



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE Ni/ γ -Al₂O₃ Y SU APLICACIÓN EN LA GASIFICACIÓN DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DERIVADOS DEL PINO

Proyecto que se presenta a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química como requisito parcial para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTADO POR:
GILBERTO TOLEDO CHÁVEZ

ASESOR:
Doctor en ciencias en ingeniería química: RAFAEL MAYA YESCAS.

CO-ASESOR:
Doctor en ciencias químicas: JUAN ZÁRATE MEDINA.

LINEA DE INVESTIGACIÓN:
INGENIERÍA DE PROCESOS
(REACTORES Y REACCIONES)

Morelia, Michoacán.

Febrero 2014.



Asunto: Aprobación de Impresión de Tesis

Oficio número 55/2013/2014.

Ing. J. Carlos Estrada Toledano
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.
P r e s e n t e.-

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la Tesis: "SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE $Ni/\gamma-Al_2O_3$ Y SU APLICACIÓN EN LA GASIFICACIÓN DE RESIDUOS LIGNOCELULOSICOS DERIVADOS DEL PINO" después de haber revisado el manuscrito que presentó el alumno **Gilberto Toledo Chávez** con matrícula 0106003A, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 31 de Enero de 2014.

Presidente o Asesor: Dr. Rafael Maya Yescas 04002040

Coasesor: Dr. Juan Zarate Medina 97003581

Vocales:

Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga 07001002

Dr. Rafael Huirache Acuña 11000201

Dr. Javier Lara Romero 02000245

Dr. Javier Lara Romero
Jefe de la División de Estudios de Posgrado
Ingeniería Química.



DIVISION DE ESTI
DE POSGRAD



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58060 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax: 443. 327 3584
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

JER/mcpa.

ÍNDICE

Resumen	v
Abstract	vi
I. Introducción	
I.1. Descripción del Proyecto.	1
I.2. Justificación de la Investigación.	5
I.3. Ubicación del Proyecto.	6
I.4. Hipótesis.	6
I.5. Objetivos.	6
II. Marco Teórico	
II.1. Materia prima a gasificar.	7
II.2. Operación de los gasificadores.	10
II.3. Variables a considerar en el diseño del gasificador.	11
II.4. Consideraciones previas a la síntesis de catalizadores. Definición y conceptos útiles del método de precipitación	14
II.5. para síntesis de soportes de catalizadores e impregnación de fase activa.	18
III. Metodología	21
IV. Resultados y Discusión	
IV.1. Fabricación del soporte.	22
IV.2. Impregnación de la fase activa y reducción.	26
IV.3. Sistema de monitoreo de gases.	28
IV.4. Pruebas a la materia prima y con el equipo de gasificación.	30
V. Conclusiones	37
VI. Diagrama de Actividades	39
VII. Bibliografía	40
VIII. Apéndices	
VIII.1. Procedimiento para producción de soportes de gama alúmina.	42
VIII.2. Caracterización de los soportes producidos de gama alúmina.	44
VIII.3. Análisis del reactor de producción de pseudoboehmita desde el punto de vista del balance de masa y energía en el reactor semicontinuo.	47
VIII.4. Morfología y mapeo del polvo de γ -Al ₂ O ₃ y extrudados de γ -Al ₂ O ₃ 10%p y 20%p Ni, mediante el uso de SEM.	54
VIII.5. Diseño del equipo de gasificación propuesto y sus accesorios.	58
VIII.6. Datos obtenidos de la gasificación de aserrín de pino y análisis.	64
VIII.7. Cálculos en el horno-reactor.	69
IX. Glosario	71

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

TABLA I.1.1	Especies maderables producidas en México 2011.	1
TABLA I.1.2	Distribución de la materia prima.	2
FIGURA I.1.1	Volumen de producción forestal maderable en México.	2
FIGURA I.1.2	Volumen de producción forestal maderable en México. (Aplicación).	3
FIGURA II.1.1	Composición de materiales lignocelulósicos	7
TABLA II.1.1	Valores de kWe para diferentes las temperaturas.	9
TABLA II.1.2	Porcentajes aproximados de composiciones del syngas.	9
FIGURA II.3.1	Diferentes tipos de hogares (boquillas) para gasificadores <i>Downdraft</i> .	12
TABLA II.3.1	Principales reacciones ocurridas en la gasificación.	14
FIGURA II.4.1	Catalizador monolítico (tipo honeycomb) y los sitios activos.	15
TABLA II.4.1	Materiales utilizados comúnmente	16
FIGURA II.5.1	Secuencia de deshidratación.	19
FIGURA IV.1.1	Control de temperatura de calefacción del reactor.	23
FIGURA IV.1.2	Difractograma de DRX obtenido de los polvos secados del lote final a 100° C.	24
FIGURA IV.1.3	Difractograma de DRX obtenido de los polvos calcinados a 500° C.	24
FIGURA IV.1.4	Difractograma de los lotes producidos de pseudoboehmita con variación en parámetros de operación.	25
FIGURA IV.1.5	Datos de area superficial, obtenida por el método BET.	26
FIGURA IV.2.1	Mapeo del cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 10% de Ni, acercamiento 1000x.	27
FIGURA IV.2.2	Mapeo del cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 20% de Ni, acercamiento 2500x.	28
FIGURA IV.3.1	Comportamiento del catalizador 10% de Ni a diferentes temperaturas.	29
FIGURA IV.3.2	Composiciones de Níquel en el catalizador vs voltaje en los sensores.	30
FIGURA IV.4.1	Estructura del levoglucosan (Shafizadeh, 1984).	31
FIGURA IV.4.2	Residuos condensables.	32

TABLA IV.4.1	Valores de composición en el horno de pirólisis y la salida del reactor (en referencia a los voltajes base).	33
FIGURA IV.4.3	Catalizador de 10% de Ni desactivado.	34
FIGURA IV.4.4	Catalizadores regenerados a 400°C.	34
FIGURA IV.4.5	Residuo carbonoso de la muestra de aserrín	35
FIGURA IV.4.6	Micrografía y EDS del residuo obtenido de carbón.	35
FIGURA IV.4.7	Probeta contenedora con muestra de gas limpio.	36
FIGURA IV.4.8	Prueba de flama del gas producido en el horno y reactor respectivamente.	36
VI. Diagrama de actividades		39
FIGURA VIII.1.1	Bombas de pulsos, empleadas en el proceso de producción de pseudoboehmita.	42
FIGURA VIII.1.2	Filtrado de la pseudoboehmita.	43
FIGURA VIII.2.1	Prueba mecano-química, para comprobar existencia de fase pseudoboehmitica.	44
FIGURA VIII.2.2	Equipo utilizado para análisis BET al producto obtenido.	45
FIGURA VIII.2.3	Secuencia de impregnación de fase activa en extrudados.	45
FIGURA VIII.3.1	Reactor semicontinuo.	47
FIGURA VIII.3.2	Reactor para producción de pseudoboehmita.	48
TABLA VIII.3.1	Entalpías de formación y capacidades caloríficas.	51
TABLA VIII.3.2	Entalpías calculadas a 50° C (333.15 K).	52
FIGURA VIII.4.1	Micrografía de polvo de gama alúmina, acercamiento 5000x.	54
FIGURA VIII.4.2	Micrografía de cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 10% de Ni, acercamiento 50x.	55
FIGURA VIII.4.3	Micrografía de cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 10% de Ni, acercamiento 5000x.	55
FIGURA VIII.4.4	Micrografía de cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 10% de Ni, acercamiento 2500x.	56

FIGURA VIII.4.5	Micrografía de perforación de la superficie del cilindro extrudado de gama alúmina, impregnado con 10% de Ni, acercamiento 2000x.	56
FIGURA VIII.4.6	Micrografía del cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 20% de Ni, acercamiento 50x.	57
FIGURA VIII.4.7	Micrografía del cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 20% de Ni, acercamiento 2500x.	57
FIGURA VIII.5.1	Colector electrostático.	58
FIGURA VIII.5.2	Celda unitaria del separador electrostático.	58
FIGURA VIII.5.3	Lamina de fluido.	60
FIGURA VIII.6.1	Balanza termogravimétrica y grafico obtenido.	64
FIGURA VIII.6.2	Rampa de calentamiento durante la pirólisis.	64
FIGURA VIII.6.3	Cápsula de prueba con el aserrín de pino.	65
FIGURA VIII.6.4	Reactores empacados.	65
FIGURA VIII.6.5	Sistema propuesto de gasificación y analizador de gases.	66
FIGURA VIII.6.6	Grafico de calibración para el sensor de metano.	66
FIGURA VIII.6.7	Grafico de calibración para el sensor de gas LP.	66
FIGURA VIII.6.8	Grafico de calibracion para el sensor de monóxido de carbono.	66
FIGURA VIII.6.9	Grafico de calibracion para el sensor de hidrógeno.	66
FIGURA VIII.6.10	Interfaz de usuario del analizador de gases programado en Lab-View.	68
FIGURA VIII.6.11	Equipo de proceso empleado para gasificar el material lignocelulósico.	68
TABLA VIII.7.1	Características físicas de los catalizadores sintetizados.	69
TABLA VIII.7.2	Datos obtenidos en la pirólisis del aserrín de pino en el horno.	69
TABLA VIII.7.3	Tabla de cálculo de moles.	70
TABLA VIII.7.4	Valores encontrados para los componentes de pirólisis.	70

RESUMEN:

Síntesis de Catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ y su Aplicación en la Gasificación de Residuos Lignocelulósicos derivados del Pino

Presentado por: Gilberto Toledo Chávez

Febrero de 2014

Dirigida por: Dr. Rafael Maya Yescas, Dr. Juan Zarate Medina

Desarrollada en la División de Estudios de Posgrado - Facultad de Ingeniería Química

La gasificación es un proceso que fue ampliamente utilizado en los inicios del siglo pasado, y en años recientes ha despertado de nuevo interés principalmente por su aplicación en el tratamiento de residuos forestales, industriales e incluso urbanos, como primer paso para producir energía de manera sustentable.

En gran mayoría de investigaciones acerca de este proceso aire, oxígeno, vapor, o mezclas de los tres han sido utilizados como "agentes gasificantes". Sin embargo, en muchos de estos desarrollos no se emplearon catalizadores. Recientemente, a fin de hacer más eficiente el proceso y moderar las condiciones a las que las reacciones de gasificación se llevan a cabo, se han presentado diversas investigaciones sobre los efectos de catalizadores en favorecer una o varias de las reacciones que se llevan a cabo. Los catalizadores principalmente de níquel soportados en gama-alúmina, bajo atmósfera de gas inerte o bajo presión de los mismos gases producidos, exhibieron altos rendimientos a gas de síntesis, rico en hidrógeno y monóxido de carbono, en un intervalo de temperaturas relativamente bajas (500°C - 650°C) y presiones moderadas (5 bar- 15 bar). En este trabajo se realizó la preparación de catalizadores partiendo de la síntesis de gama-alúmina, usando materiales de calidad industrial y depositando, posteriormente, por impregnación incipiente, níquel en proporciones de 10%p, 15%p y 20%p; con estos catalizadores se desintegraron los gases provenientes de la pirólisis de aserrín de pino, obteniéndose gas de síntesis con diferentes proporciones CO/H₂. A los resultados se les realizó un análisis de sensibilidad, encontrando que el mejor catalizador tipo Ni/ γ -Al₂O₃ es aquel con 10%p del metal. Estos resultados fueron obtenidos en un reactor, escala laboratorio, de diseño propio.

Palabras claves: Gasificación, catalizadores, gas de síntesis, pirólisis.

ABSTRACT

Synthesis of Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts and their application in Gasification of Lignocellulosic Residues derived from Pine Wood

Presented by: Gilberto Toledo Chavez

February 2014

Advisers: Prof. Rafael Maya Yescas & Prof. Juan Zárate Medina

Thesis developed at the División de Estudios de Posgrado - Facultad de Ingeniería Química

Gasification is a process that was used extensively during the early last century, but in recent years has sparked renewed interest, mainly because of its application in the treatment of forestry, agricultural, industrial and urban residues, as first step for sustainable energy production.

In most research on this topic air, oxygen, steam, or mixtures of the three have been used as "gasifying agents." However, in many of these developments no catalysts were used. Recently, in order to streamline the process and to reduce severity on the operating conditions at which gasification reactions are carried out, there have been various studies on the effects of catalysts in promoting one or more of the reactions taking place. Nickel catalysts supported mainly on γ -alumina, under inert gas atmosphere or under pressure of product gases, exhibited high yields of synthesis gas, rich in hydrogen and carbon monoxide, in a range of relatively low temperatures (500°C - 650°C) and moderate pressures (5 bar-15 bar). In this work the catalyst preparation was performed based on the synthesis of γ -alumina from industrial grade materials and thereafter depositing, by incipient impregnation, nickel in amounts of 10 wt%, 15 wt% and 20 wt%; with these catalysts disintegration of gases from the pyrolysis of pine sawdust was carried out, yielding syngas with CO/H₂ in different proportions. A sensitivity analysis of results was performed, finding that the best catalyst Ni/ γ -alumina is the one with 10 wt% of metal. These results were obtained in a self-designed reactor at laboratory scale.

Keywords: Gasification, catalysts, syngas, pyrolysis.

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Descripción del Proyecto

La presente investigación está encaminada a la síntesis de catalizadores y su aplicación al proceso de gasificación, con el fin de favorecer la formación de gas de síntesis (hidrógeno y monóxido de carbono) en dicho proceso; así como el de resolver los problemas operativos que esta acción genera. Por tal motivo es importante conocer de manera detallada el origen de la materia prima, las reacciones que se llevan a cabo y las variables operativas que intervienen, ya que de ello dependerá el diseño adecuado tanto del catalizador como del reactor.

La gasificación, es una tecnología que se ha empleado durante más de un siglo. Los gasificadores de madera jugaron un papel importante en el pasado en la sustitución de combustibles derivados del petróleo en los motores de combustión interna, ya que durante la Segunda Guerra Mundial automóviles, camiones, barcos, trenes fueron impulsados por gasificadores alimentados con madera y carbón vegetal. Sin embargo cayó en desuso después de esta guerra debido a sus desventajas técnicas y económicas en comparación con la disponibilidad de combustibles fósiles; por ello, concluida la guerra se regresó en su totalidad al uso de los combustibles derivados del petróleo. A pesar de haber sido utilizado desde finales del siglo XIX, en años recientes este proceso ha recobrado interés, ya que proporciona una opción factible y amigable con el ambiente para transformar los residuos agrícolas, forestales, urbanos, en combustibles, de manera rentable; constituyendo una alternativa a los combustibles fósiles, además de aprovechar residuos y simultáneamente generar productos con alto valor agregado.

De acuerdo a datos que se encuentran publicados en el Anuario Estadístico de los Estados Unidos Mexicanos (INEGI, 2012) se tiene que el pino es la especie que más se explota en comparativa con otras fuentes (Tabla I.1.1, Figura I.1.1), y se conoce también la forma en que su madera se procesa (Tabla I.1.2).

TABLA I.1.1 Especies maderables producidas en México 2011.

Volumen de la producción forestal maderable 2011.							
Miles de metros cúbicos rollo							
Año	Pino	Oyamel	Otras coníferas	Encino	Otras latifoliadas	Preciosas	Comunes tropicales
2011	4410	255	52	572	250	54	304

TABLA I.1.2 Distribución de la materia prima.

Volumen de la producción forestal maderable 2011.						
Miles de metros cúbicos rollo						
Año	Escuadría	Celulosa	Chapa/ triplay	Postes, pilotes y morillos	Combustibles (leña y carbón)	Durmientes
2011	4231	480	290	195	654	47

Los principales estados productores en 2011 fueron Durango (27.5%), Chihuahua (18.3%), Michoacán (8.7%), Oaxaca (5.9%) y Jalisco (5.9%), mismos que contribuyeron con el 66.3% de la producción total nacional, equivalente a 3.6 millones de metros cúbicos rollo.

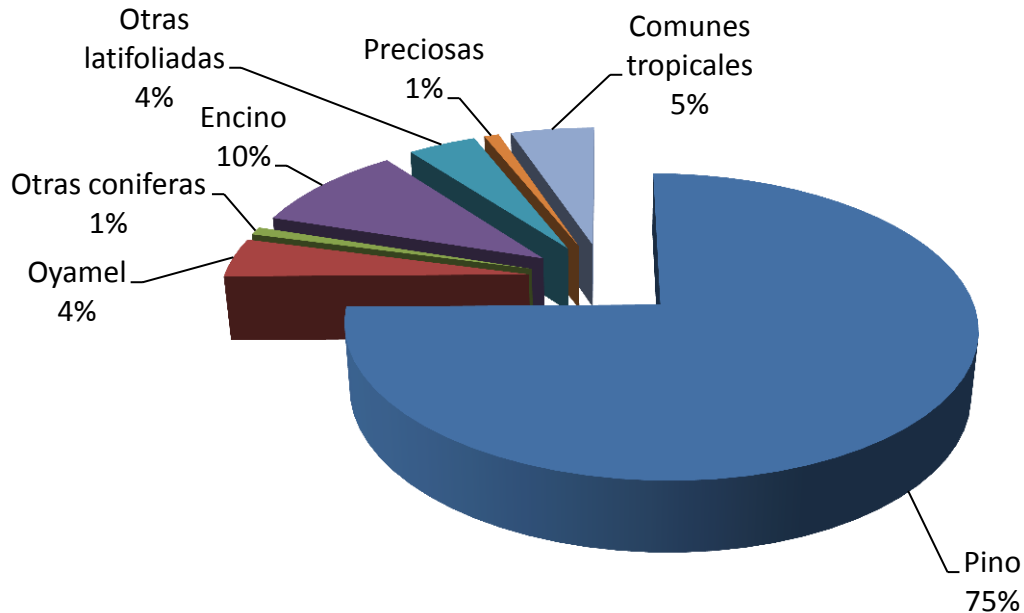


FIGURA I.1.1. Volumen de producción forestal maderable en México.

Como se muestra en la Figura I.1.2., la escuadría es el destino de la mayor parte de la producción forestal en México, generando así gran cantidad de residuos (por ejemplo cortezas, astillas y aserrín); la otra aplicación de este material es el que se emplea en forma de combustible, leña o carbón, los cuales pueden sustituirse por técnicas de gasificación para producir el mismo beneficio, pero aprovechando de manera más eficiente y limpia su transformación.

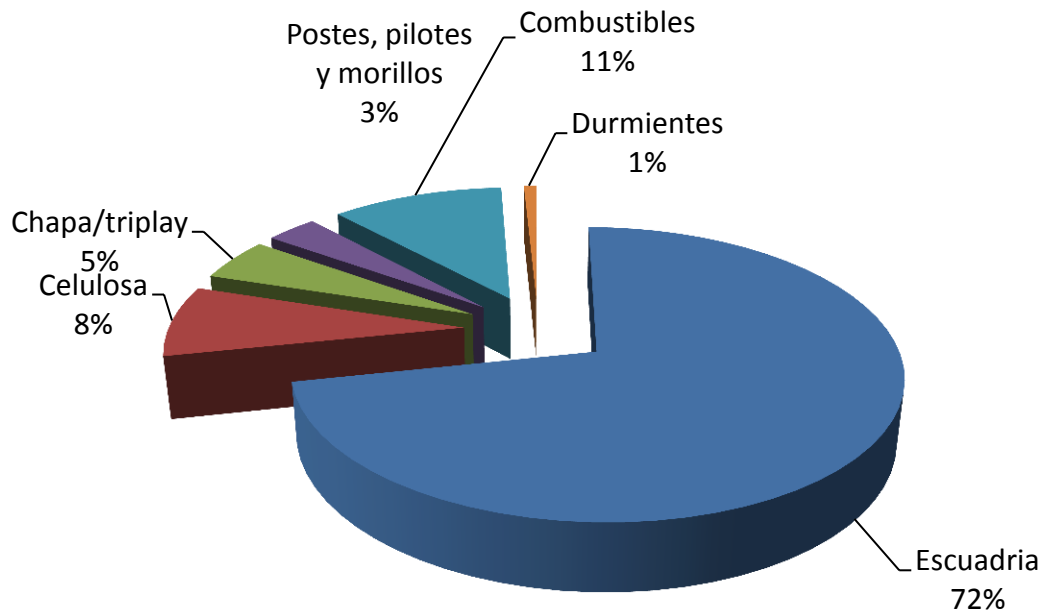
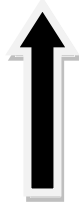


FIGURA I.1.2. Volumen de producción forestal maderable en México.
(Aplicación)

La gasificación es un proceso termoquímico en el cual un material hidrocarbonado es transformado en gas combustible de bajo poder calorífico (en el caso que éste sea diluido con aire) a través de una serie de reacciones químicas, en presencia de uno o varios agentes gasificantes (aire, oxígeno y/o vapor de agua). El oxígeno se encuentra en proporción inferior a la estequiometría o incluso en ausencia, provocando oxidación parcial o incompleta. El *syngas* producido (“synthesis gas” o “gas de síntesis”) está compuesto principalmente por monóxido de carbono e hidrógeno, y puede contener pequeñas cantidades de otros gases.

La composición del *syngas* está sujeta a las condiciones en las que se realiza la gasificación; la materia prima y el agente gasificante son los parámetros que primeramente determinan el mayor o menor contenido en energía del gas de producto.

El uso de catalizadores favorece la formación mayoritaria de algunos de los componentes, que a su vez mejoran significativamente el poder energético del *syngas* y reducen las temperaturas de operación en las zonas más calientes, como es el caso de la zona de reducción. La energía de este gas se incrementa cuando se utilizan otros agentes gasificantes, de acuerdo al siguiente orden $O_2 > H_2O > H_2$. A continuación se resumen algunas particularidades del proceso y la composición del *syngas*.



Con catalizadores y H₂: Se forma CH₄
Con aire y agua (H₂O): Se forma CO + N₂ + H₂
Con oxígeno (O₂) y agua (H₂O): Se forma CO + H₂
Con aire: Se forma CO + CO₂ + N₂
Oxígeno (O₂): Se forma CO + CO₂

Existen dos principales tecnologías de gasificación en función al tipo de gasificador:

1. La de lecho móvil, que a su vez se subdivide dependiendo del sentido de las corrientes de combustible y agente gasificante:

- Cuando las corrientes son paralelas, el gasificador se denomina “*downdraft*”.
- Cuando circulan en sentido opuesto, se denomina “*updraft*” o de contracorriente.

2. La de lecho fluidizado, subdividida en tiro directo y *downdraft*, en la que el agente gasificante mantiene en suspensión a un gas inerte y al combustible, hasta que las partículas de éste se gasifican y se convierten en cenizas volátiles, y éstas son arrastradas por la corriente de syngas. En el caso de los gasificadores del tipo invertido (*downdraft*), los hidrocarburos y alquitranes producidos en el proceso atraviesan un lecho incandescente de carbón que generalmente es vegetal, transformándose en hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, entre otros, lográndose así descomposición total. En esto radica la principal ventaja de los gasificadores del tipo invertido, producir un gas con bajo contenido de alquitranes. Los inconvenientes de estos gasificadores en comparativa con los de tiro directo, son: baja eficiencia, necesitan utilizar combustibles preparados, forman más escoria, no existe intercambio interno de calor, y el gas producido es más pobre.

