

CAPÍTULO 4: CINÉTICA DE GASIFICACIÓN DE ORUJILLO CON VAPOR

4.1. INTRODUCCIÓN

4.2. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

4.2.1. MODELO DE ORDEN N

4.2.2. MODELO DE LANGMUIR – HINSHELWOOD

4.3. RESULTADOS

4.3.1. ANÁLISIS CUALITATIVO

4.3.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO

4.3.3. ANÁLISIS COMPARATIVO CON OTRAS BIOMASAS

4.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales que se han obtenido en la gasificación de char de orujillo con vapor de agua.

El objetivo del proyecto es la determinación de la cinética intrínseca de la reacción de gasificación con vapor de agua.

Para eliminar, o por lo menos mitigar, los fenómenos de resistencia externa a la transferencia de materia y de calor a través de la película de gas, de resistencia a la difusión a través del lecho de partículas y la resistencia difusional en los poros, se emplea un crisol plano de alúmina (la altura es mucho menor que el resto de las dimensiones, $h=2\text{mm}$ $\phi=10\text{mm}$) y char molido con diámetro de partícula menor de $62\mu\text{m}$.

Todos los ensayos se han realizado con 10 mg de muestra de char de orujillo prepirolizado.

Cada serie de ensayos se han realizado para; tres concentraciones de vapor (que se corresponden con tres temperaturas del baño termostático): 15.5%, 20% y 30% de vapor (55°C , 60°C y 70°C respectivamente), y para cinco temperaturas de gasificación: 750°C , 800°C , 850°C , 900°C y 950°C .

El conjunto de ensayos realizados se recogen en la siguiente matriz.

	T ($^{\circ}\text{C}$)				
P _{H₂O} (bar)	750	800	850	900	950
15.5	♦	♦♦	♦♦	♦	♦♦
20	♦♦♦	♦♦	♦♦	♦♦♦	♦♦
30	♦♦♦♦	♦♦♦	♦♦♦♦	♦♦	♦♦

Tabla 4.1. Matriz de Ensayos realizados para la Gasificación con H₂O

Se realizaron una gran cantidad de ensayos no recogidos en la matriz anterior, ya que surgieron algunos problemas en el desarrollo de los mismos. Sin embargo, estos ensayos sirvieron para mejorar el diseño del generador de vapor, así como el caudal óptimo de circulación de N₂ en el generador de vapor.

4.2. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS.

4.2.1. MODELO DE ORDEN N.

El conjunto de resultados de los ensayos se han tratado mediante un análisis de regresión lineal multivariable aplicado a la nube de puntos que conforman el total de los ensayos.

Se obtiene de esta forma los parámetros cinéticos del modelo de orden n; energía de activación, factor de frecuencia y orden de reacción, para el proceso de gasificación de orujillo con vapor.

El análisis de regresión multivariable consiste en ajustar mediante el error cuadrático medio el conjunto de valores obtenidos de los datos experimentales de F_r y t_{90} , a las distintas temperaturas de gasificación y presiones parciales de H_2O , bajo una única ecuación fácilmente deducible del modelo de orden n.

- La relación entre la cinética y el parámetro t_{90} es:

$$t_{90} = k_{90} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot P_{H_2O}^{-n} \quad (4.1)$$

Aplicándose logaritmo en la ecuación (4.1), se obtiene la ecuación a ajustar a través del error cuadrático medio, que aporta los parámetros de la ecuación cinética del modelo de orden n:

$$\ln(t_{90}) = \ln(k_{90}) + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} - n \cdot \ln(P_{H_2O}) \quad (4.2)$$

donde $1/T$ y $\ln(P_{H_2O})$ son las variables independientes y $\ln(t_{90})$ es la variable dependiente.

- La relación entre la cinética y el parámetro F_r es:

$$F_r = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \cdot P_{H_2O}^n \quad (4.3)$$

Aplicándose logaritmo en la ecuación (4.3) se obtiene la ecuación a ajustar a través del error cuadrático medio que aporta los parámetros de la ecuación cinética del modelo de orden n:

$$\ln(F_r) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + n \cdot \ln(P_{H_2O}) \quad (4.4)$$

donde $1/T$ y $\ln(P_{H_2O})$ son las variables independientes y $\ln(F_r)$ es la variable dependiente.

Con las dos formas de cálculo que se han descrito se determinan los parámetros cinéticos de la gasificación de orujillo con vapor, obteniéndose de forma duplicada y facilitándose la constatación de los datos obtenidos.

4.2.2. MODELO DE LANGMUIR – HINSHELWOOD.

El modelo de Langmuir – Hinshelwood contempla el efecto inhibidor del H_2 en la reacción de gasificación con vapor.

El procedimiento que se seguiría para la determinación de los parámetros del modelo es:

- 1) Determinación de K , a y b para cada temperatura usando una regresión multivariable empleando al inversa de la ecuación (2.12 o 2.20)

$$\frac{1}{Fr} = \frac{b}{K} + \frac{1}{K} \frac{1}{p_{H_2O}} + \frac{a}{K} \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \quad (4.5)$$

donde las variables independientes son $(1/p_{H_2O})$ y (p_{H_2}/p_{H_2O}) y la variables dependiente es $(1/F_r)$. Los análisis de regresión aportan $(1/K)$, (b/K) y (a/K) a partir de los cuales es fácil obtener K , a y b .

- 2) Determinación de las diferentes energías de activación y de los factores de frecuencia empleando un ajuste lineal bajo el modelo de Arrhenius de los valores K , a y b obtenidos para cada temperatura,

$$\begin{aligned} \ln(K) &= \ln(k_0) - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \\ \ln(a) &= \ln(k_{0a}) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \\ \ln(b) &= \ln(k_{0b}) - \frac{E_b}{R} \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Por falta de condiciones de seguridad para el manejo de H_2 con el equipo disponible no se contempló la realización de ensayos que reflejasen el efecto inhibidor del mismo.

