

Producción de gas de síntesis libre de alquitranes en un horno rotatorio a partir de madera de haya (*Fagus sylvatica*) mediante catálisis con dolomita

Tars free synthesis gas produced in a rotary kiln, from beech wood through catalysts with dolomite

Recibido: 31-05-10. Aceptado: 10-11-10

FABIO EMIRO SIERRA VARGAS¹
CARLOS ALBERTO GUERRERO FAJARDO²

Resumen

Para la presente investigación se realizaron experimentos de gasificación parcial de madera de haya utilizando dolomita como catalizador. Los parámetros para la investigación fueron el grado de llenado, la temperatura, el tiempo de contacto entre el gas y la partícula y el tiempo de permanencia del material dentro del horno. Para lograr la variación del tiempo de contacto entre las partículas y la atmósfera reaccionante, se utilizó un dispositivo de seis aletas rectas. Mediante el uso de redes neuronales se llevó a cabo la identificación del proceso de gasificación para lo cual se programaron dos redes diferentes: una para modelar el perfil de temperatura dentro del reactor y la otra para la identificación del proceso, teniendo en cuenta las condiciones del proceso y los productos obtenidos.

Palabras clave: Alquitranes; biomasa; dolomita; gas de síntesis; energías limpias.

Abstract

For the present investigation, partial gasification of beech wood experiments, were performed, using dolomite as catalyst. The parameters for the investigation were: filling degree, temperature, contact time between gas and particle and the residence time of the material inside a rotary kiln. To achieve the contact time variation between reactant particles and the atmosphere, a device, with six straight fins, was used. For the identification of the gasification process, neural networks were trained, two different networks were programmed; the first one for modeling the temperature profile within the reactor and the other one for the identification of the process, taking into account the process conditions and outputs.

Key words: Tars; biomass; dolomite; synthesis gas; clean energies.

Introducción

Es sabido que se pueden obtener productos con diferentes composiciones en el pirolizado, en los líquidos producidos y en los gases, pues estos varían de acuerdo con la composición del material, el tamaño y la estructura de la partícula, la velocidad de reacción, la temperatura máxima de la partícula, la atmósfera reaccionante y las condiciones de diseño y operación del equipo.

¹ Profesor Asociado de la Universidad Nacional de Colombia. Director del grupo de investigación "Mecanismos de desarrollo limpio y gestión energética".
fesierrav@unal.edu.co

² Profesor Asociado de la Universidad Nacional de Colombia. Miembro del grupo de investigación "Mecanismos de desarrollo limpio y gestión energética".
caguerrero@unal.edu.co

En los gases producto de la gasificación de la biomasa se encuentran compuestos que son considerados como impurezas, tales como los alquitranes, las partículas, el amoníaco y el cianuro de hidrógeno (HCN) entre otros. Los alquitranes deben ser removidos del gas producido pues presentan efectos negativos sobre el proceso y la salud humana entre los que se encuentran su condensación en las salidas de los tubos lo cual genera taponamientos, su alto riesgo para la salud ya que son agentes de carácter cancerígeno y su alto contenido de energía que puede ser transferida al gas de flujo en forma de H_2 , CO , y CH_4 entre otros. Dicha remoción mejora las propiedades finales del gas producto, además de que muchos motores de gas y turbinas no aceptan alquitranes en los gases de entrada y esto impediría el uso de los gases producto de la gasificación de biomasa. El contenido de alquitranes en los gases derivados de la gasificación de biomasa varía entre 1 y 180 g/m^3 y entre 0,1 y 10% de la masa (Milne *et al.*, 1998).

Uno de los métodos más investigados para la destrucción de los alquitranes lo constituye el empleo de catalizadores durante el proceso lo cual limpia los gases producidos. Los catalizadores se han utilizado en gasificadores secundarios en los cuales el gas producido entra en contacto con el catalizador y ello permite no solo una limpieza del gas sino su mejoramiento. Esto quiere decir que su composición puede ser alterada para satisfacer diferentes usos finales. Dos tipos de catalizadores han sido ampliamente estudiados para limpieza y mejoramiento de gases en caliente: las dolomitas y los catalizadores con base de níquel. Se encontró que los alquitranes producidos en la gasificación de biomasa con vapor y una mezcla O_2 y vapor son más fáciles de destruir con dolomitas calcinadas que los alquitranes producidos en gasificación de biomasa con aire.

La presente investigación estudia el efecto de la dolomita con diferentes grados de calcinación sobre la gasificación de madera de haya (*Fagus sylvatica*) mezclándola directamente sobre la biomasa y utilizando como equipo de experimentación un horno rotatorio.

Aspectos teóricos

Biomasa

Dentro del término biomasa se encuentran las biomasa ligno-celulósicas compuestas fundamentalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina –que son los constituyentes fundamentales– además de lípidos e hidrocarburos. El porcentaje en cada uno de los tres constituyentes principales varía según la naturaleza de la biomasa considerada. Con relación a la biomasa de la especie arbórea, se ha determinado que el contenido en celulosa de la mayor parte de las especies resinosas y frondosas está entre el 40% y el 55%. En las frondosas, las hemicelulosas (xilanos o pentosanos) representan del 20% al 25% de la masa total. En las resinosas, las hemicelulosas están constituidas entre el 10% y el 25% por mananos y entre el 10% y el 15% por xilanos. El contenido en lignina de las especies resinosas varía entre el 24% y el 30%, mientras que en las frondosas varía entre el 17% y el 24%. Además, las maderas contienen sustancias minerales que conforman las cenizas, las cuales representan entre el 0,3% y el 1% de la masa total. Tales sustancias están conformadas principalmente por óxidos de calcio (50%), de potasio (20%), sodio, magnesio, silicio, hierro y fósforo. La Figura 1 muestra el diagrama básico de un material lignocelulósico (Gerdes, 2001).

