



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**Modelación del Proceso
“Oxy- Fuel ” de Carbón en un
Reactor de Lecho Fluidizado**

Tesis que presenta
José Guillermo Rivera de la Cruz
Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor

Dr. Héctor Felipe López Isunza

Posgrado

Maestría en Ingeniería Química

Marzo 2012

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Héctor Felipe López Isunza por haber confiado en mi, y por la dirección de este trabajo. Agradezco también al Dr. Carlos Omar Castillo Araiza por su apoyo en la realización de este trabajo, así como al grupo de trabajo del Dr. Rafael Kandiyoti por el apoyo brindado durante mi estancia en Imperial College London, también agradezco el apoyo económico facilitado por el coordinador del posgrado en ingeniería química Dr. José de Jesus Alvarez Ramirez. Por otro lado quiero agradecer al Dr. José Antonio Muñoz Arroyo, por la atención prestada durante la revisión y corrección de este trabajo, la cual contribuyo a un cambio sustancial en la estructura de esta tesis.

Finalmente, quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento de mis estudios de posgrado por medio de la beca Numero 240880, así como, el apoyo económico para la realización de una estancia a través de la beca mixta numero 290618.

Índice General

Índice General	i
Índice de figuras	iv
Índice de tablas	vi
Notación	vii
Resumen.....	xi
1. Introducción	3
1.1. Tipos de gasificadores	4
1.2. Proceso de gasificación	9
1.2.1. Pirólisis o devolatilización	9
1.3. Modelado	12
1.3.1 Tipos de modelo	14
2. Objetivos	17
2.1. Objetivo general.....	17
2.2. Objetivos particulares	17
3. Procedimiento experimental y resultados experimentales	21
3.1. Selección de muestras de combustible, preparación y análisis	21
3.2. Equipo Experimental	21
3.2.1. Sistema de alimentación de combustible	22
3.2.2. Trampa de alquitrán y lavado de gas	22
3.2.3. Suministro de gas y control de presión.....	23
3.2.4. Resistencia de calentamiento	23
3.2.5. Mediciones de los componentes de salida.	23
3.2.6. Recolección de Alquitrán.....	24
3.3. Reactor	26

Índice de General

3.4.	Condiciones de fluidización.....	27
3.5.	Procedimiento experimental	28
3.6.	Distribución de productos.....	29
3.7.	Distribución de temperaturas en el lecho.....	32
4.	Química del Proceso.....	37
4.1.	Fraccionamiento térmico del alquitrán.....	38
4.2.	Conversión química del carbón secundario	39
4.2.1.	Combustión	40
4.2.2.	Gasificación	40
4.3.	Reacciones homogéneas.....	41
4.3.1.	Combustión de hidrógeno.....	41
4.3.2.	Reacción de combustión de metano.....	41
4.3.3.	Oxidación de monóxido de carbono con agua “Shift convertion”	41
5.	Modelo Cinético	45
5.1.	Modelos heterogéneos	45
5.2.	Modelos homogéneos.....	49
6.	Modelado del reactor.....	53
6.1.	Formulación del modelo	53
	Balances de masa y calor	56
	Balace de carbón.....	61
	Balace de alquitrán.....	62
	Porosidad.....	63
	Flujos de gas	64
	Transferencia de masa	64
	Transferencia de calor.....	65
7.	Resultados y discusión	69
7.1.	Acumulación de alquitrán y carbón	72
7.2.	Simulaciones a distintas temperaturas	74

8. Conclusiones.....	79
Referencias.....	81
Apéndice A.	87
Modelado de reactor de malla de alambre “Wire mesh reactor” (WMR)	87
Formulación del modelo matemático	88
Modelo del reactor.....	91
Solución numérica y simulaciones	94
Resultados	94
Conclusiones.....	97
Apéndice B	99
Valores de los parámetros y constantes utilizados.....	99

Índice de figuras

FIGURA 1-1. REPRESENTACIONES ESQUEMÁTICAS DE DIFERENTES EQUIPOS DE GASIFICACIÓN	8
FIGURA 1-2. REACCIONES Y PROCESOS QUE OCURREN DURANTE LA PIRÓLISIS DE CARBÓN.	10
FIGURA 3-1. ESQUEMA DEL REACTOR.	27
FIGURA 3-2. COMPOSICIÓN DEL GAS A LA SALIDA DEL REACTOR, DURANTE OPERACIÓN CONTINÚA. ARRANQUE Y ESTADO ESTACIONARIO.....	29
FIGURA 3-3. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DEL FLUJO DE CARBÓN.....	30
FIGURA 3-4. MASA DE ALQUITRÁN RECOLECTADOS A DISTINTOS TIEMPOS DE REACCIÓN	31
FIGURA 3-5. TEMPERATURA DEL LECHO MEDIDA EN 3 DIFERENTES PUNTOS DEL REACTOR (FONDO, CENTRO, Y LECHO DEL REACTOR)	32
FIGURA 4-1. ESQUEMA DE REACCIÓN	37
FIGURA 6-1. ESQUEMA SIMPLIFICADO DEL REACTOR.....	54
FIGURA 6-2. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS DISTINTAS FASES PROPUESTAS SIGUIENDO EL MODELO DE KUNNI [9]	55
FIGURA 6-3. CONEXIÓN ENTRE LAS FASES EMULSIÓN Y SOLIDO	58
FIGURA 7-1. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN EL TIEMPO, COMPARACIÓN ENTRE DATOS EXPERIMENTALES Y PREDICCIONES DEL MODELO	69
FIGURA 7-2. PERFIL DE TEMPERATURAS A LO LARGO DEL REACTOR PARA LA FASE EMULSIÓN Y BURBUJAS.....	71
FIGURA 7-3. ACUMULACIÓN DE ALQUITRÁN DENTRO DEL REACTOR COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO.....	72
FIGURA 7-4. ACUMULACIÓN DE CARBÓN SECUNDARIO DENTRO DEL REACTOR.....	73
FIGURA 7-5. PREDICCIONES DE CONCENTRACIÓN DE CO VS RESULTADOS EXPERIMENTALES A 3 TEMPERATURAS	74
FIGURA 7-6. PREDICCIONES DE CONCENTRACIÓN DE H_2 VS RESULTADOS EXPERIMENTALES A 3 TEMPERATURAS	75
FIGURA 7-7. PREDICCIONES DE CONCENTRACIÓN DE CO_2 VS RESULTADOS EXPERIMENTALES A 3 TEMPERATURAS	75

Índice de figuras

FIGURA 7-8. PREDICCIONES DE CONCENTRACIÓN DE CO VS RESULTADOS EXPERIMENTALES A 3 TEMPERATURAS	76
--	----

Índice de tablas

TABLA 1-1. CONSTITUYENTES DEL CARBÓN	4
TABLA 1-2. TIPOS DE GASIFICADORES, VENTAJAS Y DESVENTAJAS.....	5
TABLA 1-3. PRINCIPALES ACERCAMIENTOS EN EL MODELADO DE REACTORES DE GASIFICACIÓN DE LECHO FLUIDIZADO	14
TABLA 3-1. ANÁLISIS APROXIMADO	21
TABLA 3-2. ANÁLISIS FINAL.....	21
TABLA 3-3. CARACTERÍSTICAS DE DISPOSITIVOS DE MEDICIÓN	24
TABLA 5-1. TASAS DE REACCIÓN PROPUESTAS	45
TABLA 5-2. CINÉTICA DE FRACCIONAMIENTO TÉRMICO.....	46
TABLA 5-3. VALORES DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA REACCIONES HETEROGENEAS.....	47
TABLA 5-4. CONDICIONES EN LAS QUE SE OBTUVIERON LOS PARÁMETROS CINÉTICOS UTILIZADOS PARA COMPARAR.....	47
TABLA 5-5. VALORES DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL ALQUITRÁN	48
TABLA 5-6. TASAS DE REACCIÓN PROPUESTAS PARA REACCIONES HOMOGÉNEAS	49
TABLA 5-7. VALORES DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA REACCIONES HOMOGENEAS	50
TABLA 7-1. CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA DE REACCIÓN	69

Notación

a_a	Área de partícula de arena, c^2
a_b	Área de burbujas, cm^2
a_s	Área de partícula de carbón, cm^2
a_{vb}	Área por unidad de volumen de burbujas, cm^{-1}
a_{vs}	Área por unidad de volumen de solidos, cm^{-1}
Cp_b	Capacidad calorífica de gas en burbujas, $kJ/molK$
Cp_e	Capacidad calorífica de gas en burbujas, $kJ/molK$
Cp_d	Capacidad calorífica de gas en lecho diluido, $kJ/molK$
C_{nbin}	Concentración de entrada del reactivo n fase burbujas, $\frac{mol}{cm^3}$
C_{ndin}	Concentración de entrada del reactivo n fase diluido, $\frac{mol}{cm^3}$
C_{nein}	Concentración de entrada del reactivo n fase emulsión, $\frac{mol}{cm^3}$
C_{nb}	Concentración de n en fase b , $\frac{mol}{cm^3}$
C_{ne}	Concentración de n en fase e , $\frac{mol}{cm^3}$
C_{ns}	Concentración de n en fase s , $\frac{mol}{cm^3}$
C_{ig}	Concentración en gas de i , $\frac{mol}{cm^3}$
C_{is}	Concentración en sólido de i , $\frac{mol}{cm^3}$
C_{nb0}	Concentración inicial de fase burbujas, $\frac{mol}{cm^3}$
C_{nd0}	Concentración inicial de fase diluido, $\frac{mol}{cm^3}$
C_{ne0}	Concentración inicial de fase emulsión, $\frac{mol}{cm^3}$
C_c	Constante superficial de carbón residual, $\frac{mol}{cm^2}$
D	Difusividad molecular, cm^2/s
d_b	Diámetro promedio de burbuja, μm
d_p	Diámetro promedio de partícula de carbón, μm
D_{ef}	Difusividad efectiva de la gas, m^2/s
d_p	Diámetro promedio de partícula de carbón, μm
E_a	Energía de activación, kJ/mol
F_0	Flujo de entrada al WMR, $\frac{cm^3}{s}$
F	Flujo de salida del gas del WMR, $\frac{cm^3}{s}$
$F_{e,b}$	Flujo de salida del gas de la fase de emulsión o burbuja, $\frac{cm^3}{s}$
g	Aceleración gravitacional, m/s^2
h	Coefficiente de transferencia de calor, $kJ/cm^2 s K$
h_a	Coefficiente de transferencia de calor entre pared y emulsión, $kJ/cm^2 s K$

Notación

h_b	Coeficiente de transferencia de calor en burbujas, $kJ/cm^2 s K$
K_b	Coeficiente de transferencia de masa, cm/s
K_{bc}	Coeficiente de transferencia entre el gas en las burbujas y el gas en la emulsión, s^{-1}
K_{ce}	Coeficiente de transferencia entre la emulsión y la nube que rodea a las burbujas, s^{-1}
k_{crack}	Constante cinética de fraccionamiento térmico
k_{ef}	Conductividad térmica efectiva, $kJ/s cm K$
k_i	Constante cinética
k'_i	Constante cinética dirección inversa
L_1	Longitud del lecho fluidizado, cm
\dot{m}_0	Flujo molar de entrada de sólidos carbón $\frac{mol}{s}$
m_{coal}	Moles de carbón secundario dentro del reactor, mol
m_{tar}	Masa de tar alquitrán dentro del reactor, g
n	Especie n-esima
N_i	Flux masico de la especie i, $\frac{mol}{cm^2 s}$
Nu_{bed}	Número de Nuselt en el lecho
q	Flux de calor $\frac{cal}{cm^2 s}$
R_{bi}	Tasa de reacción homogénea de fase burbujas, $\frac{mol}{cm^3 s}$
Re_p	Número de Reynolds de partícula
R_i	Tasa de reacción $i \in [1,5], \frac{mol}{cm^2 s}; i \in [6,8], \frac{mol}{cm^3 s}$
R_{Crack}	Tasa de reacción de fraccionamiento térmico de alquitrán, $\frac{mol}{cm^3 s}$
t	Tiempo, s
T_a	Temperatura de arena, $^{\circ}C$
T_{ao}	Temperatura inicial de arena, $^{\circ}C$
T_b	Temperatura en las burbujas, $^{\circ}C$
T_{bin}	Temperatura en entrada de burbujas, $^{\circ}C$
T_d	Temperatura en lecho diluido, $^{\circ}C$
T_e	Temperatura en la emulsión, $^{\circ}C$
T_{eo}	Temperatura inicial de la emulsión, $^{\circ}C$
T_{op}	Temperatura de operación de WMR, $^{\circ}C$
T_s	Temperatura en sólido, $^{\circ}C$
T_w	Temperatura de la pared del reactor, $^{\circ}C$
U_b	Velocidad promedio de burbujas en lecho por burbujeo, m/s
U_{br}	Velocidad para una burbuja ascendente, m/s
$\langle U_b \rangle$	Velocidad promedio de burbujas, m/s
$\langle U_e \rangle$	Velocidad promedio de emulsión, m/s
U_e	Velocidad de la emulsión, m/s
U_g	Velocidad superficial del gas, m/s

Notación

U_{mf}	Velocidad mínima de fluidización, m/s
v_g	Velocidad del gas, cm/s
V_r	Volumen del reactor, cm^3
z	Coordenada axial, m

Letras griegas

γ_i	Coefficiente estequiométrico
γ_{CO_4}	Coefficiente estequiométrico para CH_4
γ_{CO}	Coefficiente estequiométrico para CO
γ_{CO_2}	Coefficiente estequiométrico para CO_2
ΔH_{rxn}	Calor de reacción, kJ/mol
Δ	Calor suministrado a la reacción, kJ/mol
ϵ_a	Fracción ocupada por sólidos arena
ϵ_e	Fracción vacía en la emulsión
ϵ_{mf}	Fracción vacía a condiciones mínimas de fluidización
ϵ_s	Fracción ocupada por sólidos carbón
θ_{coal_0}	Concentración superficial de una partícula de carbón
θ_{coal}	Fracción de carbón disponible para pirólisis
θ_{char_p}	Fracción de carbón secundario disponible para gasificación
μ_g	Viscosidad del gas, $Pa \cdot s$
ρ_g	Densidad de la mezcla de gases, $\frac{g}{cm^3}$
ρ_s	Densidad de sólidos, $\frac{g}{cm^3}$
ρ_{coal}	Densidad del carbón, $\frac{mol}{cm^3}$
ρ_e	Densidad promedio de gas en la emulsión, $\frac{mol}{cm^3}$
ρ_b	Densidad promedio de gas en las burbujas, $\frac{mol}{cm^3}$
ρ_d	Densidad promedio de gas en lecho diluido, $\frac{mol}{cm^3}$

Resumen

En este trabajo se desarrolló un modelo dinámico unidimensional, para la descripción del comportamiento de un reactor, de lecho fluidizado escala banco, donde se llevan a cabo las reacciones de gasificación de carbón, para un tipo de carbón en particular (lignito alemán).

El modelo desarrollado incluye los fenómenos de transporte de calor y masa. Dicho modelo está basado en la teoría de fluidización de 2 fases. Para completar el desarrollo del modelo se propuso un modelo cinético que permitió describir adecuadamente los fenómenos observados. Los resultados obtenidos con este estudio de modelado permiten reproducir cualitativamente los resultados experimentales.

Capítulo 1.

Introducción

1. Introducción

Las crisis energéticas y los diversos problemas ambientales han hecho que se ponga atención en distintas tecnologías entre ellas las que utilizan carbón, debido a que los recursos combustibles sólidos como el carbón y la biomasa pueden ser fácilmente transformados en otras fuentes de energía a través del proceso de gasificación.

El carbón es uno de los recursos de energía fósil más abundantes en el mundo, pero su estado sólido ha sido un inconveniente para su uso generalizado como combustible, además de que es uno de los combustibles fósiles con más alto contenido de azufre, nitrógeno y otros compuestos contaminantes (ver Tabla 1-1). Un proceso que puede ser una solución a estos inconvenientes es la gasificación del carbón.

En el mundo existen 160 plantas modernas de gasificación de carbón. Los principales usos de estas plantas son la generación de electricidad, amoníaco, gas de síntesis, metanol e hidrógeno. La mayoría de esas plantas están localizadas en Europa o en Estados Unidos. El 20% de las plantas de gasificación de carbón en el mundo producen energía eléctrica el 80% restante produce otros químicos [1].

La gasificación es un proceso mediante el cual se puede lograr la conversión de combustibles sólidos en combustibles líquidos o gaseosos, para su uso directo en la generación de energía eléctrica o en la generación de combustibles sintéticos y diversos productos químicos. En particular, la gasificación de carbón consiste en que éste reacciona con un agente oxidante de manera controlada, a altas temperaturas, generando distintos productos. Para este proceso usualmente se emplea aire, oxígeno, vapor, dióxido de carbono, o mezclas de estos gases como agentes gasificantes. El equipo donde se realiza este proceso se denomina gasificador.

Un gasificador se diferencia de una cámara de combustión en que la cantidad de aire u oxígeno disponible en el interior del gasificador se controla cuidadosamente de modo que sólo una pequeña parte del combustible se quema completamente. Esta oxidación parcial proporciona el calor a otras reacciones que ocurren en el interior del gasificador. En lugar de sufrir una combustión completa, la mayoría del carbón que contiene la alimentación reacciona, produciendo diversos compuestos.

Tabla 1-1. Constituyentes del carbón [1]

Constituyentes del carbón
Carbono
Hidrógeno
Nitrógeno
Azufre
Oxígeno

La utilización de oxígeno en lugar de aire en la alimentación permite una operación eficiente del equipo además que el CO₂ producido se puede capturar fácilmente, ya que al remover el nitrógeno la gasificación y los subsecuentes procesos de limpieza del gas producen una corriente con un alto contenido de CO₂. Este proceso es conocido como oxigasificación y tiene grandes ventajas sobre el proceso con alimentación de aire; algunas de ellas son las siguientes [2]:

- El volumen y la masa de gas se reducen aproximadamente un 75%, lo cual implica una reducción en el tamaño del equipo.
- Se pierde una menor cantidad de calor en el efluente de gas debido a la reducción de este.
- Se reduce la producción de NO_x

No obstante, debido al alto costo económico y energético de producción de oxígeno, el proceso puede volverse no competitivo con las tecnologías que utilizan aire.

1.1. Tipos de gasificadores

A nivel industrial el proceso de gasificación se ha llevado a cabo en distintos tipos de reactores, este tipo de reactores puede ser clasificado en dos grupos, dependiendo del medio de gasificación y dependiendo del tipo de contacto entre el gas y el combustible.

En la primer categoría se dividen en alimentación con aire y alimentación con oxígeno. El alimentado con aire produce un gas de poco valor calorífico a diferencia del que utiliza oxígeno el cual produce un gas de alto valor calorífico además de que no está diluido con nitrógeno.

En el caso de la clasificación por medio del tipo de contacto entre gas y solidos, los reactores pueden ser de distintos tipos como lecho arrastrado, lecho movil, lecho fluidizado, etc. Algunas de las características de estos equipos se resumen en la Tabla 1-2 [2] [3]

Tabla 1-2. Tipos de gasificadores, ventajas y desventajas

<i>Ventajas y desventajas</i>			
Clase	Tipo	Ventaja desventaja	Producción de energía
Lecho móvil	a) Flujo ascendente	Bajo valor calorífico, cantidad polvo generado moderado	
	b) Flujo descendente	Alto valor calorífico, cantidad polvo generado moderado, alta producción de alquitrán	Pequeña a mediana escala
Lecho Fluidizado	Burbujeo, o con recirculaciones	Mayor rendimiento que los lechos móviles, mejor transferencia de masa y calor entre gas y combustible, alto valor calorífico, mayor eficiencia	Mediana escala
Lecho arrastrado		Puede gasificar cualquier tipo de carbón, gran capacidad, involucra fundición de cenizas	Gran escala
<i>Características de operación</i>			
Parámetros	Lecho móvil	Lecho fluidizado	Lecho arrastrado
Tamaño partícula en la alimentación	<51mm	<6mm	<0.15mm
Tolerancia a partículas finas	Limitada	Buena	Excelente
Tolerancia a partículas grandes	Muy buena	Buena	Pobre
Temperatura de salida del gas	450-650°C	800-1000°C	>1260°C
Necesidad de oxidante	Baja	Moderada	Baja
Temperatura de zona de reacción	1090°C	800-1000°C	>1990°C
Necesidad de vapor	Alta	Moderada	Baja
Naturaleza de las cenizas producidas	Seca	Seca	Fundida

Gasificadores de lecho arrastrado

En este tipo de equipos, partículas pulverizadas de carbón con tamaño menor a 0.1mm, son transportadas a través del fluido de transporte y de este modo gasificadas. Puede utilizarse aire u oxígeno como medio de gasificación. El tiempo de residencia es de solo unos cuantos segundos, de modo que la gasificación ocurre rápidamente, a temperaturas de entre 1200 y 1500 °C. La alta temperatura asegura una conversión completa. La reactividad del combustible no es un factor determinante en este equipo ya que el proceso queda dominado por el transporte interfacial. La pirólisis y la gasificación se llevan a cabo al mismo tiempo.(ver Figura 1-1a)

Lechos fluidizados

Los equipos de lecho fluidizado operan con una mezcla fluidizada del material del lecho (este puede ser un material inerte, como arena de cuarzo o puede tener una actividad catalítica y favorecer reacciones heterogéneas que permitan eliminar contaminantes) y el combustible sólido. El medio de gasificación fluye a través de orificios en el fondo del equipo y fluidizan el material del lecho. El combustible se tritura y puede tener un tamaño de partícula entre 5mm y 10mm, este se alimenta en el lecho fluidizado. En el caso de un lecho de tipo de recirculación, el material removido de la cámara de combustión se precipita fuera de la corriente de gas mediante un ciclón y entonces es recirculado hacia la cámara de reacción. La constante turbulencia del combustible, así como del material del lecho asegura por un lado que exista un intenso contacto entre ambos (retro mezclado), y por otro lado previene que se generen áreas diferenciadas de reacción como ocurren en los lechos móviles. El proceso de secado, pirólisis, oxidación y reducción toma lugar en toda la cámara de reacción de manera casi homogénea. Las desventajas de esta tecnología es la gran cantidad de contaminantes como alquitránes. La temperatura de operación debe seleccionarse tan alta como sea posible, no obstante, los límites máximos deben ser fijados por el contenido de cenizas y el comportamiento que estas tengan en cada tipo de combustible. (ver Figura 1-1b)

Lechos móviles

En los lechos móviles existe un llenado de la cámara de reacción con el combustible, que se alimenta por la parte superior del reactor, después este baja por gravedad y el proceso de gasificación del combustible comienza. Una caracterización de las maneras de operación de los lechos móviles es la dirección relativa de la corriente de gas y el lecho de combustible :

a) Flujo ascendente

En esta configuración el medio de gasificación así como los gases producidos de la pirólisis fluyen a través del reactor en la dirección opuesta al lecho de combustible. Con este método se definen distintas zonas de reacción principalmente cerca de la zona de alimentación. El calor generado se utiliza para secar el combustible e iniciar la pirólisis. De esta manera, el gas es enfriado en su camino hacia la zona de alimentación. El problema de este tipo de equipos es que los gases producto de la devolatilización no son transportados a una zona caliente y por lo tanto no son susceptibles de ser oxidados y pasan a formar parte del gas producido contaminándolo.