4.3. RESULTADOS

4.3.1. ANÁLISIS CUALITATIVO

Se pretende en este apartado reflejar el conjunto de aspectos observados en los diversos ensayos de gasificación con vapor de orujillo.

Para la obtención de los diferentes parámetros cinéticos se realizaron experimentos a diferentes temperaturas (750, 800, 850, 900 y 950°C) y diferentes composiciones de gas ($H_2O - N_2 - H_2$ / 15.5 – 85.5 – 0, 20 – 80 – 0, 30 – 70 – 0).

Un aspecto a resaltar, común a todos los ensayos, es la pérdida de peso en atmósfera inerte de nitrógeno que sufrió la muestra de char de orujillo prepirolizado durante el secado y pirólisis que recoge el método (Figura 3.1). Esta pérdida de peso fue de un 45 % aproximadamente en todos los ensayos, como se muestra en la Figura 4.1.

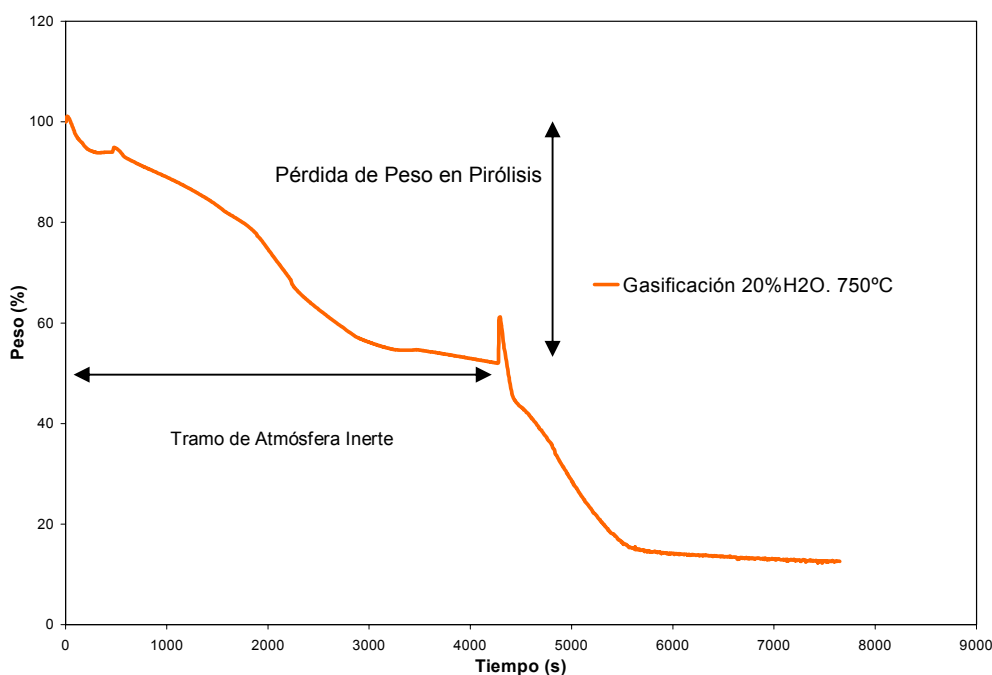


Figura 4.1: Ejemplo de Pérdida de Peso en Atmósfera Inerte de N_2

Dicho fenómeno es muy común en las investigaciones sobre gasificación. Otros investigadores han encontrado pérdidas de peso de un 20% [3, 13], 28% [33], 30% [30, 31] y 35% [34].

Existen investigadores [30] que atribuyen el fenómeno de pérdida de peso en atmósfera inerte a la gasificación de especies oxidadas de la superficie formadas durante el almacenamiento y el manejo del char, otros [35] apuntan a que la exposición prolongada del char a altas temperaturas en atmósfera de N_2 produce un reordenamiento y contracción de la estructura del char, dificultando la difusión de los gases reactantes y de los productos.

Este problema se puede solucionar utilizando un gas débilmente reductor (1-2% de CO en N_2) hasta alcanzar la temperatura de gasificación [35].

La Figura 4.2 representa un ejemplo característico de las curvas “pérdida de peso - tiempo” obtenidas para cada ensayo, el valor constante final del peso relativo correspondiente al contenido de cenizas del char.

