

ANEXO II: CINÉTICA DE LA GASIFICACIÓN DE ALGODÓN CON CO₂

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. MECANISMO DE GASIFICACIÓN CON CO₂

1.2. TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE DATOS

2.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.3. ANÁLISIS DE DATOS

2.3.1. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE LANGMUIR – HINSHELWOOD

2.3.2. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE ORDEN N

3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

3.1. ANÁLISIS CUALITATIVOS

3.2. ANÁLISIS CUANTITATIVOS

3.2.1. CINÉTICA DE LANGMUIR – HINSHELWOOD

3.2.2. CINÉTICA DE ORDEN N

3.3. ANÁLISIS COMPARATIVO CON OTRAS BIOMASAS

3.4. CONCLUSIONES

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

Dentro de los diferentes agentes gasificantes se encuentra el CO₂, que aunque industrialmente no es introducido directamente en el gasificador, sí se produce ya sea en la pirólisis previa o en la combustión de parte del combustible.

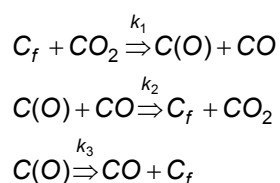
Por esto, es interesante la determinación de la cinética de gasificación con CO₂.

La gasificación empleando como agente gasificante CO₂, presenta similitudes a la realizada con vapor. El mecanismo de gasificación consta de en varios pasos, tal y como se producía con el vapor. En el caso del CO₂ el efecto inhibidor se debe al CO en lugar de H₂ como ocurría con la de vapor. Dichas similitudes permiten realizar un estudio paralelo al realizado para el vapor que se recoge en el presente anexo. Para ello se emplean modelos ya vistos; orden n y Langmuir - Hinshelwood. Hacer notar que la velocidad de gasificación con CO₂ es menor que con vapor.

1.1. Mecanismo de Gasificación con CO₂

Existen diversos mecanismos de gasificación de char con CO₂ aunque no están completamente definidos en su totalidad.

Se considera como pasos determinantes del proceso de gasificación la adsorción de CO₂ sobre la superficie del char seguida de la desorción de CO.



donde C_f representa un carbono activo y C(O) un complejo carbono – oxígeno. El CO reduce la concentración de C(O) presentando un efecto inhibidor en la reacción de gasificación, asumiendo la condición de estado pseudo-estacionario, para el complejo C(O), se puede deducir una ecuación cinética que se rige por el modelo de Langmuir – Hinshelwood:

$$r_{ch} = \frac{k_1 C_t p_{CO_2}}{1 + \frac{k_2}{k_3} p_{CO} + \frac{k_1}{k_3} p_{CO_2}} \quad (1)$$

donde C_t representa el total de carbonos activos disponibles en cada momento para la cantidad de char empleada.

En ausencia del efecto inhibidor del CO, es posible una simplificación a una cinética de orden n,

$$r_{ch} = kC_t p_{CO_2}^n \quad (2)$$

Las constantes cinéticas k_1 , k_2 , k_3 y k dependen de la temperatura, pero no de la cantidad de muestra ensayada ni de la cantidad de centros activos de carbono disponibles. Sólo C_t depende de la cantidad de char usado y de la conversión. La evolución de los centros activos de carbono durante la conversión del char, muestra que los cambios en la reactividad se deben a cambios en la estructura del char durante la gasificación [30, 31, 42, 43, 44].

1.2. Tratamiento de los datos experimentales.

Se puede expresar el número de centros activos C_t que aparecen en las ecuaciones (1) y (2) como

$$C_t = (w - w_a)f(X) \quad (3)$$

donde w es el peso de char, w_a el peso de las cenizas y X el grado de conversión,

$$X = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_a} \quad (4)$$

w_0 es el peso inicial de muestra seca y pirolizada.

El procedimiento empleado continúa con el cálculo de la velocidad de reacción relativa, o perfil de reactividad, expresado según la ecuación (5):

$$R(X) = -\frac{1}{(w - w_a)} \frac{dw}{dt} = \frac{1}{(1 - X)} \frac{dX}{dt} \quad (5)$$

La reactividad depende tanto de la conversión como de la temperatura y composición del gas. Para la mayoría de los char de carbón, la reactividad decrece con el incremento de la conversión, mientras que para la mayoría de las biomásas su perfil de reactividad se incrementa, en algunos casos pueden aparecer un máximo y un mínimo [31].

Cabe la posibilidad de “desacoplar” la dependencia del perfil de reactividad con el grado de conversión a través de la definición de un parámetro denominado perfil estructural, $f(x)$.

El perfil estructural hace referencia a la evolución de los centros activos de carbono del char respecto a la masa de carbono que aún queda mientras avanza la reacción. Se puede considerar, por tanto, que el perfil estructural indica la evolución de la porosidad de la muestra a través del grado de conversión.

De tal forma, que la expresión de la velocidad de reacción relativa, o perfil de reactividad, puede expresarse según la ecuación (6):

$$R(X, y_{\text{gas}}, T) = f(X) \cdot F_r(y_{\text{gas}}, T) \quad (6)$$

En esta ecuación, y_{gas} es la composición del gas reactivo y F_r es la reactividad representativa de $X = 50\%$.

Los valores del perfil de reactividad R se normalizan siempre a un valor del grado de conversión $R(X=\text{fijo})$, normalmente se suele tomar un valor fijo: 5%, 20%, etc. y generalmente 50%. Existen ocasiones en la que se toman los valores del 20% y 80% y como valor de la reactividad la media de ambos.

En este proyecto, así como en numerosos trabajos de otros investigadores, se ha normalizado el perfil estructural a un grado de conversión del 50%, dando cuanto más rápida o lenta es la reacción de gasificación con respecto a la reactividad correspondiente a una conversión del 50%:

$$f(X = 0.5) \equiv 1 \quad (7)$$

El cálculo del perfil estructural se ha realizado para cada uno de los ensayos, en contraposición a la forma de trabajar de algunos investigadores que suelen escoger como perfil estructural uno de los recogidos en sus ensayos y a partir de él normalizan todas las pruebas.