El vapor que se acumula en la zona de secado tiene el mismo destino que los vapores de la pirólisis, haciendo de esta manera que el equipo sea poco sensible a un alto contenido de agua en el combustible. Muchas veces es necesario añadir vapor de agua a la corriente de agentes gasificantes. A través de las reacciones que se llevan a cabo con el agua en la zona de oxidación, el combustible se enfria evitando problemas con las cenizas tales como la generación de escorias

b) Flujo descendente

En esta configuración el fluido de transporte se mueve a través del reactor de gasificación en dirección opuesta a la zona de alimentación del combustible. Las zonas de secado y pirólisis se encuentran por encima de la zona de oxidación y se suministra con el calor necesario para el proceso principalmente a través de conducción térmica. En la zona de oxidación los productos de la pirólisis reaccionan con el medio de la gasificación. Los gases (H_2O y CO_2) que salen de la zona de oxidación son reducidos a H_2 y CO por el carbón de la zona de reducción más baja. (ver Figura 1-1c)

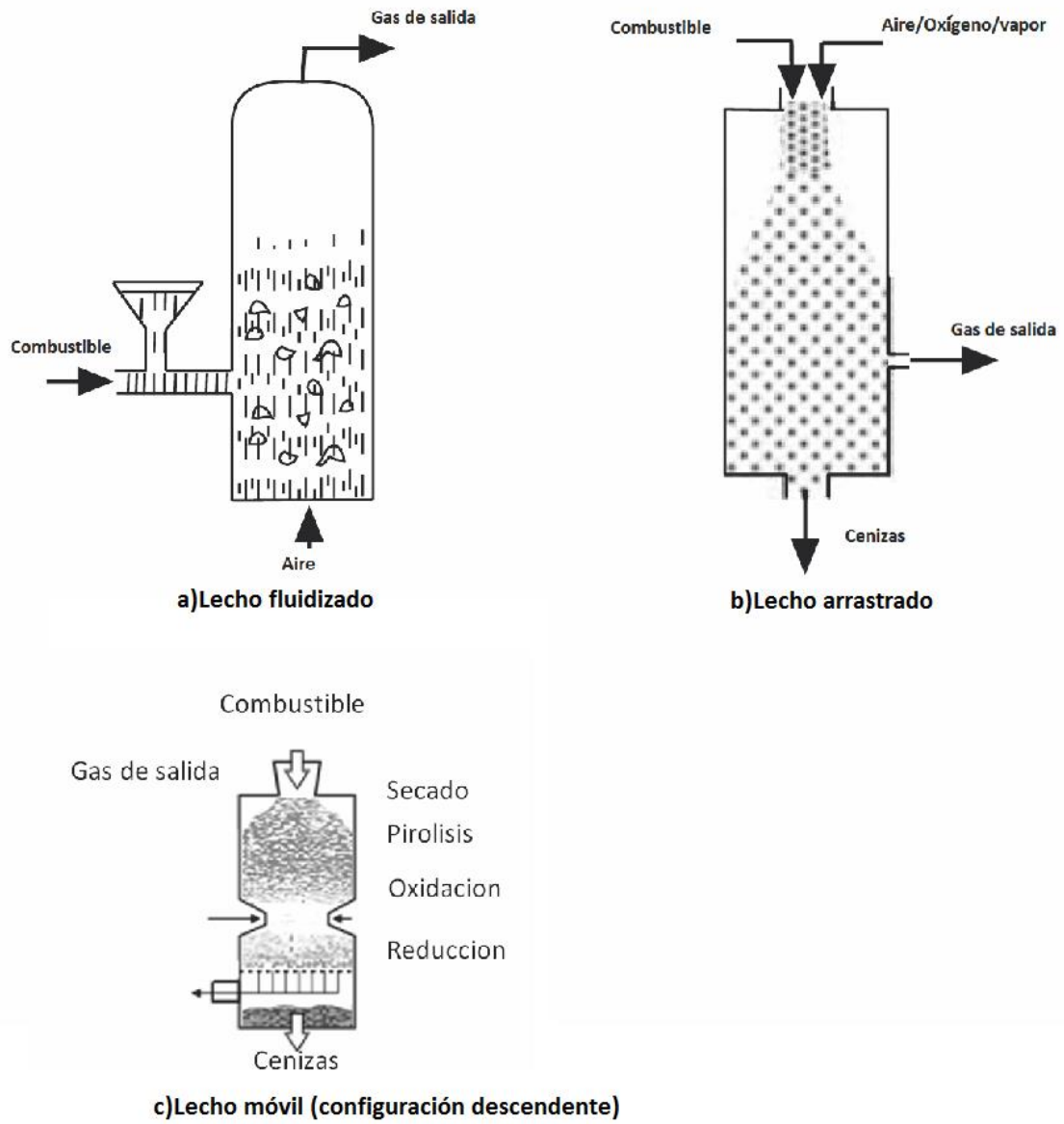


Figura 1-1. Representaciones esquemáticas de diferentes equipos de gasificación

1.2. Proceso de gasificación

Durante el proceso de gasificación de carbón tienen lugar los siguientes procesos: secado el cual se lleva a cabo a temperaturas menores a 150 °C, pirólisis entre 230-700°C, combustión alrededor de 700-1500°C y finalmente reducción la cual ocurre a temperaturas entre 800-1100°C. Los procesos anteriores a excepción de la combustión son endotérmicos [2] [3].

1.2.1. Pirólisis o devolatilización

Una partícula de carbón pasa por distintos procesos dentro del reactor: inicialmente un proceso de secado, devolatilización, y subsecuentemente oxidación de volátiles y carbón secundario, finalmente gasificación del carbón secundario con CO₂ y H₂O . Las partículas de carbón son afectadas por una reducción de tamaño y una fragmentación , que ocurre inmediatamente después de su inyección en el lecho, como consecuencia del estrés térmico y la presión interna causada por la liberación de volátiles. Secundariamente ocurre un desgaste y fragmentación de las partículas debido al movimiento. El movimiento de las partículas en el lecho distribuye el carbón secundario por todo el lecho. [4]

El proceso de pirólisis consiste en la descomposición térmica de las partículas de carbón, en este proceso las diversas moléculas de compuestos aromáticos que componen la estructura del carbón se fragmentan formando radicales libres, los cuales reaccionan entre si mediante reacciones de condensación formando nuevos compuestos, los cuales son liberados(ver Figura 1-2).

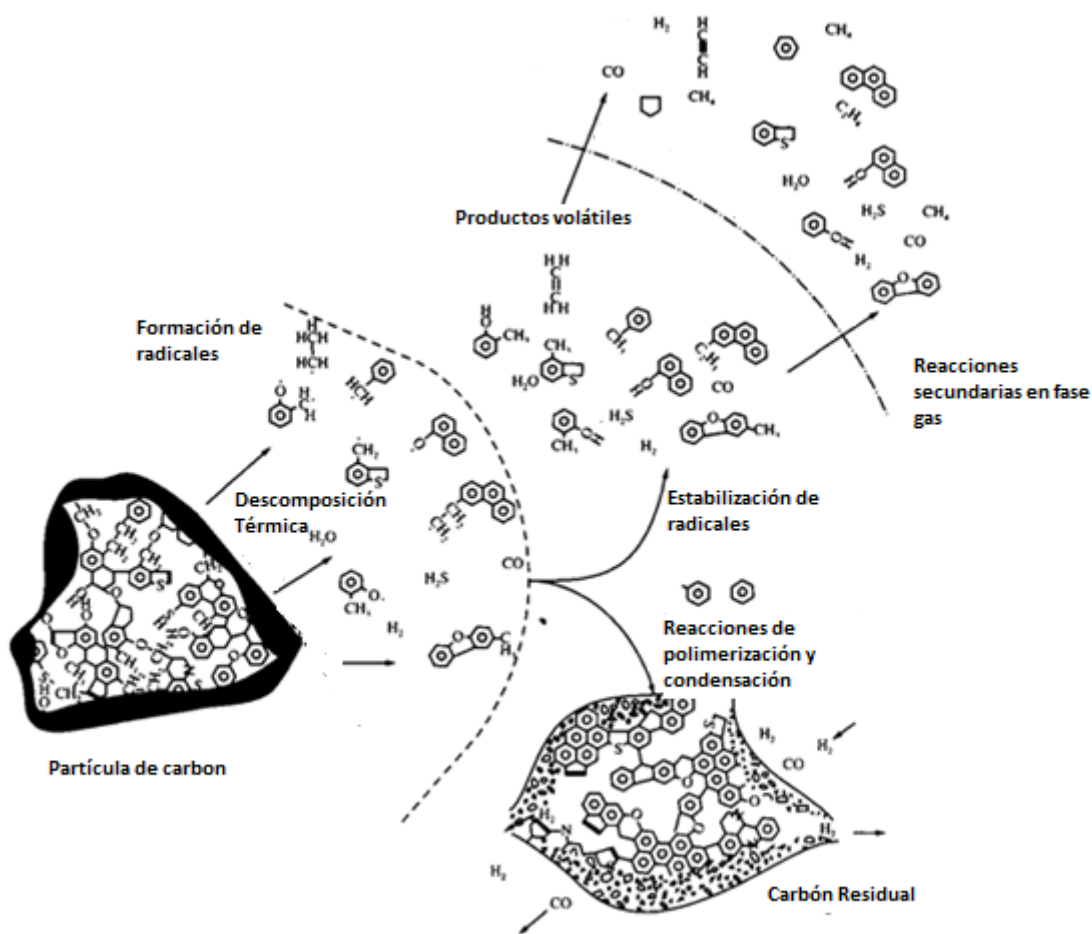
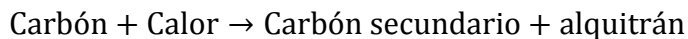


Figura 1-2. Reacciones y procesos que ocurren durante la pirólisis de carbón. [2]

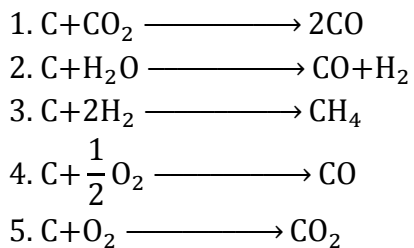
El proceso de pirólisis inicia a $230^{\circ}C$ aproximadamente y se puede representar de forma simplificada mediante el siguiente esquema.



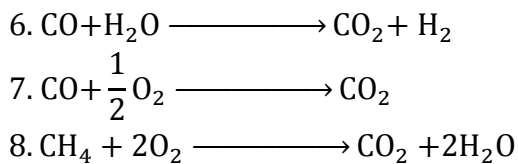
La pirólisis consiste en dos grupos de reacciones: reacciones de devolatilización, es decir la pérdida de compuestos volátiles que son liberados de la estructura del carbón, y posteriores reacciones secundarias, las cuales ocurren entre el carbón y los compuestos liberados. Las reacciones anteriores son reacciones muy rápidas las cuales consisten en la formación de radicales libres, condensación polimerización, reacciones de recombinación de radicales, reacciones de adición de hidrógeno, etc.

Los compuestos producto de la devolatilización contienen productos gaseosos como poliaromáticos y compuestos líquidos como alquitrán (líquido viscoso corrosivo de color negro compuesto principalmente por moléculas orgánicas e inorgánicas pesadas) los cuales se pueden fraccionar debido a las altas temperaturas y formar hidrocarburos de menor longitud de cadena. El sólido que queda después de la pirólisis es prácticamente carbono.

En este punto es importante destacar que, la mayor parte de reacciones de gasificación ocurrirán entre los agentes gasificantes y la estructura de carbón secundario (carbono) que queda después del proceso de pirólisis, de este modo en la gasificación de carbón, las reacciones más importantes que ocurrirán tanto en la fase gas como en el sólido son las siguientes [3] [2] :



Para la fase gaseosa



De las reacciones anteriores, las de combustión son las más importantes, ya que proporcionan toda la energía necesaria para que las reacciones de gasificación que son endotérmicas se puedan llevar a cabo.

La composición del gas obtenido después del proceso de gasificación depende de distintos factores tales como la composición del combustible, medio de gasificación, es decir, presión y temperatura de operación, contenido de humedad, modo de contacto entre reactivos, entre otros, lo cual hace muy difícil la predicción de la composición del gas obtenido.

1.3. Modelado

La modelación del proceso de gasificación es compleja ya que en este proceso existe un gran número de interacciones químicas y físicas que se llevan a cabo simultáneamente. Como consecuencia el desarrollar un modelo riguroso para un gasificador de carbón es un problema de gran dificultad teórica y computacional.

El tener mediciones experimentales de distintos parámetros de operación del reactor como velocidades, temperaturas y concentraciones dentro del equipo, son difíciles desde el punto de vista técnico, en este punto es cuando las simulaciones se vuelven una herramienta importante para investigar el comportamiento y desempeño del reactor.

El modelado puede ser realizado con diferentes objetivos: desde el diseño preliminar de un proceso industrial a la simulación compleja de una unidad existente. Los experimentos, especialmente a gran escala son frecuentemente caros y complicados; el modelado puede ahorrar dinero y tiempo, y puede ayudar en el diseño y optimización de experimentos que pueden ser hechos en un sistema real. Las herramientas disponibles para el modelado de reactores de gasificación de lecho fluidizado son las ecuaciones de conservación, de masa, energía y momento, complementadas con condiciones de frontera, correlaciones constitutivas, y términos que permitan expresar fuentes y sumideros del sistema, y datos termodinámicos. Es deseable mantener el modelo tan simple como sea posible pero al mismo tiempo deberá representar de una forma precisa el comportamiento dinámico del reactor bajo condiciones reales de operación.

Actualmente se pueden desarrollar diferentes modelos, desde complejos no isotérmicos, en tres dimensiones, tomando en cuenta la dinámica de fluidos y el comportamiento térmico del lecho fluidizado, hasta modelos simples de caja negra de cero dimensiones, donde los balances de masa y calor son hechos de manera global sobre todo el reactor para predecir la composición del gas. La elección del modelo depende principalmente de los objetivos e información experimental disponible. En principio los modelos complejos son más útiles, dado que la información que se puede obtener de ellos es mayor. Sin embargo desarrollar un modelo en el cual se incluyan los distintos fenómenos observados, no es una tarea sencilla ya que este tipo de modelos requieren una gran cantidad de mediciones experimentales. De lo contrario, los modelos simples pueden ser apropiados para la aplicación si uno está consciente de sus limitaciones.

Entre los modelos desarrollados existen modelos sencillos que describen el sistema de forma isotérmica como el desarrollado para un gasificador de lecho fluidizado por Angshu et al [5], en este modelo no se incluyeron las reacciones de fraccionamiento térmico del alquitrán producto de la devolatilización. El modelo describe al equipo

experimental como una sucesión de segmentos diferenciales, donde cada segmento es considerado como un reactor continuo de tanque agitado ideal. Las cinéticas utilizadas son de tipo ley de potencias utilizando reacciones de primer orden.

Existen otros tipos de modelo como el presentado por Marek SSciazko [6] en el cual se incorpora la descripción del proceso de pirólisis mediante reacciones instantáneas, este modelo incorpora los fenómenos de transferencia de calor y masa. Los modelos cinéticos propuestos corresponden a cinéticas de primer orden con poca sensibilidad a la temperatura. Este modelo se desarrolló basado en la teoría de fluidización de 2 fases. Además de lo anterior en este modelo fueron considerados compuestos azufrados los cuales son importantes para el estudio de la generación de contaminantes. Los resultados obtenidos con el modelo dieron la posibilidad de predecir el comportamiento del reactor con 2 tipos diferentes de carbón.

Por otro lado existen modelos con una gran complejidad como el propuesto por Liang Yu et al [7]. Este modelo describe el movimiento de las partículas dentro del lecho así como las colisiones que existen entre ellas. Para poder describir este tipo de movimientos se utilizó la teoría cinética de flujo granular describiendo los esfuerzos entre las partículas en el lecho. Los resultados obtenidos en este modelo permiten predecir las distribuciones de presión, temperatura, velocidad y composiciones en la fase gas, lo que no se puede describir con modelos de 2 o tres fases.

1.3.1 Tipos de modelo

En el modelado de reactores de gasificación de carbón, deben ser hechas distintas simplificaciones para obtener un modelo que describa de forma razonable el proceso y que a la vez permita tener un modelo tratable. A la fecha han sido publicados un gran número de modelos para equipos de gasificación de carbón, los cuales se pueden clasificar según la propuesta de Gómez et. al. [4]

Tabla 1-3. Principales acercamientos en el modelado de reactores de gasificación de lecho fluidizado [4]

Nombre del modelo o aproximación	Concepto	Resultados	Ventajas	Desventajas	Tipos de modelos usados en esta aproximación
Modelos de dinámica de Fluidos Computacional (CFDM)	Ecuaciones de momento explícitamente resueltas Relaciones constitutivas y leyes de cerradura	Información detallada de campos de velocidades y patrones de flujo en el reactor	Útil para explorar detalles del equipo	Tiempo de computo elevado Incertidumbre de parámetros en relaciones de cerradura Usado generalmente para problemas sin reacción	Simulación numérica directa (DNS) Modelos de partículas discretas(DPM) Modelos de 2 fluidos(TFM) Modelos Eulerianos Modelos Lagrangianos
Modelos de Fluidización	Se tratan 2 fases: Emulsión y burbujas, de las cuales se supone su topología No se resuelve la ecuación de momento, pero relaciones semiempíricas describen los patrones de flujo de gas y solidos	Perfiles para especies sólidas y gaseosas, además de perfiles de temperatura En algunos casos la información obtenida es detallada pero menos que la obtenida en CFDM, debido a las limitaciones que se tienen al suponer los patrones de flujo para gas y solidos	Compromiso entre precisión y dificultades numéricas Frecuentemente es suficiente para aplicaciones ingenieriles	Se supone la estructura de flujo. Limitado al rango de aplicación de las correlaciones utilizadas. Aunque se pueden explicar los detalles de flujo, esto no es generalmente apropiado para diseño de equipos	Modelo Kunii-Levenspiel Modelo Davidson-Harrison Modelos de colección de burbujas Modelos de retro-mezclado concurrente y contra-corriente
Modelos de Caja Negra	Balances totales de masa y energía Solo modelos globales	Cantidad y composición del gas producido, además de su valor calorífico	Muy fácil de usar Pocas entradas	La descripción es mala No se describe el proceso dentro del reactor	Balances de materia y energía Equilibrio Termodinámico Seudo equilibrio

Capítulo 2.

Objetivos

2. Objetivos

2.1.Objetivo general

Desarrollar un modelo que describa el comportamiento dinámico de un reactor de lecho fluidizado a escala banco, en el cual se llevan a cabo las reacciones de gasificación de carbón, utilizando las condiciones experimentales reportadas por Spiegl [8].

2.2.Objetivos particulares

1. Proponer un esquema cinético para las reacciones homogéneas y heterogéneas que permita la descripción de los datos experimentales
2. Estimar los parámetros cinéticos obtenidos en el desarrollo del modelo cinético
3. Realizar un modelo que incluya los fenómenos de transferencia de calor y masa, utilizando la teoría de fluidización de 2 fases propuesto por Kunni et al [9]
4. Predecir el comportamiento en estado transitorio del reactor, obteniendo predicciones cualitativas de su comportamiento

Capítulo 3.

Procedimiento experimental

3. Procedimiento experimental y resultados experimentales

En esta sección se describe el procedimiento experimental y los resultados obtenidos en el reactor de lecho fluidizado modelado en este proyecto. Dichos resultados son relevantes para proceso de modelación ya que estos permitirán validar el modelo desarrollado. Los resultados experimentales corresponden al trabajo desarrollado por Spiegl [8].

