros para la gasificación de carbonizados de cuesco de palma con vapor de agua. (a) Variación de la masa y flujo de reacción para gasificación a $T = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $x_{\text{H}_2\text{O}} = 70 \text{ vol. \%}$, (b) Variación de la masa y flujo de reacción para la gasificación a $T = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $x_{\text{H}_2\text{O}} = 70 \text{ vol. \%}$

8 Perspectivas

El uso energético de la biomasa contribuye efectivamente en las medidas tecnológicas para incentivar las políticas para un desarrollo sostenible de la humanidad. Por una parte, ofrece ventajas ambientales como la sustitución del consumo de combustibles fósiles como el carbón y las emisiones asociadas de dióxido de carbono y el tratamiento ambiental adecuado de recursos indeseados o nocivos para el ambiente. Por otra parte, se permite optimizar los procesos de transformación de la energía y valorizar el uso de subproductos y residuos de biomasa.

La gasificación de la biomasa permite la generación de mezclas combustibles de gases, con la posibilidad de ser utilizadas en aplicaciones distantes del sitio específico de generación. La biomasa residual de procesos agroindustriales representa una fuente importante de biomasa para Colombia, a través de sectores como los residuos forestales, el de la caña de azúcar, el café y la palma de aceite, entre otros. La gasificación de los carbonizados generados mediante el proceso de pirólisis es fundamental para mejorar las condiciones y características de calidad de la mezcla de gases generada en el proceso de gasificación.

Los resultados alcanzados mediante el presente estudio permiten identificar la disposición para gasificar biomasa residual colombiana como el cuesco de palma y la cascarilla de café. Se identifica que las características físicas de las fuentes de biomasa es determinante en el desarrollo del proceso de gasificación. El cuesco de palma tiene dureza y características de microestructura específicas que implican un desarrollo de los procesos de reacción durante la gasificación más lentos que los correspondientes a la cascarilla de café o tipos de madera como la haya. La cascarilla de café tiene condiciones físicas de dureza y espesor mucho más favorables para su uso en procesos de gasificación de biomasa con fines energéticos.

Debe considerarse que los procesos de gasificación ofrecen, adicionalmente a sus fines energéticos, la posibilidad de generar productos sólidos como el carbón activado. La producción de carbones activados implica el conocimiento y control de las condiciones de gasificación del carbonizado de tal manera que se incentive el desarrollo adecuado de la macro, meso y microporosidad del sólido. En este sentido el uso de medios de gasificación

como el dióxido de carbono y el vapor de agua ejercen efectos específicos en el desarrollo de la porosidad. Aunque el uso del dióxido de carbono ofrece ventajas en relación a las condiciones que promueven el desarrollo de la microporosidad, la velocidad de reacción en comparación con el vapor de agua es varias veces más lenta, lo que limita su uso en niveles industriales de producción. Esta misma condición es relevante para los procesos de gasificación con fines exclusivamente energéticos, ya que las condiciones de reacción son mucho más eficientes mediante el uso del vapor de agua como agente de gasificación.

El desarrollo de los procesos de gasificación se incentiva mediante temperaturas de procesamiento mayores a 800 °C, concentraciones del agente de reacción altas (mayores al 50 vol. % en la atmósfera de reacción) y mediante tamaños de partículas y alturas de los lechos de material carbonizado bajos.

Es importante evaluar en investigaciones posteriores, las diferencias en las condiciones de reacción cuando se emplean lechos fijos, como en el presente estudio, y condiciones de lecho fluidizado, que permiten mejorar las condiciones de transferencia de calor y de masa durante el proceso. El desarrollo de procesos de gasificación bajo estas condiciones permiten obtener procesos iniciales de pirólisis con tasas de calentamiento mayores y mejorar las condiciones de transferencia de calor y de masa durante el proceso. Estas condiciones conducen a la obtención de fracciones mayores de materia volátil y menores de material carbonizado. Al mismo tiempo, las condiciones más severas de reacción implican cambios en las condiciones de reactividad de los carbonizados generados durante la pirólisis. Este aspecto debe investigarse mediante estudios adicionales que permitan determinar los efectos de la tasa de calentamiento de la biomasa en las condiciones de reactividad de los carbonizados generados durante la gasificación.