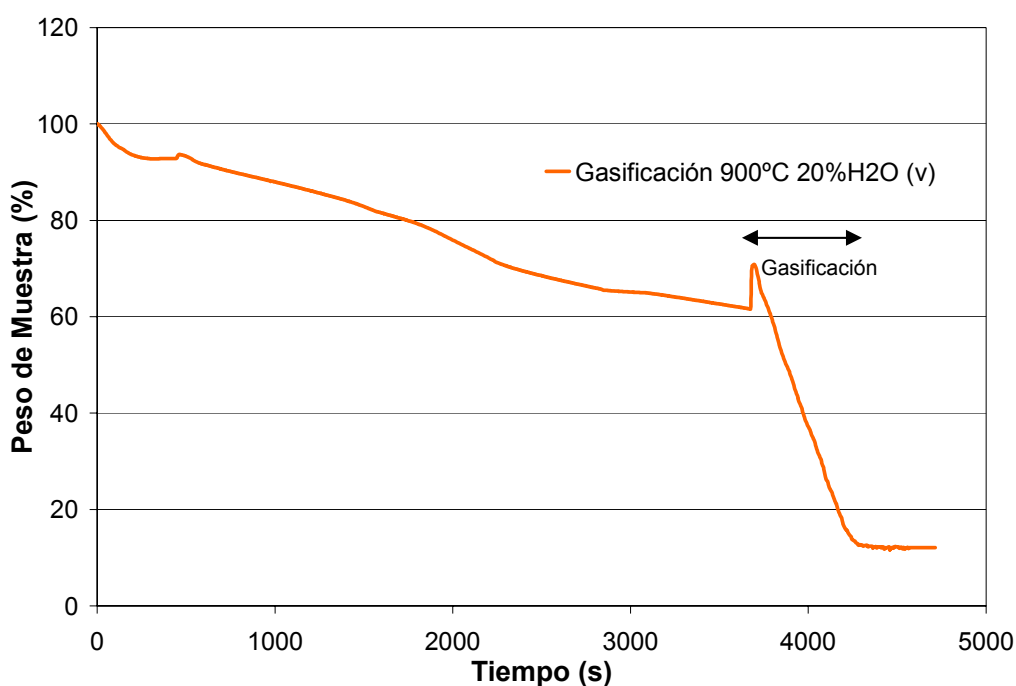


Figura 4.2 Ensayo de Gasificación.

Puede observarse en la Figura 4.2 como al realizarse el cambio de gases al inicio de la gasificación, se produce un salto. Dicho salto se corresponde con el cambio de densidad de los gases que se introducen en el horno de la TGA.

A efectos prácticos, y tras realizar un blanco con el crisol (Figura 4.3), puede eliminarse dicho salto y tomar la evolución de la gasificación justo desde el peso anterior al cambio de gases.

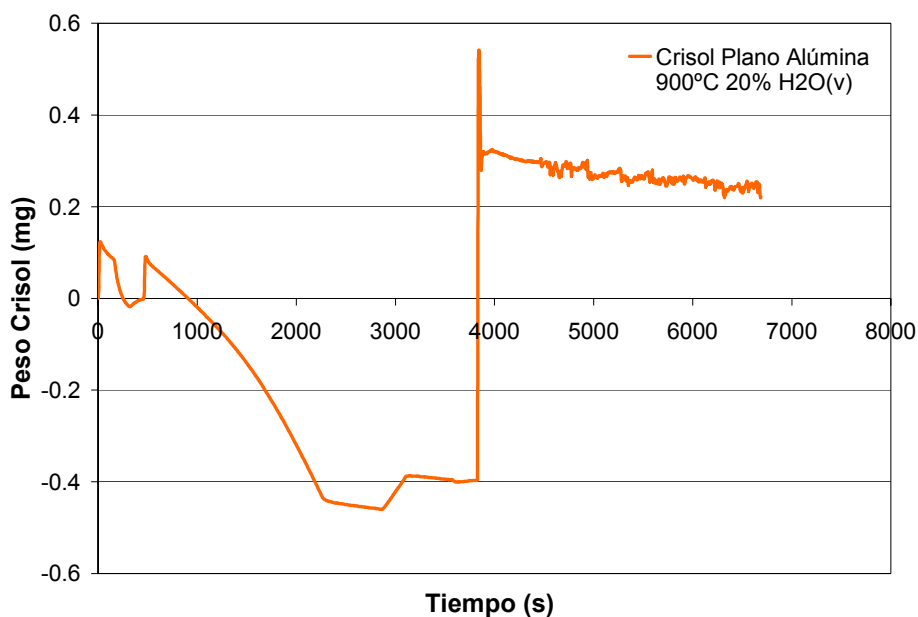


Figura 4.3 Evolución del Crisol de Alúmina durante la Gasificación.

Un aspecto ya estudiado en el análisis de los resultados experimentales del presente proyecto, apartado 3.4, y común en el conjunto de las investigaciones de gasificación con vapor [3, 13] es la fluctuación de la reactividad, R_i (s^{-1}), en torno a un valor medio con la conversión (Figura 4.4). La reactividad tiene una tendencia creciente con la conversión pero lo hace fluctuando. Este efecto en las gasificaciones con vapor de H_2O aporta valores contradictorios de los parámetros que se emplean para la determinación de la cinética, F_r y t_{90} . Se hace por tanto necesario un tratamiento de los valores aportados por a TGA.

En el presente proyecto se ha optado por un ajuste polinómico de 6º orden de la evolución del peso aportada por la TGA. El ajuste de los puntos (Figura 3.4) presenta siempre un R^2 mayor del 0.99.

La reactividad crece con la conversión (Figura 4.5).