3.1. Selección de muestras de combustible, preparación y análisis

En este trabajo se seleccionaron carbones tipo lignito alemán ya que son una opción preferida para la gasificación en lechos fluidizados debido a su alta reactividad, además de ser uno de los carbones mas utilizados en la generación de energía en el Reino Unido.

La alimentación de solidos al lecho fluidizado requiere una distribución de partículas pequeñas con un diámetro promedio de entre 200 y 300 μm por lo que el carbón es molido y posteriormente tamizado

La composición aproximada y final del carbón utilizado se reporta a continuación en la Tabla 3-1, y en la Tabla 3-2.

Tabla 3-1. Análisis aproximado(% masa)

Humedad %	13.2
Cenizas %	4.1
Materia volátil %	44.0
Carbón fijo %	38.7

Tabla 3-2. Análisis final

Azufre %	0.23
Cloro %	0.02
Carbono %	57.39
Hidrógeno %	4.03
Nitrógeno %	0.61

3.2. Equipo Experimental

El sistema de gasificación consiste en un reactor de lecho fluidizado, el cual es alimentado con una mezcla de gases y carbón. Un diagrama de flujo del equipo experimental se muestra al final de esta sección, este describe la configuración del reactor así como sus sistemas de alimentación (Figura 3-2).

3.2.1. Sistema de alimentación de combustible

La alimentación continua de carbon se lleva a cabo mediante una válvula rotatoria con una capacidad de alimentación de hasta 6.5 g/min. Conforme la valvula gira el espacio arriba de ella se llena con carbón del recipiente almacenador, y posteriormente este cae dentro de la línea de alimentación en el fondo. (ver Figura 3-1) El tamaño del combustible que se puede suministrar esta entre las 200 y 300 micras, esta válvula está conectada a la línea de alimentación de gas del reactor.

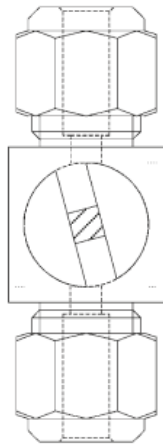


Figura 3-1. Dibujo detallado de valvula rotatoria

3.2.2. Trampa de alquitrán y limpiado de gas

La corriente de gas de salida del reactor tiene que ser enfriada y limpiada de alquitrán y de cualquier partícula fina antes de entrar en los analizadores de gas, para esto se debe condensar el agua y el alquitrán. Para enfriar el gas y condensar los alquitrán presentes, la corriente de gas se pasa a través de una trampa de alquitrán, que consiste en pasar la corriente de salida a través de un tubo empacado con mallas de alambre, la trampa de alquitrán se enfria con hielo. En este lugar el alquitrán se condensa y acumula para su posterior cuantificación. La temperatura de la corriente de gas fue monitoreada constantemente después de pasar por la trampa de alquitrán y esta no excedió los 20°C.

Después de la trampa de alquitrán el gas se burbujea en contenedores llenos con 100 ml de agua deionizada para absorber el amoniaco que puede estar presente en el gas, posteriormente la corriente de gas pasa a través de los analizadores para finalmente ser quemado, utilizando un quemador de propano.

3.2.3. Suministro de gas y control de presión.

Dióxido de carbono y oxígeno se alimentan a una presión de 30 bar desde cilindros y se mezclan en la proporción requerida utilizando dos controladores de flujo (0-5 l/min CO_2 y 0-15 l/min O_2). La presión en el interior del reactor se regula mediante una válvula de aguja ajustable. Durante un experimento la válvula es constantemente ajustada de forma manual, debido al aumento en el volumen de gas causado por las reacciones de pirolisis y gasificación.

3.2.4. Resistencia de calentamiento

La pared del reactor se calienta mediante dos electrodos de cobre. La corriente eléctrica suministrada a los electrodos se controla al establecer un valor para la temperatura de la pared del reactor.

Para las mediciones de temperatura se utilizaron termopares tipo K con una temperatura máxima de operación de 1100°C. La temperatura dentro del reactor se puede medir en 3 diferentes posiciones: dentro del lecho, a la mitad del reactor y en la parte superior del reactor. Las mediciones en las partes inferiores del lecho del reactor no se efectuaron debido a que la presencia del termopar afecta el flujo de gas alimentado.

3.2.5. Mediciones de los componentes de salida.

Los analizadores de gases en línea fueron instalados para cuantificar los principales componentes en el gas producido por el gasificados (ver Figura 3-2). Los analizadores se calibraron en cada experimento utilizando una mezcla de gases certificada. El flujo volumétrico del gas de salida del gasificador fue medido utilizando un medidor de gas seco.

Tabla 3-3 muestra el modelo, capacidad de medición y precisión de los analizadores de gas en línea utilizados. Los analizadores se calibraron antes de cada corrida. En el caso del analizador de hidrógeno este se calibró utilizando a una concentración máxima de 20% de hidrógeno, además de que de acuerdo las especificaciones del fabricante las mediciones de este analizador se ven afectadas por la presencia de hidrocarburos. En los experimentos realizados el único hidrocarburo presente en una cantidad significativa es el metano, para el cual la concentración máxima registrada corresponde al 3% dando un error máximo del 0.24% en las mediciones de hidrógeno.

Tabla 3-3. Características de dispositivos de medición

Gas	Tipo	Modelo	Rango	Precisión
CO_2	Infrarrojo	Servomex xentra 4200	0-100%	$\pm 1\%$
$CO(I)$	Infrarrojo	Servomex xentra 4200	0-25%	$\pm 1\%$
CH_4	Infrarrojo	ADC	0-20%	$\pm 1\%$
$CO(II)$	Infrarrojo	ADC	0-60%	$\pm 1\%$
H_2	Conductividad térmica	Hitech K1500	0-20%	$\pm 1\%$

3.2.6. Recolección de Alquitrán

Para determinar la cantidad de alquitrán obtenida durante el proceso de gasificación el interior del reactor así como la trampa de alquitrán se lavadas con 400mL de una mezcla de cloroformo:etanol (4:1 en volumen). La solución fue filtrada para remover partículas finas. Utilizando un roto evaporador los disolventes fueron evaporados para posteriormente pesar el alquitrán obtenido [8]. La muestra obtenida fue secada a 45°C en un horno con recirculación de aire, y esta fue dejada 2 horas en un contenedor abierto para alcanzar una estabilidad en el peso.

3.3.Reactor

El reactor consiste de una columna de 34 mm de diámetro interno y 50.4 cm de longitud, la cual esta empacada con 60g de arena. Un diagrama esquemático del reactor se presenta en la Figura 3-3. La temperatura máxima de operación del reactor es de 1000°C (temperatura de la pared) y 30 bar de presión. Para disminuir el tiempo necesario de calentamiento, el cuerpo del reactor se aislo con varias capas de lana de fibra de vidrio y un tubo de cuarzo de 28 mm de diámetro interno (7), el cual se coloca dentro de la columna de 34 mm la cual contiene al lecho. La parte inferior del tubo de cuarzo es de forma cónica con un orificio en el fondo, por donde se alimenta el carbón y los agentes gasificantes (2). Para mantener fijo el tubo de cuarzo al fondo del reactor se utiliza un contrapeso. El contrapeso es un disco de acero inoxidable de 20 mm de altura y 32 mm de diámetro con un orificio en el centro de 12.5 mm de diámetro (6). La temperatura en el interior del lecho (3) se registró mediante un termopar (5).

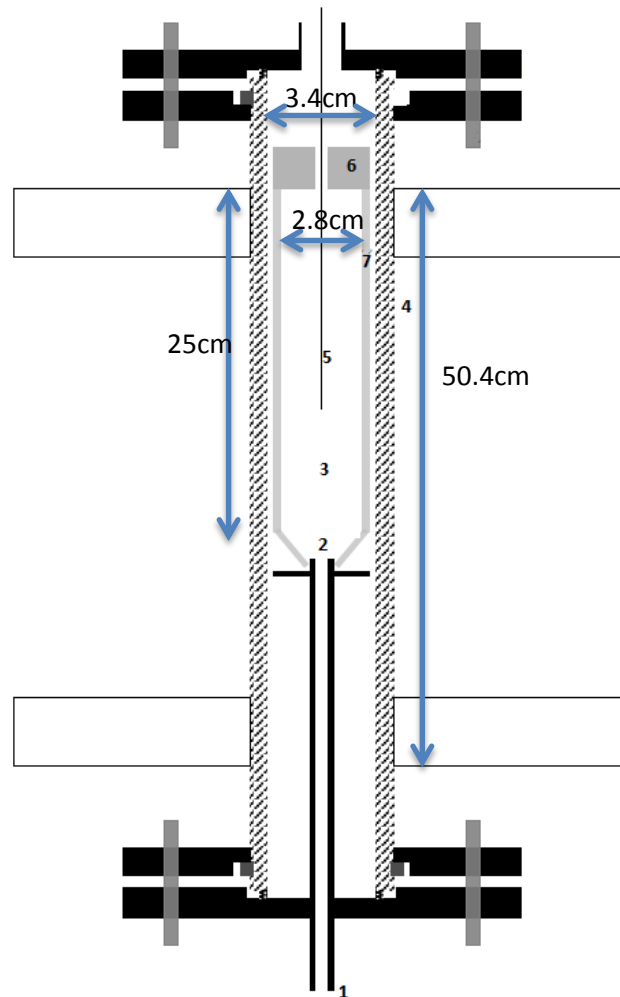


Figura 3-3. Esquema del reactor, (1) Línea de entrada de gas, (2) alimentador de gas al lecho, (3) lecho empacado con arena, (4) pared con resistencia eléctrica, (5) termopar, (6) contrapeso para sellado del reactor, (7) tubo de cuarzo.

3.4. Condiciones de fluidización.

Las velocidades de fluidización utilizadas corresponden a una mínima de fluidización de 1.8 cm/s la cual está calculada con en base a los requerimientos de las condiciones de gasificación y limitaciones del equipo. Con estas condiciones de flujo en el reactor se tienen las siguientes características:

- Rápido retromezclado de sólidos (carbón y arena)
- Mínima cantidad de partículas arrastradas en la corriente de gas a la salida del reactor
- Temperatura del lecho homogénea y una tasa de transporte de calor alta con las paredes del reactor
- Velocidad superficial del gas suficiente que asegura un régimen de fluidización por burbujeo

Las condiciones de operación del reactor para los experimentos utilizados en este trabajo son las siguientes:

- Se utilizó como combustible partículas de lignito alemán de un tamaño de 200-300 μm , correspondiente al grupo B dentro de la clasificación propuesta por Geldart [9] para tamaños de partículas.
- El flujo de gases se mantuvo constante
- Debido a que la temperatura del lecho es un parámetro difícil de controlar, se establece como temperatura experimental la temperatura de la pared del reactor, la cual es controlada mediante un controlador tipo PID. Los experimentos estudiados corresponden a temperaturas de 750, 850 y 950°C.
- Ya que el carbón se alimenta mediante una válvula rotatoria, es difícil controlar el flujo másico suministrado al reactor. Sin embargo lo anterior establece un flujo másico de $1.76 \pm 6\%$ g/min
- La presión del interior del reactor se mantuvo constante en 1 bar
- La relación volumétrica oxígeno a dióxido de carbono se mantuvo en 10/90 % (O_2/CO_2)

3.5.Procedimiento experimental

El reactor se precalienta mediante las resistencias, hasta la temperatura establecida para la pared del reactor (el lecho del reactor está constituido por 60 g de arena), una vez que la temperatura es homogénea se inicia la fluidización del sistema mediante una corriente de CO_2 , la corriente de gas se mantiene constante hasta que la temperatura del sistema se estabiliza. Al estabilizarse la temperatura del sistema se coloca hielo en la trampa de alquitrán y se comienza a suministrar la mezcla deseada de los agentes gasificantes (CO_2 y O_2) junto con el carbón. Al terminar el experimento y enfriar el reactor se mide el alquitrán formado [8].

3.6. Distribución de productos

En la Figura 3-4 se muestra el cambio de la composición del gas en función del tiempo, para un experimento típico. El combustible alimentado reacciona rápidamente, se calienta y se piroliza. El carbón secundario generado reacciona rápidamente con los gases presentes dentro del reactor. La concentración de productos alcanza un estado estacionario aproximadamente a los 3 minutos de iniciada la alimentación. El nivel de CO_2 disminuye y el de CO aumenta durante los primeros 15 minutos de reacción. El hidrógeno y el metano se forman principalmente en la pirolisis. [8]

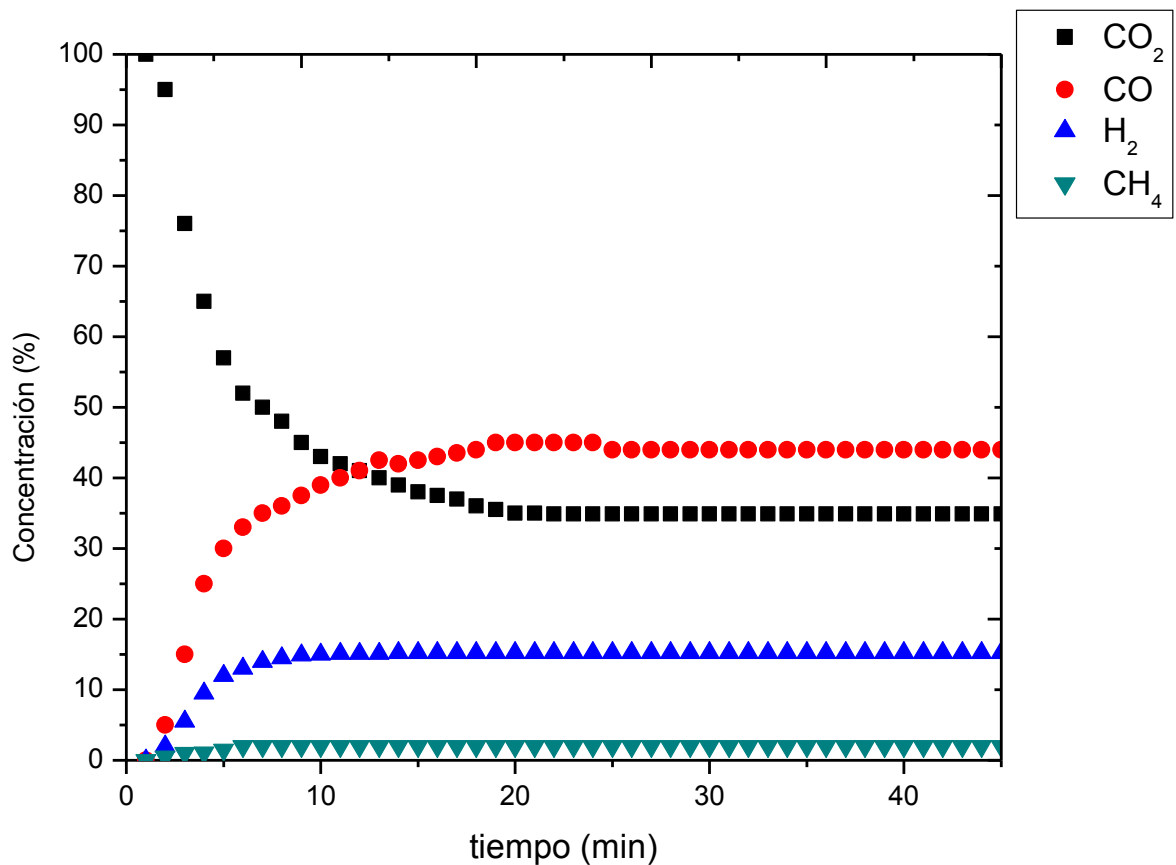


Figura 3-4. Concentración (%) del gas a la salida del reactor, durante operación continua. arranque y estado estacionario a 850°C [8]

Los datos experimentales de los productos expresados como concentración obtenidos para la gasificación de carbón, al estado estacionario en el proceso "Oxy-fuel" (90% CO_2 y 10% O_2) a 850°C y una atmósfera se muestran a continuación.

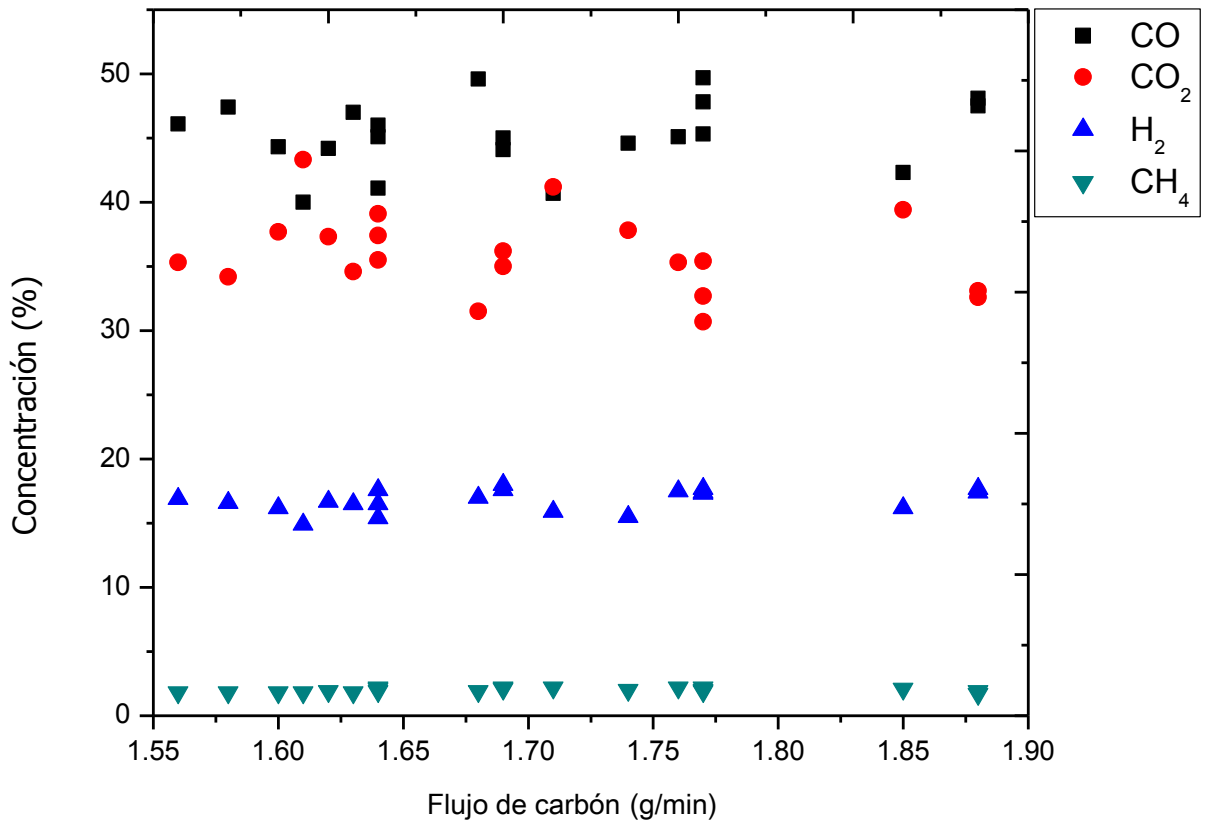


Figura 3-5. Distribución de productos en función del flujo de carbón [8]

En los datos mostrados en la Figura 3-5 es importante observar que las variaciones en el flujo de carbón no tienen un efecto significativo en la composición del gas, además de que las variaciones presentes no tienen ninguna tendencia.

La masa de alquitrán obtenida después del proceso de gasificación se muestra en la Figura 3-6. La cantidad de alquitrán producido es relativamente grande debido a el uso de arena en el lecho la cual no provee una superficie adecuada para que ocurran las reacciones de fraccionamiento térmico del alquitrán.

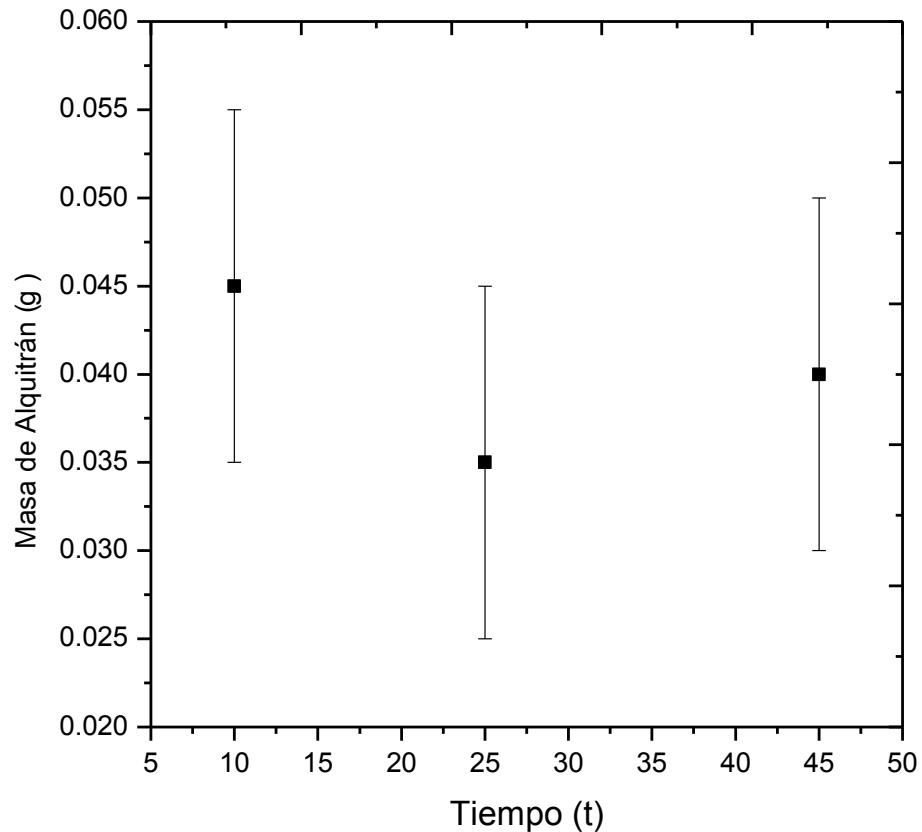


Figura 3-6. Masa de alquitrán recolectado a distintos tiempos de reacción [8]

3.7. Distribución de temperaturas en el lecho

Como se mencionó anteriormente en este trabajo, existen distintas dificultades técnicas que impiden obtener mediciones de la temperatura axial del reactor, por lo que únicamente se cuenta con 3 mediciones de temperatura dentro del lecho del reactor.