Los estudios anteriores se pueden complementar con la realización del proceso de gasificación con partículas de mayor tamaño para evaluar de esta manera los efectos internos en las partículas debidos a los fenómenos de transferencia de calor y de masa. Estas condiciones permitirán el desarrollo de modelos de reacción para la gasificación de carbonizados más completos, que integren las condiciones reales que se presentan en procesos de gasificación con tamaños de partícula mayores.

El presente trabajo también permite establecer perspectivas de investigación y desarrollo para el estudio de la gasificación de la fase sólida durante la gasificación. Es importante evaluar los efectos del uso de catalizadores minerales y sintéticos en el desarrollo del proceso de gasificación y la composición y propiedades de las mezclas de gas generadas. En

este aspecto es recomendable evaluar los efectos de la ceniza presente en los carbonizados mediante la variación de su concentración para la realización de la gasificación. Estos estudios permiten identificar el tipo de efectos ejercidos por cada tipo de ceniza de la biomasa en el proceso de gasificación de sus carbonizados y describir y explicar fenómenos como la sinterización y aglomeración de partículas durante la gasificación.

Se han determinado los efectos de los agentes de reacción (vapor de agua y dióxido de carbono) y su concentración en la atmósfera de reacción durante la gasificación de los carbonizados. Este estudio permite tomar conclusiones en relación a los efectos específicos de cada agente de reacción. Sin embargo, es recomendable realizar el estudio de las condiciones de gasificación de los carbonizados mediante la presencia de los agentes de gasificación en mezclas características según las fracciones de la fase volátil generada durante la primera etapa de pirólisis. Estudios de este tipo permitirán determinar efectos inhibitorios o catalíticos ocasionados por los demás componentes típicos de la fase volátil generada durante la pirólisis de la biomasa. En este sentido es importante evaluar las condiciones de gasificación de los carbonizados en atmósferas de reacción conformadas por vapor de agua y dióxido de carbono en diferentes concentraciones. También puede ofrecer información importante la realización del proceso con la presencia de oxígeno en diversas concentraciones en la atmósfera de reacción, porque este gas ejerce efectos importantes en la velocidad y el desarrollo de la microestructura durante la gasificación de los carbonizados.

El análisis de la cinética de reacción de la fase gaseosa (reacciones homogéneas) durante la gasificación de los carbonizados de biomasa permitirá complementar los modelos generales de reacción para la gasificación de biomasa. La variación de las concentraciones de los agentes relevantes de reacción ya mencionados y los tiempos de residencia de la fase gaseosa en el reactor a elevadas temperaturas permiten determinar la cinética de reacción para esta fase.

Los estudios anteriores para la fase gaseosa también permitirán definir las condiciones que permiten optimizar la producción de hidrógeno y de la mezcla de gas de síntesis mediante el proceso de gasificación de los carbonizados y la variación de los parámetros del proceso.

9 Conclusiones

El proceso de gasificación de biomasa se compone de dos etapas: una etapa de carbonización, seguida de una etapa de reacción de los productos obtenidos de la carbonización (volátiles y carbonizado) con un agente de reacción. En el presente trabajo se presenta un análisis de la reacción heterogénea del carbonizado con el agente de reacción.

El trabajo experimental se desarrolla en tres módulos, un módulo donde se estudia la gasificación de carbonizados de madera de haya, un módulo donde se hace un análisis comparativo de la gasificación de carbonizados de madera de haya, cuesco de palma y cascarilla de café utilizando CO_2 y H_2O como agentes de reacción y un módulo donde se hace un estudio de la variación en la estructura de los carbonizados con el grado de reacción. Se determinan los parámetros cinéticos del proceso utilizando para ello el modelo de Langmuir-Hinshelwood, la ecuación de ley de potencias y el modelo aleatorio de poros.

Se establece una alta influencia de las propiedades del carbonizado en su reactividad durante el proceso de gasificación. La realización de un precalentamiento de los carbonizados a altas temperaturas disminuye su reactividad, dando lugar a tiempos más largos de gasificación. Este mismo efecto se ha observado en numerosas investigaciones y se atribuye a una desactivación del carbonizado debido a la disminución de centros activos para la formación de complejos oxigenados $\text{C}(\text{O})$, los cuales son determinantes en el transcurso de la reacción. Este hecho se explica por el cambio en la configuración cristalina del carbonizado a altas temperaturas.