Con las consideraciones anteriores, la ecuación (8) facilitará el valor del perfil estructural en cada instante a partir de los valores de la velocidad de reacción relativa para ese instante y el valor de dicha velocidad de reacción relativa para una conversión del 50%:

$$f(X) = \frac{R(X)}{R(X = 0.5)} \quad (8)$$

El factor de reacción F_r de cada ensayo se ha calculado seleccionando los valores de la velocidad de reacción relativa, y del perfil estructural comprendidos entre un grado de conversión del 20% al 80%, y ajustado estos puntos a un polinomio de quinto grado.

Para el modelo cinético de de Langmuir – Hinshelwood la reactividad se representa por,

$$F_r = \frac{K_1 p_{CO_2}}{1 + a p_{CO} + b p_{CO_2}} \quad (9)$$

donde K_1 , a y b son parámetros cinéticos que dependen exclusivamente de la temperatura.

Considerando la expresión de Arrhenius para K_1 , a y b

$$\begin{aligned} K_1 &= k_{01} \exp(-E / RT) \\ a &= k_{0a} \exp(-E_a / RT) \\ b &= k_{0b} \exp(-E_b / RT) \end{aligned} \quad (10)$$

E_a y E_b no son estrictamente energías de activación sino la diferencia entre dos energías de activación, $E_a = E_2 - E_3$ y $E_b = E_1 - E_3$. Donde E_1 representa la energía de activación del primer paso del mecanismo de gasificación: la formación del complejo carbono – oxígeno. E_2 es la energía de activación del segundo paso del mecanismo de gasificación: inhibición del CO al reaccionar con el complejo carbono – oxígeno. E_3 energía de activación del tercer paso del mecanismo: reacción de gasificación.

La simplificación al modelo de orden n en ausencia del efecto inhibidor del CO,

$$F_r = k \exp(-E / RT) p_{CO_2}^n \quad (11)$$

Si el rango de temperaturas no es muy amplio se puede considerar que el perfil estructural $f(X)$ no depende de la temperatura ni de la composición del gas.

Los parámetros cinéticos de la gasificación con CO₂ de diferentes char de biomasa muestran un rango de valores para la energía de activación desde 100 kJ/mol hasta 320 kJ/mol y para los char de carbón desde 80 kJ/mol hasta 360 kJ/mol. Estas diferencias se pueden deber a los diferentes procedimientos experimentales (cantidad de muestra, tamaño de partícula y preparación de la muestra) y al empleo de diferentes equipos de análisis. Tablas con información más detallada serán mostradas posteriormente (Tabla 4 y Tabla 6).

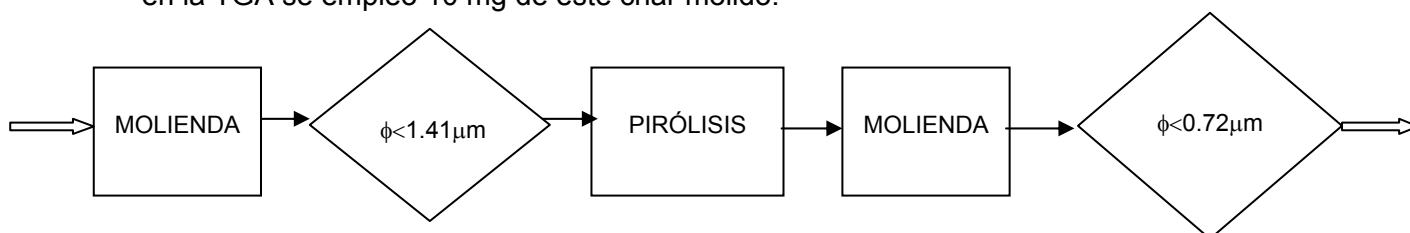
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE DATOS

Los ensayos para la determinación de la cinética fueron realizados en una analizador termogravimétrico Mettler Toledo.

Una cantidad de muestra es analizada controlando en todo momento el flujo de gas reactivo de composición conocida, la presión y la temperatura. La cantidad de muestra seleccionado fue de 10 mg de char de tamaño de partícula menor de 72 μ m. Se emplearon crisoles planos de alúmina, altura 2.5 mm. y diámetro 10 mm., para eliminar las resistencias difusionales.

2.1. Preparación de la muestra

Se sometió al plantón de algodón a molienda empleando para ello un molino de cuchillas, de dicha molienda se selecciona el corte menor de 1,41 mm. Este corte fue pirolizado en un horno PTF700 (LECO) en atmósfera de nitrógeno. La velocidad de calentamiento del horno fue de 30°C/min hasta alcanzar los 900°C marcados como temperatura de pirólisis. La muestra se mantuvo a esa temperatura durante 7 minutos hasta su completa pirólisis. El char obtenido en este proceso se sometió a molienda en mortero de ágata hasta obtener un tamaño menor a los 72 μ m. En todos los ensayos en la TGA se empleó 10 mg de este char molido.



La composición del plantón de algodón estudiado así como de sus cenizas se recoge al final del presente anexo (Páginas 22 – 23).

2.2. Procedimiento experimental

El programa de temperaturas diseñado en la TGA fue el que sigue:

1. Secado de la muestra durante 10 minutos en atmósfera inerte de N₂ a 105°C de temperatura. Para alcanzar dicha temperatura el gradiente de calentamiento fue de 25°C/min.
2. Calentamiento a 30°C/min hasta 1000°C en atmósfera de nitrógeno.
3. Pirólisis durante 10 minutos a 1000°C.
4. Enfriamiento a 25°C/min en atmósfera de N₂ hasta la temperatura de gasificación, y mantenimiento a esa temperatura durante 10 minutos.
5. Gasificación del char empleando CO₂.

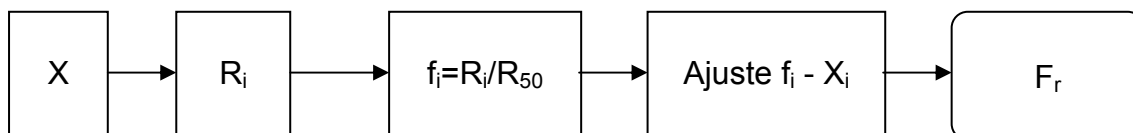
2.3. Análisis de datos

Los ensayos termogravimétrico proporcionan la evolución del peso de muestra en función del tiempo. Para cada ensayo los valores obtenidos se someten a las siguientes operaciones:

- Cálculo del grado de conversión en cada instante ($X_i = (w_0 - w_i)/(w_0 - w_a)$)
- Cálculo de la reactividad en cada instante R_i ($R_i = (-dw_i / dt)/(w_1 - w_a)$)
- Cálculo de f_i a cada instante, $f_i = R_i/R_{50}$
- Ajuste de $f_i - X_i$ mediante un polinomio de 5º orden cuya función aporta el perfil estructural $f(X)$.
- Reactividad representativa de cada ensayo,

$$F_r = \frac{\sum_i \omega_i \frac{R_i}{f(X)}}{\sum_i \omega_i} \quad (12)$$

calculado para un rango de conversión de 20 - 80%. El peso estadístico $\omega_i = R_i(1-X_i)$ se emplea para que todos los valores experimentales tengan el mismo peso respecto X .