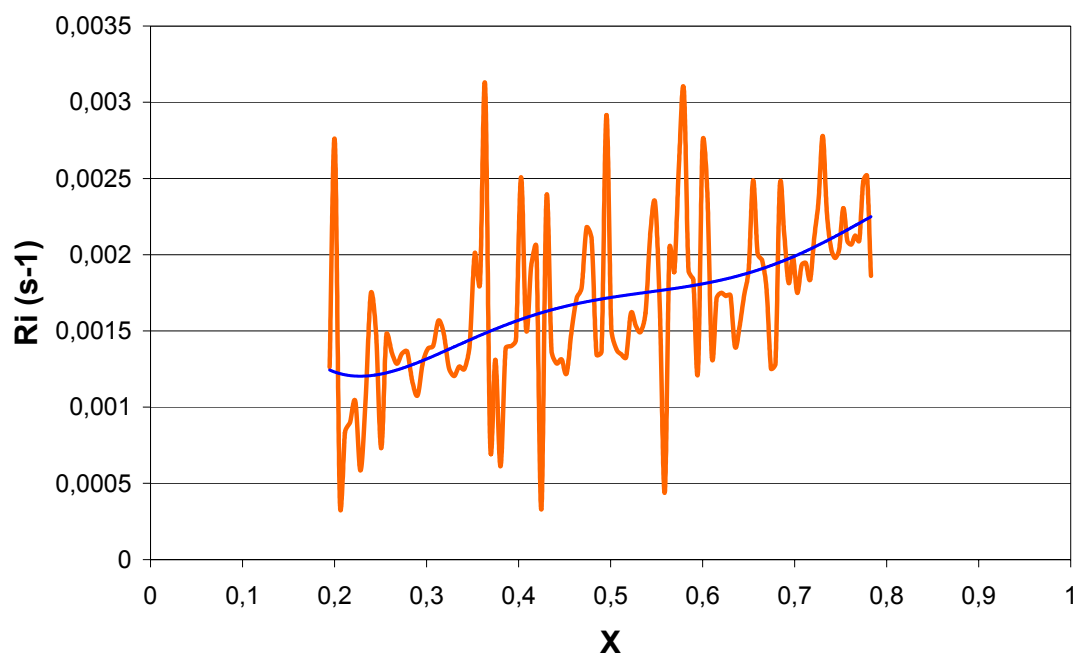


Figura 4.4. Reactividad frente a Conversión.

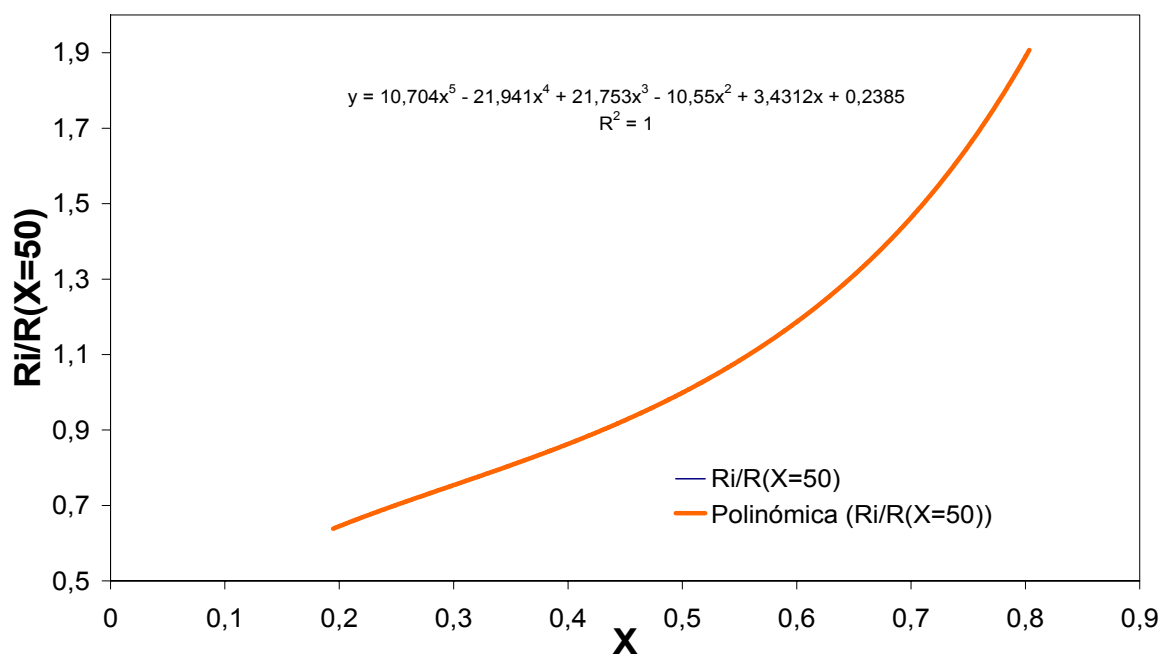


Figura 4.5. Reactividad frente a Conversión. Valores de Peso Ajustados.

La Figura 4.6 muestra la dependencia de la reactividad frente a la conversión, para una misma composición de vapor, con la temperatura de gasificación. El char de orujillo es más reactivo al aumentarse la temperatura de gasificación. En la misma Figura 4.6, se observa, que al aumentar la temperatura de gasificación, la reactividad presenta un mínimo. La presencia de un mínimo está en concordancia con diversas investigaciones [31].

En la Figura 4.7, se representa la reactividad frente a la conversión de gasificación, para una temperatura fija de gasificación, y varias composiciones en vapor del gas reactivo. La reactividad aumenta al aumentar la composición de vapor en el gas reactivo. Se presenta un mínimo al aumentar la concentración de vapor. La presencia de un mínimo en la evolución de la reactividad está presente en otros estudios sobre biomasa [31].

Las causas por las que aparece un mínimo, en la evolución de la reactividad frente a la conversión, no han sido estudiadas en el presente proyecto. Apuntar que pueden deberse a efecto difusionales en el char. Al aumentarse la temperatura de gasificación puede prevalecer efectos de transferencia de energía. Para un aumento de la concentración de vapor se deberían a efectos de difusión de materia.

