

CAPÍTULO 2: MECANISMOS DE GASIFICACIÓN CON VAPOR

2.1. INTRODUCCIÓN

2.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS. MECANISMOS DE REACCIÓN H_2/H_2O

2.2.1. LA REACCIÓN DE GASIFICACIÓN CON H_2O

2.2.2. MODELOS DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN

2.2.2.1. MODELO DE INHIBICIÓN POR H_2

2.2.2.2. MODELO DE ORDEN N

2.2.3. CONSTANTES DE REACCIÓN. TRATAMIENTOS A LAS ECUACIONES CINÉTICAS

2.2.4. EFECTOS CATALÍTICOS DEL CHAR Y DE LAS CENIZAS. MECANISMOS DE CATÁLISIS

2.1. INTRODUCCIÓN.

La importancia del conocimiento de la cinética de gasificación de los combustibles empleados, como el caso de una biomasa, se debe a que a posteriori permitirá determinar tanto el tiempo de gasificación necesario en un reactor industrial, como facilitar un diseño óptimo del reactor de gasificación.

La gasificación podría englobarse dentro de los procesos de conversión termoquímica junto con la pirólisis y la liquefacción, planteándose como una de las tecnologías del futuro al obtenerse mayores rendimientos y la posibilidad de usar el gas producto en aplicaciones tales como motores de combustión interna o turbina de gas.

El proceso de gasificación requiere de un agente oxidante que proporcione el oxígeno necesario para la formación de CO desde el combustible sólido, consiguiendo de esa manera la transformación de un combustible sólido en uno gaseoso que reporta más ventajas a la hora de almacenar, transportar o ser empleado en una combustión posterior.

Los agentes gasificantes más extensamente empleados son el aire, oxígeno, el vapor y el CO₂.

El CO₂ suele producirse durante la pirólisis previa que sufre el combustible antes de la gasificación y generalmente no suele ser añadido externamente. El agente más extensamente empleado es el aire por su coste de disponibilidad cero, sin embargo, no es el agente gasificante perfecto por su contenido en nitrógeno. El producto de gasificación con aire suele tener un bajo poder calorífico (4-7 MJ/Nm³). El oxígeno a pesar de generar un producto de gasificación de un alto poder calorífico (10-18 MJ/Nm³) no suele emplearse debido al alto coste de producción de oxígeno [3].

La alternativa del vapor de agua aparece al generar un gas de medio poder calorífico (10-14 MJ/Nm³) con un incremento en el contenido de hidrógeno del gas producido. La gasificación con vapor posee un carácter fuertemente endotérmico y precisa de temperaturas superiores a los 800°C [4] para que tenga lugar en el caso de no emplear ningún tipo de catalizador [5, 6]. El hidrógeno, que es uno de los productos de la gasificación tiene un papel relevante en el proceso mismo de gasificación como inhibidor de la reacción.

La humedad de la muestra siempre hará que el vapor de agua esté presente en el proceso de gasificación, se emplee o no como agente gasificante.

Al tratarse la gasificación de un proceso endotérmico el aporte de calor necesario para la reacción puede reducirse a través de una combustión parcial del char proveniente de la biomasa en el mismo reactor de gasificación – con oxígeno/aire – o a nivel de laboratorio empleando una fuente indirecta de calor, a través de una resistencia eléctrica incluida en el horno.

El CO_2 se comporta igual que el vapor por lo que prácticamente todo lo reflejado para el caso del vapor puede ser considerado para el CO_2 . En este proceso de gasificación el efecto inhibitor de la reacción se debe al CO producido en la reacción. Una consideración a tener en cuenta en el caso de la gasificación con CO_2 es que se trata de un proceso menos reactivo que con el vapor, por lo que los tiempos de gasificación serán mayores.

