

PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA GASIFICACIÓN DE MEZCLAS DE RESIDUOS AGRÍCOLAS Y CARBÓN RIPIO CON VAPOR DE AGUA

Giovanni Osorio, Zulamita Zapata & Erika Arenas

Instituto de Energía y Termodinámica. Universidad Pontificia Bolivariana
giovanni.osorio@upb.edu.co

Recibido para evaluación: 10 de Septiembre de 2007

Aceptación: 6 de Noviembre de 2007

Entrega de versión final: 28 de Noviembre de 2007

Resumen

Los parámetros cinéticos de co-gasificación de biomasa y carbón con vapor de agua fueron investigados en un reactor de lecho fijo vertical en un rango de temperatura de 750 – 850 °C. Estos parámetros fueron determinados por medio del modelo de núcleo decreciente sin reaccionar y el modelo volumétrico modificado, por medio de los valores de pérdida de peso variando el tiempo de contacto entre la mezcla y el agente oxidante.

De los resultados obtenidos, se encontró que para las mezclas con mayor porcentaje de carbón (90% Carbón – 10% Biomasa) los dos modelos se ajustaban, arrojando valores de energía de activación entre 60.226 - 106.38 kJ/kmol. Sin embargo, para las mezclas con alto contenido de biomasa (20% Carbón – 80% Biomasa) solo se ajustó los resultados al modelo de núcleo decreciente sin reaccionar

Palabras Clave: Reactividad, Cogasificación, Biomasa, Carbón

Abstract

Characteristics physicochemical from the coal and biomasses differ between theirs and they depend of the region from which they come. Co-gasification means gasification of two or more materials mixed with different properties, this mix create a synergy between both materials, which can change the kinetic behavior. The aim of this work was studied the possible synergy effect between rice husk and coffee husk with Nechí coal during gasification with steam.

To obtain the co-gasification kinetic parameters from biomass and coal mix with water steam was carried out in a fixed bed reactor and gasification temperature was between 750 and 850 °C. These parameters were determined fitting the non-reacted core model and modified volumetric model, from the weight loss values with the time of contact between the mixture and the gasifying agent.

The obtained results revealed that mixtures with major percentage of coal (90 % Coal - 10 % Biomass) both models were fitting, throwing activation energy values between 60.226 and 106.38 kJ/kmol. Nevertheless, for the mixtures with high place contained of biomass (20 % Coal - 80 % Biomass) only the diminishing nucleus without reacting model was fitting

Keywords: Reactivity, Cogasification, Biomass, Coal.

1. INTRODUCCIÓN

Los carbones poseen un alto contenido de energía comparado con la biomasa. Sin embargo la utilización de carbón ha causado serios impactos ambientales. La biomasa, aunque posee menos contenido de energía, es más amigable ambientalmente que el carbón cuando se utiliza para la producción de energía y a su vez tiene como ventaja que es un recurso renovable. Por consiguiente la co-utilización de los dos combustibles representa un paso hacia el uso sostenible de combustibles fósiles y a la minimización del impacto ambiental al implementar recursos renovables².

Debido a estas razones y al protocolo de Kyoto, que acentúa la necesidad de combatir la emisión de dióxido de carbono proveniente del carbón, ha sido un foco de interés la co-gasificación de biomasa-carbón, ya que la gasificación es una de las tecnologías más promisorias para la conversión termoquímica de combustibles sólidos.

Para el diseño y construcción de los gasificadores es necesario un estudio cinético de las reacciones que se llevan a cabo durante dicho proceso. Muchas de estas investigaciones se han realizado usando diferentes equipos y condiciones experimentales. Se ha encontrado que la velocidad de reacción depende de muchos factores, como son la temperatura, composición del agente oxidante, velocidad de calentamiento, tamaño de las partículas, y como también del origen y composición de las biomásas y el carbón.