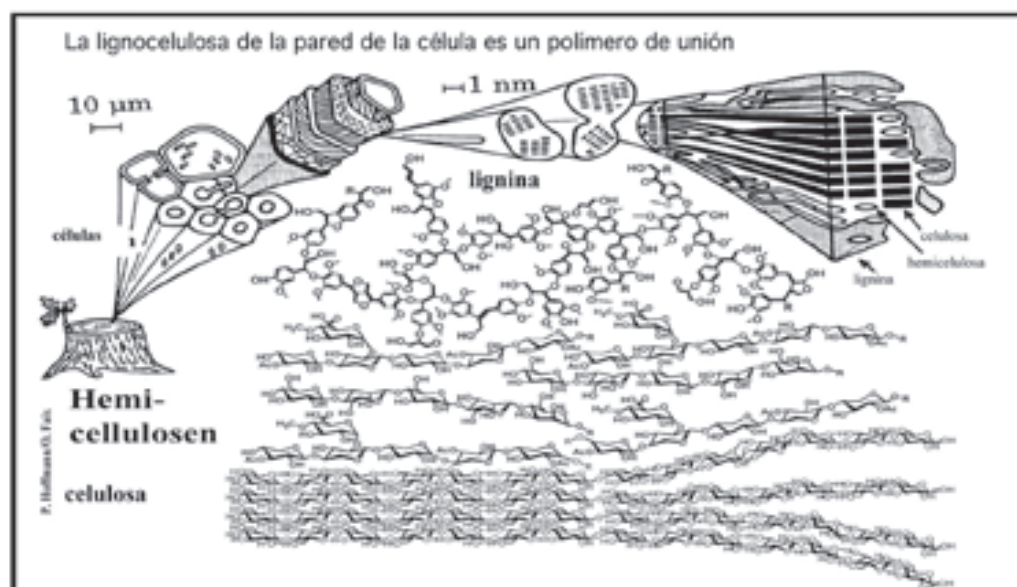


Figura 1. Diagrama básico de un material lignocelulósico (Gerdes, 2001)

Gasificación

Se entiende por proceso de gasificación el conjunto de todas las reacciones que se presentan simultáneamente para obtener una mezcla de gases con determinadas características a partir del material original (en este caso la biomasa en estado natural) o el pirolizado. El proceso de gasificación de biomasa se compone de tres fases: secado, pirólisis y reacciones de gasificación, las cuales pueden darse en procesos de una o varias etapas. En procesos de una etapa las tres fases se dan una después de la otra y los productos del secado (agua) y de la pirólisis (pirolizado, condensados y alquitranes y el agua de reacción) permanecen en el reactor hasta el final del proceso durante el cual reaccionan los productos con el medio gasificante. Para el desarrollo del proceso de gasificación se puede utilizar el aire, el oxígeno, el dióxido de carbono, el vapor de agua o una mezcla de estos, sin embargo cada uno de ellos tiene diferentes características de reacción (Sierra *et al.*, 2009). La Figura 2 muestra el modelo presentado para la gasificación de biomasa (Claudet, 2000).

Para el caso de la gasificación con vapor de agua y catalizador se han observado reacciones que contribuyen a la formación de gases a partir de reacciones secundarias que provienen de la destrucción de los alquitranes, de las reacciones sólido-gas y de las reacciones gas-gas. Para las reacciones heterogéneas debe tenerse en cuenta la influencia de los efectos de transporte en la reacción como efecto limitante debido al paso a través de la frontera de la partícula. La limitación de la velocidad de reacción debida al efecto inhibitor del transporte es más importante a elevadas temperaturas. Este efecto se presenta en primer término en los poros y después en la frontera de la partícula. Para temperaturas bajas, la reacción química es muy lenta respecto a la velocidad de transporte y por ello actúa como

el factor limitante. Para temperaturas elevadas, la velocidad efectiva es limitada por la velocidad de transporte, aunque en muchos casos las reacciones químicas son las limitantes del proceso. La Figura 3 muestra esta dependencia a través de la gráfica logarítmica del factor de velocidad vs el recíproco de la temperatura (diagrama de Arrhenius) en las tres zonas importantes que se van a considerar en la partícula (Althapp *et al.*, 1978).

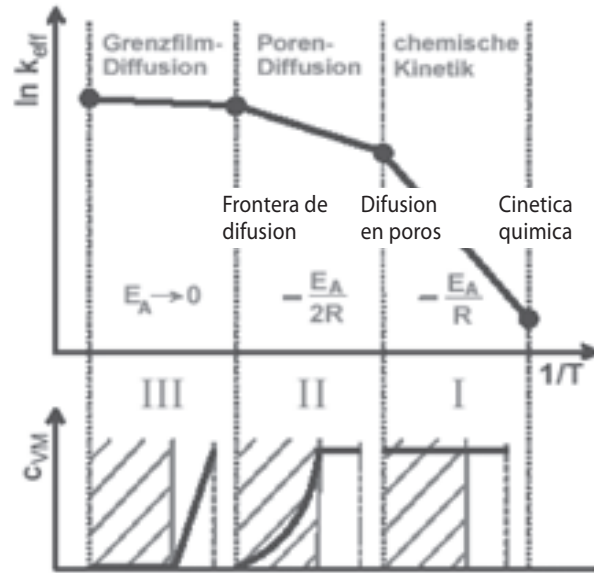


Figura 3. Diagrama de Arrhenius y perfil de concentración en el interior del grano (Althapp *et al.*, 1978)

Limpieza de gases

Diferentes procesos han sido investigados y empleados para la eliminación de las impurezas existentes en los gases producto de la gasificación de biomasa. La Figura