Los datos de temperatura medidos en el reactor son los siguientes

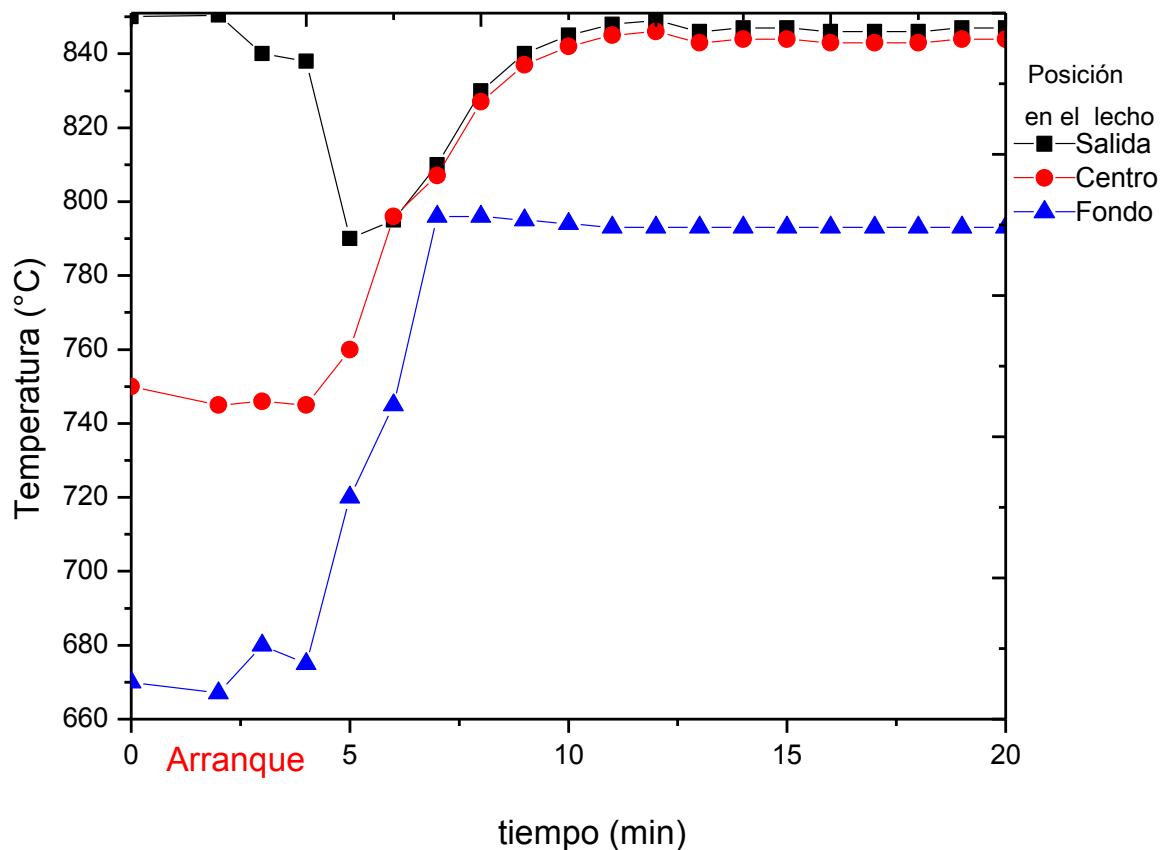


Figura 3-7. Temperatura del lecho medida en 3 diferentes puntos del reactor (fondo, centro, y lecho del reactor) [8]

En la Figura 3-7 se muestran las temperaturas medidas en el lecho durante el arranque y durante la alimentación continua del reactor. En esta figura se muestra una diferencia de 100°C aproximadamente entre las distintas secciones durante el arranque del equipo, debido a la alta capacidad térmica del CO_2 . Cuando el combustible comienza a ser

alimentado la temperatura en la parte superior del reactor disminuye debido a las reacciones de gasificación endotérmicas. A tiempos mayores se observa una estabilización de la temperatura de cada sección, el cual se atribuye a un mejor retromezclado provocado por la alimentación de las partículas de carbón y la combustión de este.

Capítulo 4.

Química del Proceso

4. Química del Proceso

El modelo de transporte de masa y energía en el reactor de gasificación contiene términos fuente y/o sumidero que describen el consumo de carbón, alquitrán y gases. El desarrollo de modelos que permitan describir las distintas reacciones que ocurren en el sistema se presenta en la siguiente sección.

La gasificación es una combinación de distintas reacciones las cuales pueden ser clasificadas en tres grupos según la propuesta de Marin et al [10] :

- a) Pirólisis. Descomposición térmica del carbón en alquitrán y carbón secundario
- b) Oxidación. Reacciones del carbón secundario con oxígeno
- c) Reducción. Reacciones del carbón secundario con el CO_2 y CO

El esquema de reacciones que se utilizó para describir el proceso de pirólisis y gasificación de carbón, toma en cuenta la descomposición térmica del alquitrán formado después del proceso de pirólisis, además de incluir las distintas reacciones de gasificación. En este trabajo la formación de alquitrán durante el proceso de pirólisis fue simplificado, dada la complejidad del proceso además de la escasa información experimental que permitiera proponer un mecanismo más complejo para su formación durante la pirólisis.

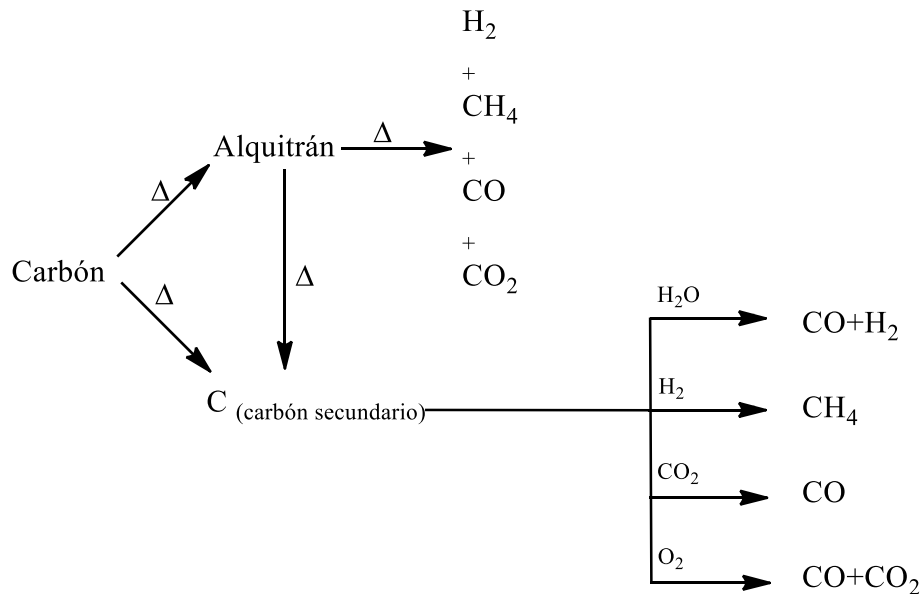


Figura 4-1. Esquema de reacción

En la Figura 4-1 se muestra el esquema de reacción propuesto, en el cual se propone que el carbón alimentado se descompone en carbón secundario y alquitrán, después del proceso de pirólisis, a su vez el alquitrán producido generará distintos gases al sufrir reacciones de fraccionamiento térmico. Por otro lado el carbón secundario, el cual se consideró como una estructura compuesta principalmente de carbono, reaccionará con los gases presentes produciendo CO_2 , CO , O_2 , H_2 , CH_4 , H_2O , dichos productos reaccionarán entre sí en distintas reacciones homogéneas.

Las reacciones consideradas en el esquema anterior se describen de forma más detallada a continuación.

4.1. Fraccionamiento térmico del alquitrán

Como se ha mencionado anteriormente el alquitrán representa un gran número de especies hidrocarbonadas, usualmente moléculas aromáticas más pesadas que el benceno y cuyas propiedades difieren ampliamente debido a factores de operación, tales como la relación oxígeno carbón, detalles de diseño del equipo experimental, como altura del lecho, altura del lecho diluido.

A pesar de la gran cantidad de trabajos publicados el conocimiento de la cinética de formación y conversión de alquitrán es aún limitado. En este trabajo para poder describir el comportamiento del alquitrán dentro del reactor, éste se estudió como un compuesto en vez de describir cada uno de sus componentes, esto es debido a la gran cantidad de compuestos presentes dentro del alquitrán.

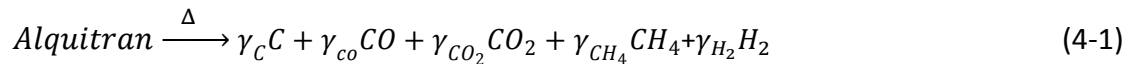
Cabe destacar que la hipótesis de que el alquitrán solo se descompone debido a fraccionamiento térmico es adecuada ya que en la operación práctica de lechos fluidizados la conversión de alquitrán con oxígeno está limitada debido a que el alquitrán compete con los gases ligeros y carbón secundario por el oxígeno y los gases ligeros son más reactivos que el alquitrán (razón por la que no hay gasificación de alquitrán)

La descomposición del alquitrán se lleva a cabo a través de las reacciones de fraccionamiento térmico del alquitrán, reformado y reacciones de oxidación parcial, donde muchas de estas reacciones pueden ser catalizadas por la presencia del carbón secundario.

El modelo de alquitrán se ha enfocado en hacer una representación simplificada de la conversión. Muchos de los trabajos que se han publicado han sido enfocados en obtener modelos cinéticos prácticos. Esto puede ser clasificado en 3 formas:

- a) Tomar un grupo genérico de alquitrán (no especificar un compuesto) [11]
- b) Mediante una molécula modelo es decir, tomando un compuesto cuantitativamente importante que represente la clase de alquitrán involucrado [11] [12] [13].
- c) Suponer una mezcla continua de distintas especies, que evoluciona con el tiempo [14].

La reacción de fraccionamiento térmico del alquitrán queda descrita mediante la siguiente expresión, la cual considera que este al fraccionarse produce C, CO₂, CO, O₂, H₂ y CH₄ en distintas proporciones, las cuales se determinaron utilizando información experimental, obtenida en el reactor de lecho fluidizado para experimentos de pirólisis (ver sección 2).



Este tipo de mecanismos donde se trata al alquitrán como un compuesto han sido utilizados en distintos modelos como el presentado por Di Blasi [15] o el modelo desarrollado por Chaurasia et al. [16]

4.2. Conversión química del carbón secundario

Una vez concluido el proceso de pirólisis en las partículas de carbón una variedad de reacciones heterogéneas ocurren en la superficie de las partículas. La estructura generada después de la pirólisis es una estructura compuesta principalmente de carbono, la cual reacciona con los distintos gases (O₂, CO₂, CO, H₂, CH₄, H₂O) presentes dentro del reactor. La tasa de consumo de carbón secundario está influenciada por distintas variables como temperatura, presión parcial de agentes gasificantes, tamaño de partículas, porosidad, contenido de minerales, etcétera.

Las reacciones seleccionadas para este trabajo consisten en la desintegración térmica del alquitrán y las reacciones heterogéneas de oxidación y gasificación. No obstante, la composición del carbón secundario contiene hidrógeno, oxígeno y algunos compuestos inorgánicos esta será tratada como una estructura de carbono puro, para simplificar el esquema de reacción.

De esta manera el esquema de reacciones heterogéneas queda definido por las siguientes reacciones

4.2.1. Combustión

La oxidación o combustión del carbón es una de las más importantes reacciones que ocurren en el reactor, la cual provee prácticamente toda la energía térmica necesaria para las reacciones endotérmicas. El oxígeno suministrado al lecho fluidizado reacciona con el carbón resultando en la formación de CO y CO₂



$$\Delta H_{rxn} = -393.77 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{rxn} = -110.87 \text{ kJ/mol}$$

4.2.2. Gasificación

La gasificación involucra una serie de reacciones endotérmicas apoyadas por el calor producido de las reacciones de combustión descritas arriba las siguientes son las reacciones de gasificación mas importantes

4.2.3. Oxidación parcial de carbón por vapor "water gas shift"

La gasificación con vapor generalmente se considera como una reacción rápida a bajas temperaturas comparada con la gasificación con CO₂. La oxidación parcial de carbón por vapor es una reacción en la cual el vapor reacciona con el carbón a alta temperatura produciendo hidrógeno de acuerdo a la ecuación



$$\Delta H_{rxn} = 135.65 \text{ kJ/mol}$$

4.2.4. Reducción

La gasificación del carbono con dióxido de carbono es usualmente la principal reacción de este proceso. La reacción es endotérmica, y es lenta a temperaturas por debajo de los 1000°C además de que inhibe la producción de CO. En esta reacción el dióxido de carbono presente en el reactor reacciona con el carbón para producir monóxido de carbono de acuerdo con la siguiente reacción endotérmica que es conocida como la reacción Boudouard



$$\Delta H_{rxn} = 172.58 \text{ kJ/mol}$$

4.2.5. Metanacion

Al reaccionar con el hidrógeno presente se genera metano. La formación de metano es preferida especialmente cuando los productos de la gasificación se utilizan como una alimentación para otros procesos químicos. Esta también se prefiere en aplicaciones de ciclos combinados de generación de energía eléctrica [17]



$$\Delta H_{rxn} = -74.52 \text{ kJ/mol}$$

4.3. Reacciones homogéneas

Dentro del reactor en la fase gas ocurren distintas reacciones entre los gases que las componen. Las principales reacciones homogéneas son las siguientes

4.3.1. Combustión de hidrógeno

Esta reacción corresponde a la oxidación del hidrógeno, producido durante el proceso de pirólisis y fraccionamiento térmico del alquitrán, la cual produce agua de forma irreversible.



$$\Delta H_{rxn} = -241.8 \text{ kJ/mol}$$

4.3.2. Reacción de combustión de metano



$$\Delta H_{rxn} = 131.38 \text{ kJ/mol carbon}$$

4.3.3. Oxidación de monóxido de carbono con agua "Shift conversion"



$$\Delta H_{rxn} = 41.98 \text{ kJ/mol}$$

Capítulo 5.

Modelo cinético

5. Modelo Cinético

En el desarrollo los modelos cinéticos para las reacciones heterogéneas se propusieron modelos que siguen la ley de acción de masas, es decir, se supuso que la velocidad de reacción es proporcional a las masas de los reactivos. Este tipo de suposiciones no permite describir mediante pasos elementales las reacciones heterogéneas, pero permite establecer mecanismos fáciles de evaluar.

Dada la complejidad hidrodinámica y la presencia de gradientes de temperatura en el reactor, no es posible desarrollar experimentos que permitan desarrollar modelos cinéticos de tipo intrínseco, es decir, donde todos los efectos de transporte de masa han sido eliminados. Cualquier mecanismo cinético que sea propuesto incluirá este tipo de efectos en las constantes cinéticas que se calculen, haciendo difícil que este tipo de cinética sea utilizada en condiciones distintas a las que se calcularon los parámetros cinéticos.

5.1. Modelos heterogéneos

Es importante destacar que los parámetros cinéticos obtenidos para el caso de las reacciones con carbón dependerán del tipo de combustible utilizado, en este caso lignito alemán.

Tabla 5-1. Tasas de reacción propuestas

Reacción	Velocidad de reacción	Ecuación
1. $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$R_1 = k_1 C_c C_{CO_2} - k'_1 C_{CO}^2$	(5-1)
2. $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$R_2 = k_2 C_c C_{H_2O} - k'_2 C_{CO} C_{H_2}$	(5-2)
3. $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	$R_3 = k_3 C_c C_{H_2}^2 - k'_3 C_{CH_4}$	(5-3)
4. $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	$R_4 = k_4 C_c C_{O_2}^{1/2}$	(5-4)
5. $C + O_2 \rightarrow CO_2$	$R_5 = k_5 C_c C_{O_2}$	(5-5)

Para las reacciones anteriores (Tabla 5-1) se consideró que estas ocurren en la superficie del carbón, para esto se utilizó como concentración de carbono la concentración superficie de una partícula de carbón

En el caso del fraccionamiento térmico de alquitrán se propuso una cinética empírica de segundo orden con respecto a la concentración de alquitrán, basados en distintos estudios que presentan una cinética de orden menor se han obtenido distintos problemas en la predicción de datos experimentales [18].

Tabla 5-2. Cinética de fraccionamiento térmico

<i>Fraccionamiento térmico de alquitrán</i>	<i>Velocidad de reacción</i>	<i>Ecuación</i>
$Alquitran \xrightarrow{\Delta} \gamma_C C + \gamma_{CO} CO + \gamma_{CO_2} CO_2 + \gamma_{CH_4} CH_4 + \gamma_{H_2} H_2$	$R_{Crack} = k_{Crack} C_{Tar}^2$	(5-6)

La obtención de los distintos parámetros cinéticos es de gran dificultad ya que es difícil realizar estudios cinéticos en este tipo de reactores, ya que los resultados experimentales de conversión son altamente influenciados por fenómenos de transporte, por lo tanto muchos de los parámetros que han sido reportados en la literatura fueron estimados utilizando información experimental de equipos en los cuales las condiciones de reacción pueden ser controladas de forma más sencilla. Además de lo anterior, el tipo de carbón es una variable que tiene un gran impacto en el valor de estos parámetros como se mencionó anteriormente.

En este trabajo se efectuaron distintas simulaciones que permitieron obtener el valor de los distintos parámetros cinéticos para las reacciones heterogéneas. En el caso de los valores de las constantes de equilibrio estas fueron obtenidas mediante cálculos termodinámicos. Los valores de la energía de activación obtenidos se compararon con valores obtenidos para modelos similares reportados en la literatura como se muestra a continuación (ver Tabla 5-3)

Tabla 5-3. Valores de energía de activación para reacciones heterogeneas

Reaccion	Modelo	Combustible	E _a (kJ/mol)	Referencia
1. $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$R_1 = k_1 C_c C_{CO_2} - k'_1 C_{CO}^2$	No especificado	247.8	[19]
		Carbón de Biomasa	217	[16]
		Lignito chino	143	[20]
		Carbón bituminoso chino (Bin-Xian)	223	[21]
		Lignito alemán	226	Este trabajo
2. $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$R_2 = k_2 C_c C_{H_2O} - k'_2 C_{CO} C_{H_2}$	Carbón bituminoso chino (Bin-Xian)	318	[21]
		Carbón de Biomasa	217	[16]
		Lignito alemán	129	Este trabajo
3. $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	$R_3 = k_3 C_c C_{H_2}^2 - k'_3 C_{CH_4}$	Carbón bituminoso chino (Bin-Xian)	223	[21]
		Carbón de Biomasa	217	[16]
		Lignito alemán	213.5	Este trabajo
4. $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	$R_4 = k_4 C_c C_{O_2}^{1/2}$	No especificado	149.5	[19]
		Grafito	179.4	[22]
		Carbon IGT	149.5	[23]
		Lignito alemán	182.1	Este trabajo
5. $C + O_2 \rightarrow CO_2$	$R_5 = k_5 C_c C_{O_2}$	No especificado	71.1	[24]
		Lignito alemán	198.0	Este trabajo

Las condiciones de operación así como el tipo de equipo que se utilizó para estimar los diversos parámetros reportados en la literatura se presentan en la Tabla 5-4.

Tabla 5-4. Condiciones en las que se obtuvieron los parámetros cinéticos utilizados para comparar.

Equipo	Combustible	Condiciones de operación	Referencia
Gasificador de lecho arrastrado	Carbón de Biomasa	T=900°C P=1Atm	[16]
Aparato de termo gravimetría (TGA)	Lignito chino	T=850°C y 950°C P=1Atm	[20]
Aparato de termo gravimetría (TGA)	Carbón bituminoso chino (Bin-Xian)	T=900°C y 1000°C P=1Atm	[21]
Lecho fluidizado	Carbon IGT	T=877°C P=1Atm	[23]
Lecho fluidizado	Grafito	T=700°C y 900°C P=1Atm	[22]
Lecho fluidizado	Lignito alemán	T=750°C, 850°C y 950°C, P=1atm	Este trabajo*

*Para descripción en detalle de las condiciones de operación ver capítulo 3

Los resultados obtenidos para el valor de las energías de activación se encuentran dentro del orden de magnitud de otros valores reportados en la literatura, cabe destacar que en los casos que existen diferencias significativas esto puede ser atribuido a el tipo de carbón que se utilizó en cada trabajo, así como a el tipo de reactor en el que se realizó dicho estudio. En el caso del tipo de carbón es debido a que la composición de estos varía, lo cual tiene efectos significativos en su reactividad, por otro lado el tipo de reactor influye debido a que este tendrá un impacto directo en los procesos de transferencia de masa y energía.