2.3.1. Determinación de los parámetros cinéticos del modelo de Langmuir–Hinshelwood.

- 1) Determinación de K_1 , a y b para cada temperatura usando una regresión multivariable empleando al inversa de la ecuación (9)

$$\frac{1}{F_r} = \frac{b}{K_1} + \frac{1}{K_1} \frac{1}{p_{CO_2}} + \frac{a}{K_1} \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \quad (13)$$

donde las variables independientes son $(1/p_{CO_2})$ y (p_{CO}/p_{CO_2}) y la variables dependiente es $(1/F_r)$. Los análisis de regresión aportan $(1/K_1)$, (b/K_1) y (a/K_1) a partir de los cuales es fácil obtener K_1 , 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_1 , a y b obtenidos para cada temperatura,

$$\begin{aligned}\ln(K_1) &= \ln(k_0) - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \\ \ln(a) &= \ln(k_{0a}) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \\ \ln(b) &= \ln(k_{0b}) - \frac{E_b}{R} \frac{1}{T}\end{aligned}\quad (14)$$

2.3.2. Determinación de los parámetros cinéticos del modelo de orden n

Los resultados obtenidos de reactividad del char se han tratado de dos formas diferentes para la obtención de la cinética.

Método A

Un primer método de cálculo ha consistido en calcular, para cada temperatura de gasificación, la constante cinética K y el orden de reacción n . Para ello se ha realizado un ajuste lineal de la reactividad F_r frente a la presión parcial de CO₂. En un segundo paso se representan las constantes cinéticas obtenidas para cada temperatura frente al inverso de la temperatura ajustando los resultados a la ecuación obtenida de aplicar logaritmos en la expresión de Arrhenius:

$$\ln(K) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (15)$$

En esta ecuación $\ln(K)$ es la variable dependiente y $1/T$ es la variable independiente.

Este análisis aporta una energía de activación, un factor de frecuencia y varios órdenes de reacción en función de la temperatura.

Método B

El segundo método de cálculo se realiza un análisis de regresión lineal multivariable para lo que se toma logaritmos en la ecuación (11).

$$\ln(F_r) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + n \cdot \ln(P_{CO_2}) \quad (16)$$

donde $1/T$ y $\ln(P_{CO_2})$ son las variables independientes y $\ln(F_r)$ es la variable dependiente

Se obtiene una energía de activación, un factor de frecuencia y un único orden de reacción n .

3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

3.1. Análisis Cualitativos.

Para la obtención de los seis parámetros de la ecuación de Langmuir – Hinshelwood se realizaron experimentos a diferentes temperaturas (800, 850, 875, 900, 925 y 950°C) y diferentes composiciones de gas (CO₂ - N₂ - CO / 20-80-0, 35-65-0, 50-50-0 y 35-45-20).

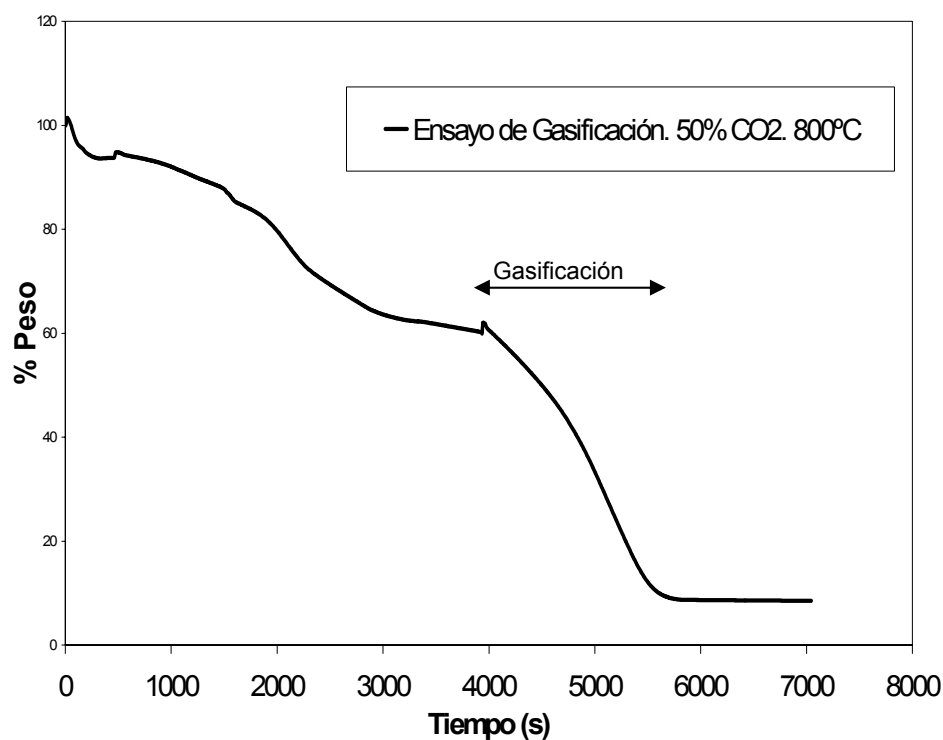
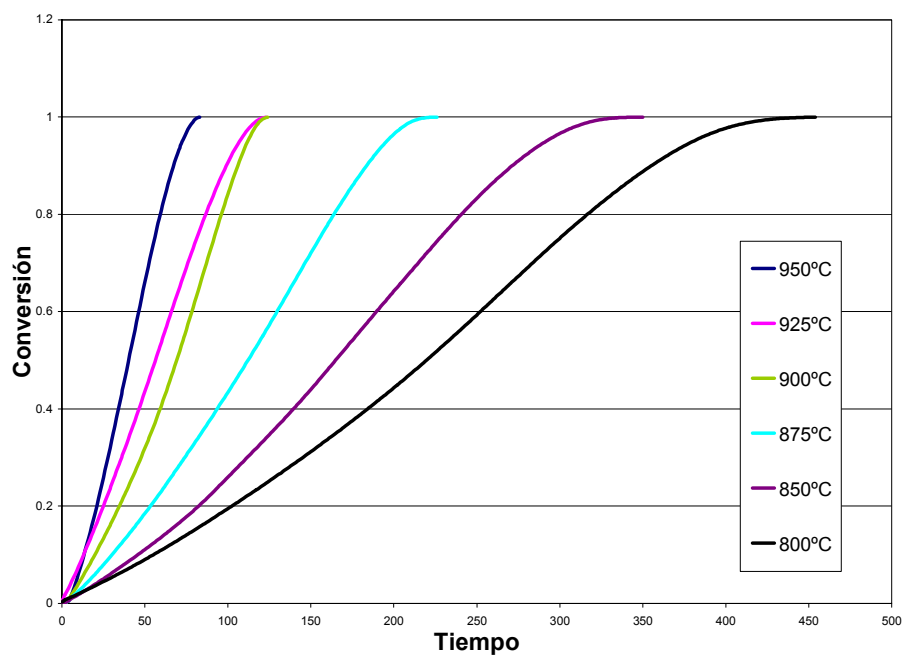
	T (°C)									
P _{CO2} (bar)	800	850		875		900		925		950
			con CO		con CO		con CO		con CO	
20	♦	♦♦		♦♦		♦		♦		♦
35	♦♦♦	♦♦	♦♦	♦♦♦	♦	♦	♦♦♦	♦	♦♦♦	♦♦
50	♦	♦		♦♦♦		♦		♦		♦