En este artículo se presentan los resultados cinéticos encontrados a partir la gasificación de mezclas biomasa-carbón a diferentes porcentajes de mezcla, aplicando el modelo de núcleo decreciente y el modelo volumétrico modificado. Adicionalmente se hace un análisis sobre el efecto sinérgico que se presenta en el uso de estas mezclas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las biomásas usadas fueron cascarilla de arroz y cisco de café. Estas biomásas son residuos agroindustriales colombianos. El ripio de carbón utilizado en el estudio de la reactividad de las mezclas con biomásas proviene de la mina Nechí de la región de Amagá - Antioquia. En las tablas 1 se presenta análisis próximo.

Tabla 1. Análisis próximo de las muestras

| | Cascarilla Arroz | Cisco café | Carbón |
|-------------|---------------------|---------------|--------|
| Humed. [%] | 9.8 | 10.4 | 9.2 |
| Cenizas [%] | 17.2 | 1.0 | 15.4 |
| M. Vol. [%] | 58.9 | 74.3 | 36.4 |
| C. fijo [%] | 14.1 | 14.3 | 39.0 |
| S [%] | 0.05 | 0.06 | 0.46 |
| PCS [cal/g] | 3192 | 3950 | 4917 |

Los porcentajes en peso de las mezclas que se utilizaron en el estudio fueron las siguientes:

Cisco de café 10% - Carbón 90%.
Cascarilla de arroz 10% - Carbón 90%.
Cascarilla de arroz 80% - Carbón 20%.
Cascarilla de arroz.

Cada una de estas mezclas fue gasificada a las temperaturas de 750, 800 y 850 °C, variando el tiempo de contacto entre el vapor de agua y las muestras, hasta obtener porcentajes de pérdidas de peso alrededor del 80%. Para cada una de las temperaturas y cada una de las mezclas se desarrollaron tres muestras de repetitividad para la confiabilidad de los resultados y del proceso de gasificación.

El reactor utilizado es de lecho fijo vertical, el cual está dividido en dos zonas separadas por una malla, sobre la cual es depositada la muestra de biomasa-carbón y cumple con la función de distribuir el vapor de agua que ingresa al reactor. La zona inferior del reactor actúa como precalentador del vapor para llevarlo a la temperatura adecuada de reacción, mientras que en la zona superior, después de la malla, es donde se llevan a cabo las reacciones.

El aporte de calor al reactor, se realiza básicamente por un horno que es el encargado de llevar las muestras de carbón a la temperatura de reacción. El control y regulación de la temperatura se realiza mediante un controlador a través de sendos potenciómetros.

El vapor de agua, que actúa como el agente gasificante, es generado por una resistencia eléctrica, el cual se induce al reactor e inyecta de forma viva sin ninguna mezcla a un flujo de 1 ml/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para calcular el tiempo que toma una conversión dada, o para calcular el volumen de reactor necesario para alcanzar una conversión establecida, se necesita conocer la velocidad de reacción en función de la conversión. Es por eso que la mayoría de los investigadores expresan los datos experimentales de la gasificación en términos de la conversión, denotada por X.

En las Figura 1 se muestran los gráficos de conversión contra los tiempos de contacto entre el vapor y las muestras sometidas al proceso de gasificación.

Se puede ver claramente de dichas figuras que en el

proceso de gasificación al aumentar el tiempo de contacto entre el vapor de agua y las mezclas de cisco de café-carbón y cascarilla de arroz-carbón se presenta un incremento de la conversión. Además, el mismo efecto es también claramente desarrollado sobre la cascarilla de arroz.

En estas figuras se nota evidentemente el efecto que tiene la temperatura sobre las conversión de las mezclas, ya que al aumentar la temperatura en cincuenta grados centígrados se manifiesta un incremento de la conversión, lo que ratifica que la reacción química es la etapa controlante en el proceso de activación en el intervalo de temperatura sobre la cual se realizó el estudio.

Tabla I. Análisis proximo de las muestras.

HR: humedad residual; CZ: cenizas; MV: material volátil; CF: carbono fijo; S: azufre total.