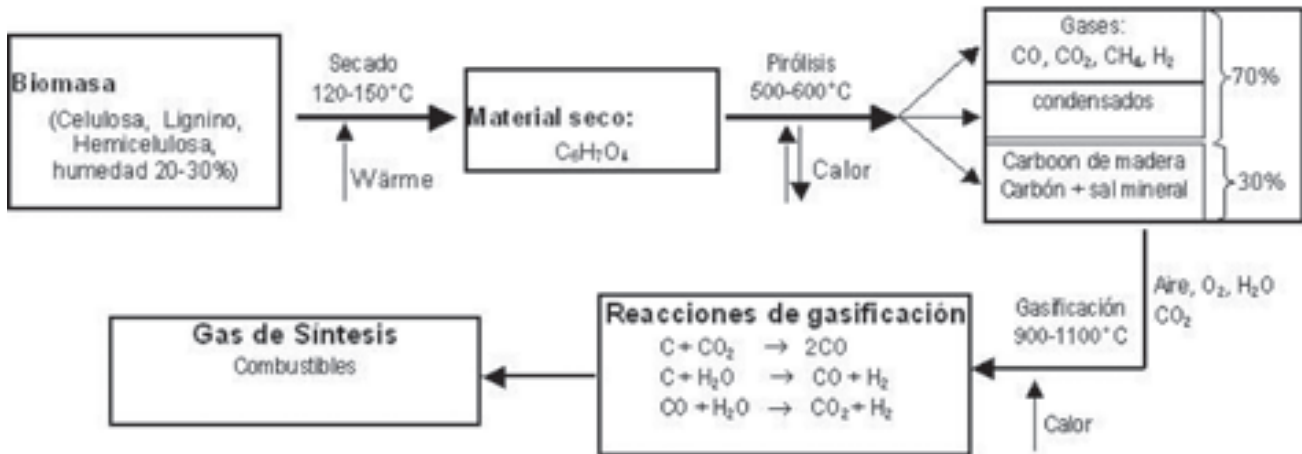


Figura 2. Modelo de gasificación propuesto por Claudet (2000).

4 presenta un esquema de los métodos existentes. Para la remoción de los alquitranes los métodos más empleados son el craqueo térmico a altas temperaturas, la limpieza mecánica por medio de filtros, la limpieza húmeda con vapor de agua y el uso de catalizadores. La remoción de los alquitranes es de gran importancia cuando:

- 1.- El gas producto es enfriado antes de ser usado como combustible.
- 2.- El gas producto es comprimido antes de su uso como combustible.
- 3.- El gas se usa en sistemas mecánicos tales como motores y turbinas (Milne *et al.*, 1998).

Los alquitranes son un conjunto de compuestos complejos. A pesar de que la recolección de muestras, el análisis y la caracterización de estos compuestos han sido estandarizados por las compañías de tabaco alrededor del mundo, la toma de muestra de los alquitranes y los análisis de otro tipo de biomazas no han sido estandarizados y por ello los resultados obtenidos dependen del método usado, lo cual hace que puedan ser diferentes entre uno y otro instituto. Muchos trabajos han sido estandarizados recientemente por el *Tar Protocol Meetings* realizado en Bruselas 1998 y en Würzburg (Alemania 1998). Este procedimiento estandarizado para la definición de alquitranes, muestreo y análisis ha sido adoptado por muchas instituciones de todo el mundo que trabajan en este campo y ello permitirá a futuro la comparación de resultados realizados en diferentes laboratorios (International Energy Agency, 1995-7).

Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que acelera o retarda la velocidad de una reacción sin alterarse químicamente. Estos pueden usarse mezclados directamente con el material que se va a gasificar o en reactores secundarios en los cuales ejercen su labor catalítica directamente sobre el gas producto.

Las propiedades que caracterizan los catalizadores son la actividad, la selectividad y la estabilidad. La actividad es la propiedad de aumentar la velocidad de reacción respecto a la manifestada sin catalizador en las mismas condiciones de proceso. El catalizador acelera la reacción sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio. La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinado elemento entre un conjunto de productos de la reacción. Y la estabilidad es la propiedad de mantener sus cualidades, especialmente la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso eficiente para aplicarlo industrialmente; esta se expresa también como el tiempo de vida útil del catalizador (Krämer, 2001).

Básicamente se han estudiado tres grupos de materiales catalizadores en sistemas de gasificación de biomasa: los álcali-metales, los óxidos no metálicos y los óxidos de base metálica (Dayton). Los álcali-metales son considerados catalizadores primarios en las reacciones de gasificación y no se utilizan como catalizadores para la transformación de alquitranes. Las sales alcalinas, son mezcladas directa-