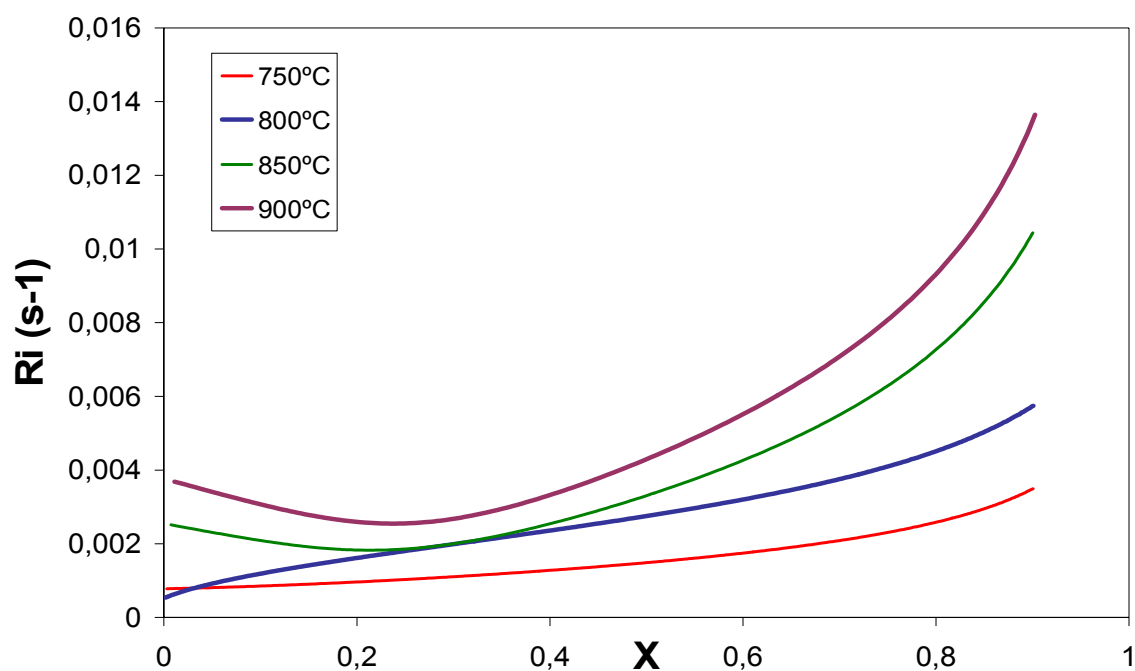


Figura 4.6. Reactividad frente a Conversión. Evolución con T^a . 20% Vapor.

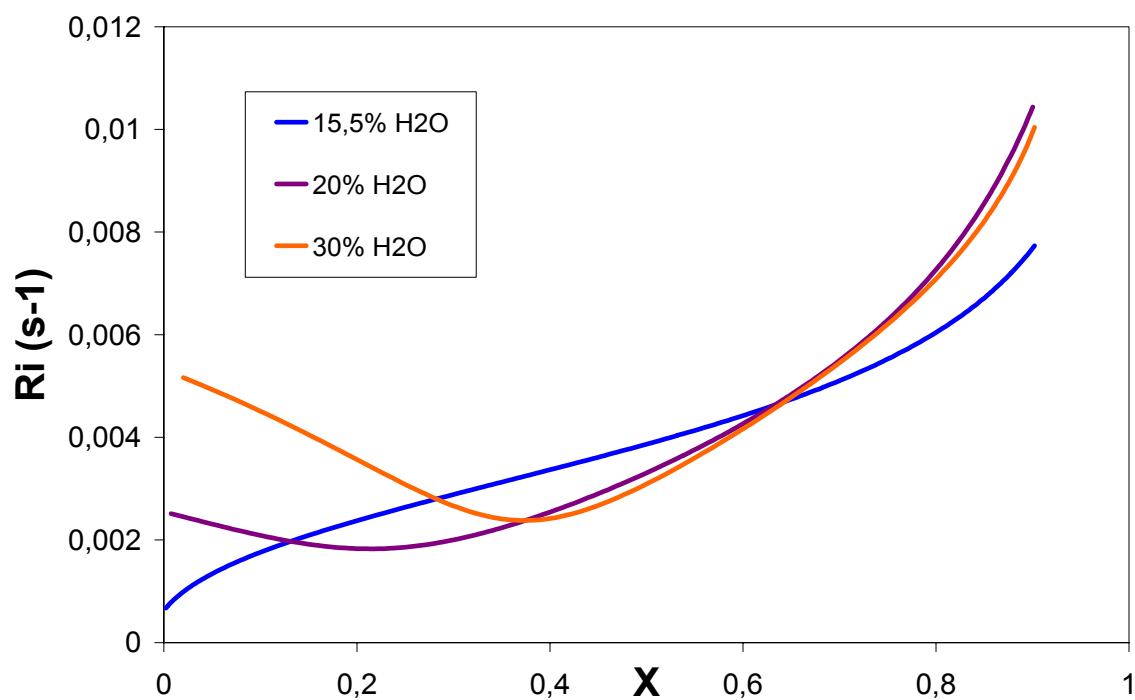


Figura 4.7. Reactividad frente a Conversión. Evolución con $[H_2O]$. T^a 850°C.

Dependencia de la Conversión frente a la Temperatura.

La Figura 4.8 muestra la evolución de la conversión de gasificación frente al tiempo para ensayos con una misma composición del gas y diferentes temperaturas. Se observa como al aumentar la temperatura de gasificación, se alcanza la conversión total del char en menor tiempo. Un aumento de temperatura conlleva un aumento en la velocidad de gasificación.