Tabla II. Análisis elemental de las muestras.

| Muestra | C (%) | H (%) | N (%) | O (%) | S (%) |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cascarilla de arroz | 45,8 | 6 | 0,3 | 47,9 | 0 |
| Cisco de café | 46,8 | 4,9 | 0,6 | 47,1 | 0,6 |
| Carbón | 82,4 | 5,1 | 0,8 | 10,3 | 1,4 |

C: carbono; H: hidrógeno; N: nitrógeno; O: oxígeno; S: Azufre.

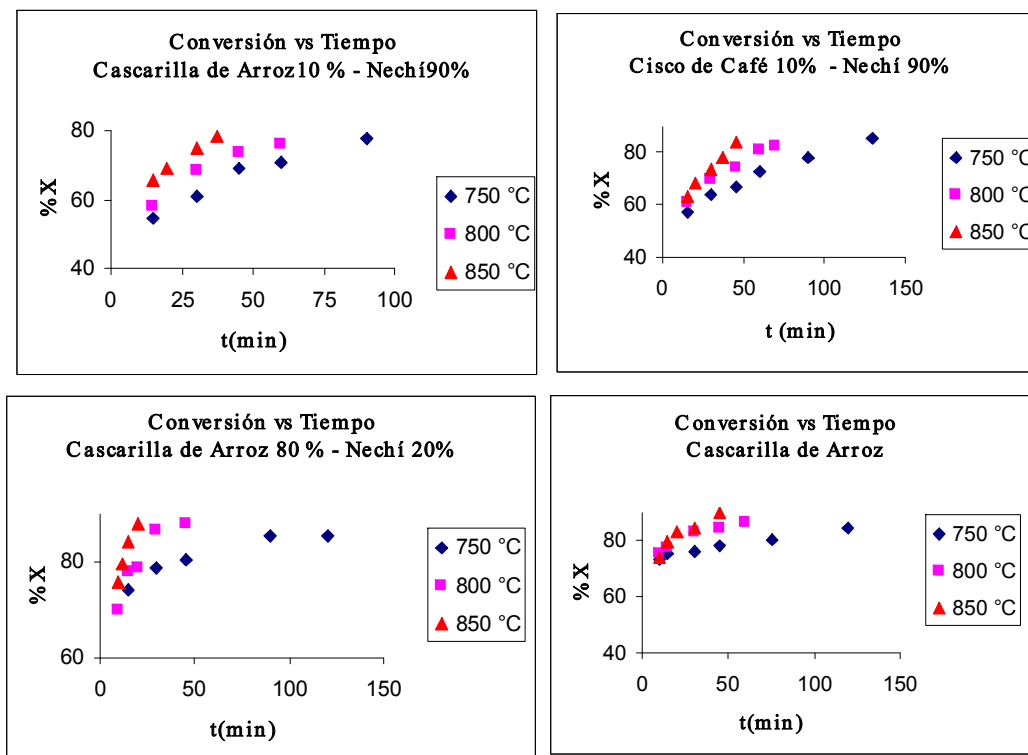


Figura 1. Conversión contra tiempo.

Muchos investigadores^{3,4,5,6} han empleado los modelos de núcleo decreciente sin reaccionar (Ec.1) y el modelo volumétrico modificado (Ec.2) para los análisis de los datos cinéticos experimentales obtenidos en sus estudios sobre los procesos de gasificación. El objetivo de los modelos cinéticos es estudiar la cinética de activación en vapor de agua, evaluar sus respectivas energías de activación y los factores de frecuencia de las muestras de carbón-biomasa.

$$1 - (1 - X)^{1/3} = Kt \quad (1)$$

$$-\ln(1 - X) = at^b \quad (2)$$

Del ajuste realizado a las ecuaciones que caracteriza cada uno de los modelos con los datos obtenidos experimentalmente y por medio de la ecuación de Arrhenius, se hallaron los valores de la constante de velocidad de reacción (Tablas III y IV), la energía de activación y el factor de frecuencia (Tabla V), para cada uno de los porcentajes de las mezclas.

Como se observa en la Tabla IV, el modelo volumétrico modificado no modela los el proceso de gasificación para los porcentajes altos de biomasa, debido a que los datos experimentales no se ajustan a dicha ecuación, produciendo valores de energías de activación y del factor de frecuencia negativos.