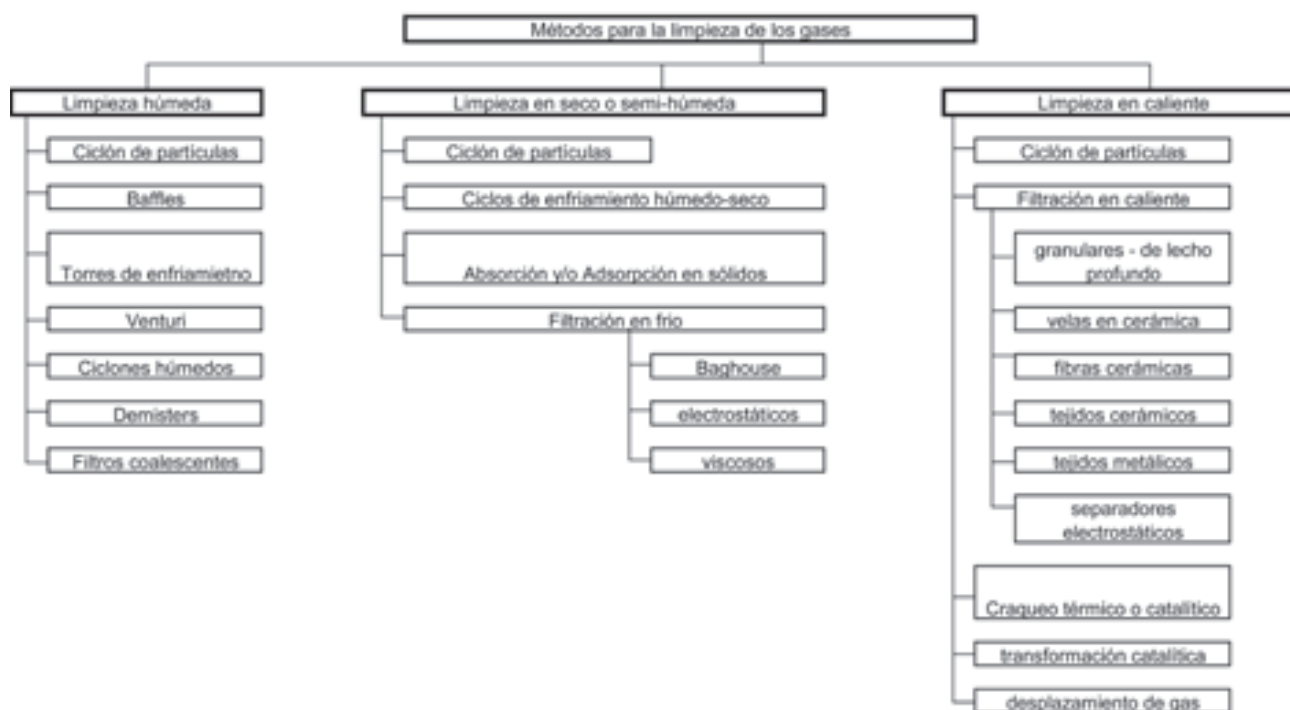


Figura 4. Métodos de limpieza de gases (Milne *et al.*, 1998)

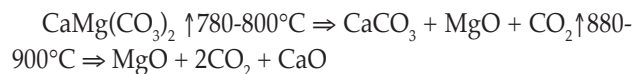
mente con la biomasa en el lecho del gasificador. Es bien conocido de muchos estudios sobre celulosa y pirólisis de biomasa que los álcali-metales incrementan las reacciones de formación de carbonizado durante la conversión termoquímica y no son atractivos comercialmente para la gasificación de biomasa debido a que provocan una pobre conversión de carbón, incrementan el contenido de cenizas y son difíciles de recuperar.

Los catalizadores basados en óxidos no metálicos y de soporte metálico se localizan usualmente en un lecho fijo separado del reactor y posterior a este para reducir el contenido de alquitranes producidos en la gasificación y por ello son referidos como una catálisis secundaria. Sin embargo estos catalizadores son usados a menudo como material de lecho en gasificadores de lecho fluidizado para afectar la formación de los alquitranes. Los catalizadores no metálicos más ampliamente estudiados para la conversión de alquitranes producto de la gasificación de biomasa son las dolomitas (carbonato de calcio-magnesio). Dentro del rango de los óxidos no metálicos, las dolomitas calcinadas han sido ampliamente investigadas como catalizadores para la destrucción de alquitranes producto de la gasificación de biomasa, estos catalizadores se encuentran en la naturaleza, son relativamente económicos y siempre están disponibles, lo cual hace posible su uso como catalizadores primarios (en el lecho) y como catalizadores secundarios, o sea en reactores posteriores al reactor de gasificación (Dayton).

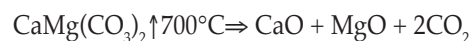
Dolomitas

La dolomita es un compuesto de calcio y magnesio cuya fórmula química general es $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ con contenido de ~20% MgO, ~30% CaO, y ~45% CO_2 en peso, con una cantidad pequeña de impurezas minerales. Las dolomitas en su forma original no son adecuadas como catalizadores por lo que deben someterse a un proceso de calcinación durante el cual se descompone el carbonato en MgO y CaO eliminándose así el CO_2 . La calcinación total de la dolomita ocurre a temperaturas que oscilan entre los 800 y los 900°C. Estas temperaturas restringen el uso de la dolomita como catalizador. La dolomita calcinada pierde también su condición de catalizador para la conversión de los alquitranes bajo condiciones en las cuales la presión parcial del CO_2 es mayor a la presión de descomposición de equilibrio de la dolomita; esta característica debe ser tenida en cuenta en procesos de gasificación a presión. Al aumentar la presión del proceso, la temperatura de operación también debe aumentar de tal forma que se mantenga la actividad catalítica de la dolomita. La calcinación reduce su área superficial haciéndola más pulverizable.

A alta presión parcial de CO_2 , la calcinación de dolomita toma lugar en dos pasos:



A baja presión parcial de CO_2 (<200 Torr) la calcinación ocurre en un solo paso:



Se puede observar que la cantidad de alquitranes primarios convertidos a gases se incrementa marcadamente con la temperatura.

Diversos grupos de investigación han conducido amplios estudios que analizan la pérdida de efectividad de la conversión de alquitranes de la dolomita calcinada y otros catalizadores de óxidos no metálicos. Un resumen de la literatura que incluye la composición del catalizador, las temperaturas de calcinación y operación, las condiciones del gasificador y las eficiencias de conversión, se puede ver en el reporte de Dayton.

En general los estudios han demostrado que la dolomita es un catalizador efectivo para reformar alquitranes. Los hidrocarburos de alto peso molecular son eficientemente reformados a temperaturas moderadamente altas (>800°C) en procesos de gasificación que usan mezclas de vapor y oxígeno como agente gasificante, sin embargo la concentración de salida del metano no es afectada mayormente y el benceno y el naftaleno a menudo no alcanzan a ser reformados completamente. La vida útil de la dolomita calcinada se incrementa en condiciones de procesos con altas concentraciones de vapor en el gas producido, un tiempo de permanencia reducido y altas temperaturas, ya que la cinética de gasificación del carbón es suficiente para remover el coque cuando este es formado en la superficie del catalizador.