Tabla 1. Matriz de Ensayos realizados para la Gasificación con CO₂.

La Figura 1 representa un ejemplo característico de las curvas “pérdida de peso – tiempo” obtenidas para cada ensayo, el valor constante final del peso relativo corresponde al contenido en ceniza del char.

La Figura 2 muestra la evolución de la conversión de gasificación frente al tiempo para 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 la temperatura conlleva un aumento en la velocidad de gasificación.

La Figura 3 muestra la evolución de la conversión de gasificación frente al tiempo para una misma temperatura de gasificación y diferentes composiciones del gas. Se observa como al aumentar la temperatura de gasificación, se alcanza la conversión total del char en menor tiempo. Un aumento de concentración en el gas reactivo provoca una gasificación más rápida.

*Figura 1. Ensayo de Gasificación**Figura 2. Conversión frente al Tiempo de Gasificación. 50% CO₂.*

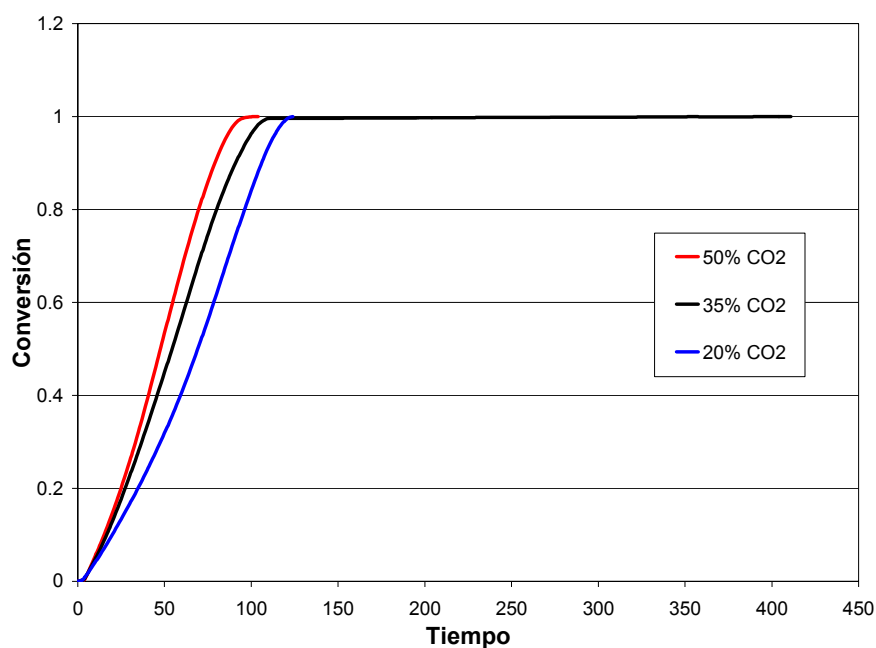


Figura 3. Conversión frente al Tiempo de Gasificación. T^a 925°C.

3.2. Análisis Cuantitativos.

La Tabla 2 contiene el listado del conjunto de valores de F_r obtenidos para los ensayos realizados. Los valores de F_r aumentan con la temperatura de gasificación y con el aumento en el porcentaje de CO₂ en el gas reactivo.

El efecto inhibitor del CO se observa en la Figura 4 dónde se representan para una misma temperatura de gasificación y una misma concentración de CO₂, los valores de F_r . Dichos valores son menores en el caso de la presencia de CO. El ensayo intermedio unido con líneas discontinuas representa ensayos con un 35% de CO₂ y un 20% de CO.

A 800°C y con un 20% de CO presente en el gas, la reacción de gasificación se encuentra enormemente inhibida, pudiéndose afirmar que incluso no se producía la gasificación. A altas temperaturas el efecto inhibitor del CO disminuye, e incluso a 950°C se puede afirmar que dicho efecto es inexistente.

T [°C]	PCO ₂ [%]	PCO [%]	Fr [1/s]
800	20		0.00124639
800	35		0.00122058
800	35		0.00163046
800	35		0.00142552
800	50		0.00160399
850	20		0.00270953
850	20		0.00328947
850	35		0.00384464
850	35		0.00314552
850	35	20	0.00294432
850	35	20	0.00175404
850	50		0.00344656
875	20		0.00415568
875	20		0.00369184
875	35		<i>0.00561849</i>
875	35		<i>0.00555114</i>
875	35		<i>0.00558482</i>
875	35	20	0.00312318
875	50		0.00549966
875	50		0.00480999
875	50		0.00515482

900	20		0.00520631
900	35		0.0059574
900	35	20	0.00417277
900	35	20	0.00502825
900	35	20	0.00433258
900	50		0.00696821
925	20		0.00717815
925	35		0.0080805
925	35	20	0.00877617
925	35	20	0.00622279
925	35	20	0.00749948
925	50		0.00975746
950	20		0.00816908
950	35		0.00979455
950	35	20	0.00978876
950	50		0.0110672

Tabla 2. Valores de Fr.