A partir de un análisis de la influencia de fenómenos de transporte en el proceso se determina que para tamaños de partícula entre 1 y 2 mm la resistencia a la transferencia de masa en el interior de las partículas es determinante en el proceso. Para tamaños de partícula muy pequeños, entre 0,045 y 0,063 mm, se presenta un efecto similar al de las partículas más grandes, el cual se atribuye a la formación de aglomerados que se comportan como partículas de mayor tamaño. Para tamaños de partícula intermedios, entre 0,063 y 0,16 mm, la reacción ocurre más rápidamente y con un efecto apreciable en los cambios estructurales del carbonizado. Esto indica que para este tamaño de grano la resistencia de la transferencia de masa en el interior de las partículas es mínima. Así mismo,

se determinan efectos apreciables de la resistencia a la transferencia de masa para alturas de cama por encima de 1 mm.

Las curvas de flujo de reacción para experimentos de gasificación de carbonizados de madera de haya con vapor de agua, a los que se le realizó un precalentamiento en atmósfera inerte a 900 °C, presentan un aumento continuo en el flujo de reacción hasta un grado de conversión de 70 % el cual se asocia a un aumento continuo en el área superficial disponible. Para grados de conversión mayores la disminución en el área superficial causada por la destrucción de la porosidad ocasiona una disminución rápida en el flujo de reacción.

La dependencia de la reacción con la temperatura corresponde con la relación exponencial de Arrhenius, mayor influencia de un cambio de temperatura a mayores temperaturas. Para una temperatura de gasificación de 900 °C las limitaciones causadas por la ocurrencia de fenómenos de transporte determinan el desarrollo del proceso.

Para el intervalo de temperaturas estudiado, 750 a 900 °C, el proceso de gasificación de carbonizados de madera de haya utilizando vapor de agua como agente de reacción se desarrolla en dos regímenes. Para temperaturas entre 750 y 850 °C el proceso está determinado por la reacción de conversión agua - gas (Ec. 2-6). Para temperaturas entre 850 y 900 °C el proceso está determinado por la reacción heterogénea de gasificación (Ec. 2-3). Esta influencia determina el valor del poder calorífico del gas generado el cual presenta una disminución de 9,4 a 8,1 MJ/Nm³ entre 750 y 850 °C, seguido de un aumento a 10,2 MJ/Nm³ para 900 °C.

El flujo de reacción aumenta con un aumento en la concentración del agente de reacción. Para la gasificación de carbonizados de madera de haya con vapor de agua a conversiones por debajo de 20 % el proceso ocurre aproximadamente independiente de la concentración. Adicionalmente, se determina una disminución en la cantidad de H₂ producido con un aumento en la concentración de vapor de agua. Esto se atribuye al efecto inhibitorio del H₂ en la reacción. La disminución en la cantidad de hidrógeno producido causa una disminución en el poder calorífico de la mezcla de gases con la concentración del agente de reacción.

Los carbonizados de madera de haya y cascarilla de café tienen un comportamiento similar durante la gasificación; éste se caracteriza por menores tiempos de gasificación que para el cuesco de palma y una variación en la masa, que puede aproximarse a un comportamiento lineal. Para gasificación a 900 °C y 70 vol. % H₂O el tiempo de gasificación para las dos materias primas es de 30 min.; para gasificación a 750 °C y 70 vol. % H₂O el

tiempo de gasificación es de 150 min. para carbonizados de cascarilla de café y 220 min. para gasificación de carbonizados de madera de haya.

Los carbonizados de cuesco de palma presentan tiempos de gasificación de 2 a 7 veces mayores a los tiempos de gasificación de la carbonizados de cascarilla de café y la madera de haya. Este efecto se atribuye las diferencias estructurales de las materias primas. El cuesco de palma es un material duro y de estructura definida, mientras que la madera de haya y la cascarilla de café son blandas y de estructura fibrosa. A partir de un análisis de porosimetría para carbonizados de cuesco de palma y madera de haya se establece una porosidad mas desarrollada para los carbonizados de madera de haya.