Cinética de la reacción heterogénea con catalizador

Las reacciones de gasificación se dividen en dos clases: primero las reacciones heterogéneas en las cuales el medio gasificador así como los gases producto de la pirólisis reaccionan con el material; y segundo las reacciones homogéneas gas-gas, en las cuales todos los productos gaseosos y el gas activador de la reacción reaccionan entre sí. La reacción heterogénea catalizada se basa en la facultad de lograr por adsorción que una mayor cantidad de moléculas reactantes logren la superficie de la partícula. En las reacciones catalíticas heterogéneas, los reactivos gaseosos se adsorben en la superficie, luego reaccionan sobre el sólido que actúa como catalizador y finalmente el producto se adsorbe.

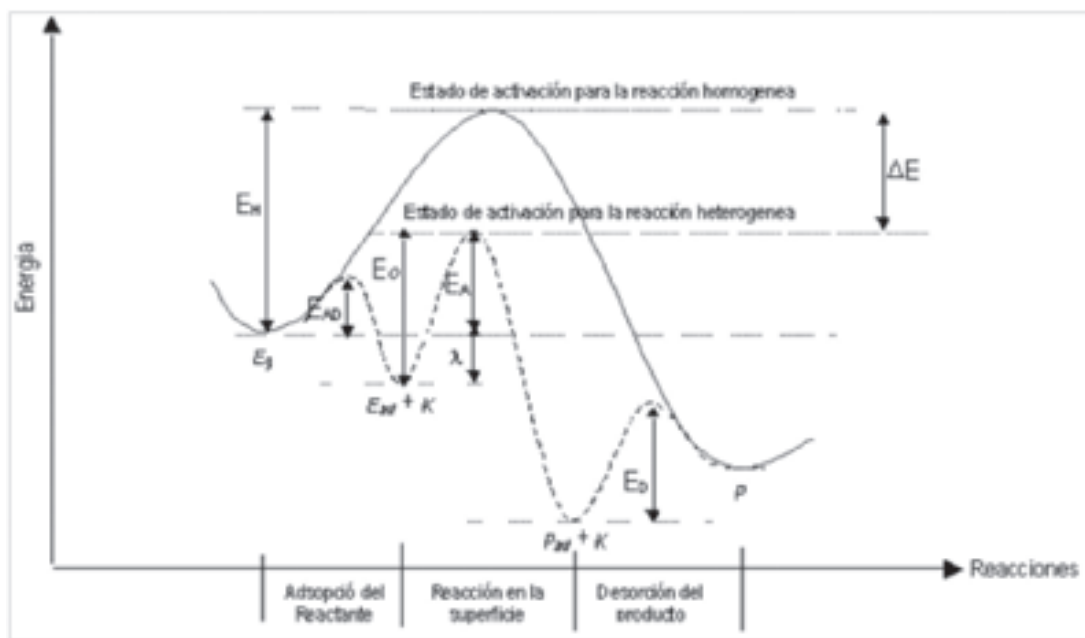


Figura 5. Efectos del catalizador en la energía de activación donde λ es el calor de adsorción.

En la reacción catalizada heterogénea el reactivo debe alcanzar primero la energía de activación de adsorción E_{ad}^* y luego se adsorbe desprendiendo el calor (λ). Posteriormente, el reactivo adquiere la energía de activación E_v^* para alcanzar el estado activado en el cual se produce la reacción hasta llegar al nivel energético del producto adsorbido. Después el producto adquiere la energía de activación de desorción para salir a la fase gaseosa, por lo tanto la energía de activación aparente es la barrera neta que debe superar el reactivo para transformarse en producto.

Metodología

Para la presente investigación se utilizó madera de haya como material básico para la gasificación y como material catalizador se utilizó dolomita calcinada. La composición de los materiales se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis elemental para madera de haya y dolomita.

Material	Madera de haya	Dolomita
N ₂ %	0,088	0,000
C %	48,340	27,270
H ₂ %	6,172	0,000
O ₂ %	45,417	72,200
Contenido de agua	9,151	0,260
Contenido de ceniza	0,420	87,000

Descripción del equipo

El equipo utilizado para la experimentación es un horno rotatorio instalado en el Instituto de Energía Térmica

de la Universidad de Kassel, Alemania, el cual tiene una longitud total de 2500 mm y puede ser alimentado en una cantidad que oscila entre 0 y 2000g/h de biomasa, para lo cual se varía la velocidad del tornillo de alimentación mediante un variador de velocidad continuo. El horno está asentado sobre una plataforma que puede ser elevada para generar diferentes inclinaciones del cilindro. El horno rotatorio consta de los siguientes sistemas (Figuras 6 y 7): sistema de dosificación por medio de un tornillo sin fin (7), sistema de calentamiento, sistema de recolección de productos (9), sistemas de limpieza de gas (3, 4 y 5), sistema de control de proceso y de toma de datos (8), sistema de medición radial de la temperatura (6), sistema de giro y de suministro de gas inerte y un sistema de seguridad (10). El gas obtenido es quemado permanentemente en un quemador de gas para evitar la contaminación y la acumulación de gases tóxicos y combustibles dentro del laboratorio.

Variación de parámetros

Los parámetros que se variaron para determinar su efecto sobre la producción de alquitranes en el gas obtenido fueron la temperatura de reacción (700-750-810°C), la proporción de mezcla de dolomita con respecto a la madera de haya (0, 0,12, 0,33 y 1), el grado de llenado y el tiempo de contacto entre el gas y el pirolizado. Para determinar el efecto del tiempo de contacto se utilizó un dispositivo de seis aletas en la parte interior del cilindro, tal como se muestra en la Figura 8.