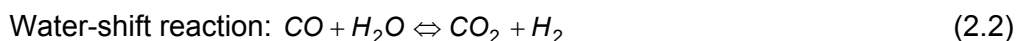
2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS. MECANISMOS DE REACCIÓN $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$

2.2.1. LA REACCIÓN DE GASIFICACIÓN CON H_2O .

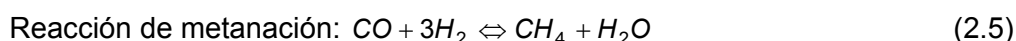
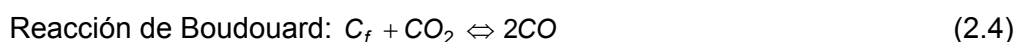
La reacción de gasificación del char proveniente de una biomasa con vapor de agua puede expresarse mediante la ecuación química siguiente:



El mecanismo de gasificación con H_2O es mucho más complejo de lo que se representa en la ecuación (2.1). No sólo porque está involucrado el vapor, sino porque también el H_2 , CO_2 , CH_4 y CO intervienen en el proceso de gasificación. Li y van Heiningen [7] indican que las reacciones presentes entre el carbono del char y los agentes gasificantes en la gasificación con vapor son las siguientes:



Estas tres reacciones se completan con dos apuntadas por Hemati y Laguerie [8], ecuaciones (2.4) y (2.5), para el proceso de gasificación real.



Con lo que no solo la reacción de gasificación propiamente dicha aparece en el proceso, sino que existen una serie de reacciones que están presentes en todo momento, haciendo que el proceso de gasificación con vapor de agua de un char de biomasa se produzca de acuerdo con las reacciones expresadas por las Ecs. (2.1)-(2.5).

Se debe recordar que estas cinco reacciones químicas no son independientes y que, por ejemplo, las reacciones (Ec. 2.3) y (Ec. 2.4) se deducen de las relaciones de (Ec. 2.1), (Ec. 2.2) y (Ec. 2.5) por combinación lineal.

Además de estas reacciones, Li y van Heiningen [7] consideran que la presencia de determinados componentes en el char de biomasa pueden llevar asociados la aparición de otras reacciones secundarias durante la gasificación: como en el caso de determinadas sales de azufre provenientes del proceso de obtención del char (caso de la gasificación de black liquor) [7].

2.2.2. MODELOS DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN.

Se recoge en este apartado distintos modelos empleados para la obtención de la cinética química de gasificación con vapor.

El método que se sigue en el presente proyecto para la determinación de la cinética química de la reacción de gasificación con vapor concuerda con las expresiones que se recogen en los apartados 2.2.2.1. modelo inhibidor del H_2 y 2.2.2.2. Modelo de orden n.

Al final del apartado se presenta en la Tabla 2.1 una recapitulación de los diversos modelos que a continuación se presentan.

2.2.2.1. Modelo de Inhibición por H_2 .

Los dos modelos considerados por Hüttinger y Merdes [9] para la reacción carbono – vapor son: el modelo de intercambio de oxígeno y el modelo de inhibición de hidrógeno en dos versiones.

No es posible determinar con exactitud cuál es el mecanismo inhibidor que sigue el hidrógeno, pero como se verá a continuación en el desarrollo de los modelos propuestos, las ecuaciones cinéticas resultantes son idénticas a excepción de la que recoge el modelo de inhibición de hidrógeno en su segunda posibilidad. El mecanismo de reacción para cada modelo sería el siguiente:

a. Modelo de intercambio de oxígeno.



donde C_f representa un carbono activo y $C(O)$ un complejo carbono-oxígeno.

En este modelo se observa el efecto inhibidor del H_2 a través de la reacción inversa del equilibrio (k_{1b}) reduciendo la concentración de complejos $C(O)$ (Ec. 2.6) [3]. En dicha ecuación (2.6) el complejo $C(O)$ da paso a un nuevo centro

activo C_f liberado y susceptible de reaccionar con el vapor de agua disminuyendo así la producción de CO.

En este modelo se conserva la masa al estar involucrado el C_f en la reacción dada por la ecuación (Ec. 2.6) y no en la expresada por (Ec. 2.7).