Se determina un aumento de 2 a 5 veces en la reactividad para la gasificación con H_2O comparada con la gasificación con CO_2 como agente de reacción. Este aumento es mas pronunciado para carbonizados de cuesco de palma seguidos por carbonizados de cascarilla de café y carbonizados de madera de haya. Esta influencia es mayor a mayores concentraciones del agente de reacción y menores temperaturas de procesamiento.

La variación en la masa durante la gasificación se puede aproximar a un comportamiento lineal para la gasificación con CO_2 para todos los carbonizados estudiados. Para la gasificación con H_2O se registra una variación de masa aproximadamente lineal para carbonizados de madera de haya y cascarilla de café; para carbonizados de cuesco de palma se establece una disminución constante en el flujo de reacción. Estas diferencias se atribuyen a diferencias estructurales entre los carbonizados. La molécula de CO_2 entra mas fácilmente en la estructura del carbonizado que la molécula de H_2O por lo que las limitaciones a la transferencia de masa son menos pronunciadas para la gasificación con CO_2 . Los carbonizados de cuesco de palma tienen una estructura porosa mucho menos desarrollada que los carbonizados de madera de haya y cascarilla de café de tal manera que las restricciones a la transferencia de masa son mas pronunciadas para esta materia prima.

Se utilizan tres modelos formales de cinética de reacción que permiten la obtención de ecuaciones cinéticas para la gasificación de carbonizados de biomasa de madera de haya, cuesco de palma y cascarilla de café. Se utilizan las ecuaciones derivadas de la aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood, de un análisis por ley de potencias y del modelo aleatorio de poros de Bathia y Perlmutter. El modelo de Langmuir-Hinshelwood se evalúa para la gasificación de carbonizados de madera de haya utilizando vapor de agua como agente de reacción para una conversión del 20 %. Por medio de una ecuación en forma de ley de potencias es posible predecir el transcurso de las reacciones para la gasificación

de madera de haya y cascarilla de café utilizando H₂O y CO₂ como agentes de reacción, y para el cuesco de palma utilizando CO₂ como agente de reacción. La gasificación de carbonizados de cuesco de palma utilizando H₂O como agente de reacción se evalúa por medio del modelo aleatorio de poros.

Por medio de la ecuación de ley de potencias se determina una energía de activación que varía entre 186 y 233 kJ/mol para la gasificación con CO₂ y entre 167 y 188 kJ/mol para la gasificación con vapor de agua. El orden de reacción varía entre 0,29 y 0,52 para la gasificación con CO₂ y entre 0,47 y 0,61 para la gasificación con vapor de agua.

Bibliografía

- [1] VAN DER AARSEN, F. G. ; BEENACKERS, A. A. C. ; VAN SWAAIJ, W. P. M.: Wood pyrolysis and carbon dioxide char gasification kinetics in a fluidised bed. En: *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. Overend, R. P. et al. (Editor). New York, (1985), p. 691 – 715
- [2] ALCAÑIZ-MONGE, J. ; CAZORLA-AMORÓS, J. ; LINARES-SOLANO, A.: Effect of the activating gas on tensile strength and pore structure of pitch-based carbon fibres. En: *Carbon* 32 (1994), p. 1277–1283
- [3] BAERNS, M. ; HOFMANN, H. ; RENKEN, A.: *Chemische Reaktionstechnik. Lehrbuch der Technischen Chemie Band 1*. Georg Thieme, 1992
- [4] BANDYOPADHYAY, D. ; GOSH, A.: Validity of rate equation based on Langmuir-Hinshelwood mechanism for gasification of carbon - A reappraisal. En: *Steel research* 67 (1996), p. 79 – 86
- [5] BARATIERI, P. ; FIORI, L. ; GRINIANTE, M.: Biomass as an energy source: Thermo-dynamic constraints on the performance of the conversion process. En: *AICHE J.* 27 (1981), p. 247 – 254
- [6] BARRIO, M. ; GOBEL, B. ; RISNES, H. ; HENRIKSEN, U. ; HUSTAD, J. E. ; SORENSEN, L. H.: Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics. En: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Bridgwater, A. V. (Editor). Londres, (2001), p. 32 – 46
- [7] BARRIO, M. ; HUSTAD, J. E.: CO₂-Gasification of birch char and the effect of CO inhibition on the calculation of chemical kinetics. En: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Bridgwater, A. V. (Editor). Londres, (2001), p. 47 – 60
- [8] BEHRINGER, T. ; KLOSE, W. ; REUFER, F. ; STUELPNAGEL, R. ; STUKE, V.: Investigation for a cheap Estimation of the Net Calorific Values of Different Biomasses. En: *7th EC Conf. on Biomass for Energy and Environment, Agriculture and Industry*. (1992)