Tabla III. Valores K mediante el modelo de núcleo decreciente sin reaccionar.

| Muestra | Temperatura (°C) | K (1/min) |
|-------------------------|------------------|-----------|
| Cascarilla de arroz 10% | 750 | 1,8E-03 |
| | 800 | 2,9E-03 |
| | 850 | 5,5E-03 |
| Cisco de café 10% | 750 | 1,9E-03 |
| | 800 | 3,1E-03 |
| | 850 | 5,5E-03 |
| Cascarilla de arroz 80% | 750 | 1,0E-03 |
| | 800 | 4,8E-03 |
| | 850 | 8,1E-03 |
| Cascarilla de arroz | 750 | 9,0E-04 |
| | 800 | 2,1E-03 |
| | 850 | 4,6E-03 |

Tabla IV. Valores K mediante el modelo de volumétrico modificado.

| Muestra | Temperatura (°C) | K (1/min) |
|-------------------------|------------------|-----------|
| Cascarilla de arroz 10% | 750 | 2,2E-02 |
| | 800 | 3,2E-02 |
| | 850 | 5,1E-02 |
| Cisco de café 10% | 750 | 2,5E-02 |
| | 800 | 3,8E-02 |
| | 850 | 4,7E-02 |

Los valores de las constantes de velocidad de reacción para las muestras de biomasa 10% - carbón 90% son muy similares para una misma temperatura, lo cual podría significar que sus valores son independientes del tipo de biomasa por ser porcentajes bajos. Este mismo efecto forma ocurre con los valores de las energías de activación.

Según K. Sjöström (1999), los resultados de las mezclas siguen el comportamiento del componente que se encuentra en mayor porcentaje; esta observación no fue posible corroborarla en el presente estudio, ya que no fue factible la gasificación del cisco de café solo, ni tampoco la del carbón solo, debido a limitaciones de operación de los equipos.

Sin embargo, los valores de las energías de activación tan similares, para cisco de café 10% y cascarilla de arroz 10%, indica que el mecanismo de gasificación de estas dos biomásas con carbón son de cierta similitud⁶. Desde el punto de vista de la sinergia, los valores de dichas energías de activación para las muestras de biomasa del 10%, presentó valores más bajos que los reportados en la literatura para la gasificación de carbón⁶. Esto es beneficioso desde el punto de vista de la propia definición de la energía de activación, ya que se requeriría menos energía las moléculas de los reactivos para que ocurra la reacción; puesto que la energía de activación es la energía que necesitan los reactantes para formar el complejo activado, es la que permite dar inicio a todos los procesos químicos y que es utilizada en la ruptura de los enlaces de los reactantes³.

Para la confiabilidad de los resultados obtenidos en los ensayos realizados, se hicieron pruebas de repetitividad. A cada una de las temperaturas y cada una de las mezclas se hicieron tres muestras a diferentes tiempos de contacto entre el vapor y la mezcla de

biomasa-carbón. Los resultados reproducidos siguieron un comportamiento muy similar, por lo que en las Figuras 2 y 3 se ilustra los datos obtenidos para dos distintas muestras; los demás resultados no se ilustran debido a la similitud de los resultados.

Tabla IV. Parámetros cinéticos.

| Muestra | Núcleo Decreciente | | Volumétrico Modificado | |
|-------------------------|--------------------|--------|------------------------|--------|
| | Ea (kJ/mol) | Ln (A) | Ea (kJ/mol) | Ln (A) |
| Cascarilla de arroz 10% | 106,380 | 6,152 | 79,867 | 5,551 |
| Cisco de café 10% | 101,340 | 5,626 | 60,226 | 3,426 |
| Cascarilla de arroz 80% | 201,23 | 16,9 | ---- | ---- |
| Cascarilla de arroz | 155,82 | 11,303 | ---- | ---- |