Asumiendo la condición de estado pseudoestacionario para el complejo $C(O)$, es decir, que la velocidad de producción de $C(O)$ es igual a la velocidad de consumo del mismo, esto viene expresado en la (Ec. 2.8). El mecanismo de reacción que se desarrolla en el modelo viene definido por la siguiente cinética química:

$$k_{1f} \cdot p_{H_2O} \cdot c_v = k_{1b} \cdot p_{H_2} \cdot c_{C(O)} + k_2 \cdot c_{C(O)} \quad (2.8)$$

$$c_{C(O)} = \frac{k_{1f} \cdot p_{H_2O} \cdot c_v}{k_{1b} \cdot p_{H_2} + k_2} \quad (2.9)$$

La (Ec. 2.6) muestra una velocidad de consumo del vapor de agua que se puede expresar mediante:

$$(-r_{H_2O}) = k_{1f} \cdot p_{H_2O} \cdot c_v - k_{1b} \cdot p_{H_2} \cdot c_{C(O)} \quad (2.10)$$

donde c_v es la concentración de centros activos vacantes de los que se dispone y $c_{C(O)}$ es la concentración de centros activos que se encuentran ocupados por el complejo $C(O)$.

Si no existe ningún veneno presente para la reacción, el número de centros activos totales que dispone la muestra de char a ensayar será los vacantes más los ocupados formando el complejo carbono-oxígeno. Con las consideraciones anteriores (2.9) y agrupando términos, se llega a una expresión para los centros vacantes en función del total de centros activos que dispone el char:

$$\begin{aligned} c_t &= c_v + c_{C(O)} \\ c_v &= c_t - \frac{k_{1f} \cdot p_{H_2O} \cdot c_v}{k_{1b} \cdot p_{H_2} + k_2} \\ c_v &= c_t \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_{1f} \cdot p_{H_2O}}{k_{1b} \cdot p_{H_2} + k_2}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Si se substituye la (Ec. 2.9) y (Ec. 2.11) en (Ec. 2.10) se obtiene la ecuación para la velocidad de consumo de H_2O . De acuerdo con la reacción expresada por la Ec. (2.6) la velocidad de consumo de H_2O se corresponde con la

velocidad de gasificación de char con vapor (Ec. 2.12), reacción que sigue una ley cinética expresada mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood. En este modelo el efecto inhibitor del H_2 se recoge a través de la presión parcial de hidrógeno en el denominador:

$$r_{ch} = \frac{k_{1f} \cdot p_{H_2O}}{1 + \frac{k_{1f}}{k_2} \cdot p_{H_2O} + \frac{k_{1b}}{k_2} \cdot p_{H_2}} \cdot c_t \quad (2.12)$$

b. Modelo inhibición de hidrógeno (tradicional).

Las reacciones químicas que conforman el presente modelo son las siguientes:



donde C_f representa un carbono activo, $C(O)$ un complejo carbono-oxígeno y $C(H_2)$ un complejo carbono-hidrógeno.

En este modelo se considera como efecto inhibitor la formación del complejo $C(H_2)$ [3] a través de la reacción química de (Ec. 2.15).

Los complejos formados reducen la cantidad de centros activos disponibles para la reacción heterogénea sólido-gas.

En este modelo de la inhibición por hidrógeno, también se asume la condición de estado pseudoestacionario para los complejos $C(O)$ y $C(H_2)$, es decir, que su velocidad de producción es igual a su velocidad de consumo:

$$k_1 \cdot p_{H_2O} \cdot c_v = k_2 \cdot c_{C(O)} \therefore c_{C(O)} = \frac{k_1}{k_2} \cdot p_{H_2O} \cdot c_v \quad (2.16)$$

$$k_{3f} \cdot p_{H_2} \cdot c_v = k_{3b} \cdot c_{C(H_2)} \therefore c_{C(H_2)} = \frac{k_{3f}}{k_{3b}} \cdot p_{H_2} \cdot c_v \quad (2.17)$$

donde c_v es la concentración de centros activos vacantes de los que se dispone, $c_{C(O)}$ es la concentración de centros activos que se encuentran ocupados por el complejo $C(O)$ y $c_{C(H_2)}$ es la concentración de centros activos que se encuentran ocupados por el complejo $C(H_2)$.

Si no existe ningún veneno presente para la reacción el número de centros activos totales que dispone la muestra de char a ensayar sería los vacantes más los ocupados formando los complejos carbono-oxígeno y carbono-hidrógeno.