En el modelo desarrollado para describir las reacciones de fraccionamiento térmico del alquitrán, es difícil comparar los valores de los parámetros estimados en este trabajo debido a la escasa información y la gran cantidad de modelos empíricos reportados en la literatura, a continuación se muestran algunos de los valores reportados por Gómez et al. [4] para la energía de activación de la reacción de fraccionamiento térmico (ver Tabla 5-5).

Tabla 5-5. Valores de energía de activación para la descomposición térmica del alquitrán [4]

Condiciones de generación de alquitrán	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación (kJ/mol)
Lecho fluidizado con aire	750-920	97
Lecho fluidizado con vapor	782-912	42
Lecho fluidizado con vapor	803-882	42
Lecho fluidizado con vapor	801-880	42
Lecho fluidizado con aire	700-1000	160
Lecho fluidizado con aire	800-900	114
Lecho fluidizado con aire	750-850	72
Vapor + oxígeno	785	58
Lecho fluidizado con aire	700-1000	210
Gas dopado con naftaleno	700-900	61
Lecho Fluidizado con N_2 *	750-950	62.2

*Valores obtenidos utilizando los datos experimentales reportados por Spiegl [8], y valor estimado para energía de activación, utilizando el modelo propuesto en la sección 5.1

Al comparar los resultados obtenidos en la energía de activación para la reacción de fraccionamiento térmico del alquitrán, es difícil establecer un criterio que permita descartar o mejorar el valor obtenido, ya que los datos reportados en la literatura tienen una amplia gama de valores, permitiendo establecer únicamente que el valor obtenido puede contar con sentido físico, ya que su magnitud está dentro del intervalo de valores reportados anteriormente.

5.2. Modelos homogéneos

La combustión y la reacción de reformación de especies volátiles tienen un gran impacto en la composición del gas de salida, la conversión y la eficiencia. Uno podría pensar que las reacciones homogéneas son muy conocidas, sin embargo esta no es la realidad. Las reacciones que ocurren entre las diferentes especies presentes, dentro del reactor, son una compleja combinación de distintas reacciones elementales. En particular las reacciones entre oxígeno, monóxido de carbono, hidrógeno y metano involucran una cadena de mecanismos con etapas elementales de componentes estables e inestables como son los radicales libres. Este tipo de compuestos inestables dentro de un lecho fluidizado tendrá una diferente velocidad de eliminación en las distintas fases, ya que los sólidos tendrán un efecto significativo en su concentración, es decir, la eliminación de radicales libres en la fase densa determinará la concentración de especies intermedias.

Para las reacciones que ocurren en fase homogénea de la misma manera se utilizó una cinética que sigue la ley de acción de masas

Tabla 5-6. Tasas de reacción propuestas para reacciones homogéneas

<i>Reacción</i>	<i>Tasa de reacción</i>
6. $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$R_6 = k_6 C_{CO} - k'_6 C_{CO_2} C_{H_2}$
7. $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	$R_7 = k_7 C_{CO} C_{O_2}^{1/2}$
8. $CH_4 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	$R_8 = k_8 C_{CH_4} C_{O_2}^{3/2}$

Los parámetros obtenidos fueron comparados con los reportados en la literatura (ver **Tabla 5-7**).

Tabla 5-7. Valores de energía de activación para reacciones homogéneas

Reaccion	Modelo	Combustible	E_a (kJ/mol)	Referencia
6. $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$R_6 = k_6 C_{CO} - k'_6 C_{CO_2} C_{H_2}$	No especificado	126	[4]
		Lignito alemán	115.1	Este trabajo
7. $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$R_7 = k_7 C_{CO} C_{O_2}^{1/2}$	No especificado	125	[19]
		Carbón de Biomasa	125.6	[16]
		Lignito alemán	148.2	Este trabajo
8. $CH_4 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	$R_8 = k_8 C_{CH_4} C_{O_2}^{3/2}$	Carbón de Biomasa	223	[16]
		Lignito alemán	217	Este trabajo

*Las condiciones de operación a las que fueron obtenidos los parámetros anteriores se encuentran reportadas en la Tabla 5-4

En el caso de las reacciones homogéneas los valores obtenidos son cercanos a los reportados en la literatura, lo cual indica que no existe un efecto significativo del tipo de carbón, aunque cabe destacar que en los parámetros obtenidos debe existir una influencia de los fenómenos de transporte de masa y energía.

Capítulo 6.

Modelado del reactor

6. Modelado del reactor

La mayoría de los modelos publicados para lechos fluidizados pertenecen a la categoría de modelos de fluidización, ya que en este tipo de modelos se evita describir los problemas que se tienen debido a el comportamiento complejo, pero manteniendo los efectos de la dinámica de fluidos al suponer los patrones de flujo en el lecho. Lo anterior se logra al describir el lecho mediante la introducción de 2 o más fases en las cuales el patrón de flujo, de cada fase, queda descrito mediante correlaciones semi-empíricas. Cabe aclarar que el término fase utilizado aquí difiere del utilizado en termodinámica ya que se refiere a una región con una configuración predefinida (concentración de sólidos y estado de mezclado entre gas y sólidos).

En los modelos de fluidización el balance de momentum no se resuelve de manera explícita sino que este se utilizan distintas correlaciones, y algunas suposiciones adicionales que permiten estimar la división de flujo de gas entre fases, fracciones vacías, fracciones ocupadas por burbujas en el lecho, las distintas velocidades entre fases, y tamaños de burbujas. Lo anterior permite la determinación de las distintas tasas de transporte de materia y energía entre las distintas fases del sistema.

6.1. Formulación del modelo

Dado que el reactor experimental es un lecho fluidizado en un régimen de burbujeo, una visión idealizada del comportamiento del equipo es estudiarlo como una división en dos secciones, la primera está dada como la parte donde los sólidos son transportados hacia arriba por efecto del gas suministrado, y ahí estos se mantienen en un retromezclado y la segunda parte en la cual solo existe un gas ascendente libre de sólidos. Una versión simplificada del funcionamiento del reactor de lecho fluidizado se puede representar como se muestra en la Figura 6-1, en esta figura se representan el transporte de materia existente en las distintas fases presentes en el reactor. De esta manera se puede representar al reactor como una fase gaseosa que asciende a través del lecho de sólidos arrastrando a estos, hacia arriba. La fase gaseosa a su vez intercambiará calor y materia con los sólidos presentes, en este caso carbón, a su vez, mediante distintos mecanismos serán transportados a la superficie de las partículas de carbón donde estos reaccionaran de distintas maneras, para finalmente ser transportados nuevamente a la fase gaseosa.

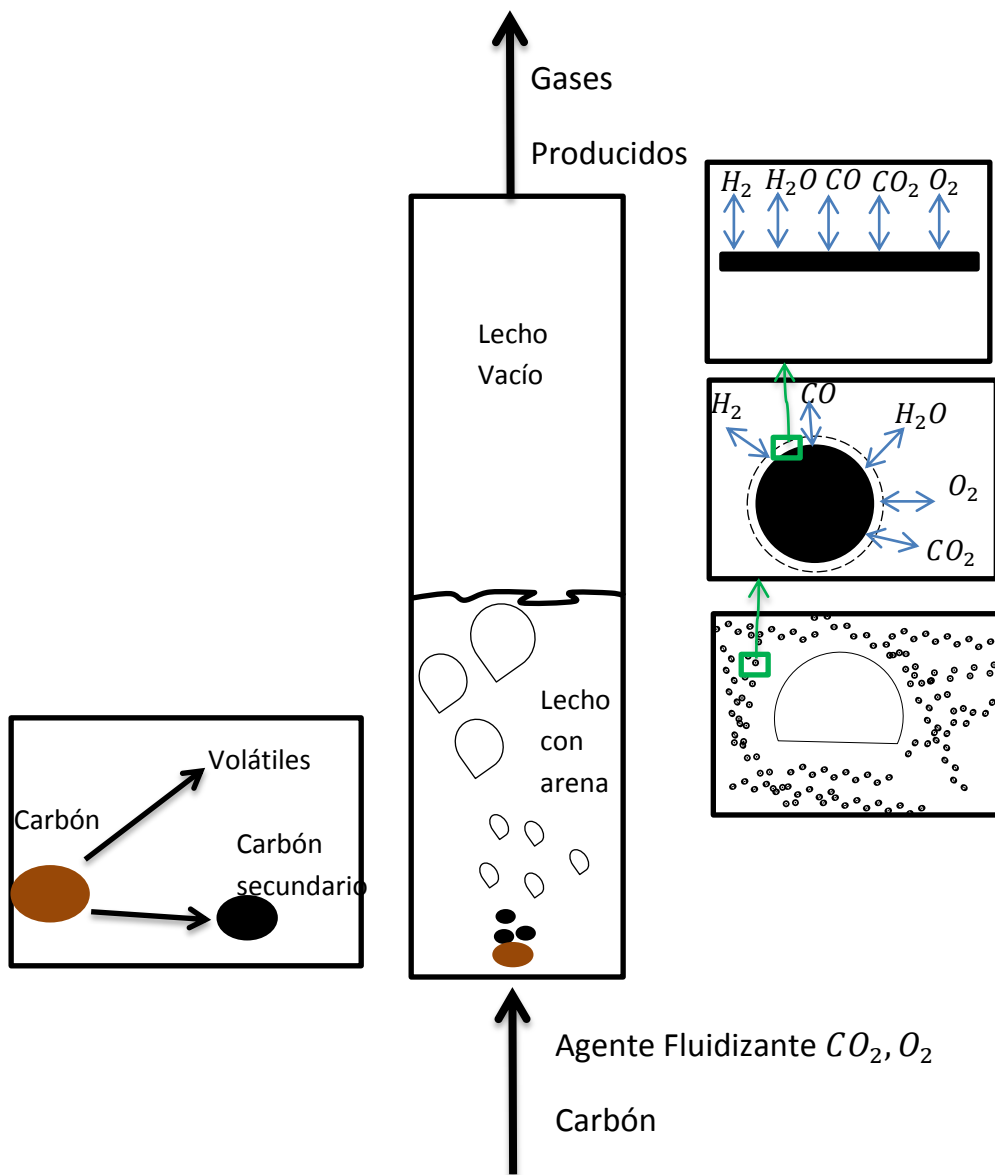


Figura 6-1. Esquema simplificado del reactor

El modelo describe el proceso de gasificación de carbón en un reactor a escala banco el cual tiene una alimentación continua de oxígeno, dióxido de carbono y carbón en distintas proporciones [8], el modelo está basado en la teoría de fluidización de 2 fases desarrollada por Kunni & Levenspiel [9] [25].

El modelo de fluidización utilizado consiste en modelar el sistema como dos fases gaseosas, emulsión y burbujas, donde esta última asciende a través de la primera, la fase emulsión está formada por sólidos (arena y carbón) y gas. (ver Figura 6.2)

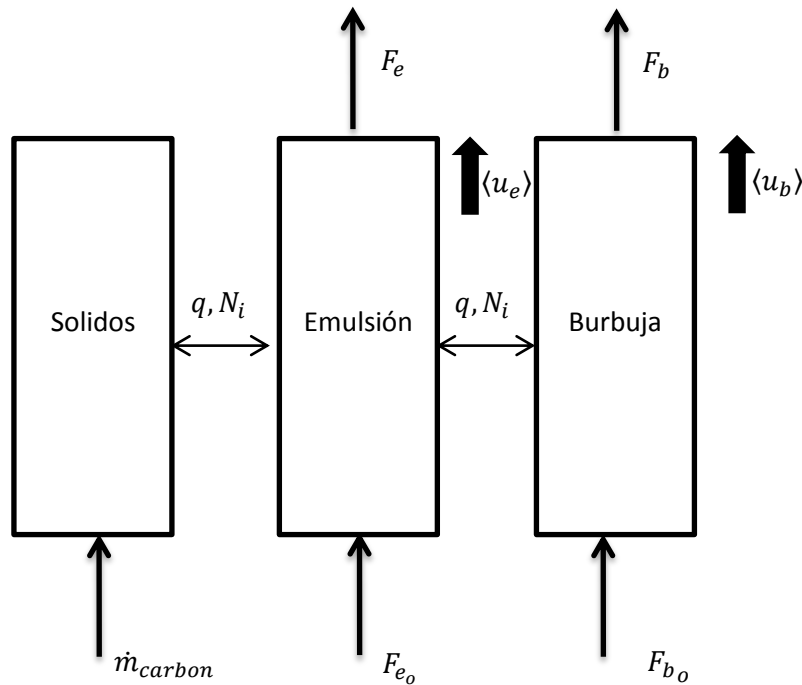


Figura 6-2. Representación esquemática de las distintas fases propuestas siguiendo el modelo de Kunni & Levenspiel [9]

En el desarrollo del modelo se tomaron en cuenta las siguientes suposiciones.

1. La fase burbuja se describe como un reactor tipo flujo pistón sin dispersión axial, ya que las burbujas no forman una fase continua, aunque esta fase intercambia calor y masa con el gas contenido en la fase de emulsión, además de esto esta fase se considera libre de sólidos.
2. El gas en la fase de emulsión intercambia calor y masa, con las burbujas, con los sólidos e intercambia calor con la pared interna del reactor, que sirve como principal fuente de calor al sistema. Esta fase queda descrita como un flujo pistón con dispersión axial.
3. Los sólidos presentes en la emulsión son granos de arena y partículas de carbón, los cuales intercambian calor con el gas de la emulsión y en el caso de las partículas de carbón estas intercambiarían también masa.

4. En la región diluida del reactor (Freeboard) solo ocurren reacciones homogéneas además de que no se considera que existan sólidos ni alquitrán en esta región, para esta fase los balances de materia y energía se describen de forma similar a los gases en la emulsión, es decir, se describen como un reactor de tipo flujo pistón .
5. En las fases gaseosas (emulsión, burbujas y lecho diluido) se consideran únicamente reacciones homogéneas
6. Para los sólidos que constituyen la fase de emulsión se consideran reacciones heterogéneas del carbón: gasificación y oxidación; para los alquitránes presentes en el sistema se considera que estos sufren reacciones de fraccionamiento térmico produciendo coque y otros compuestos volátiles.

Balances de masa y calor

Para describir el comportamiento de las distintas fases se utilizó un modelo en una dimensión que considera que la concentración de las distintas especies y la temperatura varían únicamente de forma axial.

En general los balances se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\{acumulacion\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{transporte} \\ \text{dispersivo} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{transporte} \\ \text{convectivo} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{interacción} \\ \text{con otras} \\ \text{fases} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{generación} \\ \text{o} \\ \text{consumo} \end{array} \right\}$$

Balance de materia

$$\frac{\partial C_{n_i}}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 C_{n_i}}{\partial z^2} - \langle u_e \rangle \frac{\partial C_{n_i}}{\partial z} + \sum_j^m a_{v_j} k_j (C_{n_j} - C_{n_i}) + \sum_{j=1}^n \gamma_j R_{i_j} \quad (6-1)$$

Balance de energía

$$\rho_i C_{p_i} \frac{\partial T_i}{\partial t} = k_{ef} \frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2} - \langle u_i \rangle \rho C_{p_i} \frac{\partial T_i}{\partial z} + \sum_j^m h_i a_i (T_j - T_i) + \sum_{j=1}^n -\Delta H_j \gamma_j R_{i_j} \quad (6-2)$$

Fase burbujas

El mecanismo dominante de transporte de masa y calor es por convección. El modelo que describe esta situación física está dado por las ecuaciones 6.1 y 6.2:

En el caso del balance de materia se incluye el intercambio de materia con la fase emulsión. Para esta fase se desprecian los efectos dispersivos debido a que la fase burbujas no se considera como una fase continua (es continua pero las burbujas no cambian masa con sus vecinos arriba y abajo)

$$\frac{\partial C_{nb}}{\partial t} = - \langle u_b \rangle \frac{\partial C_{nb}}{\partial z} + k_b a_{vb} (C_{ne} - C_{nb}) + \sum_{i=1}^n \gamma_i R_{bi} \quad (6-3)$$

$$\rho_b C_{pb} \frac{\partial T_b}{\partial t} = - \langle u_b \rangle \rho_b C_{pb} \frac{\partial T_b}{\partial z} + h_b a_b (T_e - T_b) + \sum_{i=1}^n -\Delta H_i \gamma_i R_{bi} \quad (6-4)$$

Las condiciones iniciales y de frontera son:

En $t = 0$

$$C_{nb}(0, z) = C_{nb_o} \quad (6-5)$$

$$T_b(0, z) = T_{b_o} \quad (6-6)$$

En $z = 0$

$$C_{nb}(t, 0) = C_{nb_{in}} \quad (6-7)$$

$$T_b(t, 0) = T_{b_{in}} \quad (6-8)$$

Fase de emulsión

Para la fase emulsión se utilizó un modelo pseudo-heterogéneo, ya que gran parte de las reacciones ocurre en la superficie del sólido. En el modelo pseudo-heterogéneo unidimensional se hace la distinción entre la fase sólida y el gas (ver la **Figura 6-3**). Las ecuaciones de masa y calor del sólido y el gas se relacionan entre ellas a través del transporte en la interface

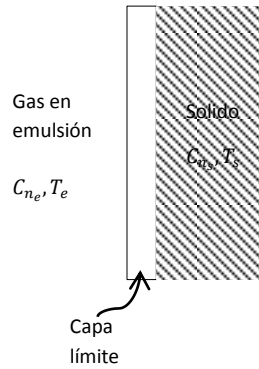


Figura 6-3. Interacción de la fase emulsión con el sólido

En esta fase se incluyó el efecto del transporte convectivo y dispersivo en la dirección axial, este último debido a la magnitud de los gradientes axiales de temperatura y concentración. Además se consideró el transporte de materia y calor hacia la fase sólido y la fase burbujas.

$$\frac{\partial C_{ne}}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 C_{ne}}{\partial z^2} - \langle u_e \rangle \frac{\partial C_{ne}}{\partial z} + a_{vs} k_g (C_{ns} - C_{ne}) + a_{vb} k_b (C_{nb} - C_{ne}) + \sum_{i=1}^n \gamma_i R_{ei} \quad (6-9)$$

$$\rho_e C_{pe} \frac{\partial T_e}{\partial t} = k_{ef} \frac{\partial^2 T_e}{\partial z^2} - \langle u_e \rangle \rho C_{pe} \frac{\partial T_e}{\partial z} + h_b a_b (T_b - T_e) + h_s a_s (T_s - T_e) + h_a a_a (T_a - T_e) + h_w a_w (T_w - T_e) + \sum_{i=1}^n -\Delta H_i \gamma_i R_{ei} \quad (6-10)$$

Cabe destacar que en el caso de transporte de calor la fase solida se dividió en 2 partes, arena y carbón, debido a que en esta fase no todos los sólidos contribuyen como un sumidero o fuente de calor, ya que las reacciones heterogéneas solo se presentan en la superficie de carbón

Las condiciones iniciales y de frontera son:

En $t = 0$

$$C_{ne}(0, z) = C_{ne_0} \quad (6-11)$$

$$T_e(0, z) = T_{e_0} \quad (6-12)$$

En $z = 0$

$$C_{ne_0} \langle u_e \rangle = C_{ne}(t, 0) \langle u_e \rangle - D_{ef} \left. \frac{\partial C_{ne}}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (6-13)$$

$$\rho_e C_p T_{e_0} \langle u_e \rangle = \rho_e C_p T_e(t, 0) \langle u_e \rangle - k_{ef} \left. \frac{\partial T_e}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (6-14)$$

En $z = L_1$

$$\left. \frac{\partial C_{n_e}}{\partial z} \right|_{z=L_1} = 0 \quad (6-15)$$

$$\left. \frac{\partial T_e}{\partial z} \right|_{z=L_1} = 0 \quad (6-16)$$

Sólido

Los sólidos que están contenidos dentro de la emulsión se modelan como un tanque agitado ideal por lotes. Esta aproximación está basada en el efecto de retro-mezclado que tienen los sólidos dentro del lecho. La ecuación que describe este comportamiento es la siguiente

$$\epsilon_s V_r \frac{dC_{n_s}}{dt} = \epsilon_s V_r a_{v_s} k_g (C_{n_e} - C_{n_s}) + a_v \epsilon_s V_r \sum_{i=1}^n \gamma_i R_{s_i} + a_v \epsilon_s V_r R_{crack} \quad (6-17)$$

$$\epsilon_s V_r \rho_s C_{p_s} \frac{dT_s}{dt} = \dot{m}_o C_{p_s} (T_o - T_s) + h_s a_s (T_e - T_s) + \epsilon_s V_r a_{v_s} \sum_{i=1}^n -\Delta H_i \gamma_i R_{s_i} \quad (6-18)$$

Las condiciones iniciales son

En $t = 0$

$$C_{n_s}(0) = C_{n_{s_0}} \quad (6-19)$$

$$T_s(0) = T_{s_0} \quad (6-20)$$

Ya que se hizo una distinción en la fase sólida entre sólido arena y sólidos carbón debido a la presencia de fuentes de calor solo en un tipo de sólidos, se desarrolló un balance de calor para los sólidos arena

$$\epsilon_a V_r \rho_a C_{p_a} \frac{dT_a}{dt} = h_a a_a (T_e - T_a) + h_w a_w (T_w - T_a) \quad (6-21)$$

Con condición inicial

En $t = 0$

$$T_a = T_{a_0} \tag{6-22}$$

Lecho diluido

La descripción del lecho diluido se realiza como un sistema independiente del lecho fluidizado en donde las condiciones de entrada a este, serán las salidas del lecho fluidizado(ver **Figura 6-4**).El lecho diluido queda descrito como un reactor tubular considerando el transporte convectivo como mecanismo dominante, además de incluir un término de generación debido a las reacciones homogéneas.