Los gasificadores de corriente descendente o *downdraft* son apropiados en sistemas con potencias inferiores a 1 MWatt (Forest Industries, División FAO); como desventajas operativas en todos los tipos de gasificadores antes mencionados se pueden mencionar:

- Riesgo de explosión.
- Se debe tener especial cuidado en el sello de tuberías, sopladores, etc., ya que una fuga de gas representa riesgos tóxicos por contener monóxido de carbono principalmente.

El uso de catalizadores, tradicionalmente níquel, níquel-hierro, o en base a metales alcalino-térreos (Arauzo, y col., 1994) aumenta la conversión y la selectividad a productos gaseosos (H₂, CO, CH₄) a temperaturas moderadas (500°C - 700°C) con respecto al proceso sin catalizadores, evitando con ello la formación de escorias (McNaughton-1990).

Los gasificadores, de manera general, son relativamente fáciles de construir; pero su operación presenta algunas dificultades por las variables extremas que a veces se manejan, tales como alta temperatura y el empleo de gases altamente venenosos; pero pese a ello sigue siendo un proceso apropiado fuente de suministro de energía descentralizada, o eliminadora de residuos para zonas rurales, urbanas e industriales (Forest Industries, Division FAO).

I.2. Justificación de la Investigación

A partir de la década de los 70's el aumento de los precios del petróleo ha llevado a un renovado interés en tecnologías de gasificación de los residuos lignocelulósicos, especialmente en los países dependientes de las importaciones de petróleo. La investigación sobre la tecnología de los sistemas de gasificación ha proporcionado diseños modernos que funcionan de forma fiable a un nivel de habilidad técnica, adecuada para aplicaciones rurales o incluso en las grandes urbes donde el tema de residuos ha comenzado a ser un gran problema, ya que a su vez este proceso ofrece una ruta para su tratamiento. Estos sistemas son de carácter económico bajo ciertas condiciones, pero la instalación y la fabricación de esta tecnología no está ampliamente disponible y su utilización comercial es limitada. Por ello, en este proyecto se pretende desarrollar métodos de obtención de catalizadores y reactores de gasificación costeables, en base al estudio fundamental de la operación de estos sistemas.

I.3. Ubicación del proyecto

-Área de investigación: Ingeniería de procesos (Reactores y reacciones)

-Cobertura del proyecto: Síntesis de catalizadores de níquel sobre gama alúmina y prueba desempeño en el proceso de gasificación. Aplicable en Municipios circundantes de Morelia y Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Tipo de Investigación: Ingeniería de procesos (Reactores y reacciones) Aplicada, Innovación tecnológica.

I.4. Hipótesis

La composición del gas de síntesis obtenido de la gasificación (a condiciones de baja severidad) de residuos lignocelulósicos provenientes de madera de pino, se enriquecerá en su contenido de monóxido de carbono e hidrógeno, por medio del aprovechamiento de la capacidad desintegradora de moléculas orgánicas de un catalizador de níquel soportado en gama alúmina.

I.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

Generar un sistema de aprovechamiento de residuos lignocelulósicos provenientes de madera de pino, por medio de catalizadores de níquel soportado en gama alúmina que promuevan el enriquecimiento en el contenido de monóxido de carbono e hidrógeno, a baja severidad, del gas de síntesis proveniente del proceso de gasificación de estos residuos.

1.5.2 Objetivos Particulares

- Construir un sistema de producción de precursor (pseudoboehmita) del soporte catalítico, que garantice repetibilidad, bajo costo y características deseadas.
- Fabricar catalizadores de gama-alúmina extrudado e impregnado con níquel en proporciones de 10 %p, 15 %p, 20 %p.
- Construir un equipo que permita gasificar residuos lignocelulósicos, de fácil operación y seguridad.
- Evaluar el desempeño de los catalizadores producidos en la gasificación de aserrín de pino, monitoreando el proceso en línea.

II. MARCO TEÓRICO

II.1. Materia prima a gasificar

La materia prima considerada para gasificar es madera, cuya composición como material hidrocarbonado se ha prácticamente estandarizado de manera burda. La Figura II.1.1. muestra un aproximado de la cantidad de compuestos base que son susceptibles a degradación térmica, considerando que los intermedios como hidroximetilfurfural, pentosas, hexosas, entre otros, se descomponen hasta unidades elementales por efecto de la pirólisis, para finalmente ser transformados a hidrógeno, bióxido de carbono, monóxido de carbono, y otros.

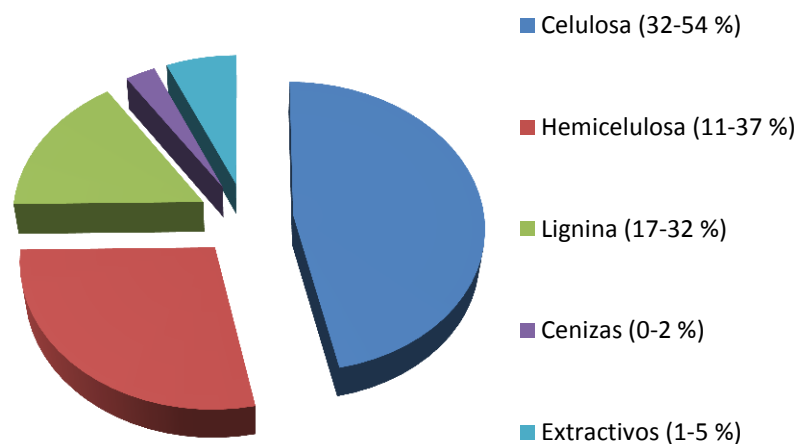


FIGURA II.1.1. Composición de materiales lignocelulósicos.

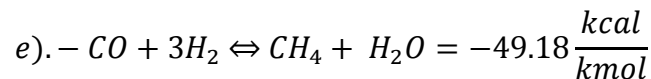
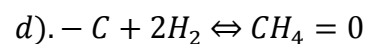
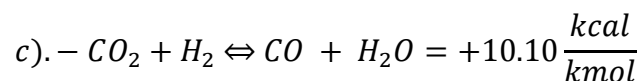
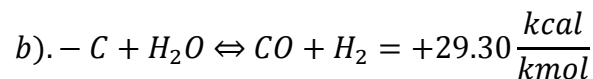
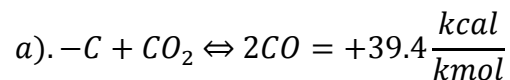
Químicamente, la madera es una sustancia bastante compleja; celulosa, hemicelulosa y lignina, son sus principales componentes, y sus pesos moleculares son desconocidos. Sin embargo, la proporción de átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno en la madera puede ser expresada, aproximadamente, a través de la fórmula empírica C₆H₉O₄ (Ramos, 2010). Aunque esta fórmula no es específica para las moléculas que forman a la madera, puede ser utilizada con fines de análisis; en base a ella, el peso molecular equivalente es de 145 g/mol. Similarmente, se ha calculado un valor medio de calor de combustión (o poder calorífico) para la madera seca de 4,775 kcal/kg (Elvira y Hernando, 1989).

En cuanto a las propiedades energéticas se puede mencionar al poder calorífico, el cual se define como la cantidad de calor que es liberado mientras el material se oxida completamente.

El poder calorífico de los residuos lignocelulósicos varía de acuerdo con la especie y el tipo de material combustible. La energía calorífica desprendida por la materia celulósica, en promedio, es de 4,777 kcal/kg de materia seca. Un intervalo que comprenda todo tipo de plantas está entre 4,060 kcal/kg y 5,494 kcal/kg (Vélez, 2000c).

El calor de combustión de las distintas especies varía según el contenido de resinas y aceites (Vélez, 2000c), que tienen mayor valor energético que la materia celulósica. Generalmente, las coníferas exhiben calores de combustión más altos que las latifolias. También las especies que contienen aceites esenciales exhiben valores más altos, en contraste de las que no los tienen. Asimismo, las plantas vivas exhiben mayor calor de combustión que las plantas muertas, porque éstas han perdido una cantidad importante de las sustancias extractivas.

Con el paso de los años y la mejora en los equipos de análisis, se ha tratado de entender como ocurre la gasificación, y aunque el proceso es demasiado complejo se han tratado de proponer de manera muy general la secuencia de las reacciones más importantes que tienen lugar en el equipo, principalmente en la zona de reducción entre los diferentes reactivos gaseosos y sólidos tal como sigue:



Las reacciones (a) y (b) son las principales reacciones de reducción, y muestran que requiere calor, mismo que es adicionado al carbón de manera externa. La reacción (c) describe el llamado equilibrio agua-gas o "water-shift". Para cada temperatura, en teoría, la relación entre el producto de la concentración de monóxido de carbono (CO) y vapor de agua (H₂O) y el producto de las concentraciones de dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂) es fijado por el valor de la constante de equilibrio (K_{WE}) (Tabla II.1.1).

En la práctica, la composición de equilibrio del gas sólo se puede alcanzar en los casos en que la velocidad de reacción y el tiempo de reacción sean suficientes.

$$K_{we} = \frac{(CO) * (H_2O)}{(CO) * (H_2)}$$

Tabla II.1.1. Valores de K_{we} para diferentes las temperaturas.

Temperatura (°C)	Kwe
600	0.38
700	0.62
800	0.92
900	1.27
1000	1.60

Una introducción al concepto de equilibrio agua-gas ofrece la oportunidad de calcular la composición del gas teóricamente a partir de un gasificador que ha alcanzado el equilibrio (Tabla II.1.2) según (Forest Industries Division FAO). El procedimiento consiste en calcular, a partir de los de los balances de masa, los cuatro elementos principales entrantes (de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno), un balance de energía sobre el sistema y la relación dada por el equilibrio agua-gas (Tabla II.1.1).

Tabla II.1.2 Porcentajes aproximados de composiciones del syngas.

Componente	Gas de madera (% Vol.)	Gas del carbón (% vol)
Nitrógeno	50-54	55-65
Monóxido de carbono	17-22	28-32
Dióxido de carbono	9-15	1-3
Hidrógeno	12-20	4-10
Metano	2-3	0-2
Poder calorífico del gas kJ/m ³	5000-5900	4500-5600

A partir de estas aproximaciones se puede suponer que las cantidades de metano en el producto gaseoso por kg de combustible seco son constantes. Esto permite el cálculo de composiciones de gas para una amplia gama de parámetros de entrada (contenido de humedad del combustible) y características del sistema (pérdidas de calor por convección, radiación y calor sensible en el gas).

II.2. Operación de los gasificadores

El combustible se introduce en la parte superior, el aire normalmente en un nivel intermedio y el gas se extrae en el fondo. Es posible distinguir cuatro zonas separadas en el gasificador, cada una de ellas caracterizada por un paso importante en el proceso de conversión del combustible:

a).- Zona de secado

El combustible sólido se introduce en el gasificador en la parte superior. No es necesario utilizar un alimentador de combustible complejo, debido que una pequeña cantidad de fugas de aire puede ser tolerada en este espacio. Como resultado de la transferencia de calor desde las partes bajas de la gasificación, el secado de la madera o biomasa como combustible se presenta en esta sección del equipo. El vapor de agua fluirá hacia abajo y será añadido a la zona de oxidación. Parte de él se puede reducir a hidrógeno y el resto va a terminar como la humedad en el gas.

b).- Zona de pirólisis

A temperaturas superiores a 250°C se comienza la pirólisis. Los detalles de estas reacciones no son bien conocidos, pero se puede suponer que moléculas grandes, tales como celulosa, hemicelulosa y lignina, se descomponen en moléculas de tamaño medio. El flujo de productos de pirólisis baja hasta las zonas más caliente del gasificador. Algunos serán quemados en la zona de oxidación, y el resto se va a reducir a moléculas más pequeñas de hidrógeno, metano, monóxido de carbono, etano, etileno, etc., si permanecen en la zona caliente el tiempo suficiente. Si el tiempo de residencia en la zona caliente es demasiado corto o la temperatura demasiado baja, entonces las moléculas de tamaño medio pueden escapar y se condensarán como alquitranes y aceites (tar), en las partes de más bajas temperaturas del sistema.

c).- Zona de oxidación

En esta zona se introduce el oxígeno (aire o algún otro gasificante). La reacción con oxígeno es altamente exotérmica y el resultado es un incremento de la temperatura hasta 1200°C - 1500°C, si no es controlada correctamente. Como se mencionó anteriormente, una importante función de esta zona, además de la generación de calor, es convertir prácticamente todos los productos condensables provenientes de la zona de pirólisis. Para evitar puntos fríos en la zona de oxidación, las velocidades de entrada de aire y la geometría del reactor deben ser bien elegidas. Generalmente se emplean dos métodos para uniformar la distribución de temperaturas:

- Reducción del área en sección transversal a una cierta altura del reactor ("garganta").
- Difusión de las boquillas de entrada de aire sobre la circunferencia de la área reducida de sección transversal, o, alternativamente, mediante una entrada de aire central con un dispositivo adecuado de distribución.

d) Zona de reducción

Los productos de reacción de la zona de oxidación (gases calientes y carbón) se mueven hacia abajo de la zona de reducción. En esta zona el calor sensible de los gases y carbón se convierte tanto como sea posible en energía química del gas pobre (punto de interés para uso del catalizador). El producto final de las reacciones químicas que tienen lugar en la zona de reducción, es un gas combustible.

II.3. Variables a considerar en el diseño del gasificador

Las cenizas que resultan de la gasificación de la biomasa de vez en cuando deben retirarse desde el gasificador. Por lo general, una rejilla móvil en la parte inferior del equipo se considera necesaria. Esto hace que sea posible mezclar el lecho de carbón vegetal en la zona de reducción, y por lo tanto ayuda a evitar bloqueos que pueden conducir a la obstrucción del flujo de gas.

El dimensionamiento del gasificador *downdraft* está estrechamente relacionado con "La carga térmica en el hogar": La carga B_g se define como la cantidad de gas reducido a condiciones normales (p , T), dividido por el área de la "garganta" en la circunferencia más pequeña o reducción y se expresa habitualmente en $m^3/cm^2/h$. Alternativamente, la carga se puede expresar como la cantidad de combustible seco consumido, dividido por el área superficial de la parte más estrecha constricción (B_s), en cualquier caso la carga se expresa en $kg/cm^2/h$. Debido a que un kilogramo de combustible seco en condiciones normales, produce alrededor de $2.5 m^3$ de gas pobre, la relación entre B_g y B_s está dada por:

$$B_g = 2.5B_s$$

El valor máximo que B_g puede alcanzar es aproximadamente 0.9 (datos experimentales); en particular $B_s = 0.36$ en la operación continua en gasificadores de tipo *downdraft*.

Los valores más altos de B_g dan lugar a caídas de presión altas sobre la zona de reducción del equipo. Los valores mínimos de B_g dependen esencialmente del aislamiento térmico de la zona caliente. Por debajo de este valor, la temperatura en la zona caliente se reduce tanto que la producción de alquitrán (tar) se hace inevitable.

Para generadores de este tipo se muestran los valores mínimos de B_g en el intervalo de 0,30-0,35, que resulta en poder de apertura proporciones de un factor de 2,5 a 3. Gasificadores modernos son mejores aislados, y puede funcionar sin alquitrán en los valores de B_g de 0,15 a 0,18. (Forest Industries Division FAO).

A continuación (Figura II.3.1) se muestran los tipos básico de hogares o boquillas de gasificadores *downdraft* propuestos (Forest Industries Division FAO), cabe mencionar que la parte del equipo más importante en el diseño es la boquilla de ahí dependerá de que tan bien se desempeñe el catalizador propuesto y que garantice el incremento de la vida útil del mismo.

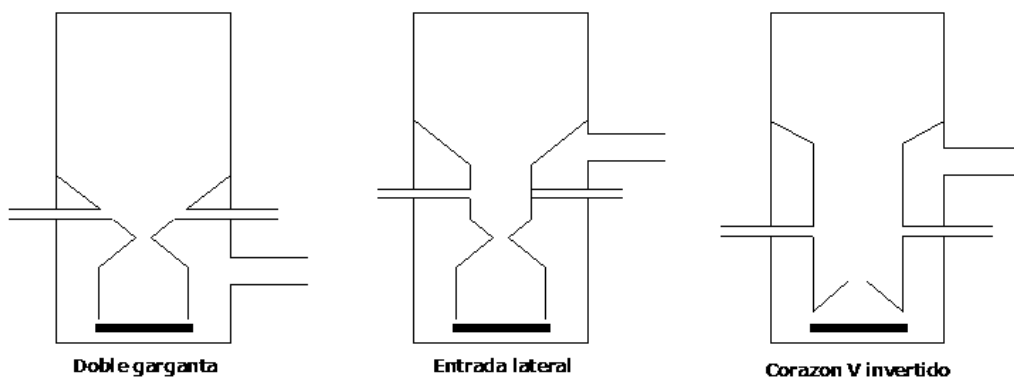


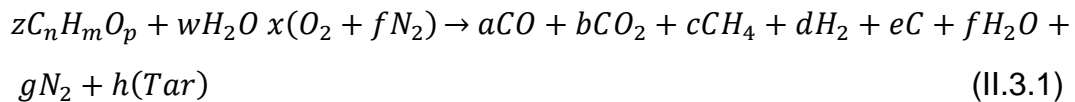
FIGURA II.3.1. Diferentes tipos de hogares (boquillas) para gasificadores *downdraft*.

En base al equilibrio químico o termodinámico, la composición del gas en la salida del gasificador y la temperatura de equilibrio quedan sujetas a:

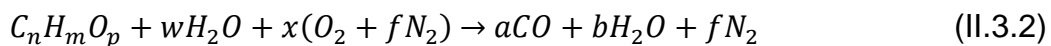
1. La materia prima.
2. La humedad.
3. La relación entre el gasificante y el combustible.
4. Temperatura de operación.

Sin embargo este análisis no permite evaluar la distribución de ningún parámetro a lo largo del equipo, pero servirá como base para extrapolarlo a un modelo complejo, donde el planteamiento involucre simultáneamente la cinética química y los fenómenos de transporte y dará como resultado el comportamiento definido en cualquier coordenada espacial.

La composición final del gas, como ya se mencionó, está basada en el equilibrio químico de las diferentes especies. La reacción global del proceso de gasificación de biomasa fluida es:



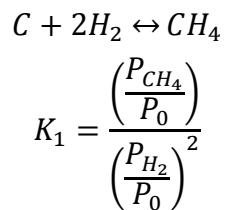
Por tanto, la reacción de combustión viene dada por:



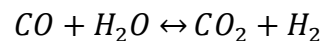
Esta reacción (II.3.2) es la única en la que el oxígeno adicionado es el estequiométrico.

Las reacciones de equilibrio de reducción que determinan la composición final son:

a).-Reducción Hidrógeno metano:



b).- Reacción de agua-gas (water-gas shift reaction):



La constante de equilibrio queda definida como:

$$K_2 = \frac{\left(\frac{P_{CO_2}}{P_0}\right) \left(\frac{P_{H_2}}{P_0}\right)}{\left(\frac{P_{CO}}{P_0}\right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_0}\right)}$$

Ahora en función de la composición molar del gas asumiendo gas ideal.

$$K_2 = \frac{b * c}{a * e}$$

Estos valores de K_n se pueden evaluar mediante la energía libre de Gibbs:

$$K_p = e^{\left(\frac{-\Delta G_T^0}{R_g \Delta S^0}\right)}$$

Aquí:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

Una vez conocida la composición del syngas (antes de usar el catalizador) se puede calcular el balance energético en el gasificador con el cual se obtendrá el porcentaje de oxígeno que se debe alimentar a la temperatura de salida de los gases. Una vez ubicadas las secciones en donde se producen las reacciones, se presentan a continuación las principales, así como su nombre común:

Tabla II.3.1 Principales reacciones ocurridas en la gasificación.

Reacción de combustión de carbón	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
Reacción de oxidación parcial	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$
Reacción de oxidación del monóxido de carbono	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$
Reacción de intercambio gas-agua	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Reacción de metanización	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
Reacción de hidrogenación	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
Reacción de Boudouard	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$
Reacción vapor-carbón	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
Reacción de liberación de hidrógeno	$2H_{(en\ carbon)} \rightarrow H_{2(gas)}$

II.4. Consideraciones previas a la síntesis de catalizadores

Tanto el diseño como el desarrollo de catalizadores exigen tener en cuenta una serie de factores que afectan de manera notoria su desempeño. El sistema catalítico debe exhibir alta actividad, adecuada selectividad y vida útil aceptable. Esto es que operen de manera rentable bajo condiciones preestablecidas (presión, temperatura, velocidad espacial), fijadas por la operación nominal del sistema productivo. Además, los sistemas industriales suelen exigir que la caída de presión global, sea lo menor posible.

Por tal motivo, el desarrollo de diferentes tipos de geometrías ha sido impulsado con el fin de mejorar del desempeño en este aspecto, tales como los catalizadores, formados por placas, cilindros, esferas y los denominados “panal de abeja” (honeycomb). Aunque estos últimos parecen ser más funcionales debido a las bajas caídas de presión y exposición, su construcción es bastante más complicada, ya que se requiere de equipos especiales y habilidad en su fabricación. Debido a ello las formas tradicionales en pellets, aun siguen siendo confiables para gran número de procesos.

Actualmente, a este tipo de catalizadores formados por “*estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales paralelos*” se les da el nombre de “monolitos”.

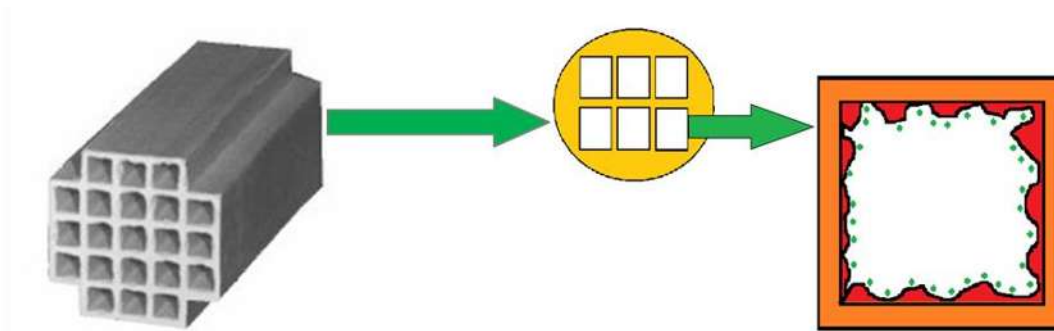


FIGURA II.4.1. Catalizador monolítico (tipo honeycomb) y los sitios activos.

Para el diseño de catalizadores monolíticos se consideran principalmente cuatro factores cuya definición responde a la aplicación específica:

1. Material utilizado.
2. Distribución de fases activas.
3. Geometría y dimensiones de la sección transversal de las celdas.
4. Geometría y dimensiones externas.