Considerando todo lo anterior y agrupando términos se puede llegar a una expresión de los centros vacantes en función del total de centros activos que dispone el char:

$$c_t = c_v + c_{C(O)} + c_{C(H_2)}$$

$$c_v = c_t \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot p_{H_2O} + \frac{k_{3f}}{k_{3b}} \cdot p_{H_2}} \quad (2.18)$$

La Ec. (2.13) muestra una velocidad de consumo del vapor de agua de:

$$(-r_{H_2O}) = k_{1f} \cdot p_{H_2O} \cdot c_v \quad (2.19)$$

Si se substituye el resultado final de la Ec. (2.18) en Ec. (2.19) se obtiene la ecuación para la velocidad de consumo de H_2O . De acuerdo con la Ec. (2.13) la velocidad de consumo de H_2O se corresponde con la velocidad de gasificación de char con vapor, reacción que sigue una ley cinética que se corresponde con una cinética de Langmuir-Hinshelwood:

$$r_{ch} = \frac{k_1 \cdot p_{H_2O}}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot p_{H_2O} + \frac{k_{3f}}{k_{3b}} \cdot p_{H_2}} \cdot c_t \quad (2.20)$$

La ley cinética obtenida para este modelo de inhibición por H_2 concuerda con la del modelo de intercambio de O_2 . La diferencia entre ambas está en el sentido de cada una de las constantes de reacción involucradas.

c. Modelo inhibición de hidrógeno (segunda versión).

Las reacciones involucradas en el modelo de inhibición de hidrógeno en su segunda versión son:





donde C_f representa un carbono activo, $C(O)$ un complejo carbono-oxígeno y $C(H)$ un complejo carbono-hidrógeno.

En este modelo se considera como efecto inhibidor la quimisorción del hidrógeno en los centros activos lo que impide la reacción de transferencia del oxígeno con el vapor [3, 10, 11].

Se asume la condición de estado pseudoestacionario para los complejos $C(O)$ y $C(H)$, es decir, que su velocidad de producción es igual a su velocidad de consumo:

$$k_1 \cdot p_{H_2O} \cdot c_v = k_2 \cdot c_{C(O)} \therefore c_{C(O)} = \frac{k_1}{k_2} \cdot p_{H_2O} \cdot c_v \quad (2.24)$$

$$k_{3f} \cdot p_{H_2}^{0.5} \cdot c_v = k_{3b} \cdot c_{C(H)} \therefore c_{C(H)} = \frac{k_{3f}}{k_{3b}} \cdot p_{H_2}^{0.5} \cdot c_v \quad (2.25)$$

donde c_v es la concentración de centros activos vacantes de los que se dispone, $c_{C(O)}$ es la concentración de centros activos que se encuentran ocupados por el complejo $C(O)$ y $c_{C(H)}$ es la concentración de centros activos que se encuentran ocupados por el complejo $C(H)$.

Como se ha comentado anteriormente, si no existe ningún veneno presente para la reacción, el número de centros activos totales que dispone la muestra de char a ensayar sería los vacantes más los ocupados formando los complejos carbono-oxígeno y carbono-hidrógeno.

Considerando lo anterior y agrupando términos se llega a una expresión de los centros vacantes en función del total de centros activos que dispone el char:

$$c_t = c_v + c_{C(O)} + c_{C(H)} \therefore c_v = c_t \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot p_{H_2O} + \frac{k_{3f}}{k_{3b}} \cdot p_{H_2}^{0.5}} \quad (2.26)$$

La Ec. (2.21) muestra una velocidad de consumo del vapor de agua de:

$$(-r_{H_2O}) = k_{1f} \cdot p_{H_2O} \cdot c_v \quad (2.27)$$

Si se substituye el resultado final de la Ec. (2.26) en Ec. (2.27) se obtiene la ecuación para la velocidad de consumo de H_2O . De acuerdo con la Ec. (2.21) la velocidad de consumo de H_2O se corresponde con la velocidad de gasificación de char con vapor que sigue una ley cinética que se corresponde con el modelo de Langmuir-Hinshelwood. En este modelo también aparece en el denominador el efecto inhibidor de hidrógeno a través de su presión parcial.:

$$r_{ch} = \frac{k_1 \cdot p_{H_2O}}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot p_{H_2O} + \frac{k_{3f}}{k_{3b}} \cdot p_{H_2}^{0.5}} \cdot c_t \quad (2.28)$$

Existen pocos estudios que recojan datos cinéticos sobre la gasificación de biomásas con vapor considerando el efecto inhibitor del H_2 [12, 13, 14, 15].