- [9] BHATIA, S.K. ; PERLMUTTER, D.D.: A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Model. En: *AIChe J.* 26 (1980), p. 379–386
- [10] BHATIA, S.K. ; PERLMUTTER, D.D.: A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: II. Diffusion and Transport Effects. En: *AIChe J.* 27 (1981), p. 247–254
- [11] BLACKWOOD, J. D. ; MCGRORY, F.: The carbon-steam reaction at elevated pressure. En: *Aust. J. Chem.* 11 (1958), p. 16 – 23
- [12] BLACKWOOD, J. D. ; McTAGGART, F. K.: Reactions of carbon with atomic gases. En: *Aust. J. Chem.* A189 (1947), p. 1 – 10
- [13] BOIE, W.: *Vom Brennstoff zum Rauchgas.* Leipzig : Teubner, 1957
- [14] BRIDGWATER, A. V.: The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. En: *Fuel* 74 (1995), p. 631 – 653
- [15] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. En: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), p. 309–319
- [16] CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES DE CAFÉ - CENICAFE. *Valorización de los subproductos del café.* 2011
- [17] CETIN, E. ; GUPTA, R. ; MOGHTADERI, B. ; WALL, T. F.: Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. En: *Fuel* 83 (2004), p. 2139 – 2150
- [18] CETIN, E. ; GUPTA, R. ; MOGTHADERI, B.: Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity. En: *Fuel* 84 (2005), p. 1328 – 1334
- [19] DASAPPA, S. ; PAUL, P. J. ; MUKUNDA, H. S. ; SHRINIVASA, U.: Wood-char gasification: Experiments and analysis on single particles and packed beds. En: *Twenty-seventh symposium (Internationl) on Combustion, The Combustion Institute* 1 (1998), p. 1335 – 1342
- [20] DEGROOT, W. F. ; SHAFIZADEH, F.: Kinetics of Wood Gasification by Carbon Dioxide and Steam. En: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion. Bridgwater, A. V. (Editor).* Londres, (1985), p. 275 – 292
- [21] DI BLASI, C.: Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. En: *Prog. Energy Combust. Sci.* 35 (2009), p. 121 – 140

- [22] FEDERACIÓN NACIONAL DE CAFETEROS. *Estadísticas de Producción de Café*. 2011
- [23] FEDERACIÓN NACIONAL DE CULTIVADORES DE PALMA DE ACEITE - FEDEPALMA: *El cultivo de palma en Colombia y en el Mundo - Anuario Estadístico*. Bogotá, 2010
- [24] FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. *FAOSTAT Database*. 2009
- [25] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION FOR THE UNITED NATIONS - FAO: Wood gas as engine fuel. En: *FAO Forestry Paper* (1986)
- [26] FRANKE, G.: *Nutzpflanzen der Tropen und Subtropen*. Stuttgart : UTB, 1994
- [27] GADSBY, J. ; HINSHELWOOD, F. R. S. ; SYKES, K. W.: The kinetics of the reactions of the steam-carbon system. En: *Proceedings of the Royal Society* A187 (1946), p. 129 – 151
- [28] GADSBY, J. ; LONG, F. J. ; SLEIGHTHOLM, P. ; SYKES, K. W.: The mechanism of the carbon dioxide-carbon reaction. En: *Proc. Roy. Soc.* A193 (1948), p. 357 – 376
- [29] GÓMEZ, A.: *Zur Teilvergasung von Biomasse im Drehrohrreaktor*. Kassel, Universität Kassel, Tesis de Doctorado, 2006
- [30] GÓMEZ, A. ; RINCÓN, S. ; KLOSE, W.: *Pirólisis de biomasa: cuesco de palma*. Kassel, Alemania : Kassel University Press, 2008
- [31] GÓMEZ, A. ; RINCÓN, S. ; KLOSE, W.: *Carbón activado de cuesco de palma: Estudio de termogravimetría y estructura*. Kassel, Alemania : Kassel University Press, 2010
- [32] GONZÁLEZ, J.C. ; GONZÁLEZ, M. ; MOLINA-SABIO, F. ; SEPULVEDA-ESCRIBANO, A. ; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.: Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials. En: *Carbon* 33 (1995), p. 1175–1188
- [33] GONZÁLEZ, M.T. ; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. ; GARCÍA, A.N. ; MANCILLA, A.: CO₂ activation of olive stones carbonized under different experimental conditions. En: *Carbon* 35 (1997), p. 159–165
- [34] GROENEVELD, N. S. ; VAN SWAAIJ, W. P. M.: Gasification of char particles with CO₂ and H₂O. En: *Chem. Eng. Sci.* 35 (1980), p. 307 – 313
- [35] GUERRERO, M. ; RUIZ, M. P. ; ALZUETA, M. U. ; BILBAO, R. ; MILLERA, A.: Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74 (2005), p. 307 – 314