Materiales utilizados en la preparación de monolitos:

Para la fabricación de monolitos actualmente se utilizan diversos materiales, que tratan de responder a los requerimientos particulares de las diferentes aplicaciones. Por ejemplo:

En procesos catalíticos en donde la alta resistencia al choque térmico es relevante, se utiliza la cordierita, la cual exhibe bajo coeficiente de expansión térmica ($2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) y conductividad térmica de $2.2 \times 10^{-3} \frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C}}$ a 25^o C.

Por otra parte, los procesos catalíticos o de adsorción que operan a temperaturas no muy elevadas ($T < 500^\circ\text{C}$), generalmente requieren monolitos cerámicos preparados con materiales de alta superficie específica (20-300 m²/g), tales como γ -alúmina, sílice, óxido de titanio; siendo en este caso la resistencia al choque térmico o al impacto mecánico de menor importancia. En algunos casos se emplean mezclas como son los casos de cordierita-mullita, aluminato de magnesio-zirconia, entre otros.

Con los polvos de estos materiales se forman pastas a los que se le pueden incorporar plastificantes, aglomerantes, gelificantes, o lubricantes, para facilitar su conformado y mejorar las propiedades mecánicas y texturales del producto final, ya sea en monolitos o en pellets.

Tabla II.4.1. Materiales utilizados comúnmente.

<u>Material</u>	<u>Composición</u>	<u>Material</u>	<u>Composición</u>
γ -alúmina	Al ₂ O ₃	Aluminato de magnesio	MgO · Al ₂ O ₃
Sílice	SiO ₂	Titanato de aluminio	TiO ₂ · Al ₂ O ₃
Dióxido de titanio	TiO ₂	Zeolita	Al ₂ O ₃ · SiO ₂
Zirconia	ZrO ₂	Mullita	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂
Carburo de silicio	SiC	Sepiolita	3SiO ₂ · 2MgO
Nitruro de silicio	Si ₃ N ₄	Cordierita	2MgO · 2Al ₂ O ₃ · 3SiO
Carbón activo	C	Metálicos	Fe – Cr – Al

Distribución de fases activas

Industrialmente la reacción (Tabla II.4.1) de desplazamiento gas-agua o “wáter shift”, a menudo se utiliza en conjunto con el reformado con vapor del metano y otros hidrocarburos (McNaughton, 1980). Los intentos de disminuir la temperatura de reacción (330^oC - 550^oC) se han realizado principalmente con catalizadores tales como Fe₃O₄ o con otros metales de transición (Ni, Cr, etc.) y óxidos de metales de transición, en el presente trabajo se empleo el níquel. Existen dos clasificaciones en las que se pueden agrupar la distribución de fase activa en el soporte y estas son:

1. Catalizadores “incorporados”, en los que el (los) elemento (s) activos se encuentran distribuidos de manera uniforme sobre el soporte.

2. Catalizadores “recubiertos”, en los que el (los) elemento (s) activo (s) se encuentran en una capa de material poroso, la cual se ha depositado sobre las paredes de los canales en la estructura del catalizador.

Este último es el más empleado en las aplicaciones en fuentes móviles debido a la estabilidad mecánica de la estructura (cualquier forma geométrica), sobre la que se dispersan los elementos activos. Sin embargo, la aplicación de este tipo de catalizador a sistemas que deben operar en corrientes gaseosas que llevan partículas en suspensión resulta poco conveniente, debido a que a esas condiciones la resistencia del recubrimiento a la desactivación por abrasión es muy baja.

Según el procedimiento de preparación, pueden distinguirse a su vez dos tipos más de catalizadores del tipo “incorporado”:

1. “Másicos”, en los que las sales precursoras de las fases activas se mezclan con los precursores del soporte en una etapa previa al proceso de extrusión.
2. “Impregnados”, en los que las sales precursoras de la fase activa se depositan por impregnación en la superficie del soporte, el cual ha sido conformado previamente en estructura monolítica y tratado térmicamente.

La utilización de un tipo u otro depende en gran medida de factores relacionados con las características del proceso (fenómenos de transferencia de materia o de envenenamiento) y de los precios de las materias primas. Este último factor es especialmente relevante cuando se trata de elementos como el platino, oro, etc. En cualquier caso, uno de los principales objetivos que se plantea a la hora de decidir el procedimiento de preparación, es el conseguir que las fases activas estén accesibles a los reactivos, en este caso los gases, para realizar su acción en condiciones óptimas.

Propiedades de los catalizadores monolíticos

Si se comparan las propiedades de los catalizadores monolíticos en relación con los catalizadores con formas convencionales (cilindros, esferas, anillos), se comprueba que, además de poseer una estructura compacta que facilita su manejo, permite libertad de orientación en el reactor y reduce sensiblemente los problemas de erosión (por el paso del gas) de los catalizadores granulares.

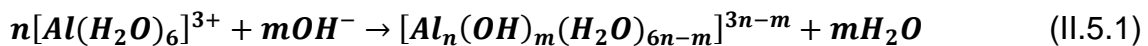
Los catalizadores monolíticos presentan las siguientes propiedades:

1. El paso de los gases a través de ellos, experimenta *caídas de presión muy pequeñas*.
2. Exhiben *gran superficie geométrica* por unidad de peso o volumen.
3. El *flujo de gases es muy uniforme*.
4. Se comportan como sistemas *semi-adiabáticos*.

II.5. Definición y conceptos útiles del método de precipitación para síntesis de soportes de catalizadores e impregnación de fase activa

Los catalizadores que son preparados por este método, inician con el mezclado de una disolución con otra disolución o suspensión, en donde se controlan variables como temperatura, pH, agitación. El precipitado se lava, se filtra y se seca. Posteriormente se calcina y se muele en polvo fino. Se suele añadir grafito, ácido esteárico, bentonita sódica como agente aglutinante y el polvo se comprime en la geometría que se desee. Generalmente los líquidos de los lavados pueden contener altas concentraciones de metales o sales y es necesario dispositivos de confinamiento o tratamiento químico el cual debe ser incluido en el costo final de la manufactura del catalizador a gran escala.

Según Baes y Mesmer (1976), el aluminio además de ser un metal sumamente abundante, exhibe solo el estado trivalente en sus compuestos y en solución. Por otra parte el radio del ion Al³⁺ es de 0.5 Å y tiene un número de hidratación de 6 a pH arriba de 3, y forma complejos fuertes con ligandos de hidróxido y fluoruro. En base a esto se nota que el mecanismo que domina el proceso de precipitación es un proceso de nucleación, como se muestra en la reacción (II.5.1).



El $n[Al(H_2O)_6]^{3+}$, es la especie de aluminio en solución, y el $[Al_n(OH)_m(H_2O)_{6n-m}]^{(3n-m)}$ representa la especie denominada complejo polinuclear, el cual en la medida que avanza el proceso de hidrólisis, este evoluciona a partículas primarias y posteriormente por aglomeración, hacia las partículas secundarias que constituyen el precipitado.

En condiciones de concentración específica a temperatura ambiente y a pH > 9, se forman las especies γ -Al(OH)₃ (gibbsita) y α -Al(OH)₃ (bayerita). A temperaturas superiores las especies α -AlO(OH) (diásporo) y γ -AlO(OH) (boehmita) precipitan.

La pseudoboehmita es obtenida generalmente como producto de la deshidratación de la gibbsita o la bayerita, exhibiendo densidad de 3.11 g/cm³. Diversos autores (p. ej. Brown y col., 1961) han propuesto una estructura cristalina ortorrómbica con un grupo espacial CMCM para este compuesto, y parámetros red de $a = 2.87 \text{ \AA}$, $b = 12.23 \text{ \AA}$, $c = 3.70 \text{ \AA}$. Sus principales refracciones se encuentran en (020) y (021) con 6.11 \AA y 3.16 \AA respectivamente. La pseudoboehmita se puede deshidratar para formar gama-alúmina (Figura II.5.1).

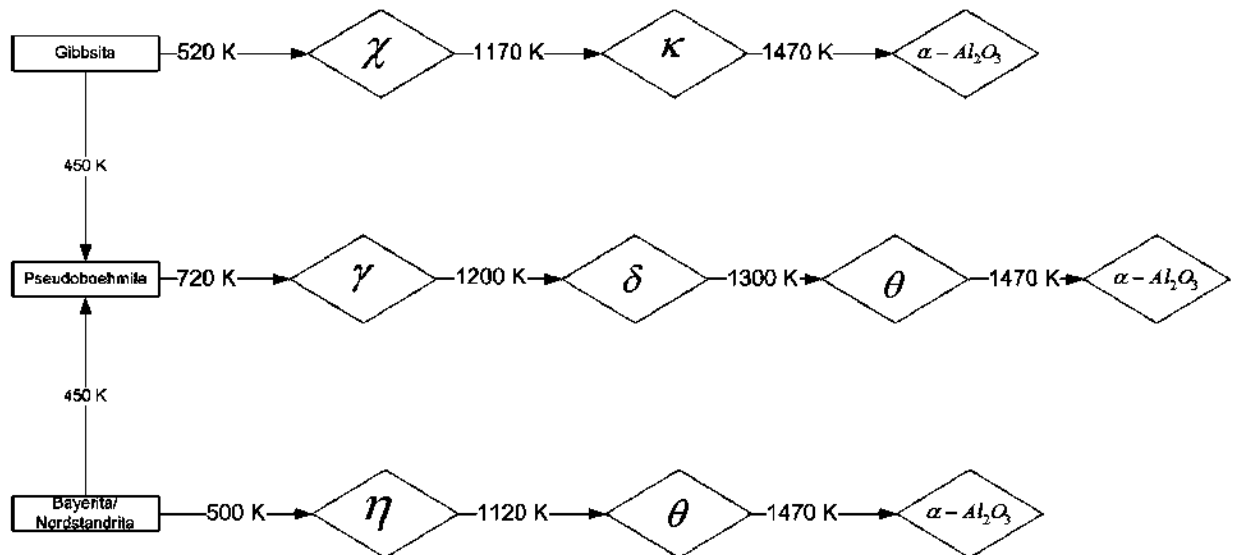


FIGURA II.5.1. Secuencia de deshidratación.

Por su parte, la gama-alúmina se describe como un sólido amorfo, cuya densidad es 3.66 g/cm³. Su estructura es del tipo espinela, conteniendo capas de iones O²⁻ en un arreglo cubico compacto, y capas de iones Al³⁺ la mayoría de las veces en coordinaciones tetrahedrales y octahedrales en la celda del oxígeno; sus enlaces están entre iónicos y covalentes.

Su estructura es del tipo cubica y pertenece al grupo espacial Fd3m, el cual tiene un parámetro de red de $a = 7.90 \text{ \AA}$. Sus reflexiones principales son (400) y (440) correspondientes a 1.977 \AA y 1.398 \AA .

Bajo estas condiciones la gama alúmina exhibe alta afinidad de absorción para el vapor de agua y por su alta porosidad es conocida frecuentemente como alúmina activada. Además, presenta alta reactividad catalítica con algunos vapores orgánicos, donde interviene el amonio y los radicales hidroxilos. Algunos autores (p. ej. Brown y col., 1961) han sugerido que el tamaño de cristal tiene que ver directamente con la actividad catalítica.

III. METODOLOGÍA

Las siguientes actividades se proponen, derivadas de los objetivos particulares, como puntos principales del desarrollo de la presente investigación.

1. Obtener gama-alúmina a partir de materiales de pureza grado industrial, para utilizarla como soporte catalítico.
2. Obtener un catalizador, que en base a la bibliografía (Arauzo, Radlein, Piskorz, 1994) disponible sugiere utilizar níquel soportado en gama-alúmina. Por medio del procedimiento llamado precipitación y la dispersión del agente activo (Ni) a través de impregnación.
3. Diseñar y construir un equipo piloto de gasificación, ya que las condiciones iniciales tales como: temperaturas presiones, concentraciones de los componentes deseados en el gas, serán requeridas para el análisis del desempeño del catalizador y su operación segura.
4. Para analizar las composiciones de los gases presentes en el syngas se utilizara la cromatografía de gases en línea, si este se encuentra disponible. O hacer uso del principio de funcionamiento y emplear termo-sensores que proporcionen su equivalente basándose en la conductividad de cada gas.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Fabricación del soporte

El reactor que se utilizó tiene las siguientes características: Volumen del reactor 1000 mL, reactor semicontinuo con motivo a que sus alimentaciones de sustancia o materia prima es de manera continua, y la de producto es no continua, es decir se obtiene el producto después de haber terminado el tiempo de reacción, un sistema de calentamiento al medio de transferencia es agua, semejando un reactor enchaquetado; y un medio de agitación proporcionado por una propela acoplada a un motor con control de velocidad, característico de un reactor CSTR.

El incluir un sistema de monitoreo en línea de variables como pH, temperatura, velocidad de agitación, y flujos ayudó a dar seguimiento al comportamiento de las reacciones que se llevaron a cabo.

Las mediciones de manera directa de pH como de concentración del hidróxido de amonio y la temperatura de la fuente calefactora para mantener operando el reactor a condiciones isotérmicas, ayudaron a deducir si las reacciones que se llevaban a cabo eran exotérmicas o endotérmicas.

En base al análisis (Apéndice VIII.3.) se pudo dar una posible explicación al por qué ocurría el fenómeno de oscilación de temperaturas en el control del temperatura del reactor. Se realizaron principalmente 3 lotes, de los cuales solo uno fue el elegido para la fabricación del soporte, mismo en el que se trato de tener el mejor control en la temperatura, obteniendo con ello volúmenes de producción más grandes con las características deseadas.

Con referencia a los datos obtenidos en línea, del comportamiento del proceso, en este caso de temperatura, se puede proponer que, ocurren dos reacciones irreversibles principalmente; una endotérmica y una exotérmica y que el control eficiente de esta variable (Figura IV.1.1) permitirá obtener la fase boehmitica, con la cual se elaboró el soporte del catalizador. Así, se redujo al mínimo el consumo de hidróxido de amonio, garantizando la fase gama-alúmina deseada y reduciendo el costo de la operación.

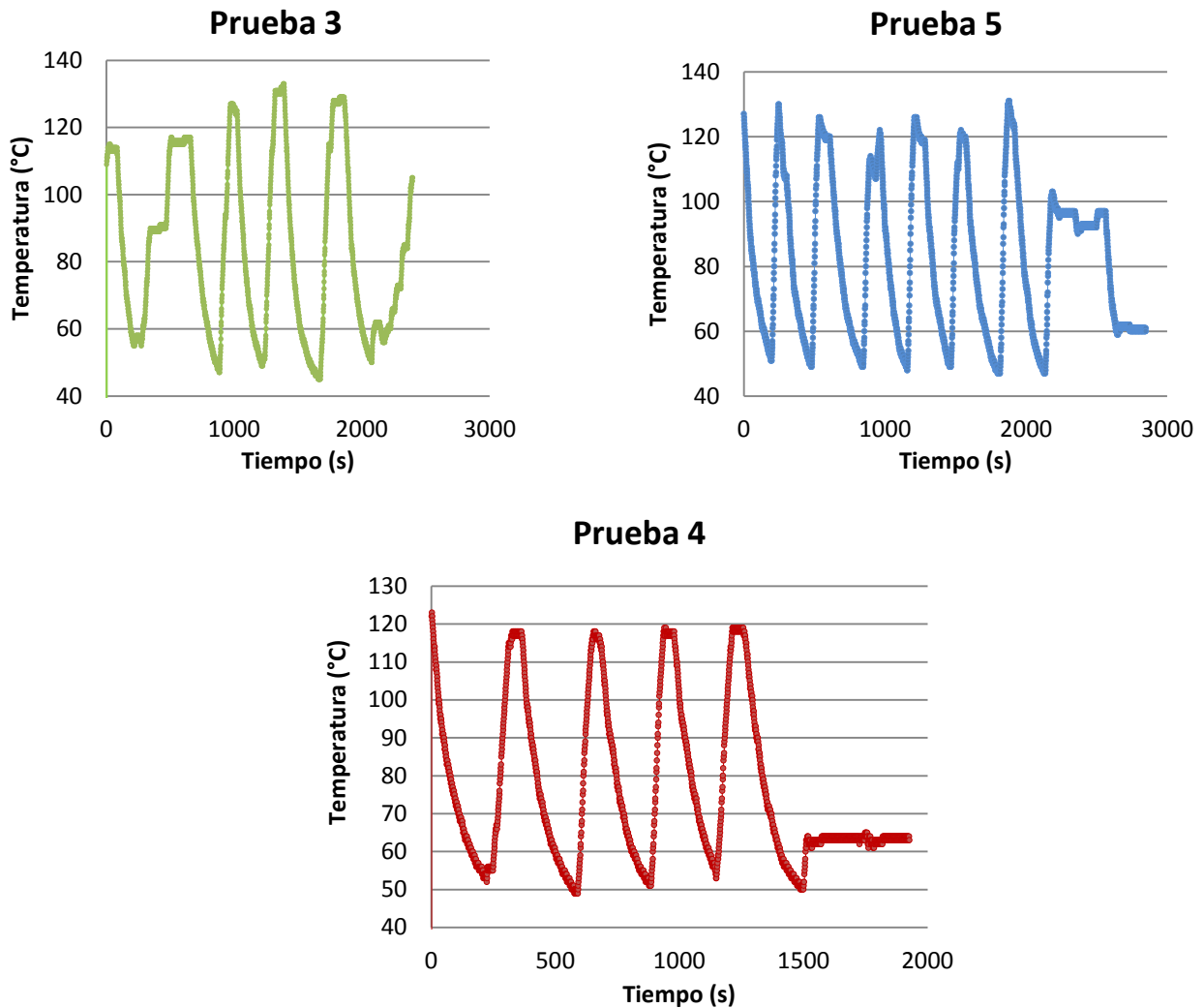


FIGURA IV.1.1. Control de temperatura de calefacción del reactor.

Con el fin de corroborar que la fase de pseudoboehmita estuviera presente, se tomo 1 gr aproximadamente del material secado a 100°C (pseudoboehmita) y de gama alúmina (calcinado). Se envió para análisis por rayos X en el equipo *SIEMENS D5000*, con lámpara de Cu (Longitud de onda=1.54 Å), 30kV, obteniendo lo siguiente:

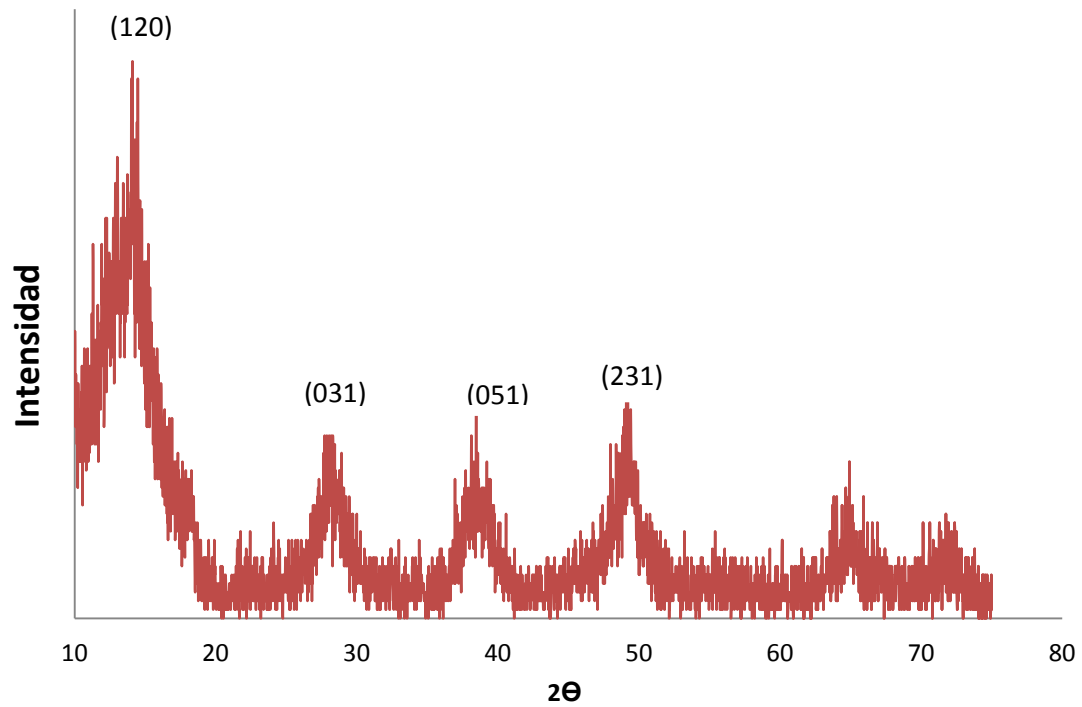


FIGURA IV.1.2. Difractograma de DRX obtenido de los polvos secados del lote final a 100°C.

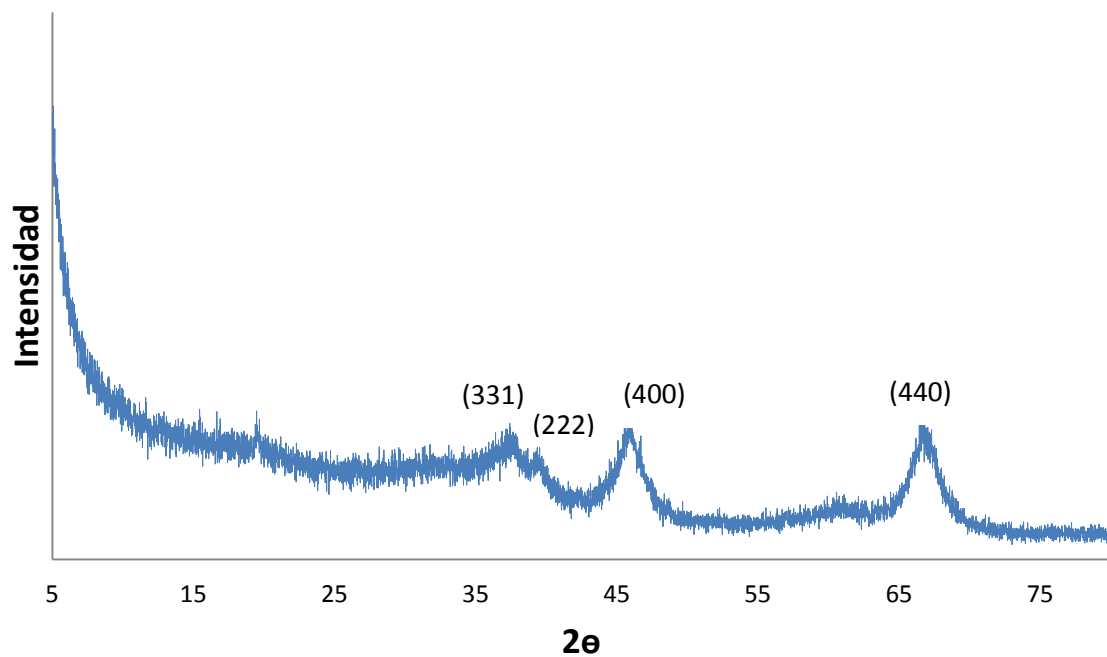


FIGURA IV.1.3. Difractograma de DRX obtenido de los polvos calcinados a 500°C.