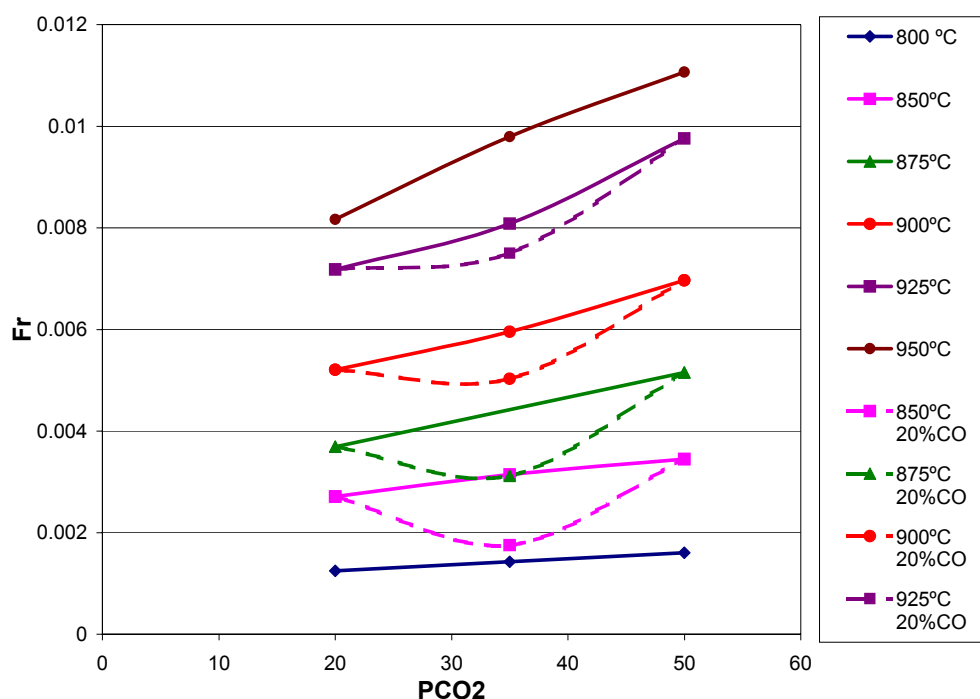


Figura 4. Valores de Fr para el Conjunto de Ensayos.

3.2.1. Cinética de Langmuir – Hinshelwood.

La Tabla 3 incluye los valores calculados para los parámetros K_1 , a y b del modelo de Langmuir-Hinshelwood, así como el efecto de su dependencia con la temperatura según el modelo de Arrhenius (cuya nomenclatura se corresponde con las expresiones 9 y 10).

De los valores que se obtuvieron es fácil obtener las energías de activación de los tres pasos del mecanismo de reacción (E_1 , E_2 y E_3). Estos parámetros cinéticos están recogidos en la Tabla 4 junto con los valores obtenidos para otros estudios que consideran el efecto inhibitor del CO.

De acuerdo con los valores obtenidos en el presente estudio, el plantón de algodón presenta un valor de la energía de activación E_1 (para el primer paso de la reacción) de orden medio respecto a otras biomásas.

Una posible explicación puede ser el menor contenido de alcalinos del char de plantón de algodón. El contenido de alcalinos provoca un efecto catalítico en la gasificación. El contenido del char de orujillo en potasio es del 25.55% frente a los 14.5% del algodón.

Numerosos estudios marcan que el hecho de que E_3 sea mayor que E_1 significa que el tercer paso de la reacción – la gasificación – es el mecanismo limitante de la cinética.

El valor negativo de la energía de activación E_2 debe entenderse como un error experimental, y se debe tomar como un valor nulo o un valor positivo muy bajo, en cualquiera de los casos su significado es que no existe dependencia con la temperatura del paso 2.

T (°C)	K (bar s) ⁻¹	a (bar ⁻¹)	b (bar ⁻¹)		
800	0.01748099	-	9.109868019		
850	0.03870119	14.10937763	9.319633113		
875	0.03902439	6.544871771	5.570.341463		
900	0.06557807	2.741493893	7.719194701		
925	0.08840951	0.83595388	7.487136416		
950	0.09565716	1.32257249	6.754161087		
Dependencia con la temperatura (modelo de Arrhenius)					
k ₀ (bar s) ⁻¹	E _a (kJ/mol)	b ₀ (bar ⁻¹)	E _{ab} (kJ/mol)	a ₀ (bar ⁻¹)	E _{aa} (kJ/mol)
28407	127.26	0.7556	-22.69	4e-14	-311.98

Tabla 3. Parámetros del modelo de Langmuir – Hinshelwood

Autor	Material	E ₁ (kJ/mol)	E ₂ (kJ/mol)	E ₃ (kJ/mol)	E _a = E ₁ – E ₂	E _b = E ₁ – E ₃
Este Proyecto	Algodón	127.6	-162.03	149.95	289.63	-22.35
Ollero, P. [31]	Orujillo	60	38	167	-129	-107
Barrio [37]	Abedul	165	21	236	-215	-71
Rathmann [34]	Paja de Trigo	100	-7	155	-162	-55
Gadsby (lecho fijo)	Coco	246	-71	120	-191	126
Illerup [38]	Paja	152	-2	241	-243	-89
Bandyopadhyay [39]	Coco	157	243	408	-165	-251

Tabla 4. Energías de activación del mecanismo de inhibición de CO.

3.2.1. Cinética de orden n .

Para la determinación de la cinética de orden n se emplea los valores de Fr a excepción de los ensayos con CO. La Tabla 5 muestra los valores obtenidos de la energía de activación, el factor de frecuencia y el orden n para cada uno de los métodos propuestos.

La Tabla 6 recoge los valores de la cinética de orden n existentes para diferentes biomásas. De nuevo, el plantón de algodón presenta una energía de activación con un valor bajo, probablemente debido al efecto catalítico de las cenizas. El orden de reacción es el más bajo.