- [36] HARTLEY, C.W.S.: *The Oil Palm*. London : Longman, 1977
- [37] HATTINGH, B. ; EVERSON, R. ; NEOMAGUS, H. ; BUNT, J.: Assesing the catalytic effect of coal ash constituents on the CO₂ gasification rate of high ash, South African Coal. En: *Fuel Proc. Techn.* 92 (2011), p. 2048 – 2054
- [38] HAWLEY, M. C. ; BOYD, M. ; ANDERSON, C. ; DEVERA, A.: Gasification of wood char and effects of intraparticle transport. En: *Fuel* 62 (1983), p. 213 – 216
- [39] HERGUIDO, J. ; GONZALEZ-SAIZ, J.: Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at small pilot scale. Effect of the type of feedstock. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992), p. 1274 – 1282
- [40] HERNÁNDEZ, H. ; PRADA, J. ; ZAPATA, H. ; CARDONA, M. ; ORTEGA, D.: Atlas del potencial energético de la biomasa residual en colombia / Unidad de Planeación Minero Energética. 2010. 180 p.
- [41] HIGMAN, C.; ; VAN DER BURGT, M.: *Gasification*. Oxford : Elsevier, 2008
- [42] HOUGEN, O. ; WATSON, K.: *Chemical Process Principles. Part Three: Kinetics and Catalysis*. London : John Wiley and Sons, 1947
- [43] HULBURT, H.M. ; KATZ, S.: Some problems in particle tecnology. A statistical mechanical formulation. En: *Chem. Eng. Sci.* 19 (1964), p. 555–574
- [44] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO: *Brown coals and lignites - Determination of the yields of tar, water, gas and coke by low temperature distillation*. 1974
- [45] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC: *IUPAC Compendium of Chemical Terminology - The Gold Book*. North Carolina (USA) : Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, 2009
- [46] IRFAN, M. ; USMAN, M. ; KUSAKABE, K.: Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. En: *Energy* 36 (2011), p. 12 – 40
- [47] JÜNTGEN, H.: Application of catalysts to coal gasification processes. Incentives and perspectives. En: *Fuel Proc. Techn.* 62 (1983), p. 234 – 238
- [48] JÜNTGEN, H. ; VAN HEEK, K.H.: *Kohlevergasung. Grundlagen und technische Anwendung*. München : Verlag Karl Thieming, 1981
- [49] KAJITANI, S. ; HARA, S. ; MATSUDA, H.: Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace. En: *Fuel* 81 (2002), p. 539 – 546