En la Figura IV.1.4 (prueba 4) se puede apreciar que mediante el método de precipitación se obtuvo la fase de la pseudoboehmita como precursora de la gama-alúmina, misma que presentó bajo grado de cristalinidad debido a la hidratación y tamaño de partícula nanométrico. Corroborado lo anterior, la pseudoboehmita calcinada (gama-alumina, 500°C por 6 hr), se obtuvo el difractograma de rayos X (Figura IV.1.3). Se muestran los picos anchos característicos de la gama-alúmina con bajo grado de cristalinidad y ubicados en 45.778 y 66.807, dando por confirmada la obtención de la fase.

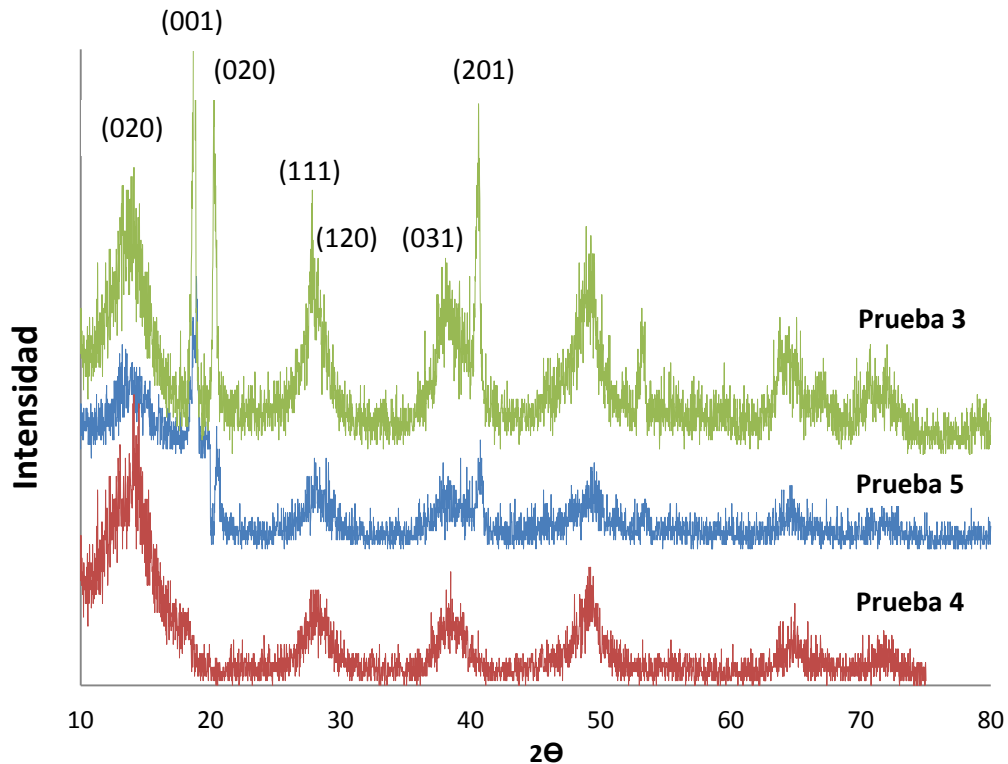


FIGURA IV.1.4. Difractograma de los lotes producidos de pseudoboehmita con variación en parámetros de operación.

En la figura IV.1.4, se muestran los lotes de soporte fabricado que tuvieron fallas operativas en el control de temperatura, en comparativa con el lote final. Las pruebas 3 y 5, presentaron mezcla de bayerita (picos característicos en 18.872, 20.370 y 40.593) y pseudoboehmita. En base al comportamiento de las temperaturas, la prueba 4 fue en la que el control de las reacciones endotérmica y exotérmica se presentó de manera armónica y cíclica, sin presentar problemas operativos.

Por lo que respecta a la caracterización del material, se hizo uso de la microscopía electrónica de barrido, con el fin de estudiar la morfología, tanto del polvo obtenido de gama-alúmina, como del material extrudado (Apéndice VIII.2). De acuerdo a las micrografías se pudo corroborar la forma bien definida de las esferas de gama-alúmina, la cuales no se vieron afectadas al ser extrudadas, lo cual originó el no perder área superficial de manera significativa por este fenómeno.

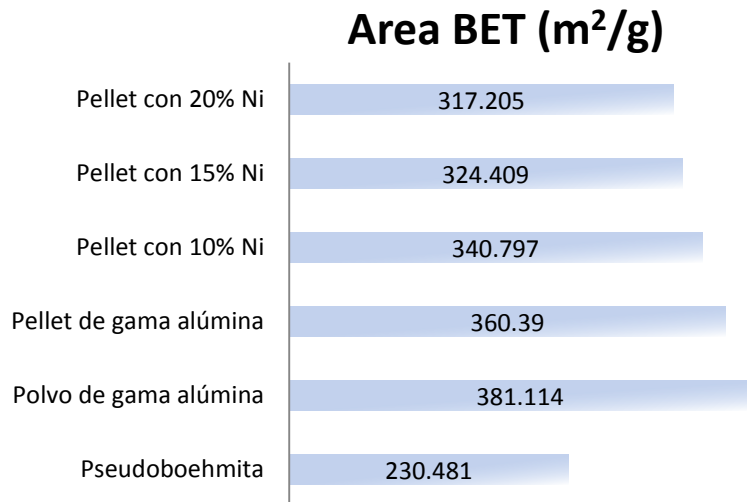


FIGURA IV.1.5. Datos de área superficial, obtenida por el método BET.

En base a los datos obtenidos por el método BET (Figura IV.1.5) se encontró que el material presenta gran área superficial y que durante el proceso de peletizado, ésta no sufrió grandes cambios en sus propiedades superficiales, pero si un incremento considerable en su resistencia mecánica y su cualidad a no desintegrarse cuando se encuentra en contacto con agua, capacidad que es de suma importancia durante el proceso de impregnación y operación.

IV.2. Impregnación de la fase activa y reducción

Industrialmente para reacciones como “water-shift” junto con el reformado de metano, generalmente los metales de transición u óxidos de metales de transición, son empleados como catalizadores (McNaughton, 1980). En base a lo anterior, el níquel fue elegido como elemento activo, además de no ser tan costoso en comparación con otros elementos del mismo grupo.

Una vez que se probaron las propiedades físicas del material, tales como resistencia mecánica y resistencia a la desintegración por presencia de líquidos, se procedió a realizar la impregnación con la fase activa.

En este caso se utilizó nitrato de níquel hexahidratado, marca Aldrich al 99.99% de pureza. Esta sal se disolvió en agua destilada en tres concentraciones 10%p, 15%p, 20%p, para un total de 10gr de extrudado de gama-alúmina.

Los catalizadores fueron impregnados con la solución de la sal de níquel, que se encuentra en forma de nitrato; el paso siguiente fue eliminarlos mediante calcinación a 350°C por dos horas, notándose la liberación de gas de coloración pardo-rojizo característico del NO₂, asegurando con ello la presencia de óxidos de níquel en la superficie del catalizador. Aunque el proceso de gasificación funciona bajo atmosferas de gases altamente reductoras, tales como monóxido de carbono e hidrógeno, es preferible reducir los catalizadores previamente. El hidrógeno fue empleado en esta parte del proceso, haciéndolo pasar a través de un horno experimental, donde los extrudados calcinados se encontraban. Cabe mencionar que existen dos características importantes que garantizan que el óxido de níquel está reducido a níquel elemental:

1. Esperar a que finalice la detección de agua a la salida del horno.
2. La coloración del óxido de níquel es oscura y cambia a color verde pardo cuando se encuentra reducido a níquel elemental.

De acuerdo a las micrografías (Figuras: IV.2.1 y IV.2.2) se muestra una distribución uniforme de Ni sobre la superficie que se seleccionó para análisis, considerando con ello que no se presentan cúmulos de Ni (puntos de color verde en Figura IV.2.2).

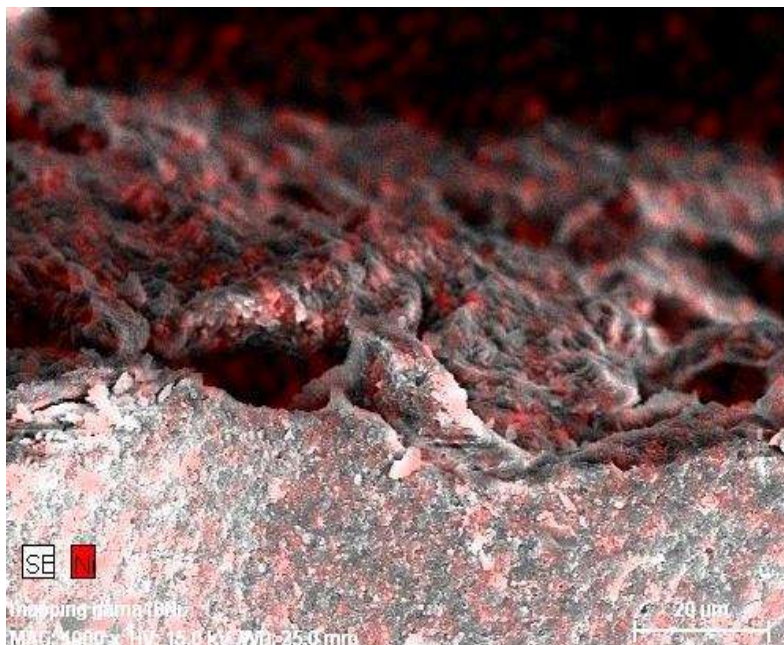


FIGURA IV.2.1. Mapeo del cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 10% de Ni, acercamiento 1000x.

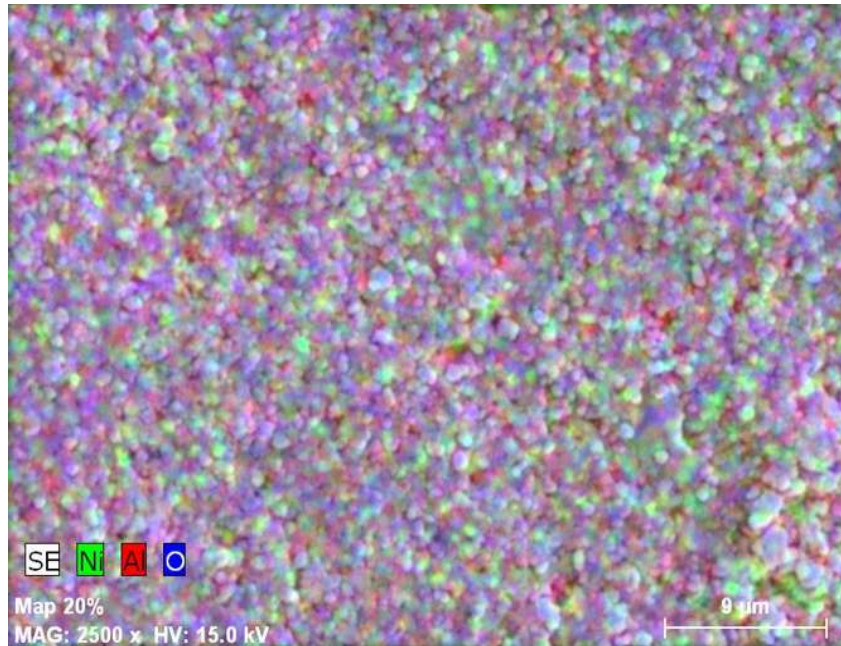


FIGURA IV.2.2. Mapeo del cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 20% de Ni, acercamiento 2500x.

De los resultados obtenidos del análisis BET, se notó que el área superficial se mostro un poco afectada por la impregnación del Níquel, y en menor medida por efecto de la extrusión. Como se puede apreciar en la Figura IV.1.5, impregnándose solo en las capas externas, y perforaciones que se formaron por efecto del aire que se queda atrapado durante el peletizado, garantizando con esto una estructura más compacta a medida que se aproxima al centro del cilindro (Figura IV.2.1, vista frontal del cilindro), con propiedades mecánicas adecuadas para la aplicación en gasificación.

IV.3. Sistema de monitoreo de gases

Con el fin de analizar el comportamiento del gas generado sobre la cama catalítica, se construyó un medidor de concentración; se emplearon sensores que permiten medir las concentraciones de CO, CH₄, gas LP y H₂. Se instaló un acondicionador de voltaje para posteriormente recibir las señales de voltaje vía PC, por medio de una tarjeta de adquisición de datos (USB-6009 National Instrumenst-14bits). Se desarrolló una interfaz gráfica para recibir y almacenar los datos de la adquisición de señales. Cabe mencionar que dichos sensores se calibraron para medir exclusivamente cada gas ya que pueden medir muchos más gases. La gráfica de calibración y datos técnicos fueron proporcionados por el fabricante.

El programa que se empleó para procesar las señales enviadas por los sensores-tarjeta, fue hecho en la plataforma LabView, en donde además se colocó la lectura de dos sensores más (temperatura de la muestra y humedad), con el fin de garantizar que los sensores de gases no tuvieran alteración significativas por la presencia de estas dos variables.

Una de las partes primordiales del proceso es el encontrar los óptimos operativos, a condiciones de severidad baja o moderada. Por tal motivo se realizaron pruebas a dos temperaturas 300°C y 375°C. (Figura IV.3.1), se observó que a 300°C el catalizador que aportaba mayor generación de CO y H₂, fue el que contiene 10%p de níquel (Figura IV.3.2), extrapolando las tendencias se puede proponer que se requiere, inclusive, menor concentración de Ni al 10%p. Los catalizadores que contienen 15%p y 20%p de níquel son activos pero favorecen formación de metano y propano, entre otros gases, lo cuales no fueron analizados debido a que los sensores solo funcionan para CO, CH₄, LPG, H₂.

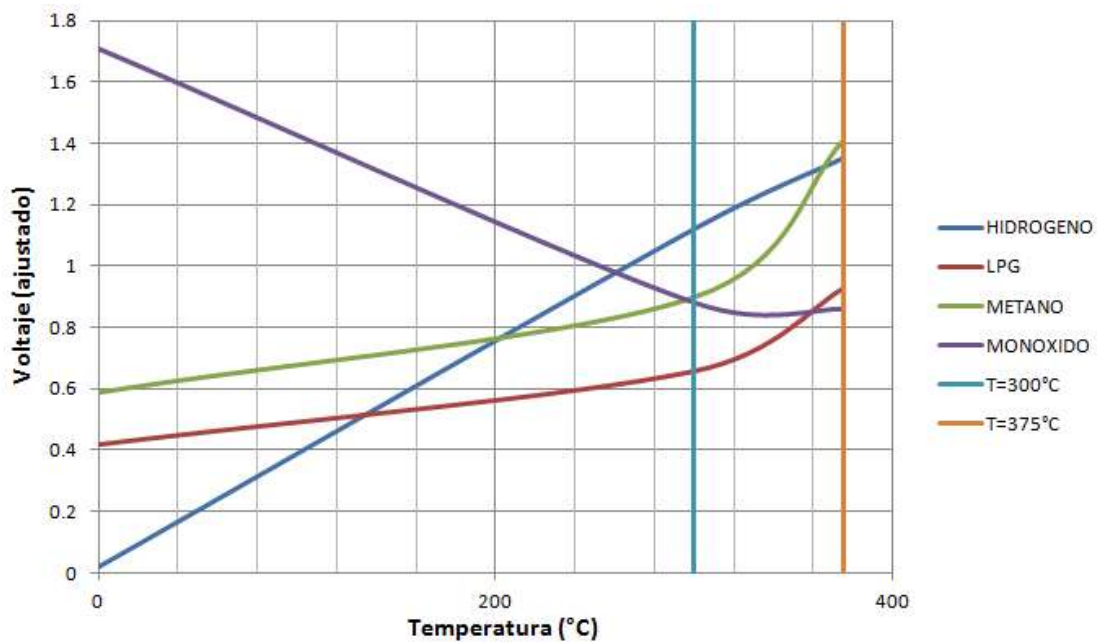


FIGURA IV.3.1. Comportamiento del catalizador 10% de Ni a diferentes temperaturas.

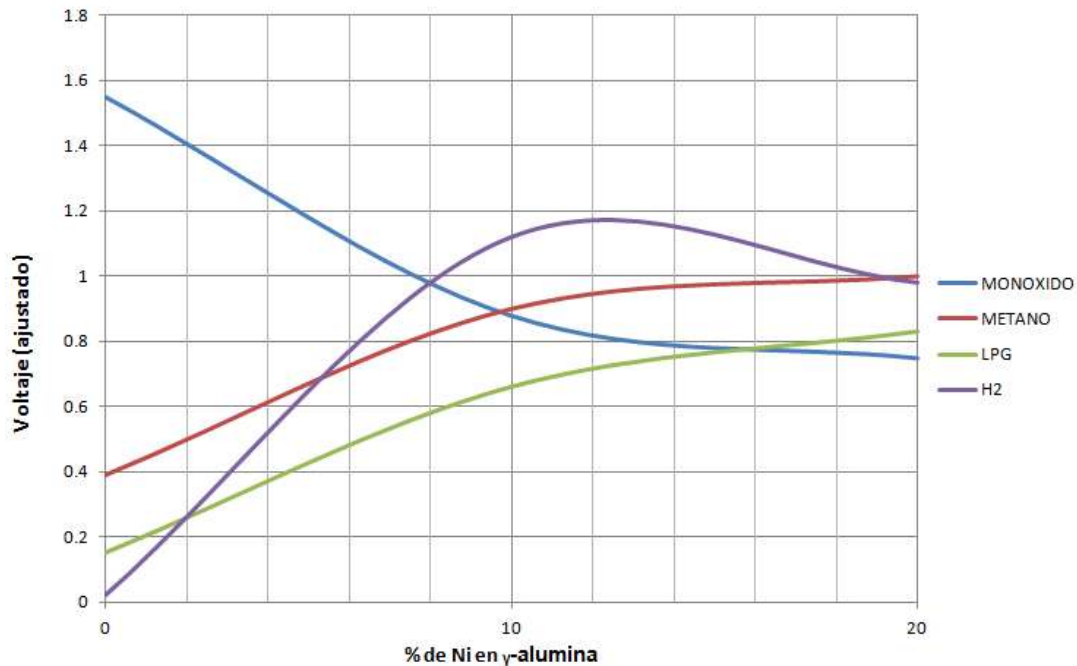


FIGURA IV.3.2. Composiciones de Ni en el catalizador vs. voltaje en los sensores.

IV.4. Pruebas a la materia prima y con el equipo de gasificación

A fin de proponer la secuencia de calentamiento adecuada para el horno de pirólisis, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA). En éste se observa que a la temperatura de (280°C - 340°C) se tiene una disminución en peso considerable y cercana al 30% del total de los componentes degradables de la muestra, para finalmente ya no presentar cambios significativos de peso a (380°C - 400°C); lo que indica degradación completa de los materiales que son susceptibles a ello a temperaturas entre 390°C - 420°C. El calentamiento del horno se realizó siguiendo esta rampa de calentamiento, debido a que si el material susceptible a degradación térmica, se pirolisa bruscamente la liberación de los tar (ligeros + pesados) también se genera de manera desordenada y los problemas de incrustación en el interior del horno, tubería, manómetros, válvulas, sensores, se hacen presentes.

En base a Rowell (2005), se sabe que generalmente la madera se empieza a degradar térmicamente a los 250°C. Entre aproximadamente 300°C - 375°C, la mayoría de los polímeros carbohidratados, se han degradado y sólo la lignina permanece. Los componentes de hemicelulosa comienzan a descomponerse a una temperatura cercana a los 225°C y quedan completamente degradados a 325°C.

El polímero de la celulosa es más estable a la degradación térmica hasta aproximadamente 370°C, y luego se descompone casi completamente en un intervalo de temperaturas muy corto. A 300°C, la molécula de celulosa es sometida a despolimerización por transglucosilación para crear productos tales como anhidro-monosacáridos, que incluyen al levoglucosan (nombre común del 1,6-Anhidro-beta-glucopiranosea, (Figura IV.4.1), de fórmula C₆H₁₀O₅, el cual se degrada a temperaturas superiores a 600°C (Shafizadeh, 1984). Ya que las condiciones a las que se llevó a cabo el experimento no sobre pasaron los 400°C, el levoglucosan continúa si presentar cambios significativos en su estructura y sigue presente en los gases que salen del reactor de pirólisis, formando pequeñas gotas.

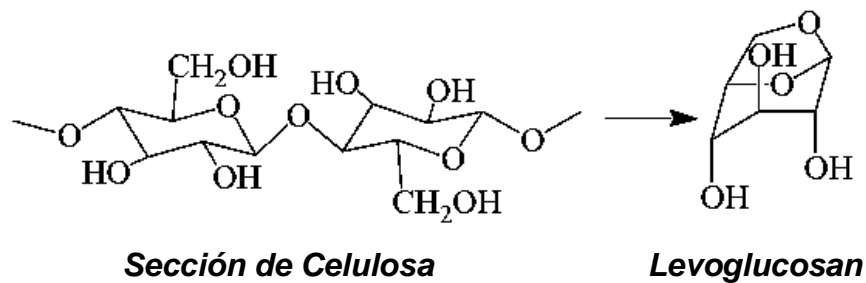


Figura IV.4.1. Estructura del levoglucosan (Shafizadeh, 1972).

Encontrar los óptimos operativos de temperatura y presión fue de suma importancia, por tanto para esta actividad el uso del analizador de gases en línea resultó imprescindible. La temperatura en el interior del reactor se fijó en 300°C, ya que el óptimo se encuentra cercano a los 270°C (Figura IV.3.1). La diferencia con el óptimo se consideró debido a que el gas que ingresa al reactor lleva compuestos aun degradables, los cuales pudiesen no ocasionar incrustación en tuberías a 270°C, pero si contribuyen en la desactivación del catalizador por formar condensados e inundar los mismos; así al operar el reactor a 300°C se ayuda a separar el tar ligero del resto de los componentes de la mezcla gaseosa.

Los residuos no degradables o tar ligero (Figura IV.4.2), ebulen a temperaturas superiores a los 380°C, lo cual hace probable que este residuo en especial sea el levoglucosan; debido a esta propiedad el agua generada durante la pirólisis se encuentra en estado vapor y el levoglucosan se puede separar por condensación y de esta manera se puede cuantificar. Adicionalmente, por diferencia de pesos entre entradas y salidas se determinó la masa del gas generado, la cual fue utilizada en cálculos posteriores.

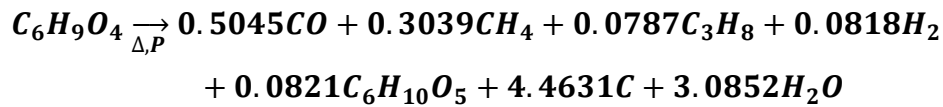


FIGURA IV.4.2. Residuos condensables.