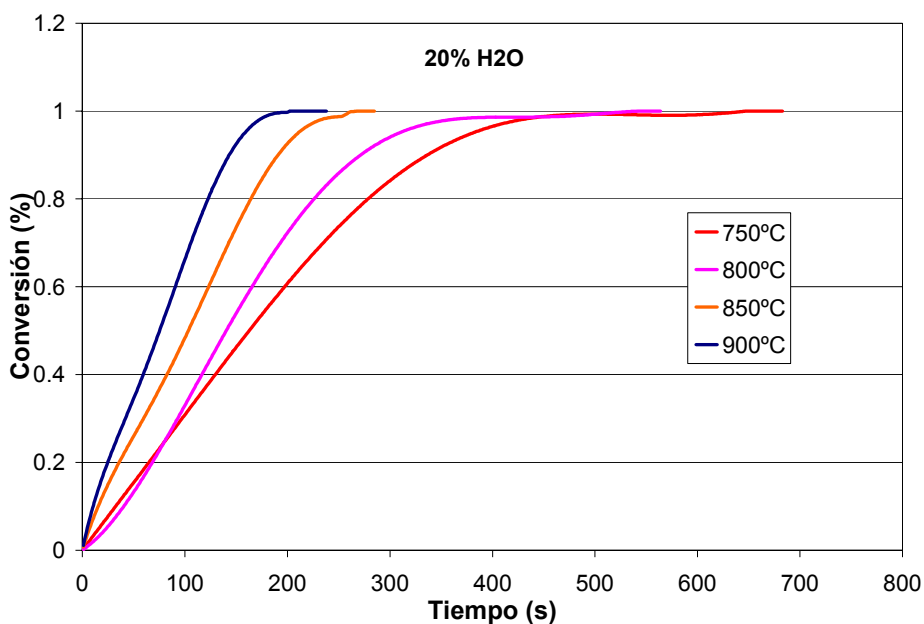


Figura 4.8 Evolución de la Conversión. $P_{H_2O} = 0.2\text{bar}$.

Dependencia de la Conversión frente a la Concentración de Vapor.

La Figura 4.9 muestra la evolución de la conversión de gasificación frente al tiempo para ensayos con una misma temperatura de gasificación. Se observa como al aumentar la concentración de agente gasificante en el gas, se alcanza la conversión total del char en menor tiempo. Un aumento de concentración en el gas reactivo provoca una gasificación más rápida.

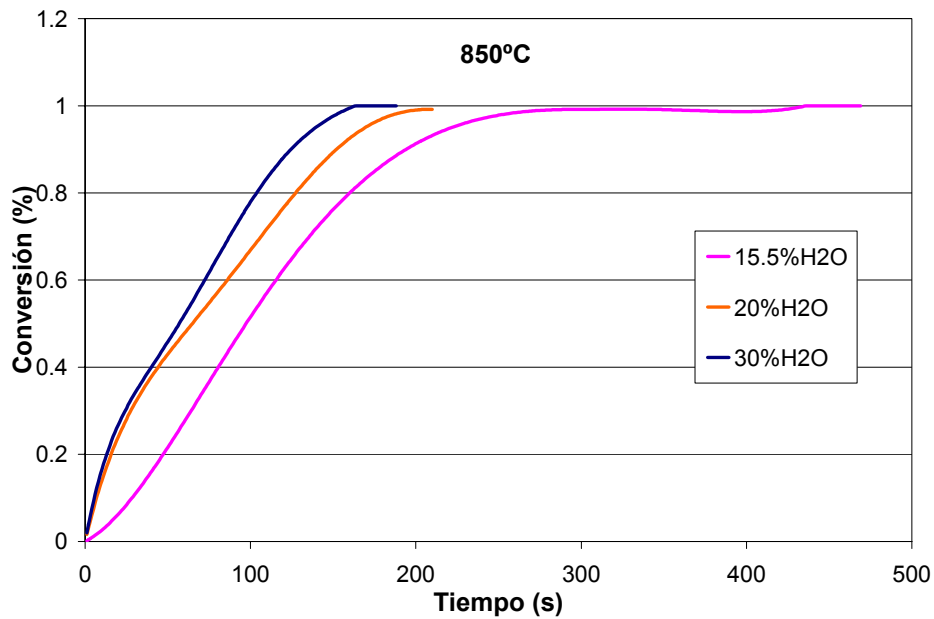


Figura 4.9 Evolución de la Conversión. T^a 850°C.

Un hecho fuera de los valores esperados que se ha constatado en el conjunto de ensayos realizados, es la existencia de una pérdida de reactividad en los ensayos de gasificación, para una misma composición de vapor, al aumentarse la temperatura de gasificación de 900°C a 950°C. El tiempo para el consumo completo del carbono del char es mayor a 950°C que a 900°C (Figura 4.10).

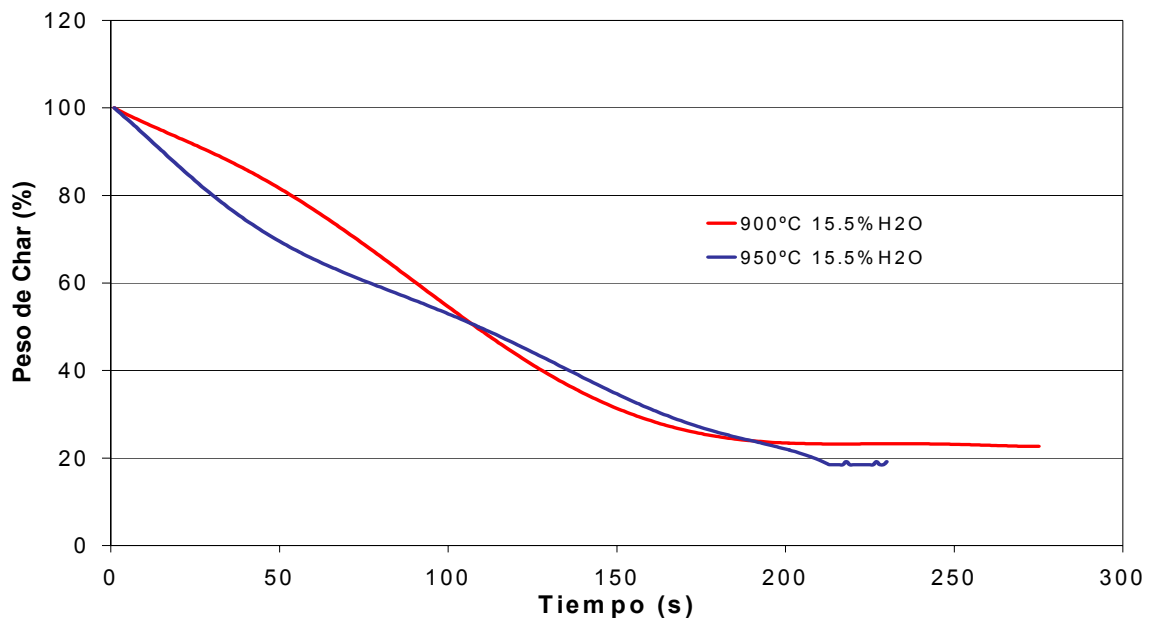


Figura 4.10. Pérdida de Peso durante la Gasificación.