2.2.2.2. Modelo de orden n.

Este modelo se basa en la determinación de la cinética química de la gasificación atendiendo exclusivamente a dicha reacción. En ningún caso se recoge en la ley cinética las diversas reacciones paralelas que se han considerado.

Para estos trabajos los resultados experimentales han de ser tratados bajo una cinética de orden n, mucho más simple y con menor carga experimental. La ecuación cinética del modelo de orden n es:

$$r_{ch} = k \cdot p_{H_2O}^n \cdot c_t \quad (2.29)$$

Existen numerosas investigaciones que no consideran el efecto inhibitor del hidrógeno y que aportan datos cinéticos sobre la gasificación de biomásas con vapor sin considerar el efecto del H_2 [4, 7, 8, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Modelo de Inhibición por H ₂		
Modelo Intercambio O ₂	$C_f + H_2O \xrightleftharpoons[k_{1b}]{k_{1f}} C(O) + H_2$ $C(O) \xrightleftharpoons[k_2]{k_2} CO + C_f$	$r_{ch} = \frac{k_{1f} \cdot p_{H_2O}}{1 + \frac{k_{1f}}{k_2} \cdot p_{H_2O} + \frac{k_{1b}}{k_2} \cdot p_{H_2}} \cdot c_t$
Modelo Inhibición H ₂ (tradicional)	$C_f + H_2O \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C(O) + H_2$ $C(O) \xrightleftharpoons[k_2]{k_2} CO + C_f$ $C_f + H_2 \xrightleftharpoons[k_{3b}]{k_{3f}} C(H_2)$	$r_{ch} = \frac{k_1 \cdot p_{H_2O}}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot p_{H_2O} + \frac{k_{3f}}{k_{3b}} \cdot p_{H_2}} \cdot c_t$
Modelo Inhibición H ₂ (segunda versión)	$C_f + H_2O \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C(O) + H_2$ $C(O) \xrightleftharpoons[k_2]{k_2} CO + C_f$ $C_f + \frac{1}{2} H_2 \xrightleftharpoons[k_{3b}]{k_{3f}} C(H)$	$r_{ch} = \frac{k_1 \cdot p_{H_2O}}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot p_{H_2O} + \frac{k_{3f}}{k_{3b}} \cdot p_{H_2}^{0.5}} \cdot c_t$
Modelo de Orden n		
Modelo Orden n	$C_f + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	$r_{ch} = k \cdot p_{H_2O}^n \cdot c_t$

Tabla 2.1 Modelos de la Gasificación con Vapor

2.2.3. CONSTANTES DE REACCIÓN. TRATAMIENTOS A LAS ECUACIONES CINÉTICAS.

Las constantes cinéticas que aparecen en las expresiones que se han citado dependen de la temperatura, por la ecuación de Arrhenius [13], pero no así del tamaño de muestra ensayada ni de la concentración de centros activos en el char:

$$k_i = k_{0i} e^{\frac{-E_{ai}}{RT}} \quad (2.30)$$

Numerosos investigadores [13, 24, 25] suelen reducir las ecuaciones cinéticas (2.12), (2.20) y (2.28) que representan cada uno de los modelos seguidos para representar la gasificación de biomasa, considerando en lugar de constantes cinéticas ratios entre las mismas, quedando las expresiones como:

$$r_{ch} = \frac{K_1 \cdot p_{H_2O}}{1 + K_2 \cdot p_{H_2O} + K_3 \cdot p_{H_2}} \cdot c_t \quad (2.12.2 - 2.20.2)$$

$$r_{ch} = \frac{K_1 \cdot p_{H_2O}}{1 + K_2 \cdot p_{H_2O} + K_3 \cdot p_{H_2}^{0.5}} \cdot c_t \quad (2.28.2)$$

2.2.4. EFECTOS CATALÍTICOS DEL CHAR Y DE LAS CENIZAS. MECANISMOS DE CATÁLISIS.

Se han realizado numerosos estudios para determinar el mecanismo completo de la reacción de gasificación llegando a la conclusión de que el efecto catalítico de las cenizas juega un importante papel en este proceso [12, 24, 26].