Para la determinación del rendimiento de la reacción de pirólisis se consideró que la humedad presente en el aserrín solo interfiere como medio y no como reactivo (Rowell, 2005). Con ello se confirmó que el compuesto más estable a las condiciones de temperatura y presión finales es el levoglucosan. Cabe mencionar que el residuo líquido (el levoglucosan), cuando se hidroliza, permite la formación de azúcares fermentables, dando esto margen a que este compuesto se emplee en la producción de bioetanol en conjunto con el proceso de gasificación.

En la reacción de gasificación de biomasa fluida ocurre primero una pirólisis, que no emplea oxígeno como gasificante, sino aire. Al eliminarse el nitrógeno durante la purga de gases, no se diluye al gas reactivo que formará el gas de síntesis sobre el catalizador Ni/gama-alúmina. El horno de pirólisis junto con la cama catalítica simulan un gasificador convencional a condiciones de baja severidad.

La reacción que se propone sucede en el horno de pirólisis, en base a los productos obtenidos según sus pesos (Apéndice VIII.7), es la siguiente:



Por lo que respecta a la etapa de catálisis se puede deducir que, en base a los datos obtenidos experimentalmente, la reacción que más se favoreció (a las condiciones de reacción (300°C y 1 bar) fue la de water shift (IV.4.1), recordando que los reactivos que se encuentran en exceso es el vapor de agua y el monóxido de carbono.

En las reacciones IV.4.2. y IV.4.3. hubo poca conversión, que para términos prácticos es nula (Tabla IV.4.1). El CO₂ generado no se determinó debido a que el analizador de gases no cuenta con este sensor, mas sin embargo se determinaron los restantes.

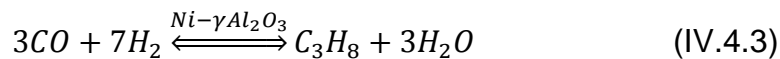
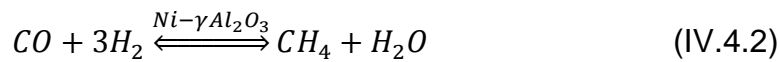


Tabla IV.4.1. Valores de composición en el horno de pirólisis y la salida del reactor (en referencia a los voltajes base).

Componentes	% en el horno	% en reactor
CO	62.41	24.72
CH ₄	21.53	25.28
C ₃ H ₈	15.33	18.54
H ₂	0.73	31.46

Usualmente, los tars ligeros (mayoritariamente levoglucosan) causan problemas serios de desactivación por inundación de condensados en la cama catalítica (figura IV.4.3).



FIGURA IV.4.3. Catalizador de 10% de Ni desactivado.

Sin embargo estos catalizadores son fácilmente activados, calcinando de nuevo a 400°C (Figura IV.4.4). Con el fin de evitar el problema de calcinar los catalizadores para regenerarlos se procedió a implementar en el equipo, un condensador-precalentador para que los tars ligeros que no se alcanzan a procesar en el horno de pirólisis sean condensados, y los que logren pasar sean tratados en el precalentador.



FIGURA IV.4.4. Catalizadores regenerados a 400°C.

En cuanto a la composición del residuo sólido de la pirólisis, se encontró que en su totalidad es carbón (Figura IV.4.5, IV.4.6). Haciendo uso de la técnica de EDS. La consistencia con la que este residuo dejó el horno de pirólisis, es lo bastante fuerte y compacta, para que se pueda aplicar como combustible, y convertir este proceso en un sistema auto-térmico, haciéndolo más eficiente.



FIGURA IV.4.5. Residuo carbonoso de la muestra de aserrín.

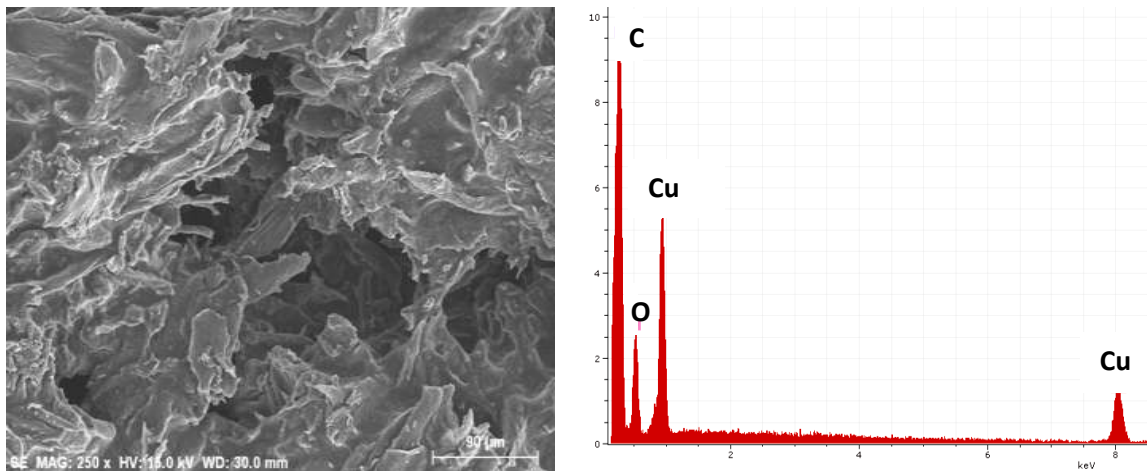


FIGURA IV.4.6. Micrografía y EDS del residuo obtenido de carbón.

Una característica importante que se notó durante la gasificación es que la muestra gaseosa que se obtuvo, prácticamente se encontró libre de tars pesados los cuales de lo contrario hubieran dejado rastro en la probeta donde se almacenaron para su posterior análisis (Figura IV.4.7).



FIGURA IV.4.7. Probeta contenedora con muestra de gas limpio.

Las pruebas de flama que se efectuaron tanto en el horno como en el reactor, se encontraron cambios de coloración notorios, corroborando con ello la transformación que se llevó a cabo por efecto del uso de catalizadores en la etapa posterior de pirólisis. La flama fue de coloración azulosa en el horno de pirólisis y de tendencias incoloras después del reactor (Figura IV.4.8; izquierda-derecha, respectivamente).

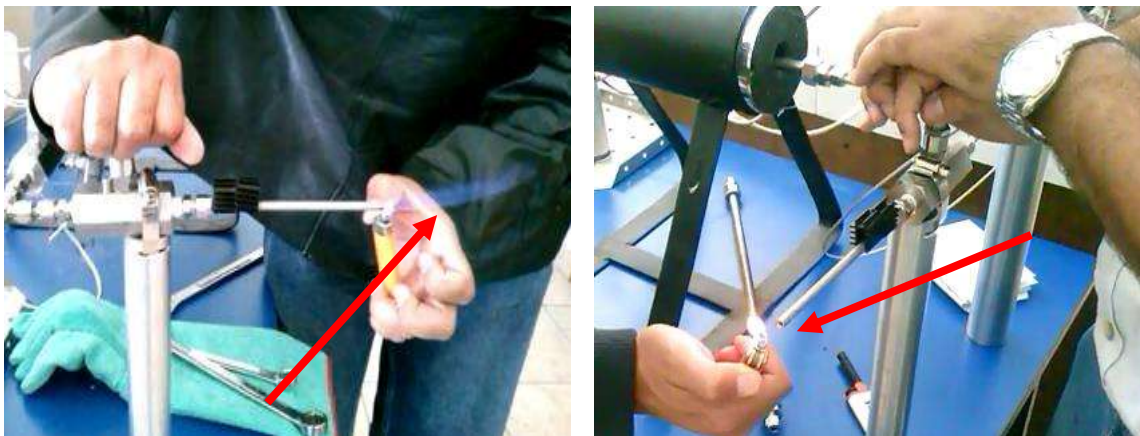


FIGURA IV.4.8. Prueba de flama del gas producido en el horno y reactor respectivamente.

V. CONCLUSIONES

SINTESIS DEL CATALIZADOR

- La influencia del pH y principalmente la temperatura, es notable sobre las propiedades finales de la pseudoboehmita, por lo que su control es de vital importancia.
- El extrudado de los polvos, permitió un mejor manejo del material, sin afectar con ello las propiedades texturales de manera significativa.
- En las micrografías se pudo corroborar que los polvos obtenidos, son de forma definida (esférica) y en la morfología del cilindro impregnado, se nota que el metal se encuentra sobre la superficie y en las perforaciones del extrudado, otorgando con ello buenas propiedades mecánicas.

OPERACIÓN DEL GASIFICADOR

- Se encontró que el equipo construido redujo al 100% la cantidad de tars pesados, los cuales son un problema porque pueden obstruir tuberías, válvulas y otros dispositivos. A cambio se obtuvieron tars ligeros, cuyo manejo no representa reto alguno.
- Se produjeron 132.8 ml de gas combustible/g de aserrín (27°C y 1 atm) después de la pirólisis, el cual una vez que se hizo pasar a través del reactor catalítico que contenía el catalizador con 10%p Ni/gama alúmina (que fue el más activo desde el punto de vista de obtención de gas de síntesis). Este lecho catalítico favoreció la producción de hidrógeno, reduciendo la cantidad de monóxido de carbono y, en proporción menor, la producción de metano y propano.

MATERIA PRIMA EMPLEADA

- En base a datos estadísticos de nuestro país, el pino es la especie maderable que más se emplea (madera que se tala de manera legal y bajo un esquema de reforestación), y de la que más residuos se generan ya que el 72% se emplea en escuadría. Otras especies como el encino o el mezquite, se emplean en la fabricación de combustibles (carbón vegetal). Durante tal proceso se desperdicia aproximadamente el 50%p de la materia efectiva, que se puede emplear como gas combustible y al que bien pudiera aplicarse la gasificación para aprovechar en mejor manera esta materia prima y generar el mismo beneficio.

EQUIPO DE ANÁLISIS DE GASES

- Los sensores empleados y el sistemas de adquisición de datos construido, mostraron una gran sensibilidad a los gases para los que fueron calibrados, ya que se pudieron detectar cambios en el voltaje de hasta 0.000305 volts (14 bits), cambios que son efecto directo de la concentración de los gases.
- La interfaz grafica de LabView, permitió un mejor manejo de la información e interacción con el usuario, ya que la señal digital obtenida y su acondicionamiento son enviados a una hoja de Excel para su procesamiento.

CONCLUSIÓN GENERAL

El uso de catalizadores y el efectivo diseño del horno de pirólisis y del reactor catalítico permitieron generar un sistema funcional a condiciones de baja severidad (300°C - 400°C; ~1 bar), aunque el efecto de trabajar bajo estas condiciones propicia la formación de residuos. Los tars ligeros (levoglucosan) obtenidos como residuo pueden emplearse para la transformación a bioetanol. El carbón residual puede ser usado como combustible para el mismo reactor, haciendo de este un proceso autotérmico. El gas generado puede ser utilizado en etapas posteriores de procesamiento, tales como Fisher-Tropsch, para obtener gasolinas y diesel o, menos rentablemente pero sin descuidar cierto valor agregado, simplemente ser usado como combustible.

VI. Diagrama de actividades

Actividad	Periodo	Semestre 1						Semestre 2						Semestre 3						Semestre 4					
		2012						2013						2014											
		I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
Revisión bibliográfica		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Protocolo de investigación		■	■	■	■	■																			
Revisión de técnicas y asesoría para preparar catalizadores					■	■	■																		
Adquisición de materiales y equipos principales para el catalizador y gasificador					■	■	■	■	■	■	■	■	■												
Preparar catalizadores de prueba PIQ-IIM								■	■	■	■	■	■	■											
Caracterización del catalizador												■	■	■	■	■	■	■	■						
Análisis de resultados del (los) catalizador(es)																									
Construcción del gasificador downdraft y accesorios																									
Pruebas del conjunto catalizador gasificador																									
Análisis de resultados catalizador-equipo																									
Visita a congresos nacionales o internacionales																									
Escritura de artículos para una revista indizada																									
Graduación																									■

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Arauzo, D. Radlein, J. Piskorz, D.S. Scott. A New Catalyst for the Catalytic Gasification of Biomass. Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1, and Department of Chemical Engineering, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain, 1994.
- [2] Forest Industries Division, FAO Forestry, Wood Gas as engine fuel Mechanical Wood Products Branch, De Food and Agriculture Organization of the United Nations, Via delle Terme di Caracalla, Rome Italy, 1986.
- [3] “Biomasa: Gasificación”, IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía) BESEL, S.A. Departamento de Energía, Gobierno de España. Octubre del 2007.
- [4] Pengmei Lu, Jie Chang, Tiejun Wang, Yan Fu, Yong Chen. Hydrogen-Rich Gas Production from Biomass Catalytic Gasification. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, China, 2003.
- [5] H. LaFontaine. Biomass Energy Foundation, Inc. Miami, Florida, F.P. Zimmerman, Oak Ridge National Laboratory, Energy Division, Construction of a Simplified Wood Gas Generator for Fueling Internal Combustion Engines in a Petroleum Emergency, 1989.
- [6] C.F. Baes, Jr., R.E. Mesmer. *The hydrolysis of Cations*. s.l: John Wiley and Sons, Inc., 1976. 95, 112-123.
- [7] Kenneth J. McNaughton. Staff of Chemical Engineering.- Controlling corrosion in process equipment. Mc Graw Hill; 1990, Vol. II.
- [8] Brown George, *The X-Ray Identification and crystal structure of clay minerals*, London (1961), p 354-353.
- [9] Fogler H. Scott, *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 4a edición 2008, México.
- [10] Smith J.M., *Ingeniería de la Cinética Química*, 3a edición, Editorial Continental, México, 2001.
- [11] Vélez, R. 2000. Combustibles forestales: Combustibilidad. En: *La defensa contra incendios forestales. Fundamentos y Experiencias*. McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.U. España. pp 7.1-7.16.
- [12] Elvira, L.M. y C. Hernando. 1989. *Inflamabilidad y energía de las especies de sotobosque*. Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias. Madrid. 98 p.
- [13] Instituto Nacional de Estadística y Geografía (México). *Anuario estadístico de los Estados Unidos Mexicanos 2012 / Instituto Nacional de Estadística y Geografía*. --México: INEGI, c 2013.
- [14] Ramos Rodríguez Marcos Pedro. 2010, *Manejo del Fuego*, Editorial Felix Varela, La Habana Cuba. ISBN 978-959-07-1322-4

- [15] Roger M. Rowell. Handbook of wood chemistry and wood composites. Taylor & Francis Group. 2005. ISBN 0-8493-1588-3.
- [16] Shafizadeh, F.; Lai, Y.Z., *Journal Organic Chemistry*. 1972.
- [17] Chandra M. Lakshmanan, Harold E. Hoelscher. Production of levoglucosan by pyrolysis of carbohydrates. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1970.
- [18] Mark R. Nimlos, Robert J. Evans. 2002, *Levoglucosan pyrolysis*, National Renewable Energy Laboratory.

VIII.- APENDICES

VIII.1. Procedimiento de producción de soportes de gama-alúmina

El proceso de producción parte de la preparación de una solución de sulfato de aluminio, grado industrial, al colocar en proporción de 200 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ en agua destilada, posteriormente es calentada con agitación constante, esto con el fin de favorecer la solubilidad, después del proceso, se determinó la cantidad de agua quimisorbida o estructural, que en este caso fue $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$. La solución final se hace reaccionar con una solución de NH₄OH al 28%. Durante esta etapa se observó un efecto importante de la interacción entre la temperatura y el pH durante la reacción en incluso una vez concluida. Estas variables son puntos importantes para la obtención final de la gama-alúmina. Una vez filtrada la solución que contiene los productos de la reacción, se seca a 100°C por 24 horas, para que posteriormente se calcine a 500°C por 6 horas.

-Secuencia detallada de pasos en la síntesis:

-Se disolvieron 100 gramos de sulfato de aluminio grado industrial de agua destilada.

-Se calentó la solución con agitación vigorosa por 4 horas.

-Se dejó reposar la solución 72 horas con el fin de sedimentar la mayor cantidad de sólidos.

-Se separó por decantación y el residuo restante se filtró a vacío a 5 cm de Hg y con papel filtro número 42 de 90mm de la marca wathman.

Inicio de reacciones:

-Se adicionó al vaso del reactor 100ml de hidróxido de amonio (*concentración del producto de fábrica 28-30%*). Antes de iniciar cualquier reacción, y se comenzó a calentar hasta los 65°C con agitación constante.

-En un vaso de precipitado se adicionó 100 ml de la solución de sulfato de aluminio, a este vaso se conectó la succión de la bomba de pulsos (1).



FIGURA VIII.1.1. Bombas de pulsos, empleadas en el proceso de producción de pseudoboehmita.

-En otro vaso se colocó el volumen suficiente de hidróxido de amonio de tal forma que se mantuviera el pH de los reactivos en el reactor, entre 10-11 y en este vaso se conecta la succión de la bomba (2).

-Se energizó la bomba (2) con flujo de 260 ml/hr y la bomba (1) con flujo dependiente del pH entre 10-11 (se maneja entre 80ml/hr-120ml/hr).

-Una vez realizada la operación anterior, se debe tener mucho cuidado en mantener la temperatura constante 50°C - 55°C, ya que cualquier variación de este valor ocasiona un disturbio severo en el pH y, en consecuencia, un consumo elevado de hidróxido de amonio, además de obtener un producto con fases mixtas.

-Cuando finalmente se agotó el sulfato de aluminio que reacciona se comenzó con la operación de filtrado, manteniendo la temperatura siempre en 50°C y con agitación constante. Durante el filtrado se empleó papel de poro mediano y presión de vacío de 152.4 mm de Hg como se muestra en la Figura VIII.1.2.



FIGURA VIII.1.2. Filtrado de la pseudoboehmita.

-Una vez filtrada la solución, se verificó que no quedasen residuos de sulfato de amonio en la torta de filtrado. Para ello se preparó una solución de cloruro de bario al 5%, y a la última gota que salió del embudo se le agregó una gota de la solución de cloruro (si esta toma un color turbio, indica la presencia de sulfato de amonio, entonces hay que hacer un lavado a la torta con agua a 50°C, esta operación se repitió varias veces hasta que la prueba dio resultados negativos).
-Posteriormente la torta de filtrado se introdujo en una caja petri y se dejó secar en el horno a 100°C por 24 hr.

VIII.2. Caracterización de los soportes producidos de gama-alúmina

La prueba mecano-química, alternativa para verificar si la fase boehmitica fue obtenida, consistió en tomar una porción del polvo seco y se colocó en el mortero, en donde se le agregaron unas gotas de ácido nítrico y el resultado que presenta es, que se disgrega y toma una apariencia viscosa, como se muestra en la Figura VIII.2.1.



FIGURA VIII.2.1. Prueba mecano-química, para comprobar existencia de fase pseudo-boehmitica.



FIGURA VIII.2.2. Equipo utilizado para análisis BET al producto obtenido.

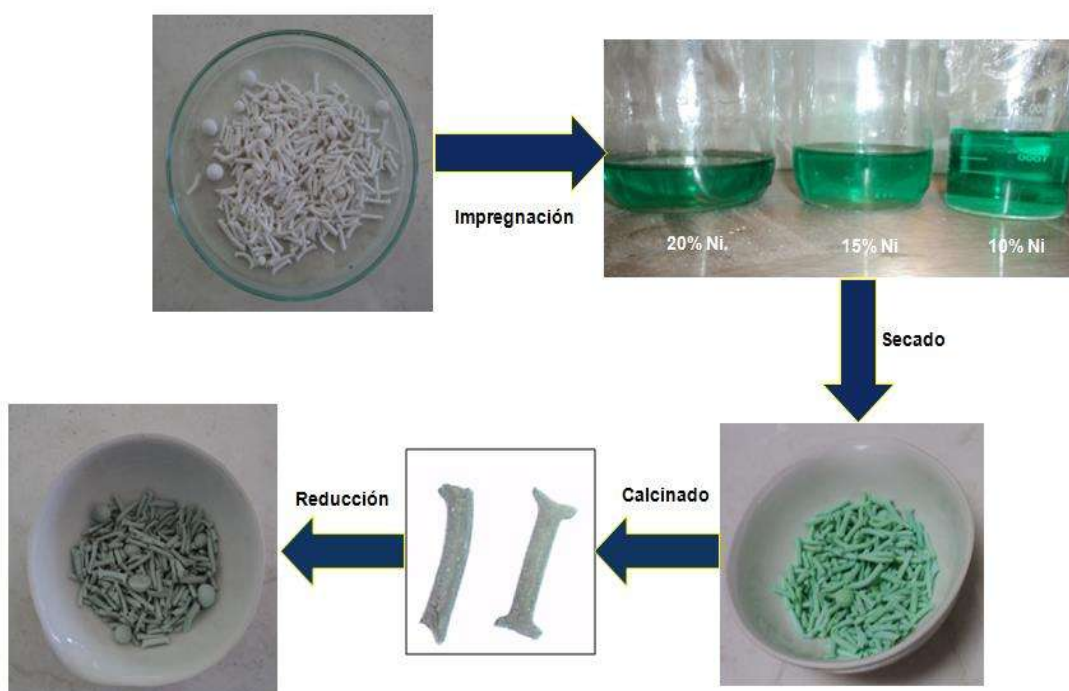


FIGURA VIII.2.3. Secuencia de impregnación de fase activa en extrudados.

-Cálculo ejemplo de la cantidad de la sal de fase activa requerida para impregnar el soporte con 10% de níquel:

$$10\% \text{ de fase activa} = \frac{2.847 \text{ atomos de Ni}}{nm^2},$$

$$\begin{aligned} & \frac{2.847 \text{ atomos de Ni}}{nm^2} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atomos de Ni}} \cdot \frac{58.7 \text{ gr}}{\text{mol}} \cdot \frac{1nm^2}{1 \times 10^{-18}m^2} \\ & = 2.77 \times 10^{-4} \frac{\text{gr de Ni}}{m^2 \text{ de soporte}} \end{aligned}$$

El resultado anterior se multiplica por el área superficial para poder calcular Cp (gr de precursor/100gr de soporte):

$$\begin{aligned} 1.94 \times 10^{-4} \frac{\text{gr de Ni}}{m^2} \cdot 360.39 \frac{m^2}{\text{gr de soporte}} & = 9.74 \times 10^{-2} \frac{\text{gr de Ni}}{\text{gr de soporte}} \\ & = 10 \frac{\text{gr de Ni}}{100 \text{ gr de soporte}} \end{aligned}$$

Considerando que la presentación de la sal se encuentra como Ni(NO₃)₂·6H₂O, entonces el porcentaje neto de níquel, es de solo el 20.19%.