- [50] KLEIN, A.: *Gasification: An alternative process for energy recovery and disposal of Municipal Solid Wastes.* Columbia University, 2002
- [51] KLOSE, W.: Skript zur Vorlesung Reaktionskinetik / Institut für Thermische Energietechnik, Universität Kassel. 1998. 99 p.
- [52] KLOSE, W. ; WÖLKI, M.: On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. En: *Fuel* 84 (2005), p. 885–892
- [53] KOJIMA, T. ; ASSAVADAKORN, P. ; FURUSAWA, T.: Measurement and evaluation of gasification kinetics of sawdust char with steam in an experimental fluidised bed. En: *Fuel. Process. Technol.* 36 (1993), p. 201 – 207
- [54] LAINE, N.R. ; VASTOLA, F.J. ; WALKER, P.L.: The Importance of Active Surface Area in the Carbon-Oxygen Reaction. En: *Journal of Phys. Chem.* 67 (1963), p. 2030–2034
- [55] LAURENDEAU, N. M.: Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. En: *Prog. Energy. Combust. Sci.* 4 (1978), p. 221 – 270
- [56] LI, J. ; VAN HEININGEN, A. R. P.: Kinetics of gasification of black liquor char by steam. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991), p. 1594 – 1601
- [57] LILIEDAHL, T. ; SJÖSTRÖM, K.: Modelling of char-gas reaction kinetics. En: *Fuel* 76 (1997), p. 29–37
- [58] LIU, H. ; KANEKO, M. ; LUO, C. ; KATO, S. ; KOJIMA, T.: Effect of pyrolysis time on gasification reactivity of char with CO₂ at elevated temperatures. En: *Fuel* 83 (2004), p. 1055 – 1061
- [59] LIZIO, A. ; JIANG, H. ; RADOVIC, L.: On the Kinetics of Carbon (Char) Gasification: Reconciling Models with Experiments. En: *Chem. Eng. Sci.* 28 (1990), p. 7–9
- [60] LONG, F. J. ; SYKES, K. W.: The mechanism of the steam-carbon reaction. En: *Proc. Roy. Soc. A* 193 (1948), p. 377 – 399
- [61] MARQUEZ-MONTESINOS, F. ; CORDERO, T. ; RODRIGUEZ-MIRASOL, J. ; RODRIGUEZ, J.J.: CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char. En: *Fuel* 81 (2002), p. 423 – 429
- [62] MCKENDRY, P.: Energy production from biomass (part 2):Conversion technologies. En: *Bioresource Technology* 83 (2002), p. 47–54

- [63] MCKENDRY, P.: Energy production from biomass (part 3):Gasification Technologies. En: *Bioresource Technology* 83 (2002), p. 55–53
- [64] MIURA, K. ; MAKINO, M. ; SILVERSTON, P.: Correlation of gasification reactivities with char properties and pyrolysis conditions using low rank Canadian coals. En: *Fuel* 69 (1990), p. 580 – 589
- [65] MOILANEN, A. ; SAVIHARJU, A. ; HARJU, T.: Steam gasification reactivities of various fuel chars. En: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion. Bridgwater, A. V. (Editor)*. Londres, (1993), p. 131 – 141
- [66] MOILANEN, A. ; SAVIHARJU, K.: Gasification reactivities of biomass fuels in presurised conditions and product gas mixtures. En: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion. Bridgwater, A. V. (Editor)*. Londres, (1997), p. 828 – 837
- [67] MORAN, M. J. ; SHAPIRO, H. N.: *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. 5th. West Sussex : John Wiley & Sons, Inc.
- [68] NANDI, S. P. ; ONISCHAK, M.: Gasification of chars obtained from Maple and Jack Pine woods. En: *Fundmaentals of Thermochemical Biomass Conversion. Overend, R. P. et al. (Editor)*. New York, (1985), p. 567 – 587
- [69] NIEUWLAND, J. J. ; HUIZENGA, P. ; KUIPERS, J. A. M. ; VAN SWAAIJ, W. P. M.: Hydrodynamic modelling of circulating fluidized beds. En: *Proceedings of the AIChE Spring Meeting - Reaction/Reactor Engineering*, 1994
- [70] PERALES, J. F.: *Desulfuración de gas de síntesis a alta temperatura y presión por absorción en óxidos regenerables*. Barcelona, Universidad Politécnica de Cataluña, Tesis de Doctorado, 2002
- [71] PETERSEN, E. E.: Reaction of Porous Solids. En: *AIChE J.* 3 (1957), p. 443–448
- [72] PLANTE, P. ; ROY, C. ; CHORNET, E.: CO₂ gasification of wood charcoals derived from vacuum and atmopheric pyrolysis. En: *Canad. J. Chem. Eng.* 66 (1988), p. 307 – 312
- [73] RADOVIC, L. ; WALKER, P. ; JENKINS, R.: Importance of carbon active sites in the gasification of chars. En: *Fuel* 62 (1983), p. 849 – 856
- [74] RADOVIC, L. ; WALKER, P. ; JENKINS, R.: Combined effects of inorganic constituents and pyrolysis conditions on the gasification reactivity of lignite chars in air and carbon dioxide. En: *Fuel Proc. Techn.* 10 (1985), p. 311 – 326