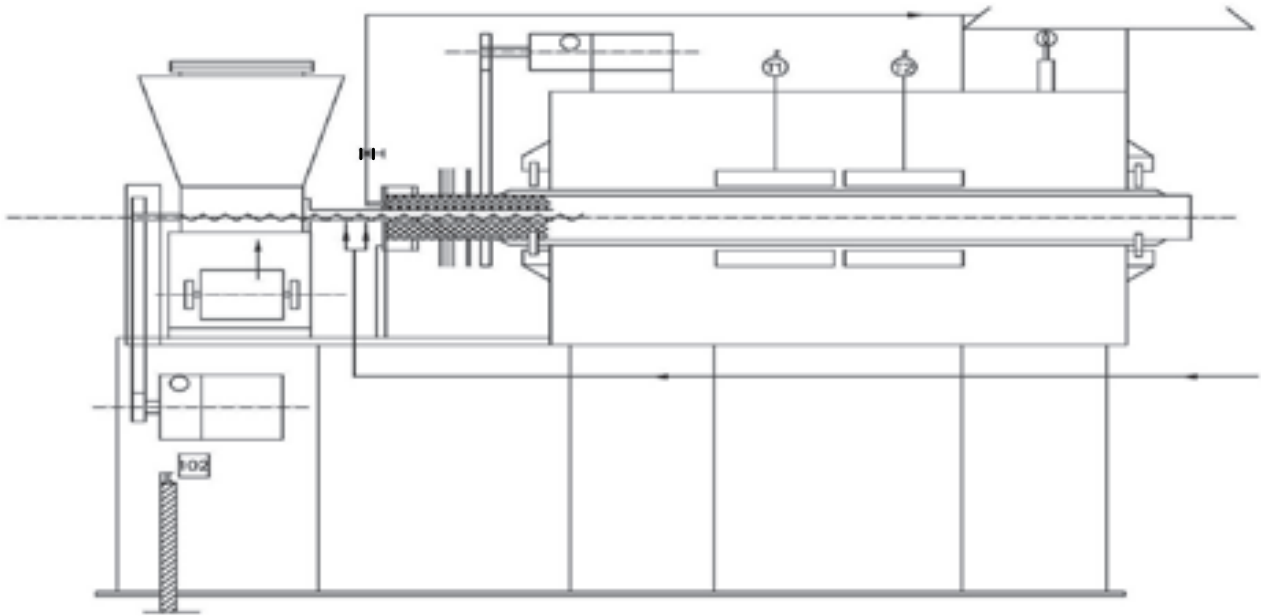


Figura 6. Esquema del horno rotatorio.

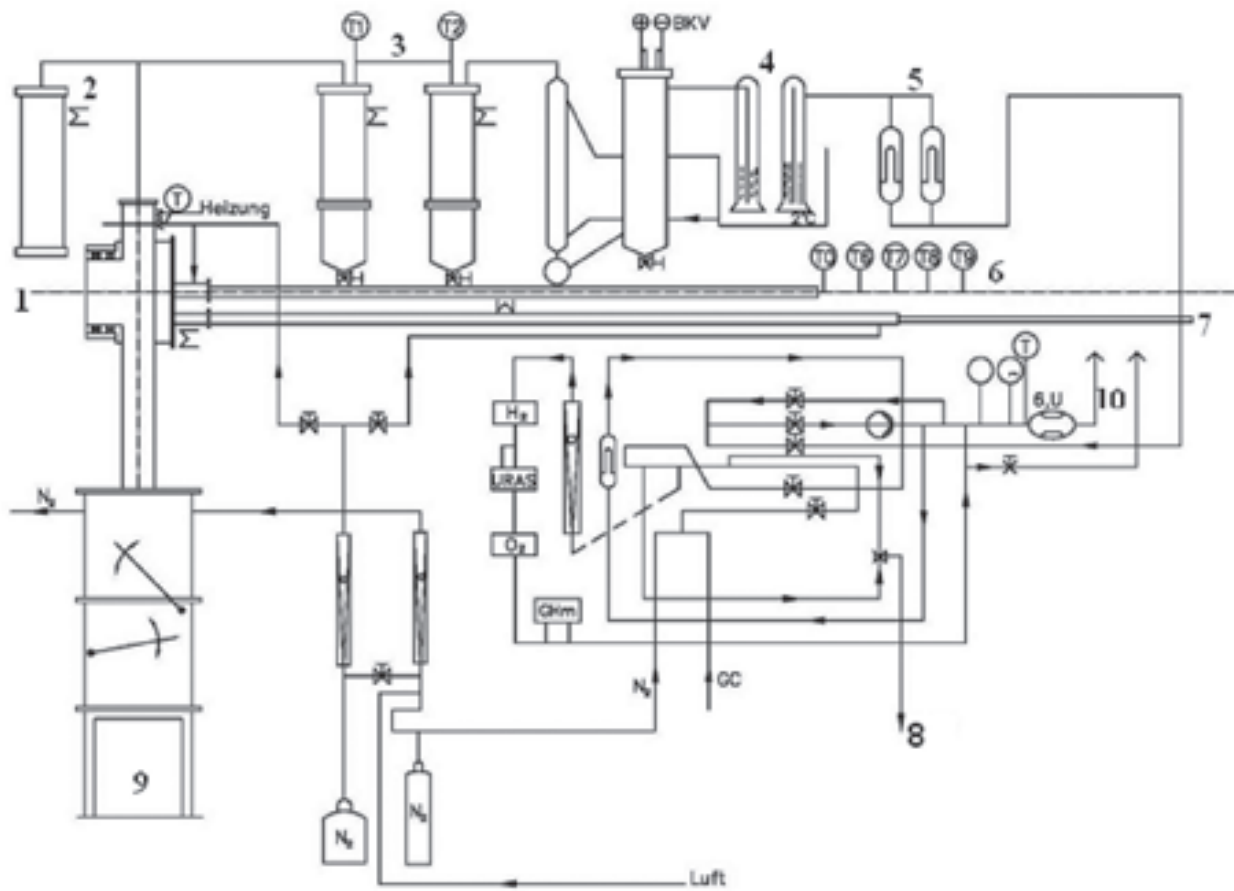


Figura 7. Recolección de productos en el horno rotatorio.



Figura 8. Dispositivo de aletas instalado en el interior del horno rotatorio.