Calculo:

$$W(\text{peso del soporte gr}) = 10 \text{ gr}$$

$$V(\text{volumen de llenado ml}) = \text{Volumen de poro} \cdot W = 0.8 \frac{\text{ml}}{\text{gr}} \cdot 10 \text{ gr} = 8 \text{ ml}$$

$$Cp(\text{relacion carga} \frac{\text{metalica}}{\text{soporte}}) = 0.1 \frac{\text{gr de Ni}}{\text{gr de soporte}}$$

$$Wp = 10 \text{ gr de soporte} \cdot 0.1 \frac{\text{gr de Ni}}{\text{gr de soporte}} = 1 \text{ gr de Ni}$$

Para esa cantidad de soporte se ocupan 0.487 gr de Ni o de nitrato de níquel hexahidratado 4.95 gr, y la solubilidad del nitrato de níquel en agua (DATO):

$$\text{Solubilidad} = 2.38 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

VIII.3. Análisis del reactor de producción de pseudoboehmita desde el punto de vista de balances de masa y energía en el reactor semicontinuo

El proceso se lleva a cabo a 50°C, y el pH es controlado entre 10-11, para mantenerlo, es necesaria la alimentación continua de la base que en este caso es el hidróxido de amonio. Por tanto el monitorear en el momento el pH y la temperatura, ofrece una de las pocas maneras de dar seguimiento a la cinética de este proceso en específico.

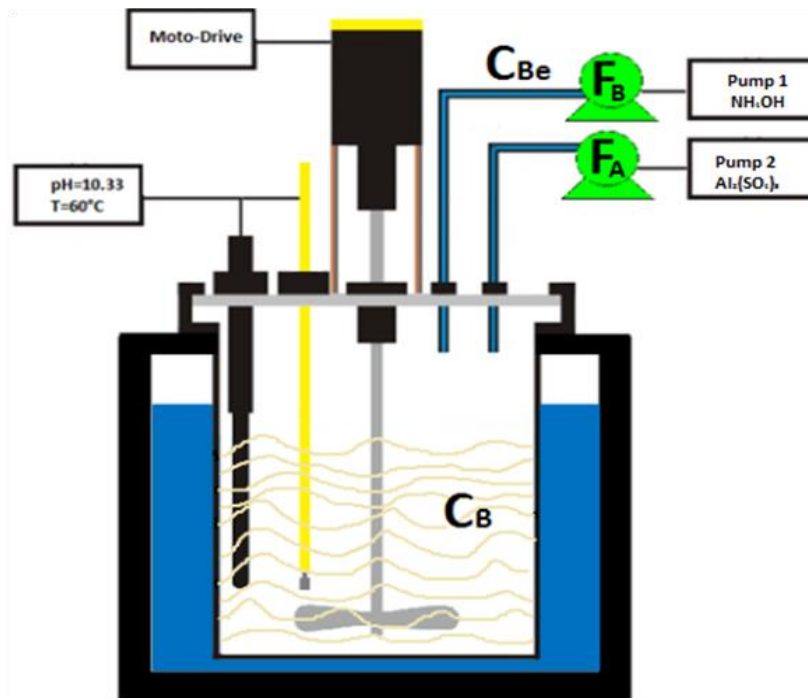


FIGURA VIII.3.1. Reactor semicontinuo.

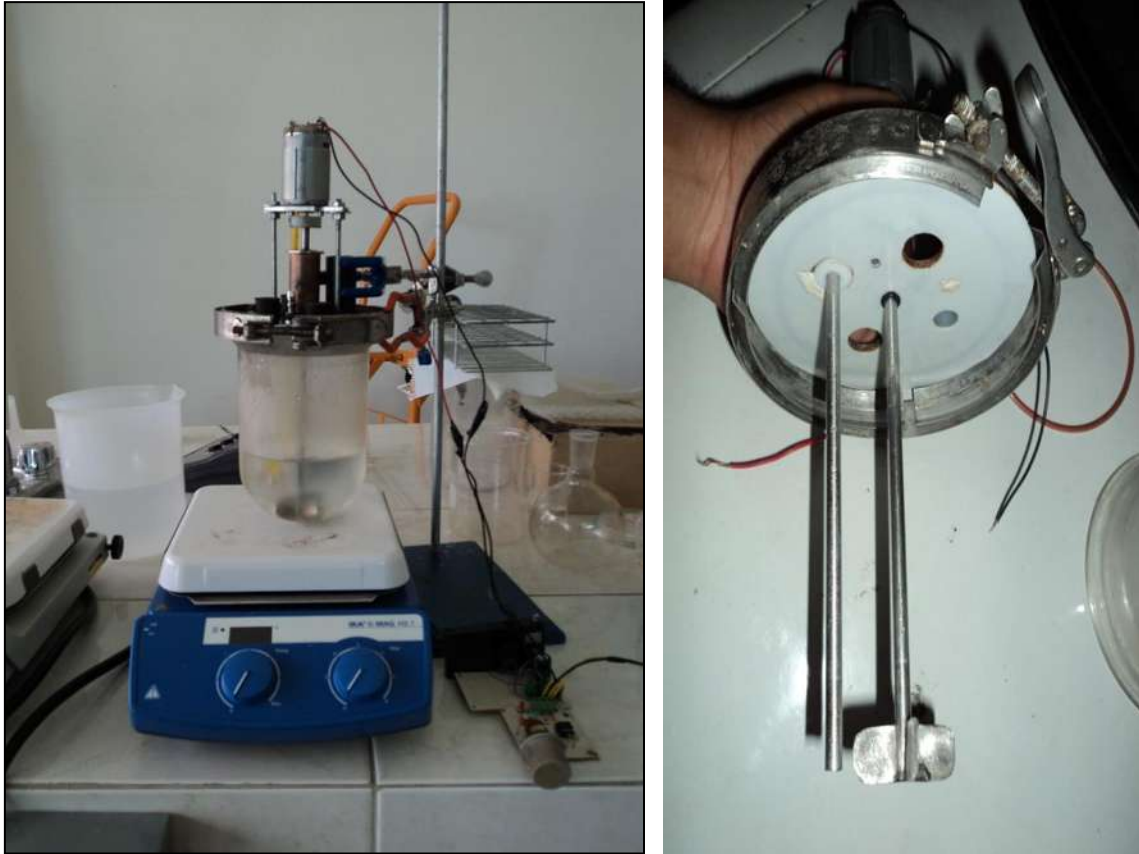
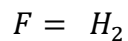
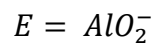
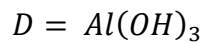
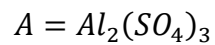


FIGURA.VIII.3.2. Reactor para producción de pseudoboehmita.

A cada sustancia que interviene en las dos reacciones, se le asignó una letra para facilitar su identificación:



$$F_A = \text{Flujo volumetrico de la sustancia A, en } \frac{mL}{s}$$

$$F_B = \text{Flujo volumetrico de la sustancia B, en } \frac{mL}{s}$$

$$C_B = \text{Concentración molar de la sustancia B, en el reactor}$$

$$C_{Be} = \text{Concentración molar de la sustancia B, en la alimentación}$$

$$V_R = \text{Volumen del reactor en mL}$$

En el transcurso del proceso se tomaron valores de temperatura y pH ó concentración, se midieron los flujos de alimentación de hidróxido de amonio y sulfato de aluminio, y la temperatura de la chaqueta de calentamiento.

Con el dato de pH que se controla en ± 10.44 en el reactor, la información de flujos de alimentación y concentración; en conjunto con las dos reacciones en las cuales se ve involucrado el hidróxido de amonio. Se realiza el balance de materia y energía total en el reactor, como se describe.

Ecuación de balance de masa total del reactor, suponiendo densidad constante (Fogler, 2008).

$$\frac{dV_R}{dt} = F_A + F_B \quad (3)$$

Término transitorio del balance de masa para el hidróxido de amonio:

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{d(V_R C_B)}{dt} = V_R \frac{dC_B}{dt} + C_B \frac{dV_R}{dt} \quad (4)$$

Al sustituir la ecuación 3 en la ecuación 4, resulta:

$$\frac{dn_B}{dt} = V_R \frac{dC_B}{dt} + C_B(F_A + F_B) \quad (5)$$

Balance de masa para el hidróxido de amonio:

$$\frac{dn_B}{dt} = C_{B_e} F_B - V_R r_{B,1} - V_R r_{B,2} \quad (6)$$

Igualando ambas ecuaciones 5 y 6:

$$V_R \frac{dC_B}{dt} = C_{B_e} F_B - C_B(F_A + F_B) - V_R r_{B,1} + V_R r_{B,2}$$

Factorizando se obtiene:

$$V_R \frac{dC_B}{dt} = F_B(C_{B_e} - C_B) - F_A C_B - V_R r_{B,1} - V_R r_{B,2}$$

Despejando la derivada del cambio de concentración de la ecuación anterior:

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{F_B}{V_R}(C_{B_e} - C_B) - \frac{F_A}{V_R}C_B - r_{B,1} - r_{B,2} \quad (7)$$

Al mantener la concentración del hidróxido de amonio constante en el reactor, la derivada de la concentración se hace cero, se despeja de la ecuación 7 la velocidad de reacción para el hidróxido de amonio en la reacción 2.

$$\frac{dC_B}{dt} = 0$$

y

$$r_{B,2} = \frac{F_B}{V_R}(C_{B_e} - C_B) - \frac{F_A}{V_R}C_B - r_{B,1} \quad (7')$$

La anterior ecuación será sustituida en el balance de energía total, con el objetivo de despejar de la ecuación de balance de energía la velocidad de reacción de hidróxido de amonio en la reacción 1.

Balance de energía global (Lv y col., 2003; Smith, 2001):

$$\frac{dE}{dt} = F_A \hat{H}_A|_{T_A - T_{ref}} + F_B \hat{H}_B|_{T_B - T_{ref}} + (-\Delta H_{r,1})r_{B,1}|_{T_{ref}} + (-\Delta H_{r,2})r_{B,2}|_{T_{ref}} + \dot{Q} \quad (8)$$

$$E = M\hat{U} \rightarrow \frac{dE}{dt} = \hat{U} \frac{dM}{dt} + M \frac{d\hat{U}}{dt}$$

$$M = \rho_{Mz}V_R \rightarrow \frac{dM}{dt} \approx \rho_{Mz} \frac{dV_R}{dt}$$

$$\hat{U} = \hat{C}_{P_{Mz}}(T_R - T_{ref}) \rightarrow \frac{d\hat{U}}{dt} \approx \hat{C}_{P_{Mz}} \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{dE}{dt} = \hat{C}_{P_{Mz}}(T_R - T_{ref})\rho_{Mz}(F_A + F_B) \quad (9)$$

Al sustituir la ecuación 9 en 8, se obtiene:

$$\begin{aligned} & \rho_{Mz} \hat{C}_{P_{Mz}}(T_R - T_{ref})(F_A + F_B) \\ & = F_A \hat{H}_A|_{T_A - T_{ref}} + F_B \hat{H}_B|_{T_B - T_{ref}} + (-\Delta H_{r,1})r_{B,1}|_{T_{ref}} + (-\Delta H_{r,2})r_{B,2}|_{T_{ref}} \\ & + \dot{Q} \quad (10) \end{aligned}$$

Se tomará la temperatura de referencia $T_{ref} = T_R = 50^\circ\text{C}$ con el objetivo de no estimar las propiedades de mezcla en la ecuación 10, ya que éstas cambian continuamente; al elegir esta temperatura de referencia el término del lado izquierdo de la ecuación (10) es cero.

$$\begin{aligned} \rho_{Mz} \hat{C}_{P_{Mz}} (T_R|_{50^\circ C} - T_{ref}|_{50^\circ C}) (F_A + F_B) \\ = F_A \hat{H}_A|_{T_A - T_{ref}} + F_B \hat{H}_B|_{T_B - T_{ref}} + (-\Delta H_{r_1}) r_{B,1}|_{T_{ref}} + (-\Delta H_{r_2}) r_{B,2}|_{T_{ref}} \\ + \dot{Q} \quad (10) \end{aligned}$$

$$0 = F_A \hat{H}_A|_{T_A - T_{ref}} + F_B \hat{H}_B|_{T_B - T_{ref}} + (-\Delta H_{r_1}) r_{B,1}|_{T_{ref}} + (-\Delta H_{r_2}) r_{B,2}|_{T_{ref}} + \dot{Q} \quad (11)$$

La temperatura de las corrientes de alimentación es igual a la temperatura ambiente:

$$T_A = T_B = 25^\circ C$$

Al sustituir los valores de temperatura en la ecuación (11):

$$\begin{aligned} 0 = F_A (\hat{H}_A|_{25^\circ C} - \hat{H}_A|_{50^\circ C}) + F_B (\hat{H}_B|_{25^\circ C} - \hat{H}_B|_{50^\circ C}) + (-\Delta H_{r_1}) r_{B,1}|_{50^\circ C} \\ + (-\Delta H_{r_2}) r_{B,2}|_{50^\circ C} + \dot{Q} \quad (11') \end{aligned}$$

En la ecuación 11 se sustituirá la ecuación 7 con el objetivo de poder evaluar la velocidad de consumo del hidróxido de amonio en la reacción 2.

$$\begin{aligned} 0 = F_A (\hat{H}_A|_{25^\circ C} - \hat{H}_A|_{50^\circ C}) + F_B (\hat{H}_B|_{25^\circ C} - \hat{H}_B|_{50^\circ C}) + (-\Delta H_{r_1}) r_{B,1}|_{50^\circ C} \\ + (-\Delta H_{r_2}) \left(\frac{F_B}{V_R} (C_{B_e} - C_B) - \frac{F_A}{V_R} C_B - r_{B,1}|_{50^\circ C} \right) + \dot{Q} \end{aligned}$$

Despejando:

$$\begin{aligned} r_{B,1}|_{60^\circ C} \\ = \frac{[F_A (\hat{H}_A|_{25^\circ C} - \hat{H}_A|_{50^\circ C}) + F_B (\hat{H}_B|_{25^\circ C} - \hat{H}_B|_{50^\circ C}) + (-\Delta H_{r_2}) \left(\frac{F_B}{V_R} (C_{B_e} - C_B) - \frac{F_A}{V_R} C_B \right) + \dot{Q}]}{[(-\Delta H_{r_2}) - (-\Delta H_{r_1})]} \quad (15) \end{aligned}$$

Para realizar el balance previamente es necesario conocer los valores de las entalpías de las sustancias involucradas en el proceso, calores de reacción, y concentraciones de hidróxido de amonio (Tabla VIII.3.1).

Tabla VIII.3.1. Entalpías de formación y capacidades caloríficas (Fogler, 2008).

Sustancia	$\Delta H_f, Kcal/mol$	$C_p, Kcal/mol * K$
$Al_2(SO_4)_{3,ac}$	-893.9	0.0635
NH_4OH_{ac}	-87.59	0.0357
$(NH_4)_2SO_{4,ac}$	-279.33	0.0516
$Al(OH)_{3,ac}$	-304.8	0.0156
AlO_2^-	-218.6	-----
H_2O	-68.32	0.0157
OH^-	-54.957	-----

Ahora se calculan las entalpías a 50°C, con ayuda de la ecuación de Kirchoff, con el objetivo de saber el calor de reacción a la misma temperatura, tomando inicialmente el calor de formación, como se muestra con la siguiente ecuación.

$$\Delta H|_T = \Delta H_{f,T_0} + \int_{T_0}^T C_p dT \quad \text{Ecuación de Kirchoff}$$

$$\Delta H|_T = \Delta H_{f,T_0} + C_p (T - T_0)$$

$$\Delta H|_{50^\circ C} = \Delta H_{f,T_0} + C_p (323.15 - 298.15)K$$

Ejemplo:

$$\Delta H|_{50^\circ C, Al_2(SO_4)_{3,ac}} = -893.9 + 0.0635 * (323.15 - 298.15) = -892.31 \frac{Kcal}{mol}$$

Tabla VIII.3.2. Entalpías calculadas a 50°C (323.15 K).

Sustancia	$\Delta H, Kcal/mol$
$Al_2(SO_4)_{3,ac}$	-892.31
NH_4OH_{ac}	-86.70
$(NH_4)_2SO_{4,ac}$	-278.04
$Al(OH)_{3,ac}$	-304.41

Teniendo las entalpías a la temperatura de referencia, se procede a calcular el calor de reacción a la misma temperatura, por medio de la Ley de Hess (Fogler, 2008).

$$\Delta H_{R,1} = \sum \mu_i \Delta H_{i,productos,1} - \sum \mu_i \Delta H_{i,reactivos,1}$$

Calculando el calor de reacción para la reacción 1, tomando las entalpías a 25°C:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6 NH_4OH \rightarrow 3 (NH_4)_2SO_4 + 2 Al(OH)_3 \quad (1)$$

$$\Delta H_{R,1} = \sum (2 \Delta H_{Al(OH)_3} + 3 \Delta H_{(NH_4)_2SO_4}) - \sum (6 \Delta H_{NH_4OH} + \Delta H_{Al_2(SO_4)_3})$$

$$\Delta H_{R,1} = (2 * -304.8 + 3 * -279.33) - (6 * -87.59 + 1 * -893.9)$$

$$\Delta H_{R,1} = -28.15 \text{ Kcal/mol}$$

Ahora calculando el calor de reacción a 50°C, se obtiene:

$$\Delta H_{R,1} = \sum (2 \Delta H_{Al(OH)_3} + 3 \Delta H_{(NH_4)_2SO_4}) - \sum (6 \Delta H_{NH_4OH} + \Delta H_{Al_2(SO_4)_3})$$

$$\Delta H_{R,1} = (2 * -304.41 + 3 * -278.04) - (6 * -86.70 + 1 * -892.31)$$

$$\Delta H_{R,1} = -30.43 \text{ Kcal/mol}$$

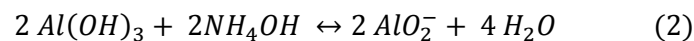
Se calculará el porcentaje de variación del valor de calor de reacción, con motivo de que no se encontró el dato de Cp, para el ión AlO_2^- , y así ver el margen de variación entre los calores de reacción.

$$Variación = \frac{-28.15}{-30.43} = 0.9251$$

$$Variación = 1 - 0.9251 = 0.0749 * 100\% = 7.49\%$$

Como se pudo observar el cambio no es muy significativo, por lo tanto los calores de reacción se calcularán con las entalpías estándar de formación.

Calculando la entalpia de reacción para la segunda reacción, tomando valores de entalpías estándar.



$$\Delta H_{R,2} = \sum (2 \Delta H_{AlO_2^-} + 4 \Delta H_{H_2O}) - \sum (2 \Delta H_{Al(OH)_3} + 2 \Delta H_{NH_4OH})$$

$$\Delta H_{R,2} = (2 * -218.6 + 4 * -68.32) - (2 * -304.8 + 2 * -54.957)$$

$$\Delta H_{R,2} = 9.04 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

Para calcular las entalpías de las corrientes de alimentación, en este caso son soluciones, debido a los porcentajes de dilución, se considera la capacidad calorífica del agua, con motivo que a diferentes porcentajes de dilución el Cp no cambia significativamente, se tomaran los valores de Cp de la Tabla VIII.3.1. La entalpía de cada corriente de alimentación se calcula de la siguiente forma:

$$H_{NH_4OH_{ac}} = (H |_{25^{\circ}C-50^{\circ}C})|_{NH_4OH_{ac}}$$

$$H_{NH_4OH_{ac}} = Cp * (298.15 - 323.15)$$

$$H_{NH_4OH_{ac}} = 0.0357 * 25 = 0.8925 \text{ Kcal/mol}$$

$$H_{(NH_4)_2SO_4_{ac}} = 0.0635 * 25 = 1.588 \text{ Kcal/mol}$$

VIII.4.- Morfología y mapeo del polvo de γ -Al₂O₃ y extrudados de γ -Al₂O₃ 10% y 20% Ni, mediante el uso de SEM

Todas las micrografías, mapeos, EDS (Figura VIII.4.1 a Figura VIII.4.7). Fueron realizadas por el equipo: SEM -Jeol 6400, que opera a 15 kV, ubicado en las instalaciones del instituto de investigaciones metalúrgicas de la UMSNH.

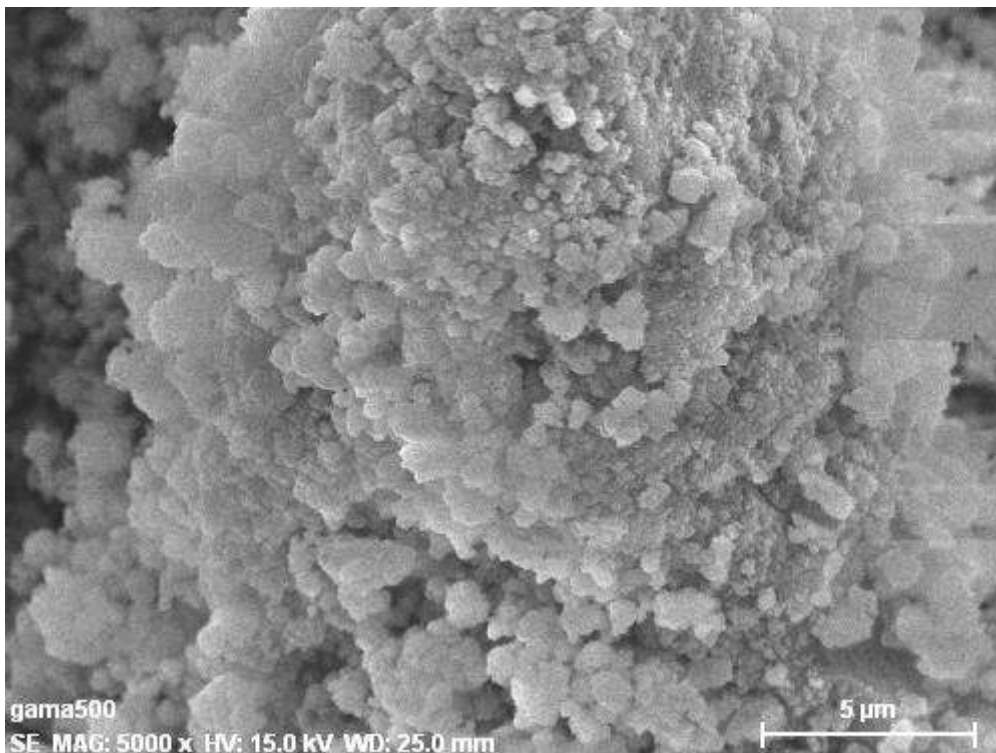


FIGURA VIII.4.1. Micrografía de polvo de γ alúmina, acercamiento 5000x.