$k_0(\text{bar s})^{-1}$	Ea (kJ/mol)	n	Temperaturas
36134.3783	149.29	0.2721	800
		0.2629	850
		0.2887	875
		0.3113	900
		0.3241	925
		0.3307	950
Regresión Multivariable			
20951.53	143.88	0.3113	

Tabla 5. Valores del modelo de orden n .

Autor	Material	ln k₀	Ea (kJ/mol)	n
Este Proyecto	Algodón	9.95	143.9	0.31
DeGroot [40]	Algodón	20.0	196	0.6
DeGroot [40]	Douglas Fir	21.4	220	0.6
Ollero [31]	Orujillo	11.69	118.6	0.4
Barrio [37]	Abedul	19.04	215	0.38
Risnes [41]	Paja de trigo	20.96	205.6	0.59
Risnes [41]	Picea	9.13	219.9	0.36
Plante [42]	Álamo seco	20.0	109.5	1.2
DeGroot [40]	Chopo canadiense	21.4	196	0.6
DeGroot [40]	Abeto	18.66	220	0.6
Risnes [41]	Coke de Longyear	16.45	235.1	0.51
Salatino [43]	Carbon	11.69	212.9	0.89

Tabla 6. Parámetros cinéticos del modelo de orden n para diversas biomásas.

3.3. Análisis Comparativo con otras biomásas.

Cinética de Langmuir – Hinshelwood

La Figura 5 representa gráficamente las curvas de reactividad frente a la temperatura, siguiendo el modelo de Langmuir – Hinshelwood, de las distintas biomásas recogidas en la Tabla 4 para una composición del 35% de CO₂.

La Figura 6 representa gráficamente las curvas de reactividad frente a la composición del gas, siguiendo el modelo de Langmuir – Hinshelwood, de las distintas biomásas recogidas en la Tabla 4 para una temperatura de gasificación de 900°C.

La Figura 7 representa gráficamente las curvas de reactividad frente a la temperatura, siguiendo el modelo de Langmuir – Hinshelwood, de las distintas

biomasas recogidas en la Tabla 4 para una composición del 35% de CO₂ y 20% de CO.

Se observa en las Figuras 5, 6 y 7 que la evolución del plantón de algodón es parecida a la del orujillo, salvo los valores de reactividad que son mayores en el caso del orujillo. La evolución semejante de ambas biomasas puede radicar en su porcentaje en metales alcalinos presentes en estas biomasas y que actúan como catalizadores, así como en el que tanto la metodología como los aparatos empleados han sido los mismos.

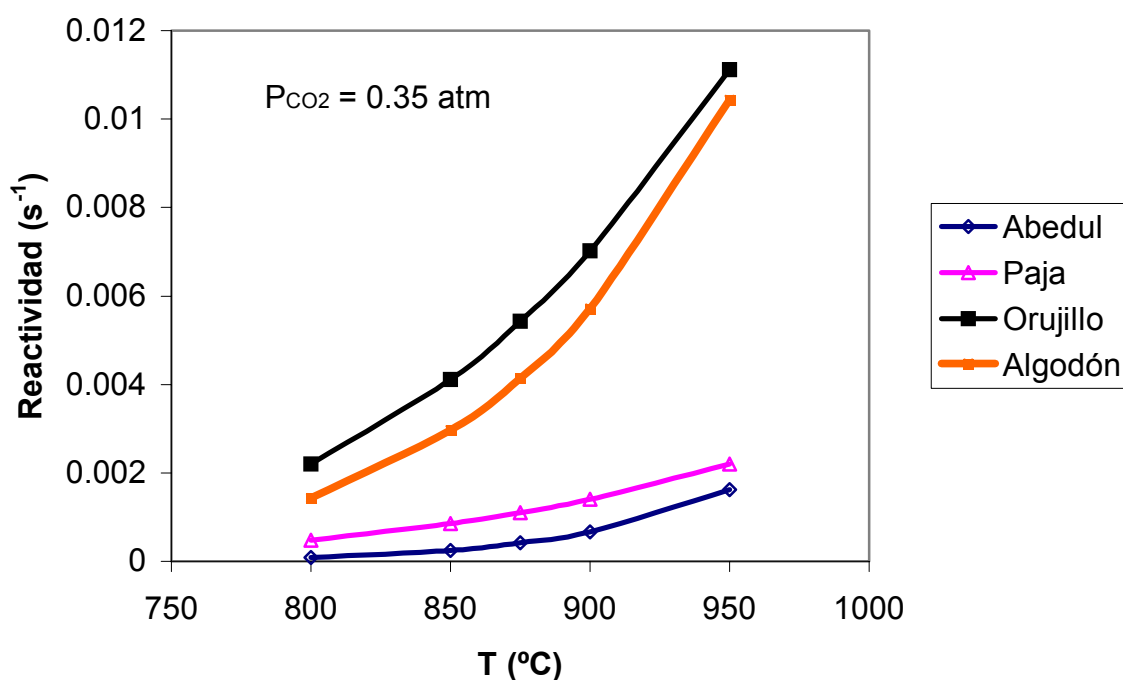


Figura 5. Reactividad frente a temperatura a $P_{CO_2} = 0.35$ para el modelo de L-H