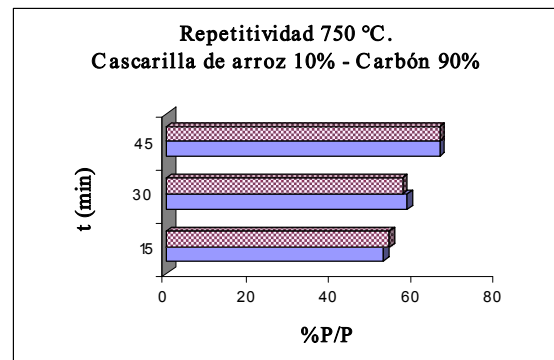
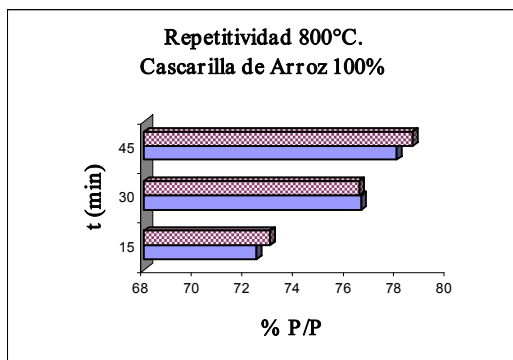


Figura 2. Repetitividad.

4. CONCLUSIONES

El modelo cinético que mejor ajusta los valores experimentales del proceso de gasificación con vapor de agua para las muestras de cisco de café 10% - Carbón 90%, cascarilla de arroz 10% - Carbón 90%, cascarilla de arroz 80% - carbón 20% y cascarilla de arroz solo a las temperaturas de 750, 800, 850 °C es el modelo de núcleo decreciente sin reaccionar.

El modelo volumétrico modela solo aquellas mezclas en el que el porcentaje de carbón sea alto, ya que no da resultados coherentes para los datos experimentales en porcentajes de biomasa grandes.

Hay un incremento de la conversión al aumentar el tiempo de contacto del vapor de agua con las muestras, como también al aumentar la temperatura del proceso de gasificación.

Los resultados obtenidos presentan un grado elevado de confiabilidad, debido a la precisión obtenida en los datos de repetitividad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos al Instituto de Energía y Termodinámica de la Universidad Pontificia Bolivariana por su apoyo logístico y financiero

REFERENCIAS

- [1] K. Sjöström, G. Chen, Q. Yu, C. Brage y C. Rosén. 1999. Promoted reactivity of char in co-gasification of biomass and coal: synergies in the thermochemical process. *Fuel*, Volume 78, Issue 10. pp 1189-1194.
- [2] Minchene AJ. 1995. Combined gasification of coal with biomass and sewage sludge. *Proceedings of the 8th European Biomass Conference: biomass for energy, environment, agriculture and industry*, Oxford: Elsevier, Vienna, Austria. 1513 P.
- [3] Levenspiel, O. 1975. *Chemical Reactions Engineering*. En: Reverté. Barcelona. 397 P.
- [3] Kasaoka, S.; Sakata, Y. y Tong, C. 1985. Kinetic evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam. En: *International Chemical Engineering*. Estados Unidos. Vol.25, No.1. pp 160-17.
- [4] Wen, C.Y. y Lee, E. 1979. *Stanley. Coal conversion technology*. En: Addison-Wesley Massachusetts. 586 P.
- [5] Kwon, Tae-Wahn; Kim, Sang D. y Fung, D.P. 1988. Reaction Kinetics of char-co₂ gasification. En: *Fuel*. Estados Unidos. Vol.67. pp 527-533.
- [5] Molina, A y Mondragon, F. 1998. Reactivity of coal gasification with steam and CO₂. En: *FUEL*. Estados Unidos. Vol.77, No.15. pp 1831-1839.
- [6] Osafuna, K. y Marsh, H. 1998. Gasification kinetics of coal chars in carbon dioxide. En: *Fuel*. Estados Unidos. pp 384-388.
- [7] Collot, A.-G.; Zhuo, Y.; Dugwell, D.R. y R. Kandiyoti. 1999. Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixedbed and fluidised bed reactors. En: *Fuel* 78. pp 667-679
- [8] Osvalda S. 2007. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels En: *Fuel Processing Technology* 88. pp 87-97.