Resultados

Los resultados obtenidos según los diferentes parámetros se muestran en las Figuras 9, 10 y 11 para la variación de contenido de dolomita en la mezcla, temperatura y grado de llenado y contacto entre la fase gaseosa y el material respectivamente. La última figura representa los resultados de la gasificación catalizada con una relación entre la masa de dolomita y masa de la madera de haya de 0,33 en experimentos con aletas y sin ellas (Sierra V, 2006).

Con respecto a la influencia del contenido de dolomita, se evidenció que con una pequeña cantidad de dolomita en la mezcla $m_{dol} / m_{BH,wat} (<35\%)$, se logra un aumento en el gas obtenido. Los tarses (alquitranes) evidencian una marcada disminución a medida que la cantidad de dolomita aumenta. El efecto catalítico tiene su origen en el efecto retardatario que tiene este mineral en las reacciones de las moléculas de CO_2 y H_2O , que se dan en la superficie del catalizador durante la pirólisis.

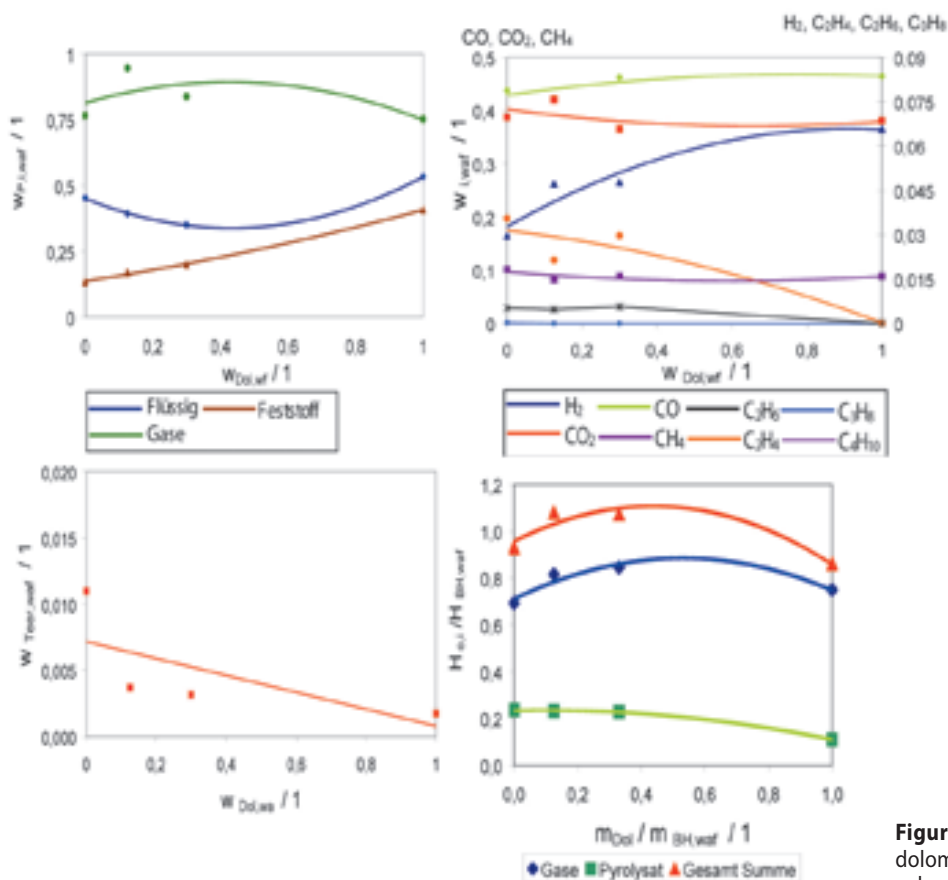


Figura 9. Efecto del contenido de la dolomita sobre la producción de gases y de alquitranes en la gasificación.

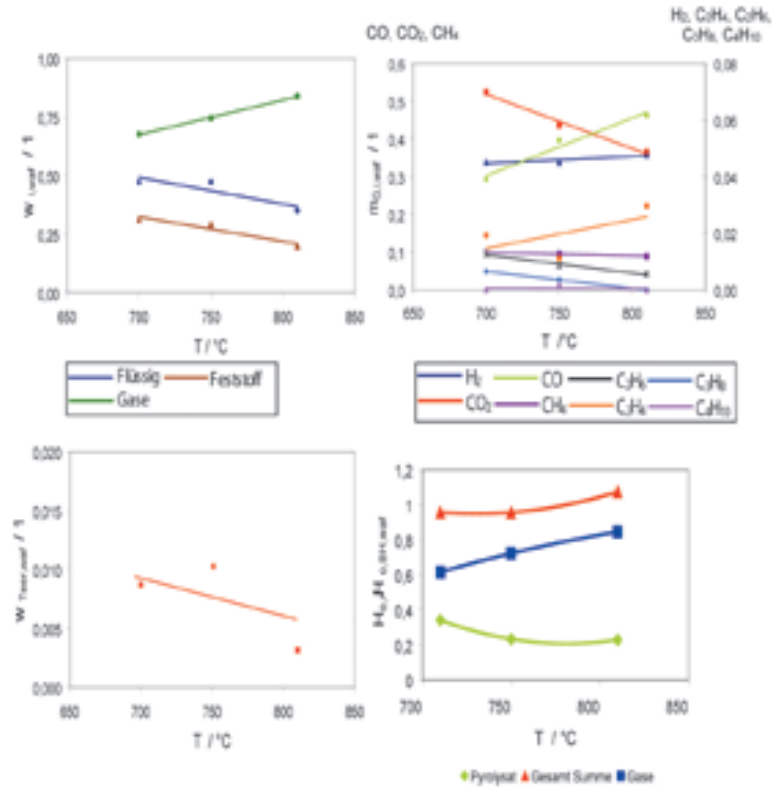


Figura 10. Resultados para mezclas con 0,33 de dolomita respecto a la masa de biomasa, al variar la temperatura de gasificación.