4.3.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO

La Tabla 4.2 contiene el listado del conjunto de valores de t_{90} obtenidos para los ensayos realizados. Los valores de t_{90} disminuyen con la temperatura de gasificación y con el aumento del porcentaje de vapor en el gas reactivo.

T [°C]	P _{H2O} [atm]	t ₉₀ [s]	F _r [s ⁻¹]
750	0,1546	1680,20109	0.001336398
750	0,1956	1224,06256	0.001871748
750	0,1956	1390,49391	0.001472148
750	0,1956	1342,39141	0.001490284
750	0,3	812,839608	0.001004019
800	0,1546	683,493825	0.002919158
800	0,1546	715,32543	0.002936639
800	0,1956	755,085958	0.002805074
800	0,1956	813,789344	0.002762170
800	0,3	769,633531	0.002681796
800	0,3	738,035138	0.003007408
850	0,1546	582,326242	0.003886628
850	0,1956	452,158383	0.003105837
850	0,1956	570,00273	0.003333536
850	0,3	530,822801	0.003186987
850	0,3	493,681709	0.003095513
900	0,1546	455,720282	0.005026434
900	0,1956	427,199968	0.002835582
900	0,1956	428,005571	0.004339023
900	0,3	442,975437	0.003463779
900	0,3	296,830426	0.006661987

Tabla 4.2. Valores de t_{90} y F_r .

4.3.2.1. Modelo de orden n

El ajuste multivariable, llevado a cabo sobre los valores de t_{90} y F_r del conjunto de ensayos realizados, muestra que los valores de t_{90} describen mejor el ensayo de gasificación, su R^2 es siempre mayor a la de F_r . Se desestima, por tanto, los valores de F_r para la obtención de la cinética de gasificación con vapor.

La Tabla 4.3 muestra los valores obtenidos de la energía de activación, el factor de frecuencia y el orden n para el método de cálculo empleando el t_{90} y F_r

	E_a (kJ/mol)	n	k_i	R^2
t_{90}	77	0,43	$0,075 \text{ s} \cdot \text{bar}^n$	0,9540
F_r	65	0.22	$5.35 \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-n}$	0.7917

Tabla 4.3. Parámetros Cinéticos del Modelo de Orden n.

La Tabla 4.4 recoge los valores de la cinética de orden n existentes para diferentes biomasas.

El orujillo presenta, con diferencia, la menor de las energías de activación de las biomasas representadas. El orden de reacción es también el más bajo, pero en este caso se encuentra en el mismo orden de magnitud que el resto de las biomasas. El valor tan bajo del factor de frecuencia se debe al tratamiento de los datos que difiere entre los diversos autores.

Autor	Biomasa	E_a (kJ/mol)	n	k_0
Este Proyecto	Orujillo	77	0,43	$0,075 \text{ s} \cdot \text{bar}^n$
Barrio, M. [3]	Abedul	237	0.57	$2.62 \cdot 10^8 - 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-n}$
	Haya	211	0.51	$1.71 \cdot 10^7 - 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-n}$
Capart, R. [20]	Wood Char	138	1	$1.79 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$
Hemati, M. [21]	Wood Char	198	0.75	$1.23 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$
Groeneveld, M.J. [23]	Wood Char	217	0.7	$10^6 - 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{2.1} \text{ mol}^{-0.7}$
Richard, J.R. [36]	Abeto	104.5 ± 8		
Li, J. [7]	Black Liquor	210 ± 10		
Whitty, K.J. [12]	Black Liquor	230	0.56	

Timpe, R.C. [17]	Álamo	271		
	Cattails	262		
Rensfelt, E. [4]	Paja de Trigo	182		$5.9 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$
	Chopo	182		$1.2 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$
Stoltze, S. [22]	Wood Chips	119	0.5	$1.76 \cdot 10^6 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$
	Paja de Trigo	151	0.5	$4.77 \cdot 10^7 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$
Moilanen, M. [20]	Wood	196 – 217		
	Black Liquor	226		

Tabla 4.4. Parámetros Cinéticos Modelo de Orden n.

4.3.3. ANÁLISIS COMPARATIVO CON OTRAS BIOMASAS

La Figura 4.11 representa gráficamente los valores de t_{90} frente a la temperatura, para una composición constante de vapor (20%), de algunas de las biomásas recogidas en la Tabla 4.4. A bajas temperaturas, el comportamiento de las biomásas es muy diferente. A partir de 825°C todas las biomásas presentan unos valores de t_{90} de la misma magnitud. A temperaturas superiores a 825°C, donde se puede asumir la reacción química como paso controlante, el conjunto de biomásas tiene un comportamiento similar. La diferencia de comportamiento a baja temperatura, puede deberse a la diferencia en la composición de las cenizas del char, a mayor temperatura no es tan influyente el efecto catalítico de las cenizas.