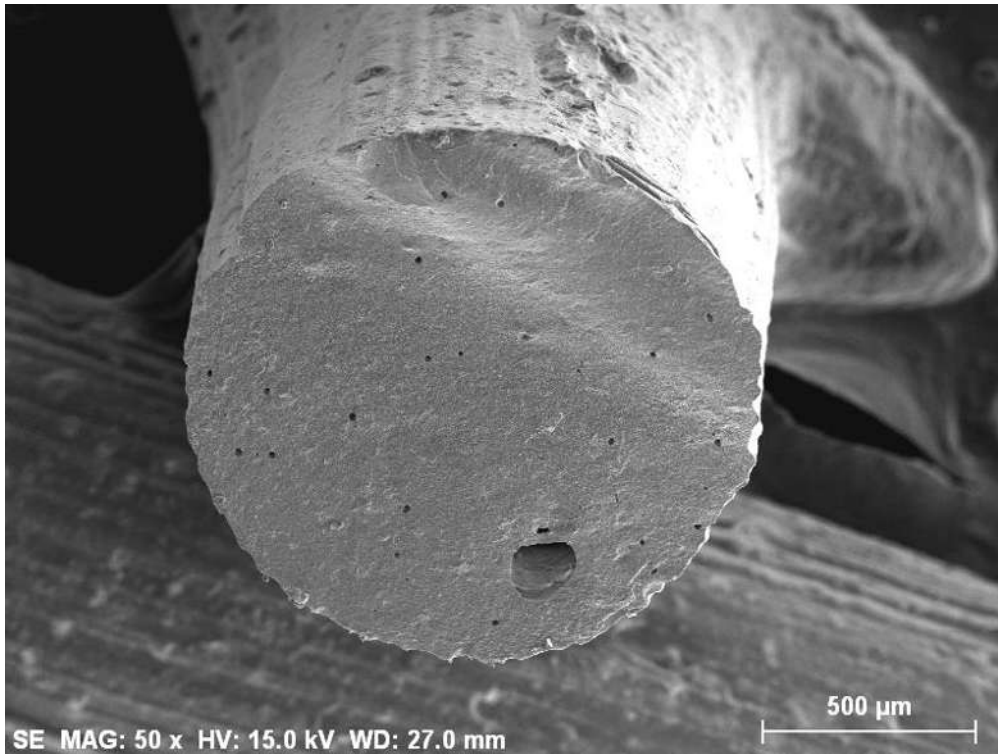


FIGURA VIII.4.2. Micrografía de cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 10% de Ni, acercamiento 50x.

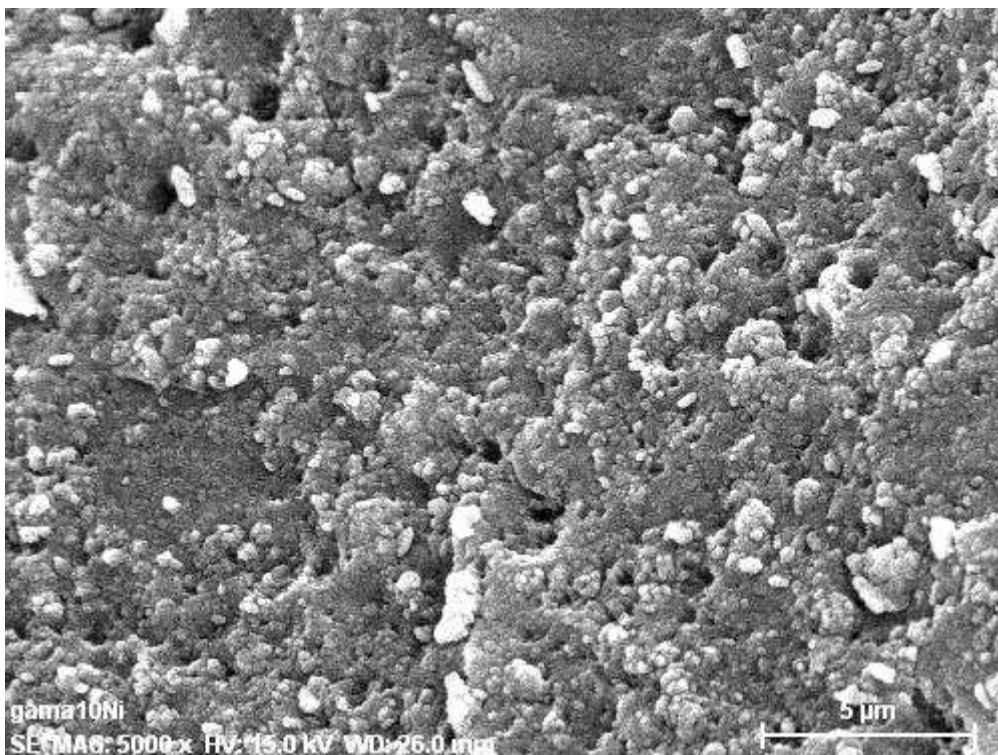


FIGURA VIII.4.3. Micrografía de cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 10% de Ni, acercamiento 5000x.



FIGURA VIII.4.4. Micrografía de cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 10% de Ni, acercamiento 2500x.

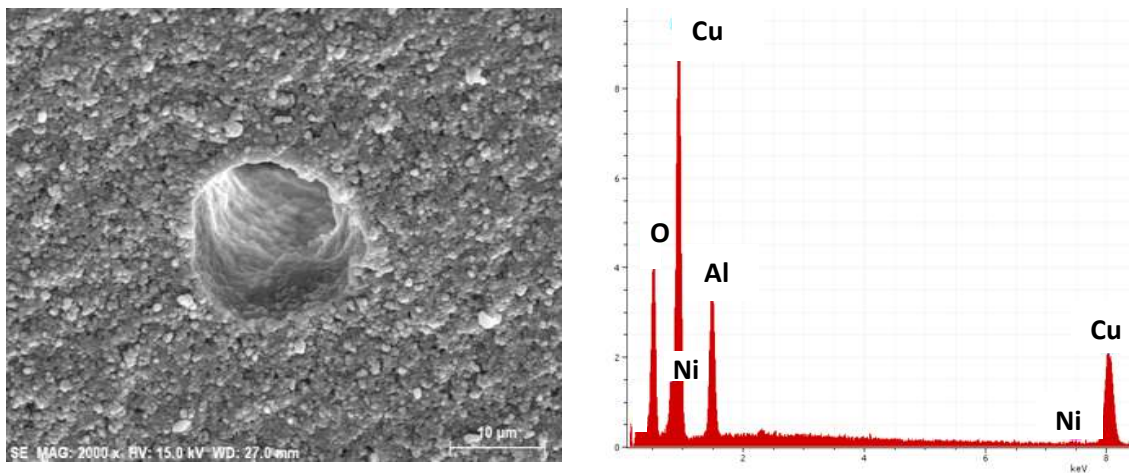


FIGURA VIII.4.5. Micrografía de perforación de la superficie del cilindro extrudado de gama alúmina, impregnado con 10% de Ni, acercamiento 2000x.

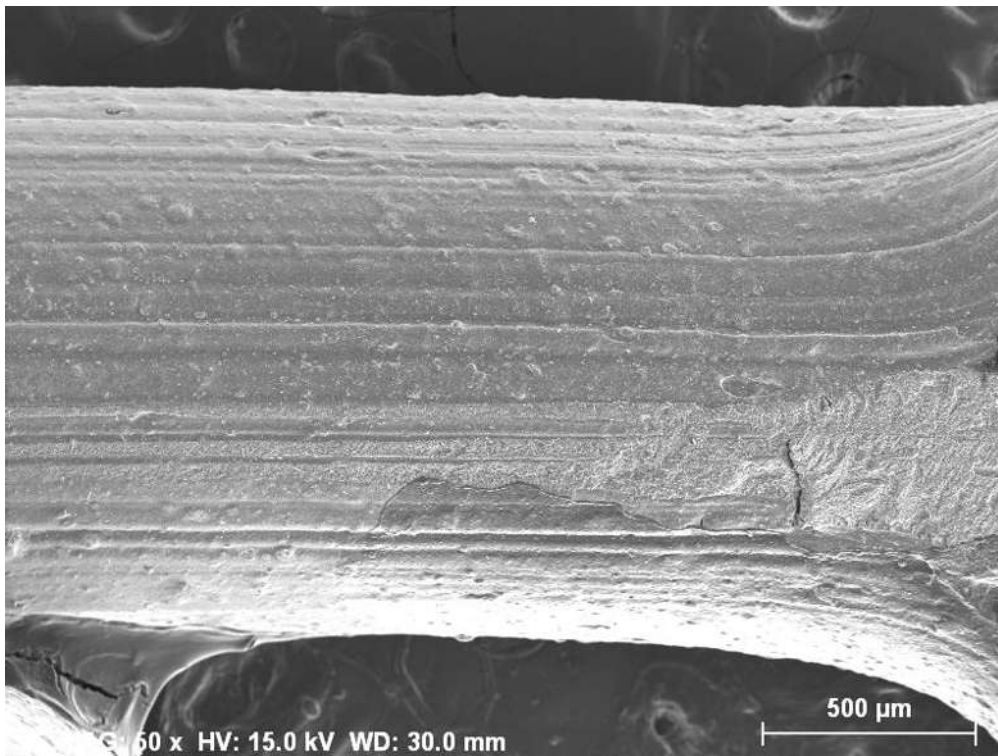


FIGURA VIII.4.6. Micrografía del cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 20% de Ni, acercamiento 50x.

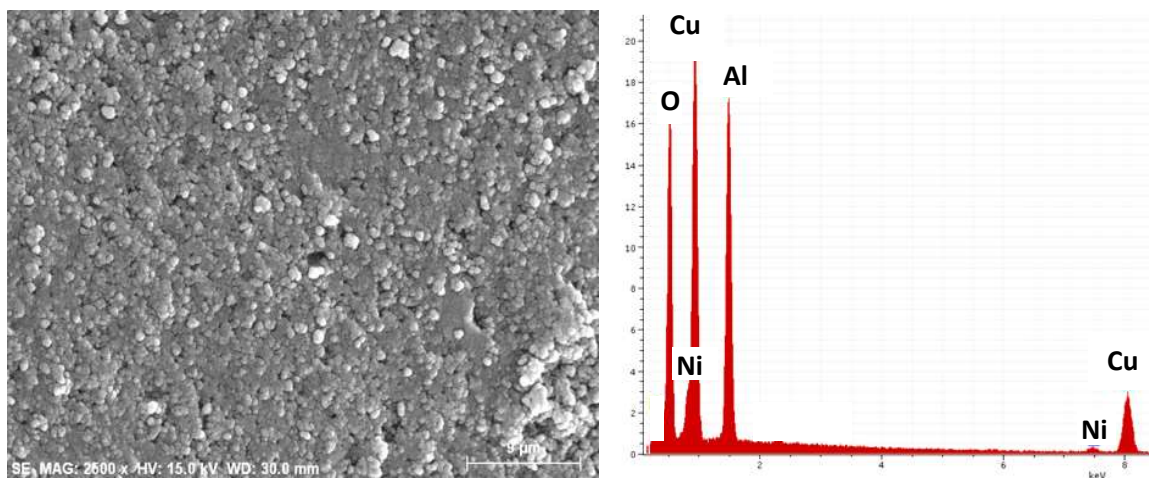


FIGURA VIII.4.7. Micrografía del cilindro extrudado de gama alúmina impregnado con 20% de Ni, acercamiento 2500x.

VIII.5.- Diseño del equipo de gasificación propuesto y sus accesorios.

Eliminador electrostático de polvos.

Una de las partes importantes del equipo es el eliminador de polvos o colector electrostático (Figura VIII.5.1 y VIII.5.2), el cual permitirá incrementar la vida útil del catalizador y evitar incrustaciones dentro del equipo, ocasionando con ello condiciones de seguridad peligrosas:

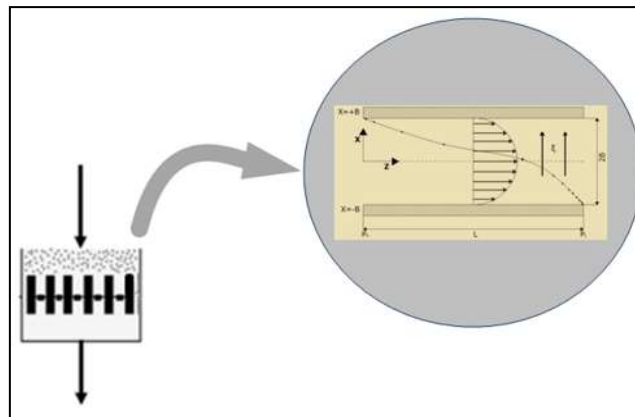


FIGURA VIII.5.1. Colector electrostático.

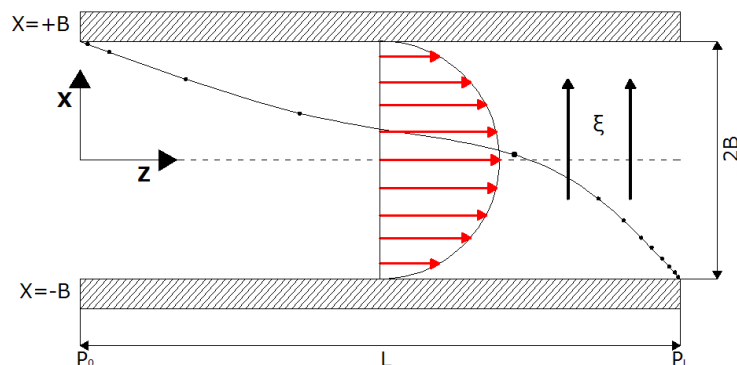


FIGURA VIII.5.2. Celda unitaria del separador electrostático.

Por definición el campo eléctrico esta dado por:

$$\xi = -\frac{F}{e} \quad (1)$$

Aquí 'F' es la fuerza calculada mediante la ley de Coulomb entre la carga central 'Q' y la carga de prueba o testigo 'e' empleada como elemento detector del campo, es decir:

$$\xi = \frac{kQ}{a^2} \quad (2)$$

Aquí ' ξ ' es la intensidad del campo, ' d ' es la distancia a la que se encuentra 'Q' de la carga y ' k ' es una constante medida en el vacío.

$$k = 9 \times 10^9 \frac{Nm^2}{c^2} \quad (3)$$

$$-F = e\xi = ma = m \frac{dv_x}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{dv_x}{dt} = -\frac{\xi e}{m} \quad (5)$$

Igualando la ecuaciones 4, 5 e integrando:

$$v_x = -\frac{\xi e}{m} t \quad (6)$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\xi e}{m} t \quad (7)$$

Se integra la ecuación sujeta a las condiciones de frontera:

$$X = X_0 \quad (8)$$

$$\frac{dx}{dt_0} = 0 \quad (9)$$

$$\int_{X_0}^{-B} dX = -\frac{\xi e}{m} \int_0^t dt \quad (10)$$

$$-B - X_0 = -\frac{\xi e}{2m} t^2 \quad (11)$$

$$X_0 + B = \frac{\xi e}{2m} t^2 \quad (12)$$

$$X = X_0 - \frac{\xi e}{2m} t^2 \quad (13)$$

La ecuación que evalúa el tiempo que le llevara a la partícula viajar de X_0 hasta $-B$ es:

$$t = \sqrt{\frac{2m(B+X_0)}{\xi e}} \quad (14)$$

Por último la longitud total del separador está dada por la ecuación 17:

$$v_z = \frac{dz}{dt} \quad (15)$$

$$\int_0^L dz = \int_0^t v_z dt \quad (16)$$

$$L = \int_0^t v_z dt \quad (17)$$

Para completar el análisis es necesario describir v_z de la ecuación 17: Se supone el comportamiento de una lamina (de espesor Δx en el volumen de control) de un fluido donde A es mucho mayor que B.

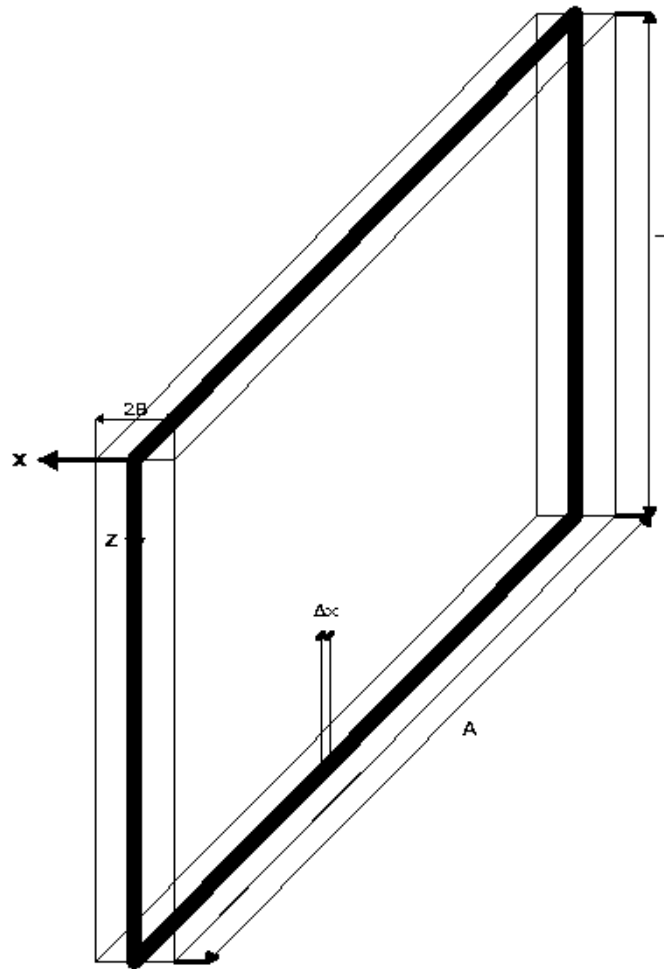


FIGURA VIII.5.3. Lamina de fluido.

Efectuando el balance de *momentum* de acuerdo a la figura 30 y para un volumen de control con espesor Δx :

$$0 = T_{xz_x}AL - T_{xz_{x+\Delta x}}AL + (P_0A\Delta x - P_LA\Delta x) \quad (18)$$

Dividiendo todo por el volumen= $AL\Delta x$:

$$0 = \frac{T_{xz_x} - T_{xz_{x+\Delta x}}}{\Delta x} + \frac{(P_0 - P_L)}{L} \quad (19)$$

Tomando el límite cuando el volumen tiende a cero:

$$-\frac{dT_{xz}}{dx} = -\frac{(P_0 - P_L)}{L} \quad (20)$$

Integrando de forma indefinida:

$$T_{xz} = \frac{(P_0 - P_L)}{L} x + C_1 \quad (21)$$

Sustituyendo la ley de la viscosidad de Newton:

$$T_{xz} = -\mu \frac{dv_z}{dx} \quad (22)$$

$$\frac{dv_z}{dx} = -\frac{(P_0 - P_L)}{\mu L} x + \frac{C_1}{\mu} \quad (23)$$

Integrando de nuevo de manera indefinida:

$$v_z = -\frac{(P_0 - P_L)}{2\mu L} x^2 + \frac{C_1}{\mu} x + C_2 \quad (23)$$

Sustituyendo los valores frontera $x = \pm B$ en la primera derivada, se encuentra que $C_1 = 0$, la máxima velocidad es cuando $x=0$, haciendo el cociente se obtiene:

$$v_{z\max} = \frac{(P_0 - P_L)}{2\mu L} B^2 = C_2 \quad (25)$$

$$\frac{v_z}{v_{z\max}} = 1 - \left(\frac{x}{B}\right)^2 \quad (26)$$

Despejando y sustituyendo:

$$v_z = \left(\frac{P_0 - P_L}{2\mu L}\right) B^2 \left[1 - \left(\frac{x}{B}\right)^2\right] \quad (27)$$

Se despeja la L que se encuentra en v_z quedando esta como L^2 :

$$L^2 = \int_0^t \left(\frac{P_0 - P_L}{2\mu}\right) B^2 \left[1 - \left(\frac{x}{B}\right)^2\right] \quad (28)$$

Sustituyendo x:

$$X = X_0 - \frac{\xi e}{2m} t^2 \quad (29)$$

$$L^2 = \int_0^t \left(\frac{P_0 - P_L}{2\mu}\right) B^2 \left[1 - \left(\frac{X_0 - \frac{\xi e}{2m} t^2}{B}\right)^2\right] \quad (30)$$

$$L^2 = \int_0^t \left(\frac{P_0 - P_L}{2\mu}\right) \left[B^2 - \left(X_0 - \frac{\xi e}{2m} t^2\right)^2\right] dt \quad (31)$$

Haciendo:

$$Q = \left(\frac{P_0 - P_L}{2\mu} \right) \quad (32)$$

$$R = \frac{\xi e}{2m} \quad (33)$$

Sustituyendo:

$$L^2 = \int_0^t Q [B^2 - (X_0 - Rt^2)^2] dt \quad (34)$$

$$L^2 = \int_0^t Q [B^2 - (X_0^2 - 2X_0Rt^2 + R^2t^4)] dt \quad (35)$$

$$L^2 = \int_0^t Q [B^2 - X_0^2 + 2X_0Rt^2 - R^2t^4] dt \quad (36)$$

$$L^2 = Q \left[(B^2 - X_0^2)t + \frac{2X_0Rt^3}{3} - \frac{R^2t^5}{5} \right] \quad (37)$$

Sustituyendo el tiempo y las constantes:

$$Q = \left(\frac{P_0 - P_L}{2\mu} \right) \quad (38)$$

$$R = \frac{\xi e}{2m} \quad (39)$$

$$t = \left(\frac{2m(B+X_0)}{\xi e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

$$L^2 = Qt \left[(B - X_0)(B + X_0) + \frac{2X_0Rt^2}{3} - \frac{R^2t^4}{5} \right] \quad (41)$$

$$L^2 = Q \left(\frac{2m(B+X_0)}{\xi e} \right)^{\frac{1}{2}} \left[(B - X_0)(B + X_0) + \frac{X_0\xi e}{3m} \left(\frac{2m(B+X_0)}{\xi e} \right) - \frac{\xi^2 e^2}{20m^2} \left(\frac{2m(B+X_0)}{\xi e} \right)^2 \right] \quad (42)$$

$$L^2 = Q \left(\frac{2m(B+X_0)}{\xi e} \right)^{\frac{1}{2}} \left[(B - X_0)(B + X_0) + \frac{2X_0}{3} (B + X_0) - \frac{(B+X_0)^2}{5} \right] \quad (43)$$

Multiplicando todo por 15:

$$15L^2 = Q \left(\frac{2m(B+X_0)}{\xi e} \right)^{\frac{1}{2}} [15(B - X_0)(B + X_0) + 10X_0(B + X_0) - 3(B + X_0)^2] \quad (44)$$

$$L^2 = \frac{Q}{15} \left(\frac{2m(B+X_0)}{\xi e} \right)^{\frac{1}{2}} [15B^2 - 15X_0^2 + 10BX_0 + 10X_0^2 - 3B^2 - 6BX_0 - 3X_0^2] \quad (45)$$

$$L^2 = \frac{Q}{15} \left(\frac{2m(B+X_0)}{\xi e} \right)^{\frac{1}{2}} [12B^2 - 4BX_0 - 8X_0^2] \quad (47)$$

$$L^2 = \frac{4Q}{15} \left(\frac{2m(B+X_0)}{\xi e} \right)^{\frac{1}{2}} [3B^2 - BX_0 - 2X_0^2] \quad (48)$$

Factorizando el polinomio de segundo orden:

$$L^2 = \frac{2}{15} \left(\frac{P_0 - P_L}{\mu} \right) \left(\frac{2m(B + X_0)}{\xi e} \right)^{\frac{1}{2}} [(3B - 2X_0)(B + X_0)] \quad (49)$$

Elevando todo al cuadrado:

$$L^4 = \frac{8m}{225\xi e} \left(\frac{P_0 - P_L}{\mu} \right)^2 (3B - 2X_0)^2 (B + X_0)^3 \quad (50)$$

Quedando la longitud del separador (Fig. 3):

$$L = \sqrt[4]{\frac{8m}{225\xi e} \left(\frac{P_0 - P_L}{\mu} \right)^2 (3B - 2X_0)^2 (B + X_0)^3} \quad (51)$$

Cuando $X_0 = B$:

$$L = \sqrt[4]{\frac{64m}{225\xi e} \left(\frac{P_0 - P_L}{\mu} \right)^2 (B)^5} \quad (52)$$

Por tanto, la expresión anterior permitirá calcular la longitud de las placas colectoras, en función del campo eléctrico, las presiones en el equipo, entre otros.