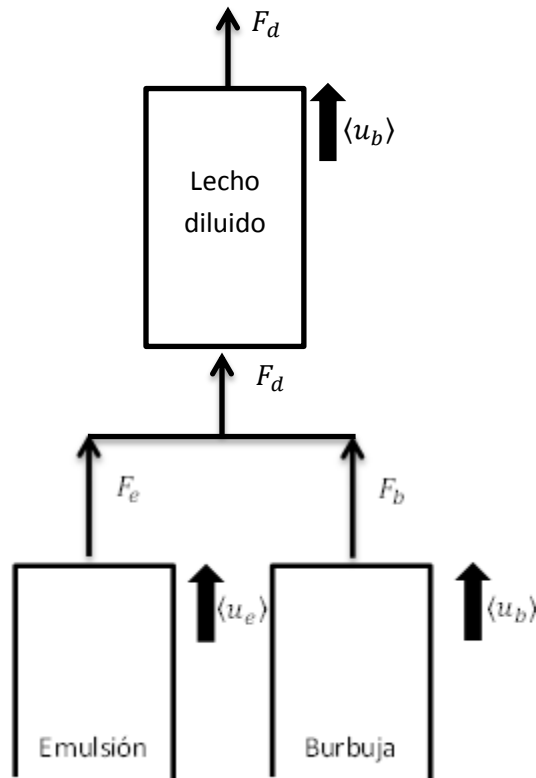


Figura 6-4. Esquema simplificado de entradas a lecho diluido

El lecho diluido queda gobernado por las siguientes ecuaciones

$$\frac{\partial C_{nd}}{\partial t} = - \langle u_d \rangle \frac{\partial C_{nd}}{\partial z} + \sum_{i=1}^n \gamma_i R_{di} \quad (6-23)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T_d}{\partial t} = - \langle u_d \rangle \rho C_p \frac{\partial T_d}{\partial z} + h_w a_w (T_w - T_d) + \sum_{i=1}^n -\Delta H_i \gamma_i R_{di} \quad (6-24)$$

Las condiciones iniciales y de frontera son

En $t = 0$

$$C_{nd} = C_{nd_0} \quad (6-25)$$

$$T_d = T_{d_0} \quad (6-26)$$

En $z = L_1$ que coincide con el fin del lecho fluidizado y el inicio del lecho diluido, se tiene continuidad en los flujos de masa y calor, es decir

En $z = L_1$

$$u_e C_{ne} + u_b C_{nb} = u_d C_{nd} \quad (6-27)$$

$$u_e \rho_e C_{pe} T_e + u_b \rho_b C_{pb} T_b = u_d \rho_d C_{pd} T_d \quad (6-28)$$

Balance de carbón

Modelar el comportamiento de las partículas de carbón en un proceso muy complejo, ya que las partículas combustibles reducen su tamaño al reaccionar, y esto ocurre a distintas velocidades ya que se tiene una alimentación continua de carbón, generando una distribución de tamaños de partículas durante la operación del reactor, aunque es necesario modelar este proceso implicaría un gran aumento en la complejidad del modelo. En este trabajo se propone un balance global masa de carbón que está basado en la suposición de que la rapidez con que el carbón se consume no permite que se acumule de forma significativa partículas de distintos tamaños, de esta manera se propone la siguiente ecuación, en la cual se considera la formación de carbón proveniente de las reacciones del fraccionamiento térmico de los alquitránes. El balance queda dado de la siguiente manera:

$$\{acumulacion\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de} \\ \text{entrada} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{generacion} \\ 0 \\ \text{consumo} \end{array} \right\}$$

$$\frac{dm_{coal}}{dt} = \dot{m}_o + \epsilon_s V_r R_{crack} + a_v \epsilon_s V_r \sum_{i=1}^n \gamma_i R_{s_i} \quad (6-29)$$

Condición inicial

En $t = 0$

$$m_{coal}(t) = 0 \quad (6-30)$$

Balance de alquitrán

El modelado de la conversión de alquitrán encuentra una dificultad adicional comparado con las reacciones que ocurren entre los gases ($CO_2, CO, O_2, H_2, CH_4, H_2O$) y el carbón secundario ya que el alquitrán cambia su reactividad y composición durante el proceso de reacción así que contabilizar su conversión mediante reacciones de fraccionamiento térmico no es suficiente. Esta dificultad formalmente existe también al modelar el consumo del carbón secundario. No obstante, el carbón secundario generado a altas temperaturas consiste en carbono principalmente y la conversión puede tratarse por su relativo cambio de masa [26] [4]. Por lo tanto un acercamiento en el que se trate al alquitrán como un compuesto que compromete toda la composición de la que está formado, aunque es simple, estará muy limitada. En cualquier caso, el modelado de la conversión secundaria de alquitrán debe ser consistente con los datos cinéticos y los rendimientos del alquitrán que se emplea como entrada, también con los métodos de muestreo y con los métodos de detección usados para determinar el las cantidades de alquitrán.

La descripción del consumo de alquitrán se realizó utilizando un balance global de masa, de forma similar al utilizado para el consumo de carbón, este balance se utilizó debido a la forma en que estos son recolectados y cuantificados (ver capítulo 3). El balance considera únicamente los términos de alimentación y de consumo debido a reacciones de fraccionamiento térmico, suponiendo que el alquitrán no sale del lecho, suponiendo un consumo instantáneo del alquitrán, el cual solo se acumulara durante los primeros momentos del experimento, Esta suposición permite la descripción de las observaciones experimentales, las cuales indican que la cantidad generada de alquitrán permanece constante después de cierto tiempo de operación (ver Figura 3-6)

$$\frac{dm_{tar}}{dt} = m_{\dot{o}_{tar}} - \epsilon_s V_r R_{crack} \quad (6-31)$$

Condición inicial

En $t = 0$

$$m_{tar}(t) = 0 \quad (6-32)$$

Los valores tomados para las proporciones de alquitrán y carbón alimentado al sistema corresponden a proporciones obtenidas mediante experimentos realizados en el reactor de malla de alambre (WMR) así como a los valores reportados en los análisis de composición aproximada (ver Capítulos 3 y Apéndice A)

En este tipo de modelos se utilizan distintas correlaciones semi-empíricas para estimar distintos parámetros hidrodinámicos y algunos otros parámetros que se utilizan en las ecuaciones de gobierno. El criterio utilizado en este trabajo para seleccionar las correlaciones empíricas es el siguiente: en caso de que distintas correlaciones para un mismo parámetro y den resultados significativamente distintos, se escogerán aquellas que hayan sido desarrolladas para un dominio que incluya las condiciones de operación del equipo experimental.

Porosidad

Para poder describir la estructura del lecho, debe evaluarse la porosidad o fracciones vacías para cada una de las regiones. La porosidad se calcula utilizando las correlaciones recomendadas por Kunii et. al. [9]

si $50\mu m < dp < 500\mu m$

$$\epsilon_{mf} = 1 - 0.356(\log d_p - 1) \quad (6-33)$$

Fracción vacía en la emulsión [27]

$$\epsilon_e = \epsilon_{mf} \left(\frac{u_e}{u_{mf}} \right)^{0.15} \quad (6-34)$$

Flujos de gas

La fluidización ocurre cuando: la fuerza de arrastre hacia arriba del gas en movimiento se iguala a el peso de las partículas de solido en el lecho. Las velocidades mínimas de fluidización, para la fase burbuja y la fase de emulsión dependen de las propiedades de los gases y las propiedades del sólido.

Para calcular la velocidad mínima de fluidización se utilizó la correlación propuesta por Kunni et al [9]

$$\frac{1.75}{\epsilon_{mf}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu_g} \right)^2 + \frac{150(1-\epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu_g} \right) = \frac{d_p \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (6-35)$$

De acuerdo con Toomey y Johnstone [28] la velocidad del gas en la fase de emulsión puede ser simplificada debido a que la contribución al flujo total de gas, a través del lecho, es pequeña comparada con la contribución de la fase burbuja [9]

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}} \quad (6-36)$$

Basados en la teoría de 2 fases, Davidson y Harrison [28] proponen las siguientes correlaciones para calcular la velocidad de ascenso de las burbujas, en este modelo se considera un diámetro constante de burbujas a lo largo del lecho

Para una burbuja

$$u_{br} = 0.711(gd_b)^{0.5} \quad (6-37)$$

Para burbujas en lechos burbujeantes

$$u_b = u_0 - u_{mf} + u_{br} \quad (6-38)$$

Transferencia de masa

Dada la división propuesta en el modelo de fluidización de 2 fases es necesario establecer la velocidad con la que se intercambia materia entre ellas para esto se utilizaron distintas correlaciones derivadas para sistemas con características similares.

Davidson y Harrison derivaron la siguiente expresión para el coeficiente de transferencia de masa entre la nube y la burbuja [29]

$$K_{bc} = 4.5 \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \left(\frac{D_{ef}^{0.5} g^{0.25}}{d_b^{1.25}} \right) \quad (6-39)$$

De acuerdo con el modelo de penetración de Hygie y suponiendo que la difusividad efectiva se define como

$$D_{ef} = \epsilon_{mf} D \quad (6-40)$$

Chiba y Kobayashi [30] derivaron la siguiente expresión para calcular el coeficiente de transferencia entre la emulsión y la nube que rodea a las burbujas

$$K_{ce} \cong 6.78 \left(\frac{\epsilon_{mf} D_{ef} u_{br}}{d_b^3} \right)^{0.5} \quad (6-41)$$

Finalmente el coeficiente global de transporte entre la emulsión y el gas en las burbujas queda definido por la siguiente ecuación

$$\frac{1}{K_{be}} \cong \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \quad (6-42)$$

Transferencia de calor

En el cálculo del coeficiente de transporte de calor se utilizaron valores reportados en la literatura para sistemas similares [9] [25]

Finalmente el coeficiente global de transferencia de calor se estimó utilizando la solución mostrada por Kunni y Levenspiel [9], que propone lo siguiente

Para $Re_p \in [0.1 - 100]$

$$Re_p = \frac{d_p u_0 \rho_g}{\mu_g} \quad (6-43)$$

$$Nu_{bed} = \frac{h d_p}{k_{ef}} = 0.03 Re_p^{1.3} \quad (6-44)$$

Capítulo 7.

Resultados y discusión

7. Resultados y discusión

En este trabajo los resultados experimentales obtenidos por Spiegl [8], para el proceso de gasificación de carbón en un reactor de lecho fluidizado se utilizan para validar las predicciones obtenidas con el modelo desarrollado

El tipo de combustible y especificaciones experimentales se reportan en el capítulo 3.

Los modelos desarrollados fueron discretizados mediante la técnica de colocación ortogonal, utilizando 25 puntos de colocación axial para el lecho fluidizado y 25 para el lecho diluido, de esta manera se obtuvo un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, el cual fue resuelto numéricamente mediante el método Runge-Kutta-Fehlberg

En esta sección se muestran los resultados obtenidos para simulaciones con las siguientes condiciones de operación (ver Tabla 7-1. Características del sistema de reacción):

Tabla 7-1. Características del sistema de reacción [8]

Parámetro	Valor	unidades
Flujo molar de carbón	1.8×10^{-3}	mol/s
Radio promedio de las partículas de carbón	300	μm
Longitud del lecho fluidizado	15	cm
Longitud del lecho vacío	8	cm
Radio de partículas de arena	600	μm
Radio promedio de burbujas	0.5	cm
Radio del reactor	2.5	cm
Temperatura de alimentación de carbón	25	$^{\circ}C$
Flujo volumétrico de gas	29.3	cm^3/s
Temperatura de la pared	750,850,950	$^{\circ}C$

Perfiles de concentración

La distribución de productos en el tiempo a la salida del reactor que se calculó utilizando el modelo desarrollado. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7-1. La evolución de las concentraciones de CO_2 , O_2 , CO , H_2O , H_2 y CH_4 son el resultado de las distintas reacciones tanto heterogéneas como homogéneas, las cuales interactúan a distintas velocidades de reacción.

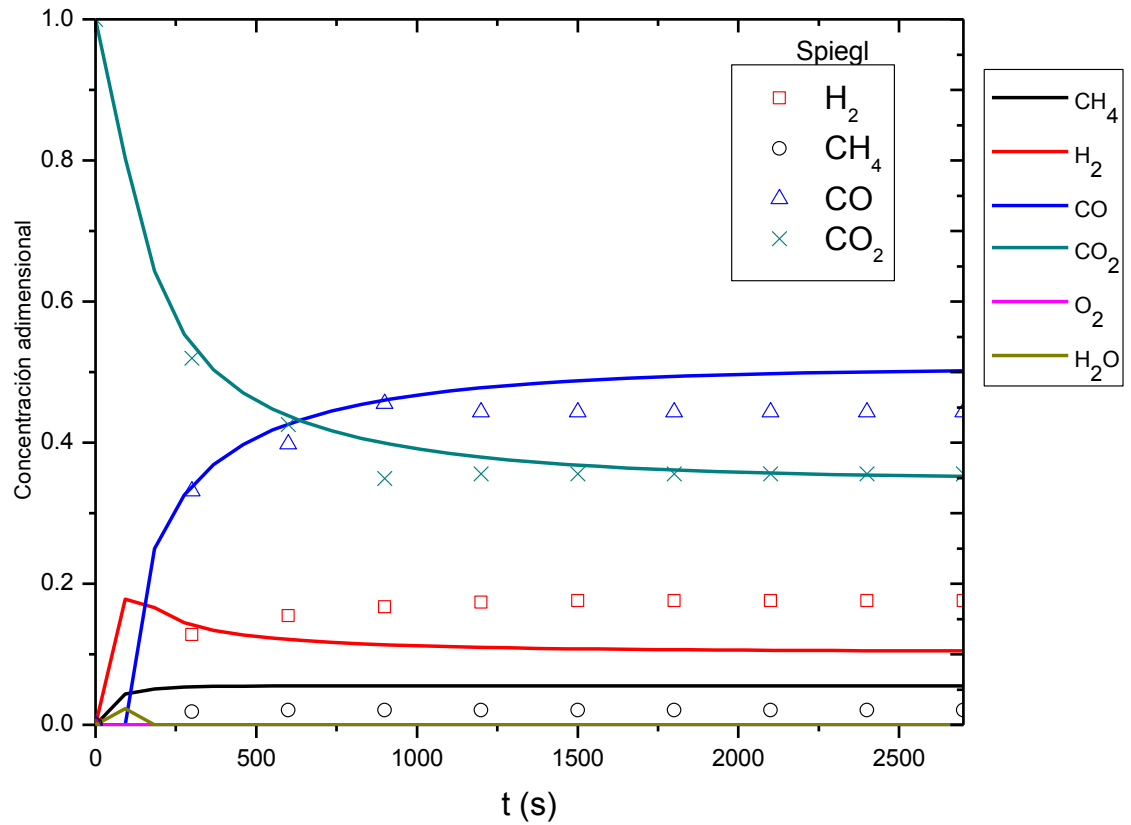


Figura 7-1. Distribución de productos en el tiempo, comparación entre datos experimentales y predicciones del modelo (T=850°C)

Los resultados muestran que existe una predicción adecuada de la dinámica del reactor a tiempos menores a los 1500 segundos. Además de lo anterior la predicción de dos respuestas experimentales se logró de forma adecuada.

Perfiles de temperatura

Los perfiles de temperatura en las fases de emulsión y burbuja son comparados con los resultados experimentales del trabajo de Spiegl [8]. En la Figura 7-2 las predicciones del modelo muestran que existe un incremento rápido de la temperatura del reactor para ambas fases (burbujas y emulsión) a lo largo del reactor. Los resultados muestran que el reactor opera en un régimen donde la temperatura se mantiene casi constante, alcanzando la temperatura establecida para la pared del reactor, como consecuencia de tener rápidas velocidades de transporte de calor. El perfil estimado para la fase burbuja

muestra una variación de cerca de 250°C entre la entrada y puntos interiores del reactor. En el caso de la fase emulsión el punto a la entrada del reactor tiene un valor mayor debido a que la contribución del flujo de entrada a esta es menor además de estar intercambiando calor directamente con la pared del reactor y los sólidos que conforman el lecho.

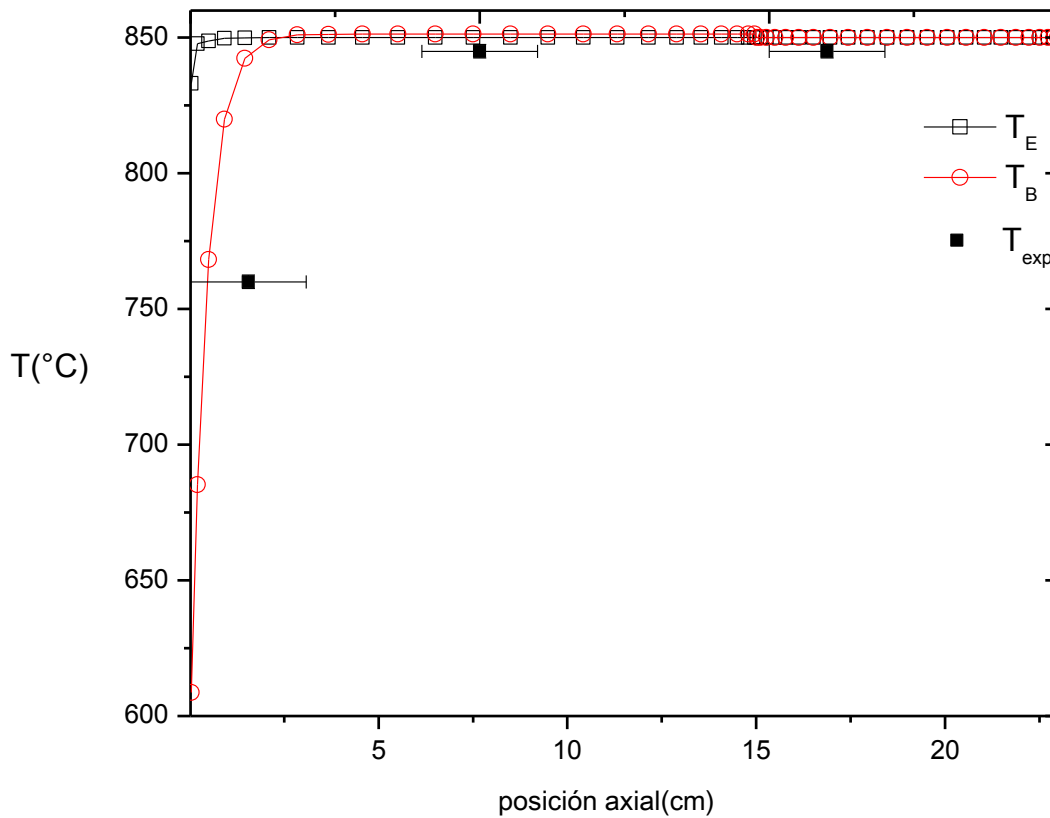


Figura 7-2. Perfil de temperaturas a lo largo del reactor para la fase emulsión y burbujas.

7.1. Acumulación de alquitrán y carbón

Las predicciones para la acumulación de alquitrán corresponden con las observaciones experimentales, que indican que la acumulación de éste permanece constante en el tiempo, éste comportamiento puede ser atribuido a las reacciones de fraccionamiento térmico que ocurren con este suponiendo que después de cierto tiempo las condiciones dentro del reactor son adecuadas para que el alquitrán generado sea consumido completamente.