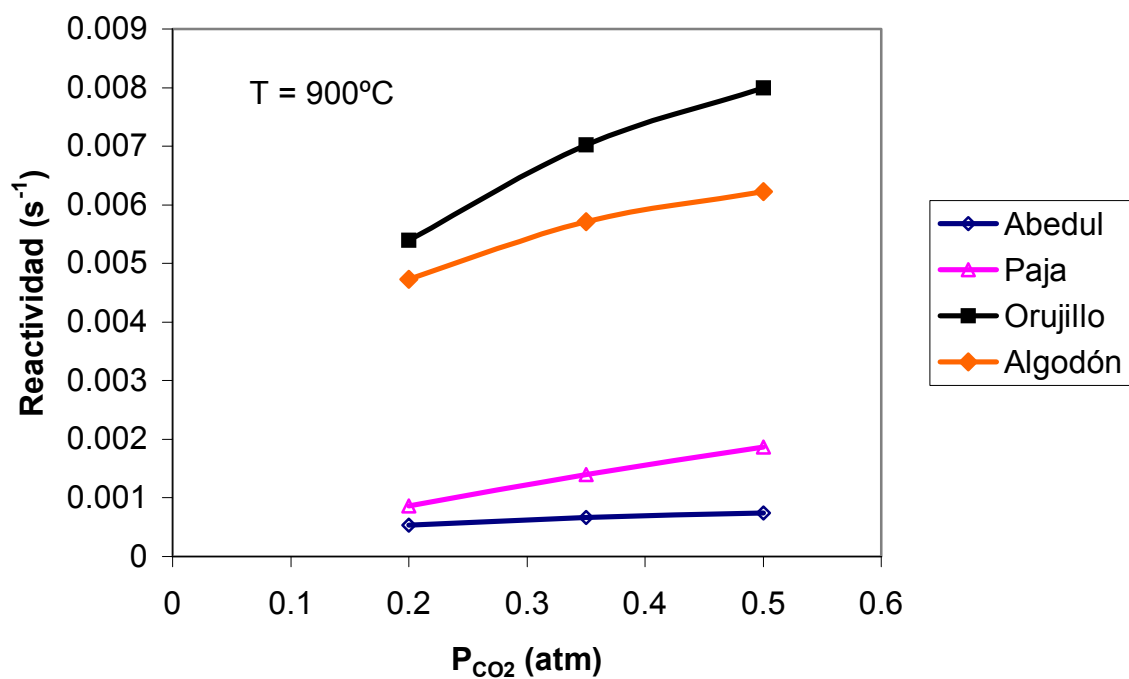


Figura 6. Reactividad frente a P_{CO_2} a 900°C para el modelo de L - H.

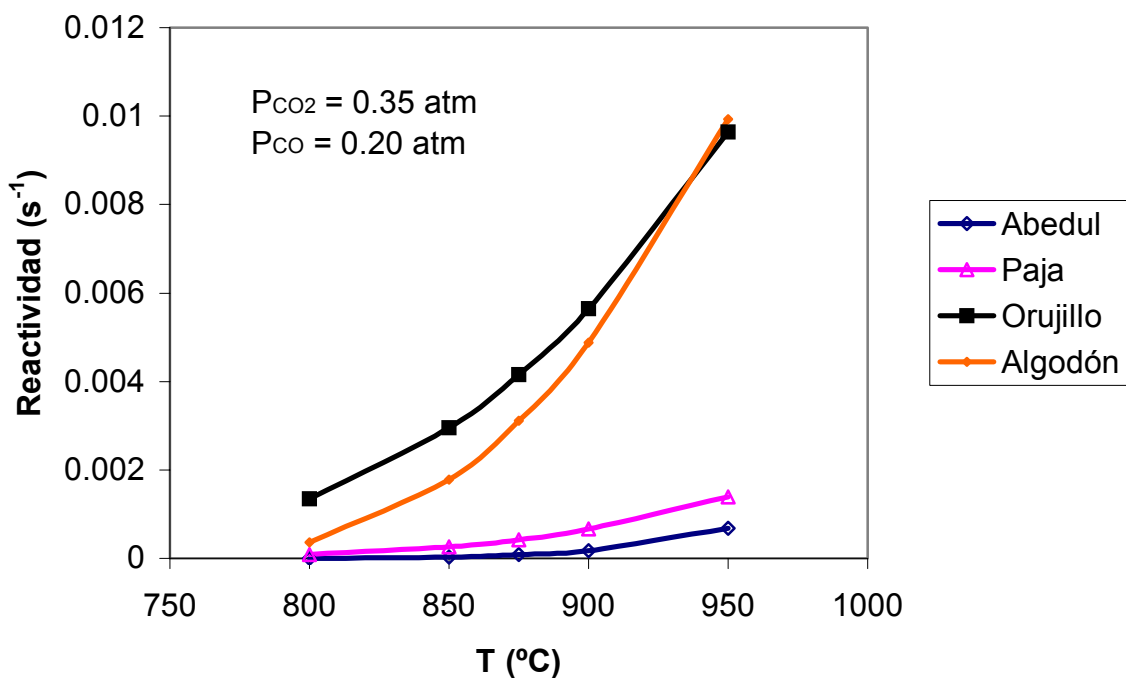


Figura 7. Reactividad frente a temperatura a $P_{\text{CO}_2} = 0.35$ y $P_{\text{CO}} = 0.2$ para el modelo de L - H.

Cinética de orden n.

La Figura 8 representa gráficamente las curvas de reactividad frente a la temperatura, siguiendo el modelo de orden n, de las distintas biomazas recogidas en la Tabla 6 para una composición del 35% de CO₂.

La Figura 9 representa gráficamente las curvas de reactividad frente a la composición del gas, siguiendo el modelo de orden n, de las distintas biomazas recogidas en la Tabla 6 para una temperatura de gasificación de 900°C.

Se observa en las Figuras 8 y 9 que el conjunto de biomazas siguen una evolución similar, excepto el chopo canadiense. A pesar de que la evolución del plantón de algodón es parecida a la del abeto, picea, paja de trigo y orujillo, los valores de reactividad son mayores, salvo en el caso del orujillo. Este fenómeno puede deberse al porcentaje en metales alcalinos que están presentes en las biomazas y que actúan como catalizadores.