VIII.6. Datos obtenidos de la gasificación de aserrín de pino

Se realizó un análisis termogravimétrico a la muestra a procesar (aserrín de pino), a las condiciones de operación determinadas previamente, obteniéndose el siguiente comportamiento, puntos 1, 2 y 3 de la figura VIII.6.1, son las zonas donde ocurren las degradaciones térmicas más significativas:

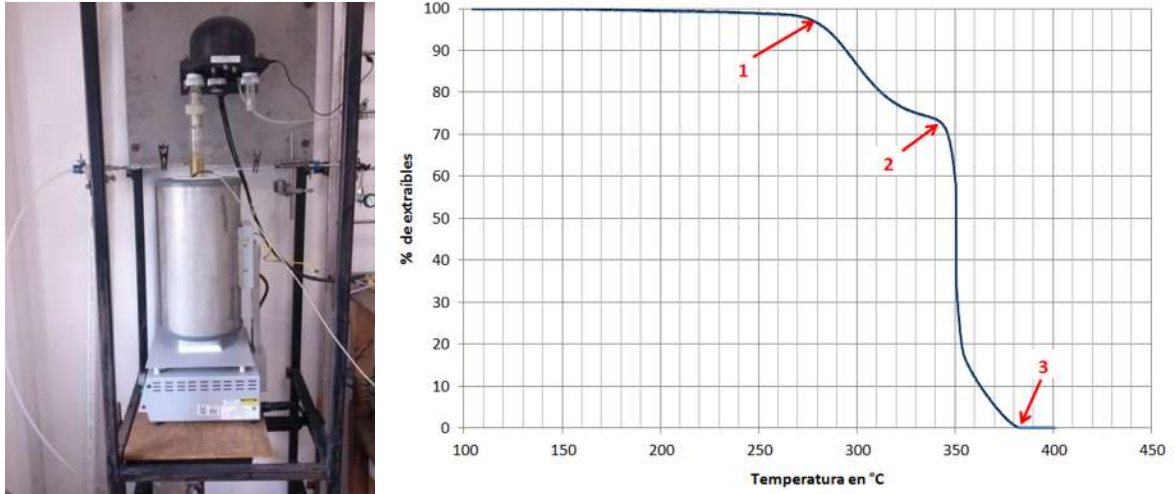


FIGURA VIII.6.1. Balanza termogravimétrica y grafico obtenido.

La rampa de degradación térmica del aserrín de pino, fue similar a la utilizada en el análisis termogravimétrico, (Figura VIII.6.2).

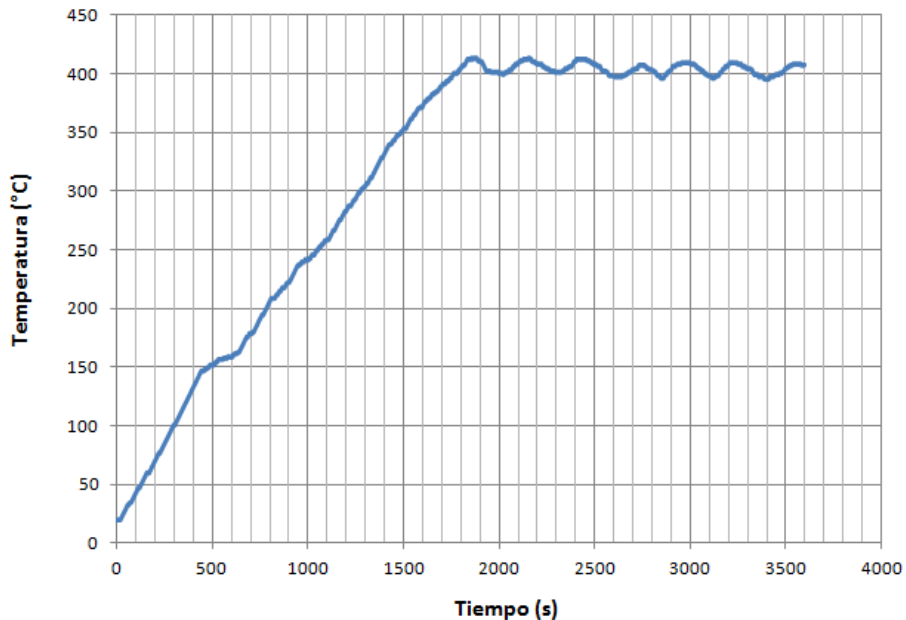


FIGURA VIII.6.2. Rampa de calentamiento durante la pirólisis.

El horno de pirólisis fue cargado con 2.5 gramos de muestra de aserrín de pino molido y cribado en malla 60. Este material se compactado y se colocó en una capsula de acero inoxidable. (Figura VIII.6.3).



FIGURA VIII.6.3. Cápsula de prueba con el aserrín de pino.

Los reactores tubulares (Figura VIII.6.4) se cargaron con 8.91 gramos de catalizador en pellet, promedio a cada reactor. Cabe mencionar que las cargas de catalizador que inicialmente se habían impregnado (10 gramos) fueron utilizadas solo 8.91 gramos debido a muestras que se tomaron para análisis de caracterización de los mismos.



FIGURA VIII.6.4. Reactores empacados.

Realizado lo anterior se cargó la cápsula en el interior del horno y los catalizadores de 10%p, 15% p, 20% p en los reactores tubulares (Figura VIII.6.4).

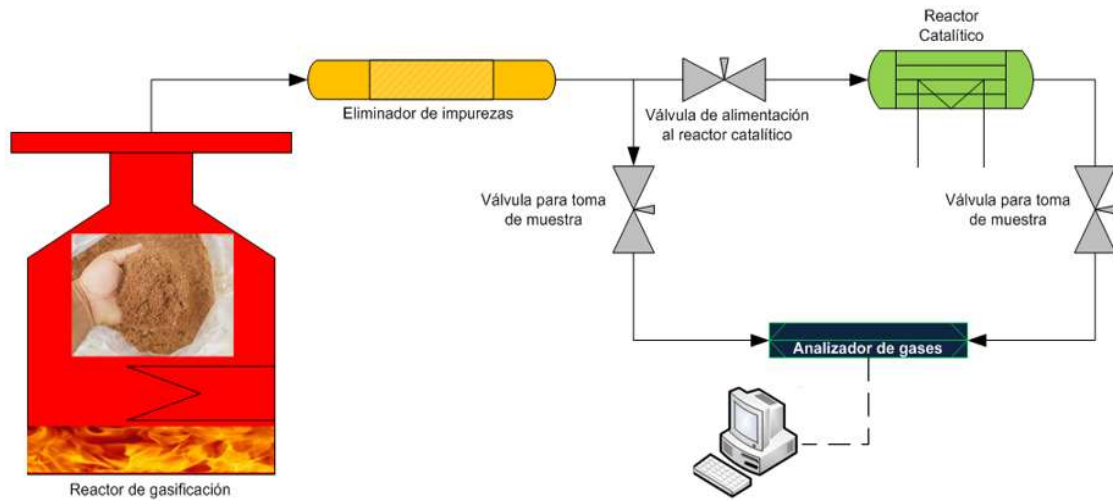


FIGURA VIII.6.5. Sistema propuesto de gasificación y analizador de gases.

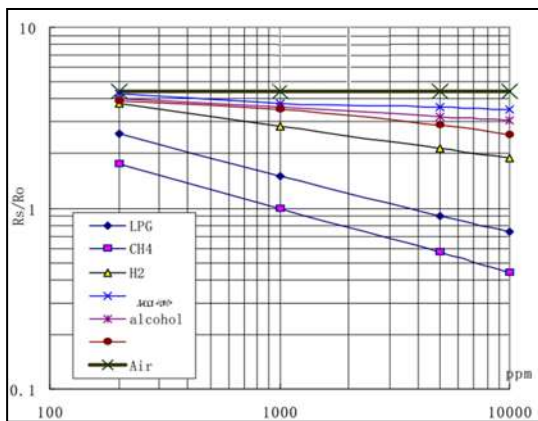


FIGURA VIII.6.6. Gráfico de calibración para el sensor de metano.

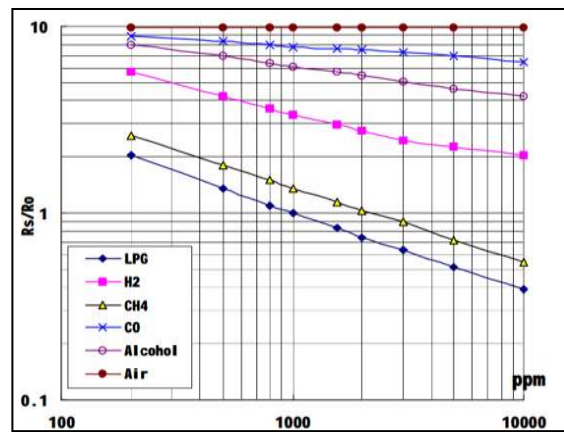


FIGURA VIII.6.7. Gráfico de calibración para el sensor de gas LP.

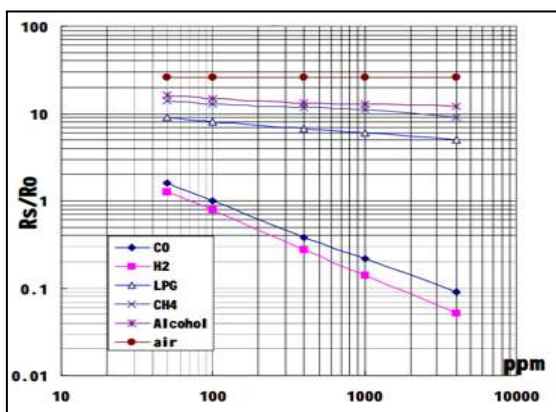


FIGURA VIII.6.8. Gráfico de calibración para el sensor de monóxido de carbono.

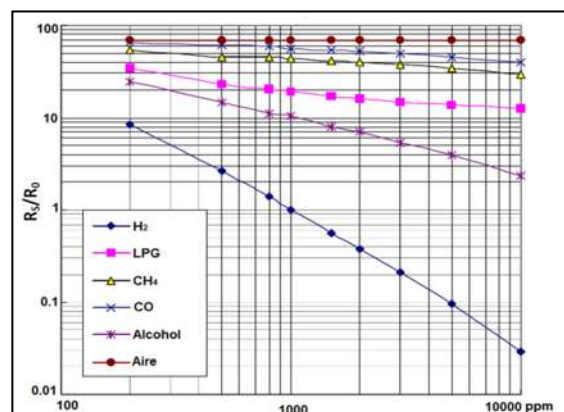


FIGURA VIII.6.9. Gráfico de calibración para el sensor de hidrógeno.

El ajuste de las ecuaciones para el acondicionado de las señales es como sigue:

Las mediciones de las composiciones se basaron principalmente en la medición de la conductividad para monóxido de carbono, hidrógeno, metano y propano.

De acuerdo a los gráficos mostrados en las figuras VIII.6.6-9, la señal específica para cada gas corresponde a una forma logarítmica;

$$y = bx^m \quad \ln(y) = \ln(b) + m \ln(x)$$

Haciendo los ajustes correspondientes se obtiene para el sensor de metano:

$$y = 13.497462x^{-0.37675}$$

Para el sensor de hidrógeno:

$$y = 17587.12164x^{-1.432773}$$

Para el sensor de gas LP:

$$y = 17.6885x^{-0.41141}$$

Para el sensor de monóxido de carbono:

$$y = 20.2076x^{-0.65276}$$

Aquí:

$$y = \text{relacion de resistencias} \rightarrow \frac{R_s}{R_L}$$

$$x = \text{Concentracion del gas en PPM}$$

Por tanto el ajuste de voltaje base correspondiente a cada gas y para cada sensor es:

Para el sensor de monóxido de carbono: 1.99443 volts

Para el sensor de metano: 1.81032 volts

Para el sensor de LPG: 1.71001 volts

Para el sensor de hidrógeno: 0.519307 volts

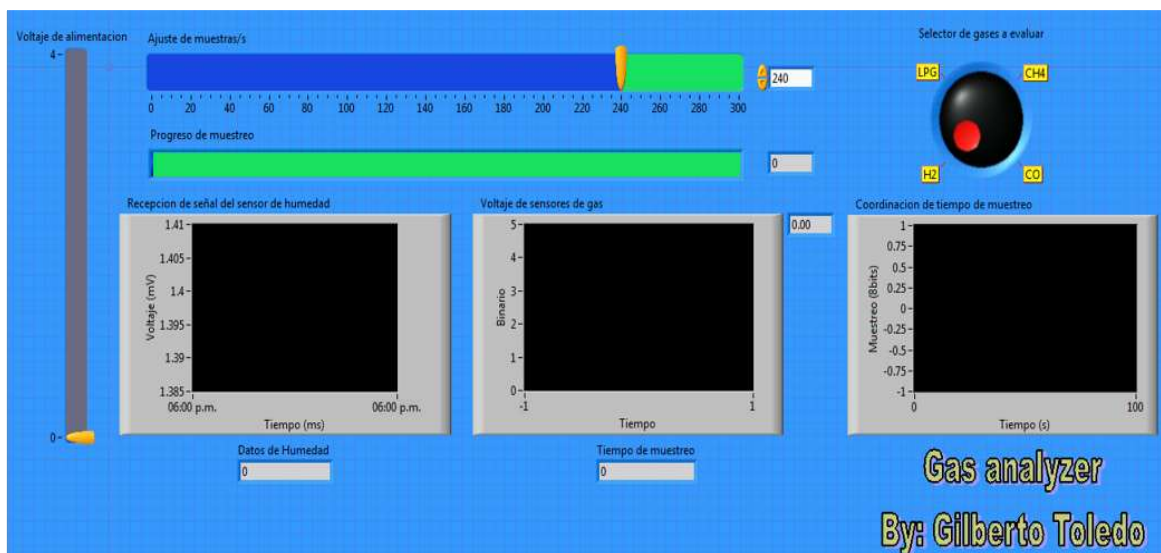


FIGURA VIII.6.10. Interfaz de usuario del analizador de gases programado en Lab-View.

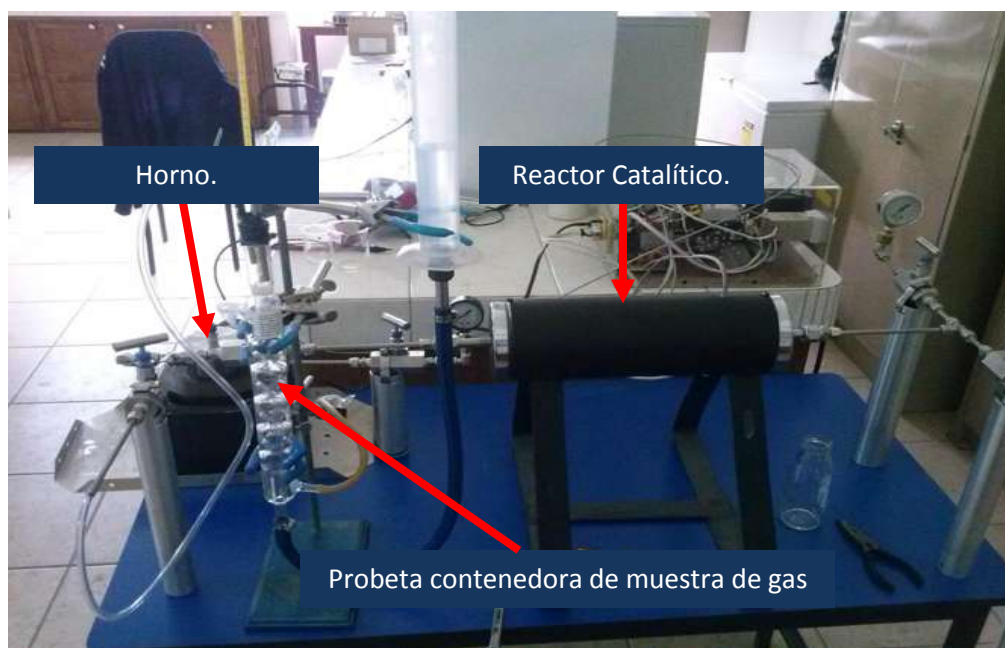


FIGURA VIII.6.11. Equipo de proceso empleado para gasificar el material lignocelulósico.

VIII.7. Cálculos en el Horno-reactor.

Tabla VIII.7.1. Características físicas de los catalizadores sintetizados.

Porcentaje de Ni-alúmina	10%	15%	20%
Longitud (mm)	7	7	7
Diámetro (mm)	1.5	1.5	1.5
Densidad (g/cm ³)	0.94427335	0.94427335	0.94427335
Área superficial (m ² /g)	340.797	324.409	317.205

Carga de catalizador a los reactores:

La cama catalítica se cargó con 8.91 g, en promedio, de catalizador de Ni/gama-alúmina al 10%p, 15%p y 20%p, quedando distribuido en una longitud de 12 cm aproximadamente, justo donde se encuentra la parte oscura en los reactores (Figura VIII.6.4).

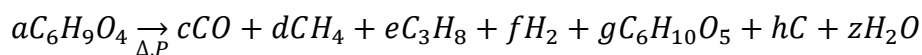
De acuerdo a los datos obtenidos experimentalmente se tuvo que:

Tabla VIII.7.2. Datos obtenidos en la pirólisis del aserrín de pino en el horno.

Componentes	Peso (g)
Humedad	0.1
Gas	0.3744
Tar ligero	0.22
Carbón	0.94
Agua (generada)	0.8656
TOTAL	2.5

Cabe mencionar que el peso del total de los gases involucrados en la descomposición térmica de la madera esto es (CO , CH_4 , C_3H_8 , H_2), se obtuvo por diferencia de peso del global, corroborado con el volumen final de gas obtenido.

Balance de moles en la reacción propuesta:



$$C: 6a = c + d + 3e + 6g + h \quad (1)$$

$$H: 9a = 4d + 8e + 2f + 10g + 2z \quad (2)$$

$$O: 4a = c + 5g + z \quad (3)$$

De los datos obtenidos físicamente se encuentra lo siguiente:

Tabla VIII.7.3. Tabla de cálculo de moles.

Componentes	Peso molecular (g/mol)	% Peso	Peso de componentes *	Moles
CO	28.01	62.41	0.2336	0.0083
CH ₄	16.04	21.53	0.0806	0.0050
C ₃ H ₈	44.1	15.33	0.05739	0.0013
H ₂	2.02	0.73	0.00273	0.0014
C	12.01	0	0.94	0.0783
C ₆ H ₉ O ₄	145.15	0	2.4	0.0165
Humedad	18.01	0	0.1	0.0056
C ₆ H ₁₀ O ₅	162.16	0	0.22	0.0014
Agua Generada	18.01	0	0.8656	0.0481

*Los valores reportados sobre la composición de la mezcla gaseosa obtenida, fue por medio de los datos ajustados de voltaje, comparados con los voltaje base, obtenidos a través del analizador de gases construido midiendo la conductividad de la muestra analizada.

Aquí:

$$0.0165 \text{ moles de C}_6\text{H}_9\text{O}_4 * \frac{c \text{ moles de CO}}{a \text{ moles de C}_6\text{H}_9\text{O}_4} = 0.0083$$

$$0.0165 \text{ moles de C}_6\text{H}_9\text{O}_4 * \frac{d \text{ moles de CH}_4}{a \text{ moles de C}_6\text{H}_9\text{O}_4} = 0.005$$

$$0.0165 \text{ moles de C}_6\text{H}_9\text{O}_4 * \frac{e \text{ moles de C}_3\text{H}_8}{a \text{ moles de C}_6\text{H}_9\text{O}_4} = 0.0013$$

$$0.0165 \text{ moles de C}_6\text{H}_9\text{O}_4 * \frac{f \text{ moles de H}_2}{a \text{ moles de C}_6\text{H}_9\text{O}_4} = 0.0014$$

$$0.0165 \text{ moles de C}_6\text{H}_9\text{O}_4 * \frac{g \text{ moles de C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5}{a \text{ moles de C}_6\text{H}_9\text{O}_4} = 0.0014$$

Despejando los subíndices de interés se obtiene todo en términos de a, pero se considera igual a la unidad y se sustituyen en las ecuaciones 1, 2 y 3:

Tabla VIII.7.4. Valores encontrados para los componentes de pirólisis.

Componente	a	b	c	d	f	g	h	z
Valor	1	0.5045	0.3039	0.0787	0.0818	0.0821	4.4631	3.0852

IX. GLOSARIO

Alúmina activada: Es un óxido de aluminio altamente poroso, que presenta valores grandes de área superficial específica y volumen de poros; su aplicación principal es en el área de fabricación de catalizadores y como absorbente.

Char: Nombre dado a los restos de biomasa sólida que han sido quemados de manera incompleta, como el carbón vegetal.

Coníferas: Dícese de los árboles y plantas cuyo fruto es cónico como el pino, el ciprés, el abeto. Sus las hojas son estrechas, aciculares o escamadas.

Gasificación: Proceso de transformación, a gas combustible, de productos líquidos o sólidos que contienen carbón.

Latifolio: Hace referencia a los árboles o arbustos que tienen hojas anchas y planas.

Levoglucosan: Compuesto orgánico de seis carbonos, de estructura tipo anillo y formado en la pirólisis de hidratos de carbono, tales como el almidón y la celulosa. Es usado generalmente como trazador químico en la combustión de biomasa. Su hidrólisis genera el azúcar fermentable glucosa.

Pirólisis: Proceso térmico mediante el cual una sustancia se descompone químicamente por efecto de la temperatura, bajo una atmósfera deficiente en oxígeno. Para ello se emplean temperaturas altas y cámaras cerradas.

Pseudoboehmita: Es una especie perteneciente a los oxihidróxidos de aluminio, que normalmente se le llama boehmita cuando exhibe alta cristalinidad y pseudoboehmita cuando exhibe mala o poca cristalinidad.

Tar: Es un líquido negro viscoso procedente de la destilación destructiva de la materia orgánica.