- [75] RINCÓN, S.L.: Herstellung von Aktivkohle aus Biogenen Reststoffen zum Einsatz in der Rauchgasreinigung / Institut für Thermische Energietechnik, Universität Kassel. 1999. Informe de Investigación, p. 38
- [76] RINCÓN, S.L.: Herstellung von Aktivkohle aus Biogenen Reststoffen zum Einsatz in der Rauchgasreinigung / Institut für Thermische Energietechnik, Universität Kassel. 2000. 33 p.
- [77] RISNES, H. ; SORENSEN, L. H. ; HUSTAD, J. E.: CO₂-Reactivity of Chars from Wheat, Sproce and Coal. En: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion. Bridgwater, A. V. (Editor)*. Londres, (2001), p. 61 – 72
- [78] RODRIGUEZ-MIRASOL, J. ; CORDERO, T. ; RODRIGUEZ, J. J.: CO₂ reactivity of Eucalyptus kraft lignin chars. En: *Carbon* 31 (1993), p. 53 – 61
- [79] RODRÍGUEZ-REINOSO, F. ; MOLINA-SABIO, M. ; GONZÁLEZ, M.T.: The Use of Steam and CO₂ as Activating Agents in the Preparation of Activated Carbons. En: *Carbon* 33 (1995), p. 15–23
- [80] ROSSBERG, M. ; WICKE, E.: Transportvorgänge und Oberflächenreaktion bei der Verbrennung graphitischen Kohlenstoffs. En: *Chemie Ing. Techn.* 28 (1956), p. 181 – 189
- [81] SEMECHKOVA, A. F. ; FRANK-KAMENETZKY, D. A.: Carbon dioxide reduction. En: *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 37 (1940), p. 879 – 898
- [82] SHIGEAKI, K. ; SAKATA, Y. ; SHIMADA, M.: Effects of coal carbonization conditions on rate of steam gasification of char. En: *Fuel* 66 (1987), p. 697 – 701
- [83] STANDISH, N. ; TANJUNG, A. F. A.: Gasification of single wood charcoal particles in CO₂. En: *Fuel* 67 (1988), p. 666 – 672
- [84] STOLZE, S. ; HENRIKSEN, U. ; CHRISTENSEN, O. ; QVALE, B.: Reactivity of straw by steam gasification in a large sample TGA. En: *Proceedings of the 8th European Biomass Conference: Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry*. Viena, Octubre 3 - 5 1994, p. 1777 – 1783
- [85] TANCREDI, N. ; CORDERO, T. ; RODRIGUEZ-MIRASOL, J. ; RODRIGUEZ, J. J.: CO₂ gasification of Eucaliptus wood chars. En: *Fuel* 75 (1996), p. 1505 – 1508
- [86] TAYLOR, H. S. ; NEVILLE, H. A.: Catalysis in the interaction of carbon with steam and with carbon dioxide. En: *J. Am. Chem. Soc.* 43 (1921), p. 2055 – 2071

- [87] UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA - UPME: Diagnóstico de emisiones de gases de efecto invernadero por suministro de energía en zonas no interconectadas. 2002. 27 p.
- [88] UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA - UPME: Potencialidades de los cultivos energéticos y residuos agrícolas en Colombia. 2003. 180 p.
- [89] UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE - USDA: *Oilseeds: World Markets and Trade*. 2010
- [90] WALKER, P.L.Jr.: Production of activated carbons: use of CO₂ versus H₂O as activating agent. En: *Carbon* 34 (1996), p. 1297–1299
- [91] WHITTY, K. ; BACKMAN, R. ; HUPA, M.: Influence of char formation conditions on pressurized black liquor gasification rates. En: *Carbon* 36 (1998), p. 1683 – 1692
- [92] WOELI, M.: *Über die wahre Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasung von Biomassepyrolysat mit Kohlendioxid und Wasserdampf*. Kassel, Universität Kassel, Tesis de Doctorado, 2004

ISBN 978-3-89958-950-4

Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización
Térmica de Procesos - BIOT
Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de Colombia
Bogotá - Colombia
Tel: +57-1-3165320. Fax: +57-1-3165333
biot@unal.edu.co