Las sales alcalino metálicas son los aditivos que desde más antiguo se han empleado como catalizadores en las gasificaciones con vapor de materiales carbonaceos [7]. Las gasificaciones con vapor y con CO₂ catalizadas mediante sales alcalino metálicas se comportan de forma similar en varios aspectos;

- incremento de la reactividad en el caso de presencia del catalizador [27]
- gasificación más rápida en función de los elementos presentes como catalizador o formando parte de la ceniza de acuerdo con el siguiente orden: Cs > Rb > K > Na > Li [28].

Por tanto, el origen del char a estudiar influye sensiblemente en la cinética, llegando a la conclusión de que los char provenientes de biomásas poseen una

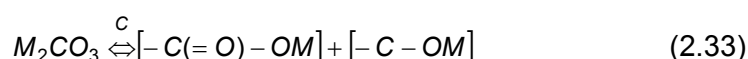
reactividad más elevada que los carbones minerales posiblemente debido al efecto catalizador de las cenizas [8].

Wigmans [29] propone como esquema de reacción ante la presencia de un elemento alcalino la posibilidad de que un óxido alcalino metálico actúe como medio que transfiere el oxígeno. El agente reductor en este mecanismo redox sería tanto el C (que produciría CO) como el complejo C(O) (que produciría CO₂). Esto explicaría porqué el CO y el CO₂ son productos primarios de la gasificación. El esquema sería:



esto explicaría porque se incrementa el ratio $\frac{CO_2}{CO}$ cuando se incrementa la concentración de elemento catalizador.

El mecanismo redox [7] involucrado en las transformaciones superficiales de los complejos alcalino metálicos, considerando en primer lugar que los complejos alcalino metálicos se forman por reducción de carbonatos a carbón, podría ser el siguiente:

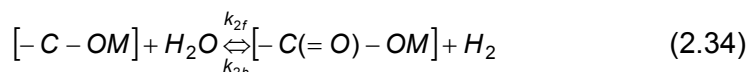


Los grupos carboxílicos y fenólicos generados en la reacción redox descrita, se pueden considerar como las formas oxidadas y reducidas de los complejos alcalino metálicos.

El CO y el CO₂ se forman a través de dos rutas mostradas en las Ecs. (2.34) – (2.37) respectivamente.

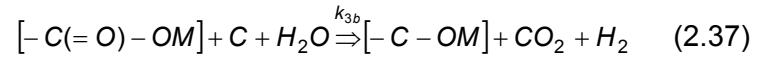
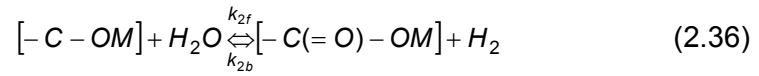
En la ruta 1 el grupo fenólico es oxidado por el vapor a un grupo carboxílico (Ec. 2.34), que sufre seguidamente una reducción en la superficie del carbono del char a CO y de nuevo a un grupo fenólico (Ec. 2.35). Las ecuaciones (2.34) y (2.35) forman la reacción de gasificación por vapor de agua:

Ruta 1:



En la ruta 2 el grupo fenólico sigue la misma oxidación que en la ruta 1 para generar el grupo carboxílico, compuesto que esta ocasión es reducido posteriormente a un grupo fenólico en la superficie del carbono del char mediante H₂O como agente reductor originándose el CO₂:

Ruta 2:



El mecanismo propuesto para la explicación del efecto que los elementos alcalino metálicos tienen en la reacción de gasificación con vapor de char de biomasa no altera las expresiones de las cinéticas químicas obtenidas, ya que la ecuación del modelo de Langmuir-Hinshelwood no se ve alterada, lo que sí variará serán los valores de las constantes cinéticas en el caso de la inclusión de un elemento alcalino que actúe como catalizador [7].