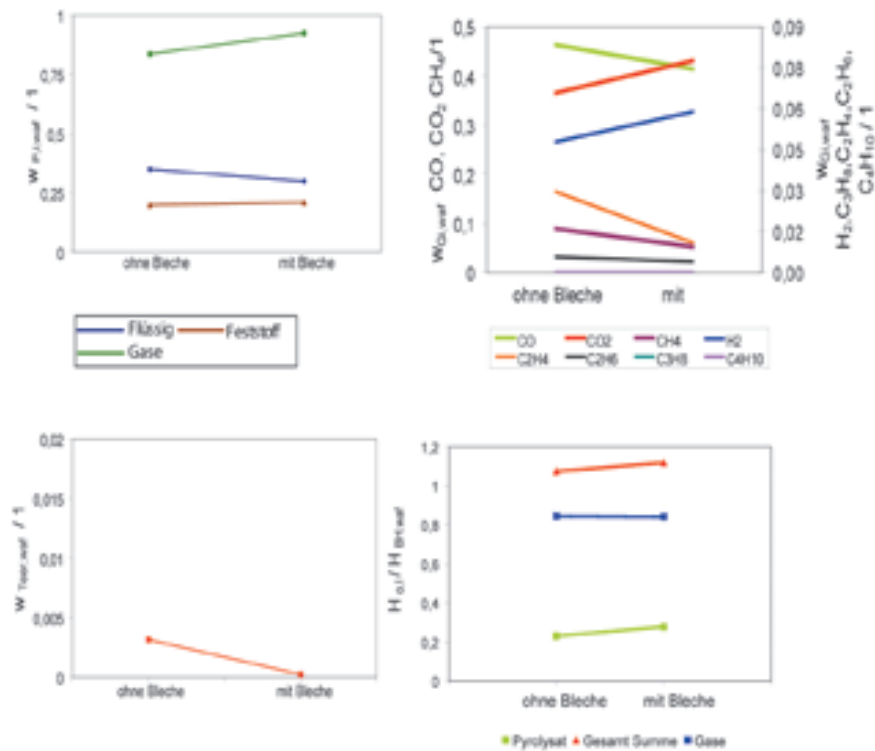


Figura 11. Resultados de la experimentación al variar el tiempo de contacto entre el material y el medio gasificante.

A medida que la temperatura aumenta, la cantidad de gas obtenido aumenta también. Los tares igualmente se ven disminuidos al elevar la temperatura. Se evidenció que a mayor temperatura de reacción se favorece la producción de CO y disminuye la de CO₂. Este efecto se puede apreciar en la Figura 10.

Para determinar la influencia del tiempo de contacto se incrustaron seis aletas en el interior del reactor. Durante la rotación las aletas forman pequeños lechos que caen y forman un efecto de cascada en el lecho general. Este movimiento permite un mayor tiempo de contacto entre las partículas y el medio gasificante (Figura 11). Para este caso también se demuestra una disminución en la generación de tares al usar las aletas.

Conclusiones

Los resultados de este trabajo muestran que la dolomita tiene un efecto significativo como agente catalizador en la gasificación de biomasa y favorece la disminución de los alquitranes en los gases producidos. Por su parte, el uso del dispositivo de aletas generó también un apreciable aumento en la producción de gases con bajo contenido de alquitranes lo cual se incrementa con la presencia de la dolomita. Con respecto a la temperatura, se evidencia que un aumento en la temperatura de gasificación favorece la disminución del contenido de alquitranes en los gases producto. Los resultados de esta investigación servirán de base para otros trabajos que tengan como fin la mejora de la calidad del gas producto de la gasificación de biomasa; es imprescindible llevar a cabo más investigaciones que profundicen el comportamiento catalítico y termoquímico de catalizadores económicos como son las dolomitas. Se debe hacer especial énfasis en pruebas de larga duración para evaluar los factores que inhiben el efecto catalizador de la dolomita y las posibilidades de aumento de su vida útil. Se debe dar mayor importancia al análisis de la natu-

raleza de los alquitranes de tal manera que su destrucción o remoción se dé en términos de su uso final.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó dentro del marco del convenio de investigación entre la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá y el Instituto de Energía Térmica de la Universidad de Kassel, Alemania, con financiación de los dos países.

Referencias

- ALTHAPP, A.; KLOSE, E. and KÖPSEL, R. Bedeutung und Inhalt reaktionskinetischer Untersuchungen, insbesondere bei der Vergasung kohlenstoffhaltiger Materialien. En: Freiburger Forschungshefte A. 591 (1978); p. 7 – 23.
- CLAUDET, G. Produire du carburant par transformation thermochimique de la biomasse. En: CLEFS CEA. 44 (Hiver 2000-2001); p. 16-20.
- DAYTON, D. A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction Milestone Completion Report. National Renewable Energy Laboratory NREL is a U.S. Department of Energy Laboratory Operated by Midwest Research Institute • Battelle • Bechtel Contract No. DE-AC36-99-GO10337.
- GERDES, C. Pyrolyse von Biomasse-Abfall. En: Dissertation. Universität Hamburg, 2001.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Biomass Utilization Task XIII, Thermal Gasification of Biomass Activity. Bioenergy IEA 1995-7.
- KRÄMER, A. Der heterogene katalysierte Partialoxidationen. Technischen Universität Darmstadt, Dissertation, 2001.
- MILNE, T. A.; EVANS, R.J. and ABATZOGLOU, N. Biomass Gassifier "Tars" their nature, formation and Conversion. En: National Renewable Energy Laboratory. Golden, Colorado, 1998.
- SIERRA V, F. E. *Zur katalitischen Vergasung von Biomasse*. Kassel, Dissertation, 2006.
- SIERRA, F. E.; GUERRERO, C. A. y RAMÍREZ, S. Procesos de Gasificación de Materiales Orgánicos. En: Asociación de Ingenieros Mecánicos de la Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2009.