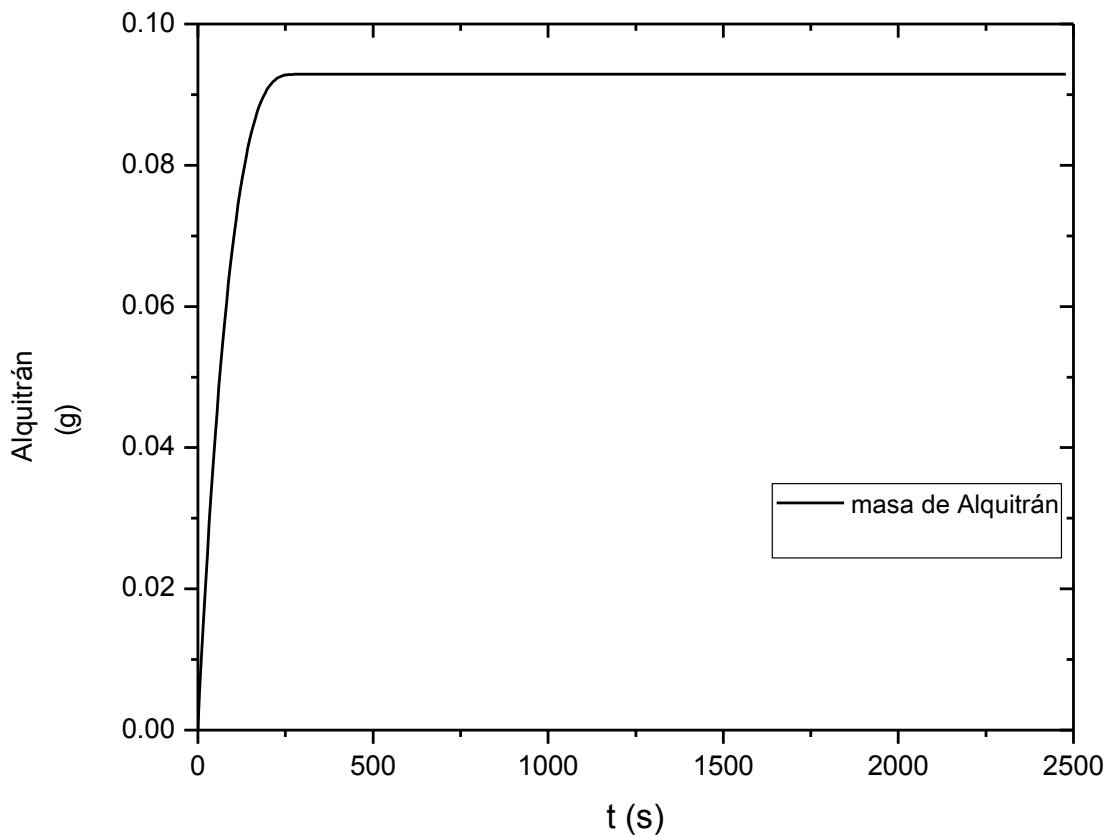


Figura 7-3. Acumulación de alquitrán dentro del reactor como función del tiempo

Las predicciones sobre la cantidad de alquitrán acumulado, son mayores a los valores experimentales, como se muestra en la Figura 3-5 del capítulo 3.

En el caso del consumo de carbón secundario el comportamiento es similar al del alquitrán aunque con una acumulación más lenta de esta misma, en este caso no es posible comparar los resultados obtenidos ya que al terminar el experimento, las partículas que quedan dentro del reactor continúan reaccionando hasta que la temperatura del reactor es suficientemente baja para que esta se inhiba.

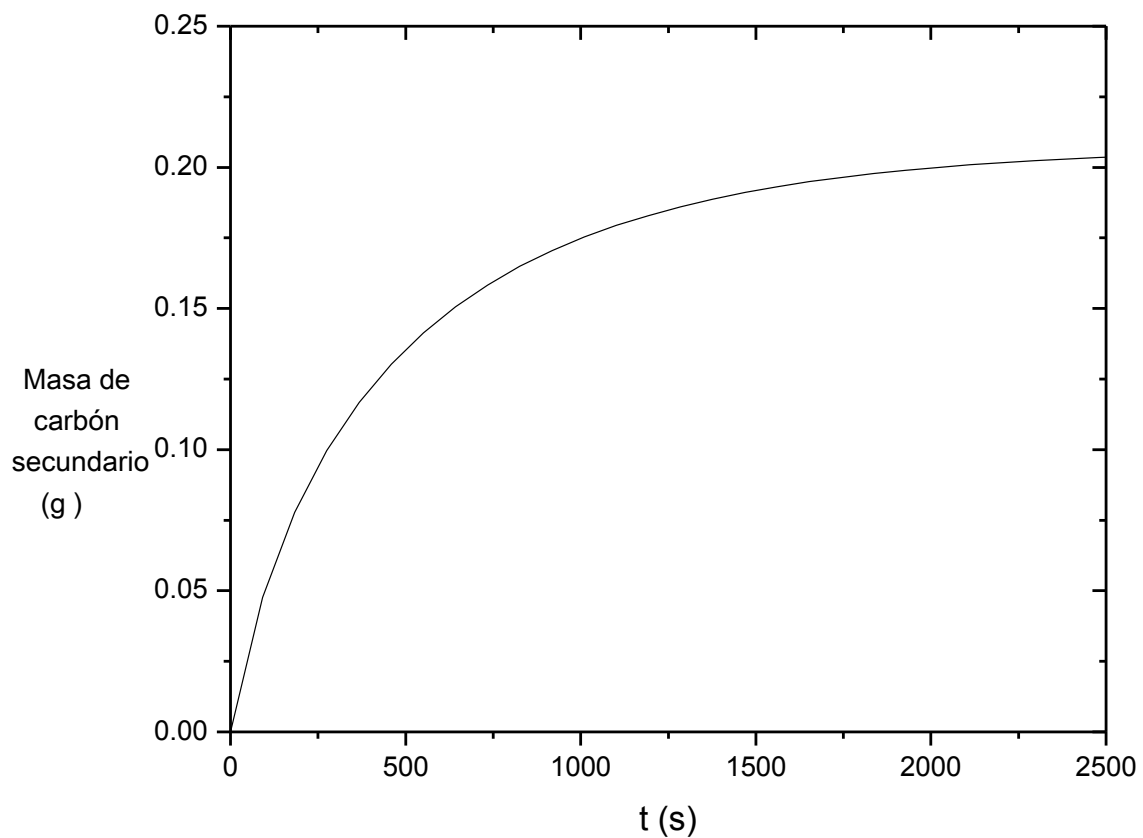


Figura 7-4. Acumulación de carbón secundario dentro del reactor

7.2.Simulaciones a distintas temperaturas

Con el modelo desarrollado también se obtuvieron resultados a distintas temperaturas (750,850 y 950 °C), dichas simulaciones predicen las tendencias experimentales, aunque es necesario tener una mayor cantidad de datos experimentales que permitan validar el modelo propuesto.

Los resultados de las simulaciones se muestran a continuación.

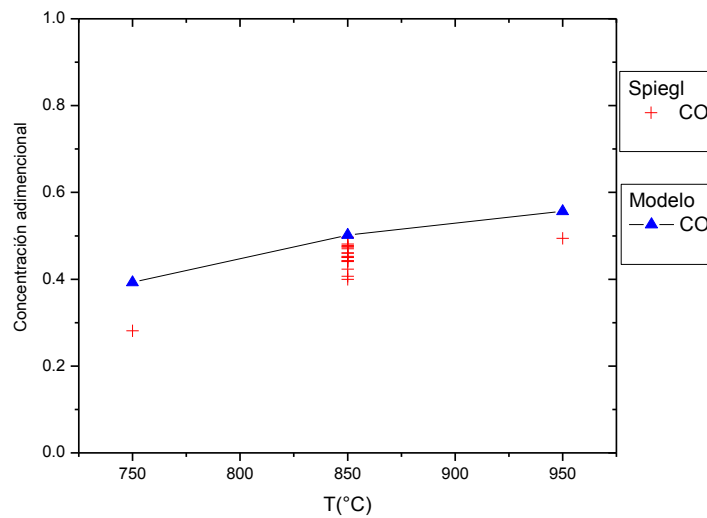


Figura 7-5. Predicciones de concentración de CO vs resultados experimentales a 3 temperaturas

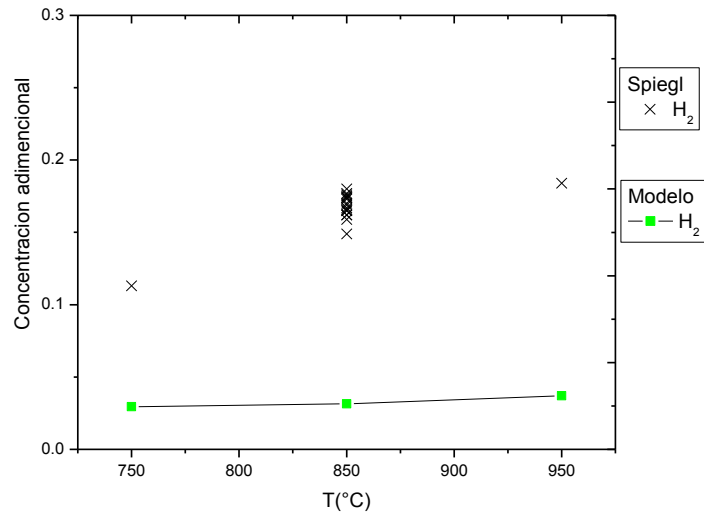


Figura 7-6. Predicciones de concentración de H₂ vs resultados experimentales a 3 temperaturas

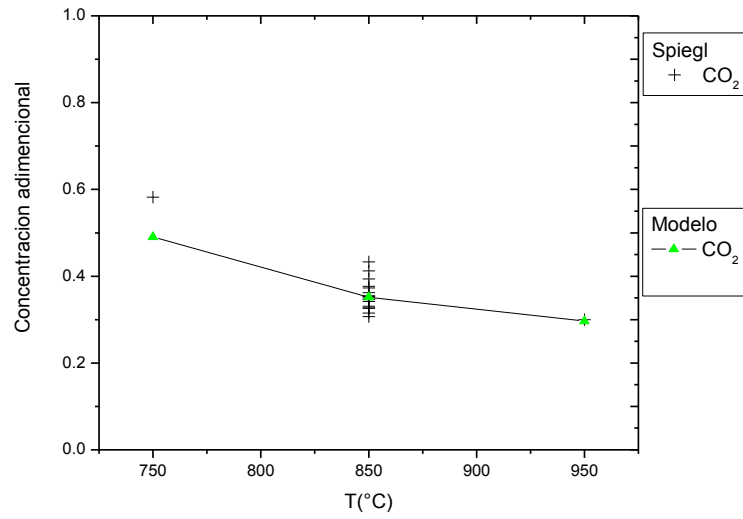


Figura 7-7. Predicciones de concentración de CO₂ vs resultados experimentales a 3 temperaturas

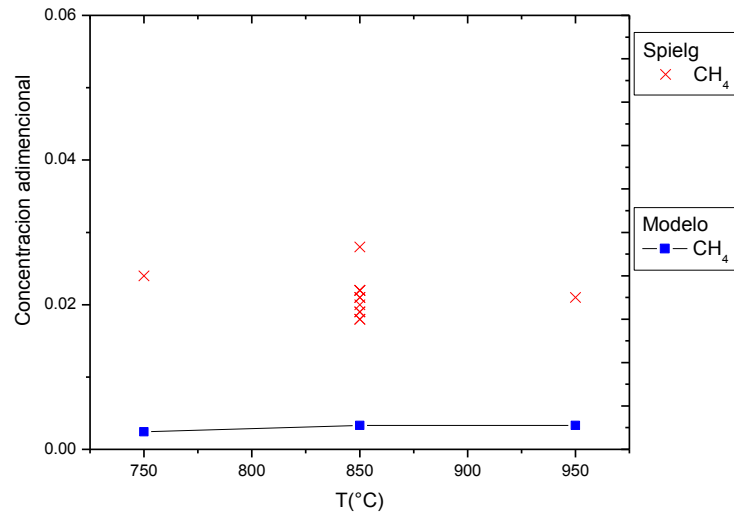


Figura 7-8. Predicciones de concentración de CO vs resultados experimentales a 3 temperaturas

En los resultados mostrados anteriormente se puede establecer que de manera cualitativa el modelo predice el comportamiento del equipo a diferentes temperaturas, aunque es necesario contar con un mayor número de mediciones experimentales para las temperaturas de 750 y 950°C que permitan establecer la validez del modelo, así como mejoras a los esquemas cinéticos propuestos.

No obstante lo anterior los resultados obtenidos con el modelo desarrollado describen adecuadamente el comportamiento del reactor, considerando la complejidad del sistema. Es necesario mejorar el modelo cinético propuesto así como los parámetros de transporte, para lo cual es necesario realizar un estudio independiente que permita la estimación de estos.

Capítulo 8.

Conclusiones

8. Conclusiones

En este estudio se llevo a cabo mediante el desarrollo de un modelo fundamental basado en información experimental del proceso de gasificación de carbón, se estudió el comportamiento, en estado transitorio, de un reactor de lecho fluidizado, a escala banco.

Para representar el comportamiento del sistema de reacción se utilizó un modelo unidimensional, en donde se acoplan los fenómenos de transferencia de calor y masa, además de términos fuente correspondientes a las reacciones homogéneas y heterogéneas que ocurren en el sistema. El modelo se desarrolló siguiendo la teoría de fluidización de 2 fases de Kunni & Levenspiel.

Adicionalmente se adapto un modelo cinético que describe las reacciones heterogéneas utilizando la ley de acción de masas, tomando en cuenta que la interacción ocurre con el carbón de la superficie de las partículas. Las reacciones homogéneas fueron descritas de forma similar. Los parámetros cinéticos utilizados fueron estimados mediante ejercicios de simulación permitiendo obtener parámetros con valores de orden de magnitud similares a otros reportados en diversos trabajos.

Los resultados obtenidos con este modelo permiten la predicción cuantitativa aproximada de los resultados experimentales, a distintas temperaturas.

Referencias

Referencias

- [1] A. J. Minchener, «Coal gasification for advanced power generation,» *Fuel*, vol. 84, pp. 222-2235, 2005.
- [2] A. E. Q. I. S. Y. K. T. Kabe, *Coal & Coal Related compounds structures, reactivity and catalytic reactions*, Tokyo: Elsevier, 2004.
- [3] *Gasification*, Christopher Hingman, Maarten Van Der Burgt, second edition ed., GPP, 2007.
- [4] B. L. A. Gómez-Barea, «Modeling of biomass gasification in fluidized bed,» *Progress in Energy and Combustion Science*, nº 36, pp. 455-509, 2009.
- [5] Angshu Sett & S.C. Bhattacharya, «Mathematical modeling of a fluidized bed charcoal gasifier,» *Applied Energy*, vol. 30, 1988.
- [6] Marek Sciazko, « Static model of coal pyrolysis in a circulating fluidised-bed reactor,» *Applied Energy*, vol. 71, p. 455–465, 2002.
- [7] J. L. X. Z. S. Z. Liang Yu, «Numerical simulation of the bubbling fluidized bed coal gasification by the kinetic theory of granular flow (KTGF),» *Fuel*, vol. 86, pp. 722-734, 2007.
- [8] N. Spiegl, PhD thesis "Oxy-Fuel Gasification in Fluidised Beds", Imperial College London of Science, Technology and Medicine, 2010.
- [9] D. Kunii and O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*, second edition ed., Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, 1991.
- [10] Jorge E. Marin-sanchez and Miguel A. Rodriguez-Toral, «Model fro Gasification of Residual Fuels from Petroleum Refineries Using the Equation Oriented (EO) Approach,» *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 50 , p. 2628–2640, 2011.
- [11] P. Morf, «Secondary reactions of tar during thermochemical biomass conversion,» Ph.D. thesis, Zurich;, 2002.
- [12] Fiorenza G, Canonaco J, Galvagno G, Braccio S., «An advanced model for the prediction of tar content in the product gas from biomass steam gasification,» *Success and visions for bioenergy*, 2007.
- [13] Gerun L, Paraschiv M, Vijeu R, Bellettre J, Tazerout M, Gobel B, et al, «Numerical investigation of the partial oxidation in a two-stage downdraft gasifier.,» *Fuel*, vol. 87, 2008.

Referencias

- [14] van Riessen GJ, «Reactions in continuous mixtures: modelling tar behaviour during biomass gasification,» *Energy and Process Innovation*, 2001.
- [15] C. Di Blasi, «Modeling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor,» *AIChE Journal*, vol. 50, p. 2306, 2004.
- [16] N. S. C. A. R. B. A.S. Chaurasia, «Modelling simulation and prediction of key parameters in a gasifier,» vol. Trabajo no publicado.
- [17] P. Basu, *Combustion and gasification in fluidized beds*, Taylor and Francis group, LLC, 2006.
- [18] G. R. Gavalas, *Coal Pyrolysis*, Pasadena: Elsevier, 1982, p. 113.
- [19] Hugo S. Caram, and Neal R. Amundson, «Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle,» *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 16, nº 2, pp. 171-181, 1977.
- [20] Zhimin Huang, Jiansheng Zhang, Yong Zhao et al, «Kinetics studies of char gasification by steam and CO₂ in the presence of H₂ and CO,» *Fuel Processing Technology*, vol. 91, pp. 843-847, 2010.
- [21] Zhi-qiang Sun, Jin-hu Wu and Dongke Zhang, "CO₂ and H₂O Gasification Kinetics of coal Char in the Presence of Methane," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 2160-2165, 2008.
- [22] I.M. Bews, A.N. Hayhurst, S.M. Richardson and S.G. Taylor, «The order, Arrhenius Parameters, and Mechanism of the Reaction Between gaseous oxygen and solid carbon,» *Combustion and flame*, vol. 124, pp. 231-245, 2001.
- [23] Enio Kumpinsky and Neal R. Amundson, «Reactor Model Assessment for the combustion of char in spouted beds of sand,» *Ind. Eng. Chem. Proc.*, vol. 23, p. 784–794, 1984.
- [24] M. Saito, M. Sadakata, T. Sakai, «Combustion rates of pulverized coal particles in high-temperature/high-oxygen concentration atmosphere,» *Combust. Sci. Technol*, vol. 51, pp. 109-128, 1983.
- [25] O. Levenspiel, *Ingeniería de las reacciones químicas*, Reverté S.A., 1986.
- [26] J. Gibbins-Matham y R. Kandiyoti, «Coal Pyrolysis Yields from Fast and Slow Heating in a Wire-Mesh Apparatus with a Gas Sweep,» *Energy & Fuels*, vol. 2, pp. 505-511, 1988.
- [27] C. Delvosalle y J. Vanderschuren, «Gas-to-Particles and Particle-to- Particle heat transfer in

Referencias

- fluidized beds of large particles,» *Chem Eng Sci*, vol. 40, pp. 769-779, 1985.
- [28] R. T. a. H. Johnstone, "Gas fluidization of solid particles," *Chem. Eng. Prog*, vol. 48, pp. 220-226, 1952.
- [29] J. F. Davidson and D. Harrison, *Fluidized Particles*, New York: Cambridge University Press, 1963.
- [30] H. K. T. Chiba, «Gas exchange between the bubble and emulsion phases in gas-solid fluidized beds,» *Chemical Engineering Science*, vol. 25, p. 1375, 1970.
- [31] L. Chun-Zhu, K. D. Bartie y R. Kandiyoti, «Characterization of tars from variable heating rate pyrolysis of maceral concentrates,» *Fuel*, vol. 72, pp. 3-11, 1993.
- [32] Sermin Gonenc, Z; Gibbins, Jon R; Kathekiakis, Ioannis E; Kandiyoti, Rafael;, «Comparison of coal pyrolysis product distributions from three captive sample techniques,» *Fuel*, vol. 69, pp. 383-390, 1990.
- [33] Kandiyoti, Rafael; Herod, Alan; Bartle, Keith;, *Solid Fuels and Heavy Hydrocarbon Liquids*, Elsevier, 2006.
- [34] A. S. & S. Bhattacharya, «mathematical modelling of a fluidized bed charcoal gasifier,» *Applied Energy*, p. 30, 1988.
- [35] J. W.E. Ranz and W.R. Marshall, «evaporation from drops,» *Chem. Eng. Progr.*, pp. 141-173, 1952.
- [36] Marekssciakzko, «Static model of coal pyrolysis in a circulating fluidised bed reactor,» *Applied Energy*, vol. 71, pp. 445-465, 2002.
- [37] Watkinson AP, Lucas JP, Lim CJ., "A prediction of performance of commercial coal gasifiers," *Fuel*, vol. 70, p. 519, 1991.

Referencias

Apéndices

Apéndice A.

Modelado de reactor de malla de alambre “Wire mesh reactor” (WMR)

Al realizar estudios de pirólisis y gasificación existe un gran número de parámetros que pueden influir en los resultados experimentales, ya que durante el proceso las condiciones de operación, como temperatura, tipo de combustible y presión, tienen efectos significativos en los rendimientos de los distintos productos. Además de que gran parte de los compuestos volátiles son altamente reactivos. Un reactor de malla de alambre está configurado para tener velocidades de calentamiento controladas y tiempos de residencia muy pequeños, permitiendo que los compuestos volátiles liberados sean removidos rápidamente de la zona de reacción, evitando de esta manera que ocurran reacciones entre los compuestos volátiles y el carbón residual (ver Tabla A-1). Una vez que los compuestos volátiles se remueven, pueden ser cuantificados con mayor facilidad. [31] [26] [32]. Los detalles de la configuración del equipo pueden ser encontrados en el trabajo presentado por Kandiyoti [33].

El desarrollo de experimentos de pirólisis y gasificación en un equipo reactor de malla de alambre es útil para mejorar el conocimiento sobre el papel que juegan distintas variables de operación, en la conversión de carbón. Actualmente no ha sido desarrollado un modelo que describa el comportamiento observado en pirólisis y gasificación en el equipo reactor de malla de alambre.