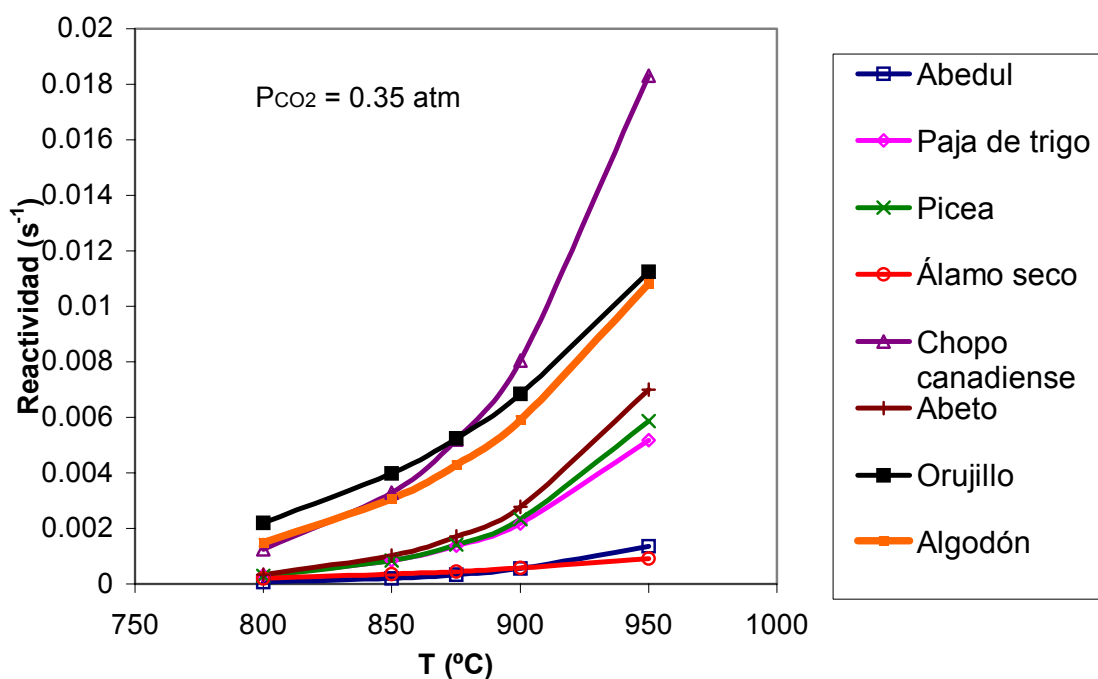


Figura 8. Reactividad frente a temperatura para diversas biomazas $P_{CO_2} = 35\%$.

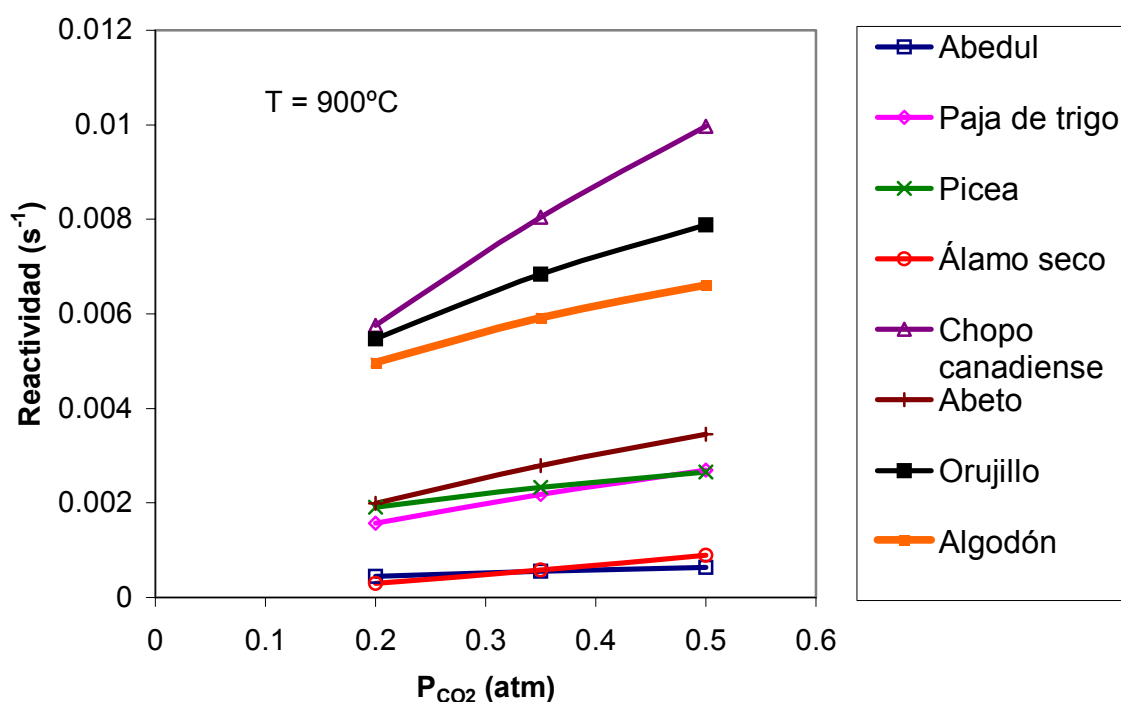


Figura 9. Reactividad frente a P_{CO_2} a 900°C para distintas biomásas.

3.4. Conclusiones

Un total de 34 ensayos se han llevado a cabo para el estudio de la cinética de gasificación de char de plantón de algodón con CO₂. Variando la temperatura de gasificación, así como la composición del gas se ha observado la dependencia de la reacción de gasificación con dichos parámetros, así como el efecto inhibitor que presenta el CO.

Las muestras de char se han preparado tal que se minimicen los efectos difusionales entre las partículas y en los poros, del mismo modo se ha seleccionado un crisol plano de alúmina para eliminar los efectos de la difusión del gas. Con esto se determina la cinética correspondiente a la reacción química de gasificación.

Las principales conclusiones del presente estudio son:

- La energía de activación de acuerdo con el modelo de orden n es 143.88 kJ/mol, el orden de reacción 0.3113 y el factor de frecuencia es 20951.53 para los ensayos de gasificación con CO₂

$$F_r = 20951.53 \cdot \exp(-143.88 / R \cdot T) \cdot P_{CO_2}^{0.3113}$$

- Las energías de activación y los factores de frecuencia según el modelo de Langmuir – Hinshelwood aportan la siguiente expresión de la cinética de gasificación de char de algodón con CO₂.

$$F_r = \frac{28407 \cdot \exp(-127.26 / R \cdot T) \cdot P_{CO_2}}{1 + 1.5 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(162.03 / R \cdot T) \cdot P_{CO} + 3.76 \cdot 10^4 \cdot \exp(-149.95 / R \cdot T) \cdot P_{CO_2}}$$

- La conversión de char es más rápida al aumentar tanto la temperatura de gasificación como el contenido en CO₂ del gas reactivo.
- El CO, producto de la reacción, presenta un claro efecto inhibidor.
- El efecto inhibidor del CO disminuye hasta desaparecer al aumentar la temperatura de gasificación a 950°C.
- La energía de activación de la gasificación de char de algodón es sensiblemente más baja que la de otras biomásas, presentando un valor de orden medio, probablemente debido al efecto catalítico de los elementos alcalinos presentes.
- Aunque el comportamiento de las diferentes biomásas estudiadas es similar (su reactividad aumenta con la conversión), existen diferencias debidas a los diferentes métodos de ensayos y de cálculo empleados por los autores.