La Figura 4.12 representa gráficamente los valores de t_{90} frente a la composición de vapor del gas reactivo, para una temperatura de gasificación constante (825°C), de algunas de las biomásas recogidas en la Tabla 4.4. El comportamiento de las biomásas es similar en todos los casos, al aumentar la concentración de vapor en el gas reactivo, la reactividad aumenta.

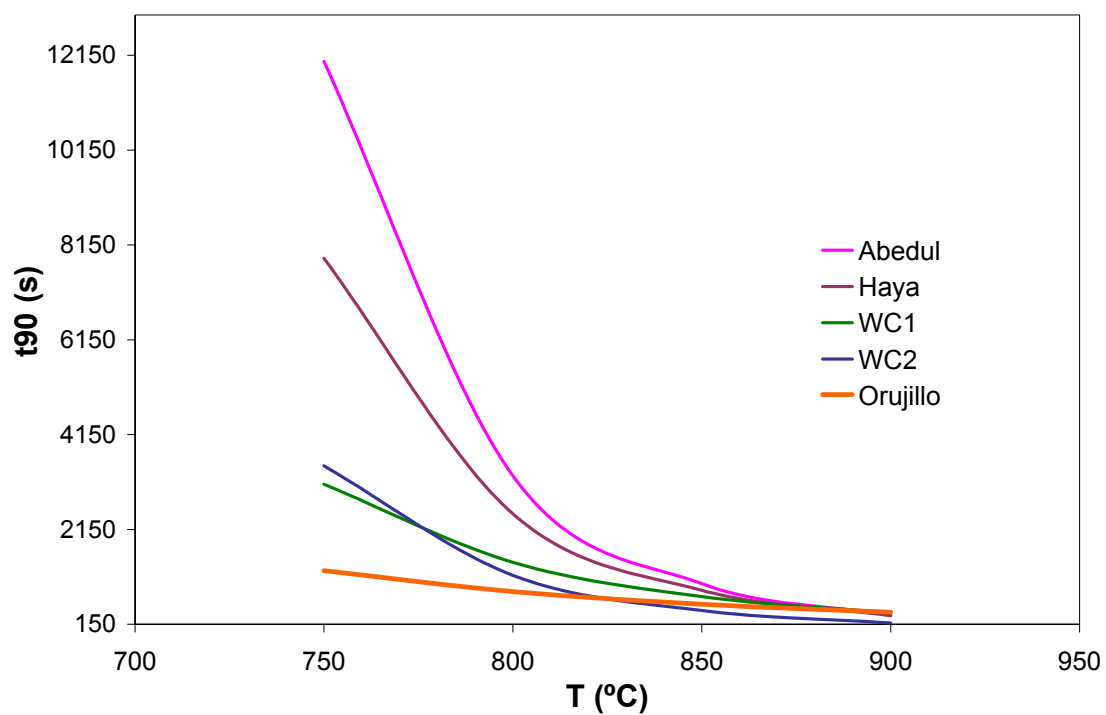


Figura 4.11 t_{90} frente a Temperatura. $P_{H_2O} = 20\%$

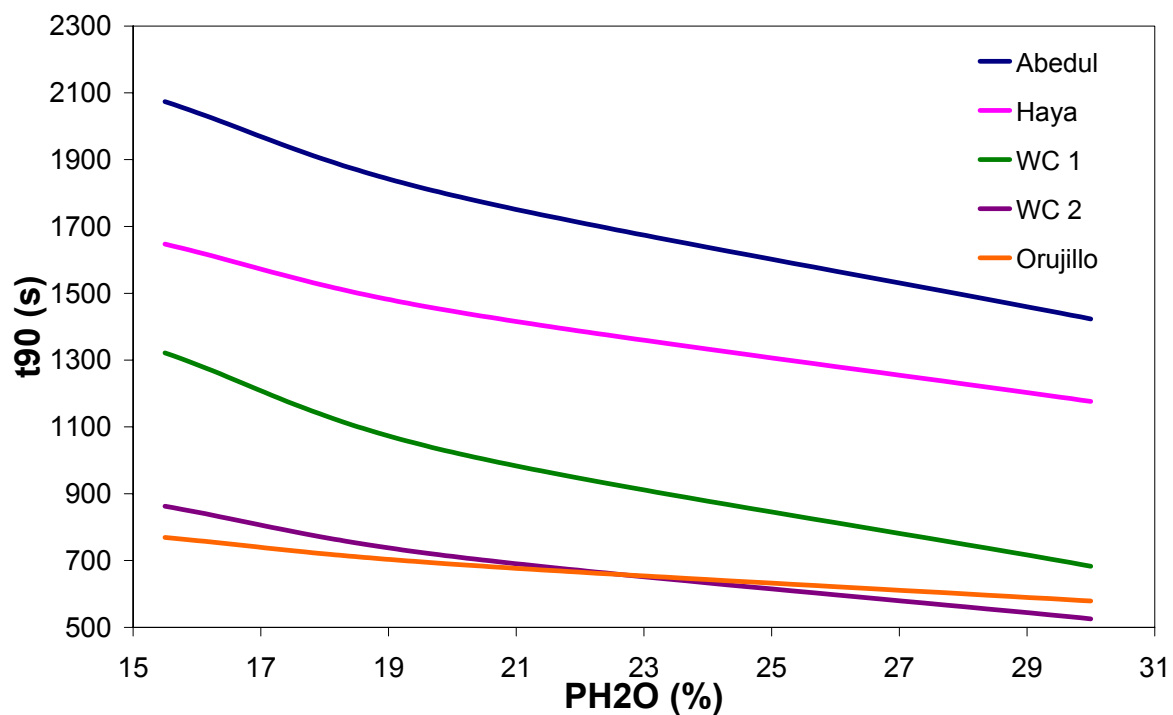


Figura 4.12 t_{90} frente a P_{H_2O} T^a 825°C