Tabla A-1. Características del equipo experimental [32] [8]

Tamaño de muestra	5-15 mg
Rango de temperaturas	Hasta 1200°C
Rango de presiones	Vacío hasta 160 bar
Tasa de calentamiento	Muy lenta hasta 5000 K/s
Gas acarreador	Muy lento hasta 0.3m/s
Reacciones secundarias	Mínimas pero no cero

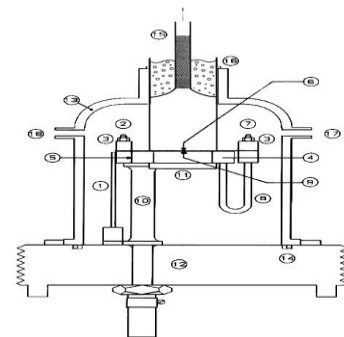


Figura A-1. Equipo [8]

Propiedades promedio de carbón utilizado (lignito alemán)

$$\rho_{coal} = 5.72 \frac{g}{cm^3} \quad d_p = 1.28 \times 10^{-2} cm \quad C_{coal_o} = 1.22 \times 10^{-2} g/cm^2$$

Los experimentos de pirólisis se llevaron a cabo en un tiempo de 1 s

$$T_{Op} = 850^\circ C \quad v_{gas} = 10 cm/s$$

Para experimentos de pirólisis se utilizó helio como gas acarreador a 1 y 5 bar de presión

En gasificación se utilizó una corriente de CO₂ a 10bar

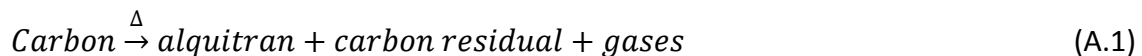
Formulación del modelo matemático

En este estudio se utilizaron 2 modelos cinéticos, además de incluir la descripción del transporte de masa, para poder describir el comportamiento experimental del reactor

Modelo cinético

Pirólisis

Para el desarrollo del modelo se tuvieron en cuenta las siguientes simplificaciones al proceso el cual se resume en la ecuación (A.1)



Lo cual significa que el carbón al ser sometido a altas temperaturas experimenta una pérdida de compuestos, que se pueden agrupar en Alquitrán y gases ligeros, dejando una estructura compuesta principalmente por carbono (carbón residual).

Se cuantifica únicamente la formación de alquitrán y gases, además del consumo de carbón dejando de forma implícita la generación de carbón residual



Es decir suponer que la masa al final después de la pirólisis es únicamente carbón residual, el cual estará disponible para reacciones de gasificación. Lo cual permite proponer el siguiente esquema de reacciones que será sujeto de estudio.



Figura A-2. Esquema de reacción

Las tasas de reacción propuestas para la producción de alquitrán y gases ligeros corresponden a una cinética de segundo orden respecto a la concentración de carbón, ya que diversos estudios demuestran que cinéticas de orden menor tienen varios problemas al ajustar los datos experimentales [18] además se utilizó un parámetro que permite establecer el límite de la conversión, ya que existe evidencia experimental de conversiones menores al 100% [8].

Las tasas de reacción propuestas son las siguientes:

$$R_1 = k_1 C_{coal_o}^2 (\theta_{coal} - \theta_{char_p})^2 \quad (A.3)$$

$$R_2 = k_2 C_{coal_o}^2 (\theta_{coal} - \theta_{char_p})^2 \quad (A.4)$$

Gasificación

El modelo cinético empírico considera únicamente la formación de CO a partir de la siguiente reacción:



Como lo demuestra la evidencia experimental, las conversiones son menores al 100% por lo cual se agregó un parámetro para limitar la conversión total, quedando el modelo de la siguiente manera

$$R_3 = k_3 C_{coal_o} (\theta_{char} - \theta_{char_r}) - k'_3 C_{co}^2 \quad (A.6)$$

Dónde:

θ_{coal} Es la fracción de carbón disponible para las reacciones de pirólisis

θ_{char} Es la fracción máxima de carbón residual que puede ser convertido a tiempo infinito

Estas fracciones están definidas de la siguiente manera

$$\theta_{Coal} = \frac{C_{coal}}{C_{coal_0}}$$

$$\theta_{Char} = \frac{C_{Char}}{C_{coal_0}}$$

Para considerar el efecto de la temperatura en las constantes cinéticas estas fueron descritas de acuerdo a la ecuación de Arrhenius

$$k_i = A_i e^{-\frac{E_{a_i}}{RT}}$$

T es la temperatura del sistema

$$E_{a_i} [=] cal/mol$$

Modelado del sistema experimental

La elección del modelo está basada en función del comportamiento del reactor así como la cantidad y calidad de mediciones experimentales disponibles.

El sistema en donde se encuentra confinado el carbón esta contenido entre 2 mallas de alambre como se muestra en la Figura A.3

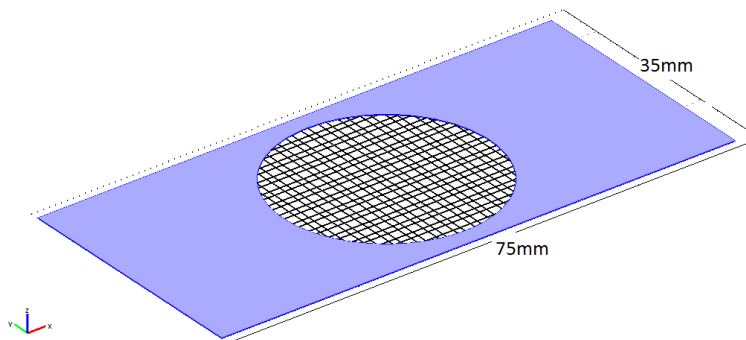


Figura A-3. Dimensiones de la malla de alambre

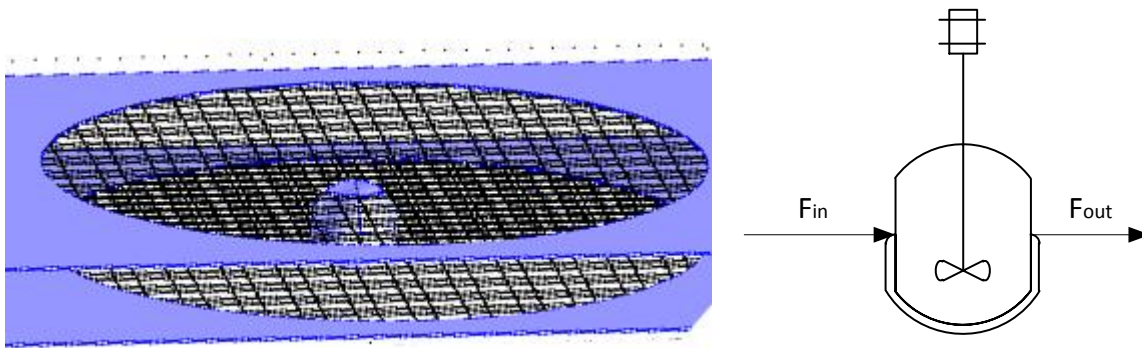


Figura A-4.Esquema simplificado del reactor

El espacio por donde pasa un flujo de gas, se consideró como un cilindro de diámetro 3cm y una altura igual al diámetro de una partícula

Principales suposiciones

- Las partículas de carbón tienen una forma esférica
- La transferencia de masa solo ocurre en la dirección axial
- La temperatura del reactor es de 850°C
- Al tener una tasa de calentamiento de 1000°C/s se supuso un sistema isotérmico.
- El sistema fue descrito como un reactor de tanque agitado ideal

Modelo del reactor

Utilizando un modelo pseudoheterogéneo se describieron 2 fases una gaseosa y una sólida que representa la partícula de carbón. Se utilizaron coeficientes de transporte interfaciales para conectar la fase gas con la fase homogénea, de esta manera se desacoplaron los fenómenos de transporte de materia de la cinética de reacción lo cual permite establecer que los parámetros cinéticos obtenidos son extrínsecos, es decir que no se verán afectados por procesos de transferencia de masa.

Pirólisis

La pirólisis solo ocurre en el sólido; debido a esto, para la fase gas solo se consideró únicamente transporte interfacial, de esta manera se establecen las siguientes ecuaciones de balance de materia.

$$\frac{dc_{g_i}}{dt} = \frac{F_o c_{g_{i0}} - F c_{g_i}}{V_r} + a_v k_g (c_{s_i} - c_{g_i}) \quad (\text{A.7})$$

Condición inicial

En $t=0$

$$c_{g_i} = 0 \quad (\text{A.8})$$

Para la partícula de carbón, el modelo describe el transporte interfacial, generación de gases ligeros y alquitrán, mediante la tasa de reacción correspondiente.

$$\frac{dc_{s_i}}{dt} = a_v k_g (c_{g_i} - c_{s_i}) + a_v \epsilon_p \sum_{i=1}^n R_i \quad (\text{A.9})$$

Condición inicial

En $t=0$

$$c_{s_i} = 0 \quad (\text{A.10})$$

$i = \text{alquitrán, gases}$

Para establecer la disminución en la concentración superficial de carbón es necesario realizar un balance de carbón bajo la suposición de que la densidad del sólido es constante. Se establece que la pérdida neta de materia en la partícula es debida a las reacciones de producción de volátiles

$$\frac{dm_{carbon}}{dt} = -A_p \sum_{i=1}^{n_r} R_i \quad (\text{A.11})$$

La concentración en la superficie se definió como

$$C_{coal} = \frac{\rho_{coal}}{3} r_p$$

Al sustituir en la definición de θ_{coal}

$$\theta_{coal} = \frac{C_{coal_0}}{C_{coal}(t)}$$

Reescribiendo el volumen en términos del radio de la partícula y sustituyendo en la ecuación (A.11) al simplificar se obtiene

$$\frac{dr_p}{dt} = -\frac{1}{\rho_{coal}} \sum_{i=1}^{n_r} R_i \quad (\text{A.12})$$

Con condición inicial

En $t=0$

$$r=r_p$$

En términos de θ_{coal}

$$\frac{d\theta_{coal}}{dt} = -\frac{1}{r_{p_0}\rho_{coal}} \sum_{i=1}^{n_r} R_i \quad (\text{A.13})$$

En $t = 0$

$$\theta_{coal} = 1 \quad (\text{A.14})$$

Gasificación

Para continuar con el consumo de carbono en el caso de gasificación se propone un balance de masa de forma análoga al propuesto para el consumo de carbón obteniendo la siguiente ecuación que describe los cambios en la estructura generada después de la pirólisis.

$$\frac{d\theta_{char}}{d\tau} = -\frac{tr}{r_{p_0}\rho_{coal}} R_3 \quad (\text{A.15})$$

En $t = 0$

$$\theta_{char} = \theta_{char_p} \quad (\text{A.16})$$

Esto permitirá un mayor consumo de carbón debido a la presencia de reacciones de gasificación

Solución numérica y simulaciones

Las ecuaciones de transferencia de masa fueron resueltas simultáneamente, utilizando el método de Runge Kutta Fehlberg. Las constantes cinéticas, coeficientes de transporte y fracciones θ_i fueron estimados utilizando los datos experimentales disponibles del programa experimental.

Resultados

Los modelos desarrollados en este estudio son comparados con datos experimentales [8]

Donde $x_{i,g} := \frac{c_{i,g}}{c_{no}}$, representa una concentración adimensional

Tabla A-2. Valor de parámetros estimados para pirólisis

Parámetro	Valor estimado	Unidades
k_g	5.81	cm/s
A_1	1.45×10^{12}	$\frac{cm^2}{g \cdot s}$
E_{a_1}	$47.52 \pm 1.06\%$	$\frac{Kcal}{mol}$
θ_{char_p}	$0.765 \pm 2.06\%$	
A_2	3.83×10^{12}	$\frac{cm^2}{g \cdot s}$
E_{a_1}	$47.5 \pm 5.71\%$	$\frac{Kcal}{mol}$

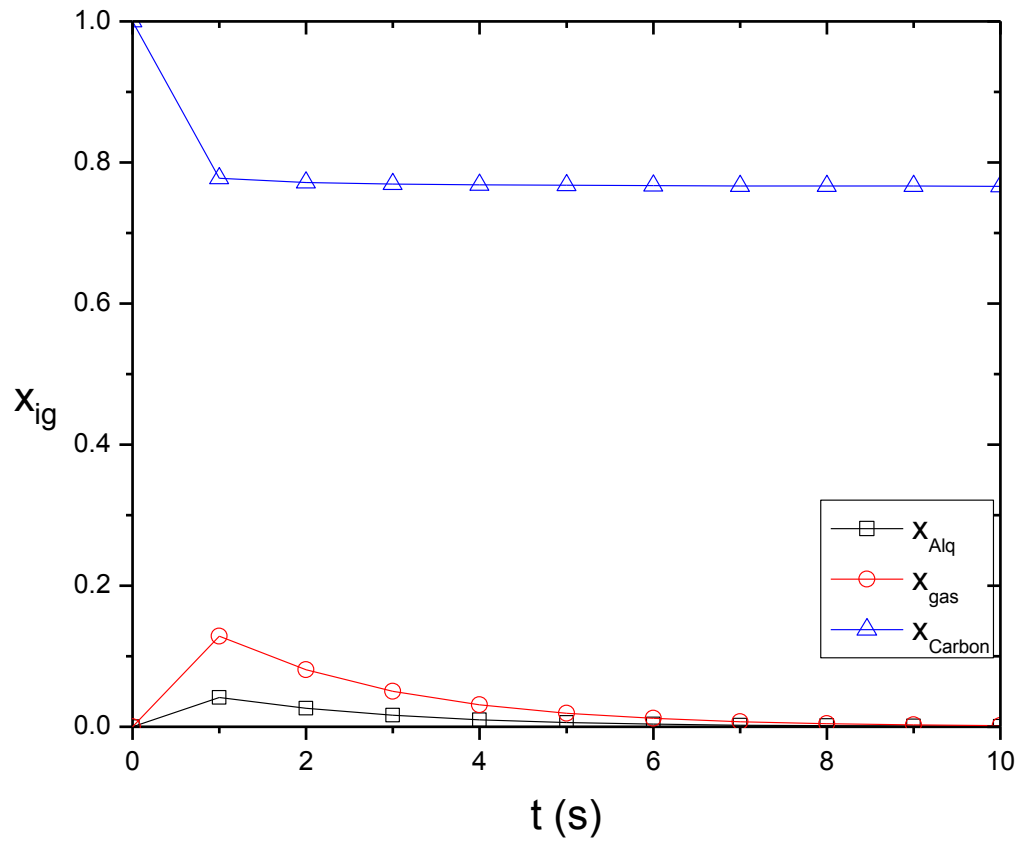


Figura A-5. Predicciones del modelo vs observaciones experimentales en pirólisis a $T=850^{\circ}\text{C}$, $P=1,5\text{bar}$.

Para poder conocer la masa de los gases y de los alquitránes generados se integraron en el tiempo, las predicciones para ambos, en el intervalo de 0 a 10 obteniendo los siguientes resultados.

Tabla A-3. Rendimientos experimentales para pirólisis [8]

x_{tar}	x_{gases}
0.152	0.367
0.149	0.372
0.148	0.375
0.152	0.377

Rendimientos predichos

$$x_{\text{alquitrán}} = 0.15$$

$$x_{\text{gases}} = 0.4$$

Gasificación

Los resultados obtenidos para el proceso de gasificación son los siguientes

Tabla A-4. Valor de parámetros estimados para pirólisis y gasificación

Parámetro	Valor estimado	Unidades	Parámetro	Valor estimado	Unidades
k_g	5.81	$\frac{cm}{s}$	E_{a_1}	$47.5 \pm 5.71\%$	$\frac{Kcal}{mol}$
A_1	1.45×10^{12}	$\frac{cm^2}{g \cdot s}$	A_3	4.5×10^{12}	$\frac{cm^2}{g \cdot s}$
E_{a_1}	$47.52 \pm 1.06\%$	$\frac{Kcal}{mol}$	E_{a_3}	$56.8 \pm 0.5\%$	$\frac{Kcal}{mol}$
θ_{char_p}	$0.765 \pm 2.06\%$		A_3'	$5 \times 10^{12} \pm 1.2\%$	$\frac{cm^2}{g \cdot s}$
A_2	3.83×10^{12}	$\frac{cm^2}{g \cdot s}$	E_{a_3}'	79.2	$\frac{Kcal}{mol}$
			θ_{char_r}	$0.509 \pm 2.49\%$	

El valor de las concentraciones de los gases y de los alquitránes se obtuvo mediante la integración en el tiempo de las predicciones en el intervalo de 0 a 60 obteniendo los siguientes resultados.

Tabla A-5. Rendimientos experimentales para gasificación [8]

x_{tar}	x_{gases}
0.105	0.751
0.095	0.524
0.095	0.578
0.104	0.743

Rendimientos predichos

$$x_{\text{alquitrán}} = 0.15 \quad x_{\text{gases}} = 0.77$$

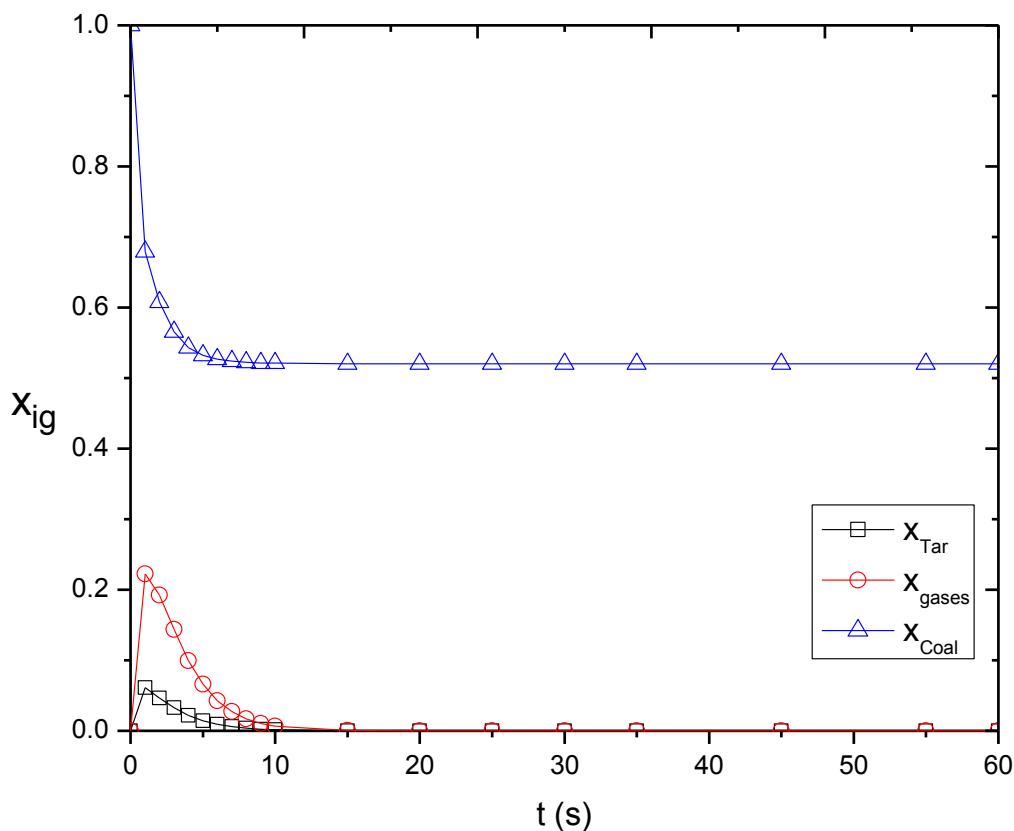


Figura A-6. Predicciones del modelo vs observaciones experimentales en pirólisis con gasificación a $T=850^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{bar}$.

Conclusiones

Se encontró que los modelos desarrollados predicen adecuadamente el consumo de carbón durante la pirólisis y la gasificación, además de que aproximan de forma adecuada los rendimientos para alquitránes y gases ligeros. En principio esto permite predecir los valores límite del consumo de carbón.

Se puede establecer que existe una relación entre los parámetros θ_{charp} y $\theta_{char\gamma}$, y la naturaleza del carbón estudiado, ya que, estos parámetros establecen la conversión máxima. En el caso de θ_{charp} en pirólisis determina la máxima cantidad carbón residual que estará disponible para gasificación, es decir, permite calcular el carbono que se puede

volatilizar. En gasificación el parámetro θ_{char_r} establece la máxima cantidad de carbón inerte, es decir limita el consumo carbón residual que se puede gasificar.

Por otro lado para la producción de gases y alquitránes en gasificación los modelos no tienen resultados muy favorables en predecir el rendimiento, lo cual puede ser debido a distintas reacciones de fraccionamiento térmico que pueden ocurrir en el alquitrán, y/o reacciones de gasificación de este mismo [33].

Apéndice B

Valores de los parámetros y constantes utilizados

TablaB-2.Fracciones vacías

Parámetro	Valor	Unidades
Fracción vacía en la emulsión	0.2	Adimensional
Fracción de sólidos en la emulsión	0.8	Adimensional
Fracción de solidos arena	0.9	Adimensional
Fracción de solidos carbón	0.1	adimensional

TablaB-3.Velocidad de las fases

Parámetro	Valor	Unidades
Velocidad de emulsión	9.95	cm/s
Velocidad de las burbujas	32.12	cm/s
Velocidad en lecho vacío	3.23	cm/s

TablaB-4.Propiedades de los fluidos

Propiedad	Valor	Unidades
Densidad del solido carbón	0.17	mol/cm^3
Densidad de solido arena	0.044	mol/cm^3
C_p de arena	10.97	$cal/mol K$
C_p de sólido carbón	2.55	$cal/mol K$
C_p promedio de gases	10.37	$cal/mol K$

TablaB-5.Parámetros de transporte

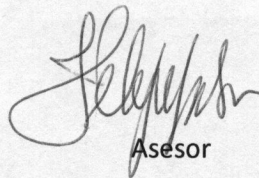
Parámetro	Valor	Unidades
Coefficiente de difusividad	1.36	cm^2/s
k_g	9.87	cm/s
h	1.09×10^{-2}	$cal/cm^2 s K$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**Modelación del Proceso
"Oxy- Fuel " de Carbón en un
Reactor de Lecho Fluidizado**

Tesis que presenta
José Guillermo Rivera de la Cruz
Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química



Asesor

Dr. Héctor Felipe López Isunza

Posgrado

Maestría en Ingeniería Química

Marzo 2012