

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE UN RESIDUO AGROINDUSTRIAL

Calero de Hoces, Mónica⁽¹⁾; Blázquez García, Gabriel⁽¹⁾; Martín Lara, M^a Ángeles⁽¹⁾; Pérez Muñoz, Antonio⁽¹⁾; Ronda Gálvez, Alicia⁽¹⁾

mcalero@ugr.es

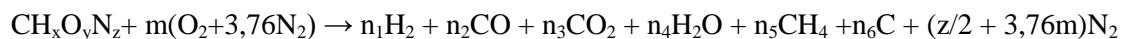
⁽¹⁾Universidad de Granada, Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química

RESUMEN

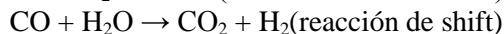
En este trabajo se ha realizado una simulación del proceso de gasificación de un residuo agroindustrial (mezcla de residuos del olivar y excrementos de diferentes animales), mediante el estudio del equilibrio termodinámico del proceso. En concreto, se analiza la composición del gas de gasificación y el rendimiento de conversión del gas, en función de la temperatura y el índice de aire utilizado en el proceso.

Para ello, en primer lugar se realizó una caracterización de la biomasa a emplear, para lo cual se llevó a cabo el análisis elemental y el análisis próximo del residuo que permite determinar su composición, establecer su fórmula molecular y estimar el poder calorífico del mismo. A continuación, para el estudio de la termodinámica del proceso de gasificación se ha seguido el siguiente procedimiento de cálculo:

-Se plantea la reacción global de gasificación escrita como,



-Para resolver las seis incógnitas (n_i), es necesario disponer de seis ecuaciones, las tres correspondientes a los balances de materia de cada uno de los elementos presentes en la reacción de gasificación (carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno), que en el caso del nitrógeno se ha impuesto, y las constantes de equilibrio de las reacciones elementales implicadas en el proceso de gasificación,



-Conocidos dichos valores, se puede obtener, a una temperatura de gasificación dada, la composición del gas de gasificación, su poder calorífico y el rendimiento energético del proceso de conversión, a partir de la relación entre el poder calorífico del gas obtenido y el poder calorífico de la biomasa alimentada.

El cálculo se repite para diferentes valores del índice de aire utilizado y distintas temperaturas. Los resultados encontrados (tanto por la composición del gas como por el rendimiento obtenido), permiten hacer una valoración inicial positiva de la utilización de este residuo como combustible. Además, dichos resultados pueden ser utilizados como modelo para su aplicación a otro tipo de residuos y como punto de partida para analizar la posible utilización de este residuo en un proceso de gasificación.

Palabras clave: Residuo agroindustrial; Termodinámica de gasificación

1. Introducción

Hoy día, existen una gran cantidad de residuos que son generados en los procesos industriales, actividades agrícolas y ganaderas, etc., y que no presentan ninguna aplicación industrial. Sin embargo, desde hace varias décadas estos residuos han sido un foco de atención para muchos investigadores a nivel mundial, ya que debido a parte de sus constituyentes pueden ser materia prima para la generación de diferentes productos o bien, ser aprovechados en diversas aplicaciones. Muchos de estos residuos son abundantes y baratos en origen y su utilización conlleva beneficios tanto económicos como medioambientales. En este sentido, los desechos agroindustriales parecen ser los más prometedores para su utilización como materias primas secundarias renovables, con buenas propiedades estructurales y un aceptable potencial energético. Debido a estas propiedades, recientemente ha crecido el interés por el uso de estos materiales para diferentes aplicaciones como obtención de pasta de celulosa, producción de bioetanol, procesos de combustión y/o gasificación o como biosorbentes para el tratamiento de aguas residuales [1-4]. Cabe destacar, que además de incrementar el valor añadido de los residuos se reduce el impacto ambiental que ocasionaría su deposición.

S. Saval en 2012 [5] definió a los residuos agroindustriales como materiales en estado sólido o líquido que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, y que no son de utilidad para el proceso que los generó, pero que son susceptibles de aprovechamiento o transformación para generar otro producto con valor económico, de interés comercial y/o social. Aunque la mayoría de los residuos agroindustriales comparten el tener un alto contenido en materia orgánica y estar constituidos principalmente por celulosa, lignina y hemicelulosa, en general, sus características son muy variadas, y dependen principalmente de la materia prima y del proceso que los generó. Por ello, una detallada caracterización es un paso fundamental para estudiar el campo de aprovechamiento de estos residuos.

El objetivo de este estudio es determinar el potencial de valorización energética de un residuo agroindustrial (mezcla de diferentes residuos de la industria olivarera y excrementos de animales). En concreto, en el trabajo se ha realizado una simulación del proceso de gasificación del residuo mediante el análisis del equilibrio termodinámico del sistema, como paso previo a un estudio experimental. En concreto, se analiza la composición del gas de gasificación y el rendimiento de conversión del gas en función del índice de aire utilizado.

2. Materiales y métodos

2.1. Biomasa

La biomasa estudiada procede de una almazara situada en el término municipal de Cazorla, Jaén. Consiste en una mezcla de dos residuos de la industria olivarera, poda del olivo y hueso de aceituna, con estiércol de oveja y pollo. Esta mezcla se almacena en una balsa en la que se remueve dos veces al día mediante un sistema automático durante 9 horas. La temperatura del proceso se controla para que no supere los 60 °C. El sólido recibido es secado y triturado hasta un tamaño inferior a 1,00 mm.

2.2. Caracterización

Análisis elemental:

El análisis elemental de la muestra sólida seca se realizó utilizando un analizador Elemental Fison Instruments EA 1108 CHNS. Este análisis permite determinar el porcentaje de C, H, N y S simultáneamente. El contenido de O se calculó por diferencia a 100%.

Análisis próximo:

El análisis próximo permite determinar el contenido en humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas de la muestra. El contenido de humedad se determinó por la diferencia de peso entre la muestra húmeda y después de secar en un horno (a 60 °C) hasta peso constante. El contenido de materia volátil se realizó

de acuerdo a la norma UNE-EN 15148: 2010. El contenido de cenizas se cuantificó según la norma TAPPI T 211. El contenido de carbono fijo se determinó por diferencia de los otros componentes.

Poder calorífico:

La determinación del poder calorífico superior del residuo se realizó utilizando una bomba calorimétrica modelo Phywe LEC-02 y siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 14918:2011.

3. Resultados

3.1. Caracterización de la biomasa

Para llevar a cabo el estudio termodinámico del proceso de gasificación del residuo, en primer lugar es necesario realizar una caracterización del mismo, principalmente mediante un análisis elemental y un análisis próximo, que permita determinar la composición del residuo, establecer su fórmula molecular y estimar el poder calorífico del mismo. También se ha determinado el poder calorífico de forma experimental, utilizando una bomba calorimétrica.

En la Tabla 1 se muestra el análisis elemental y el análisis próximo del residuo agroindustrial utilizado en este trabajo.

Tabla 1: Análisis elemental y análisis próximo del residuo agroindustrial.

Análisis Elemental		Análisis Próximo	
C	51,49%	Humedad	4,47%
H	7,46%	Carbono fijo	69,15%
O	39,36%	Volátiles	4,46%
N	1,59%	Cenizas	21,92%
S	0,00%		

A partir de estos datos, tomando como base el carbono y suponiendo despreciable el nitrógeno, se ha estimado la siguiente fórmula molecular y peso molecular del residuo:

$$\text{Fórmula molecular: } CH_{1,7}O_{0,59}$$

$$\text{Peso molecular: } 23,14 \text{ g/mol}$$

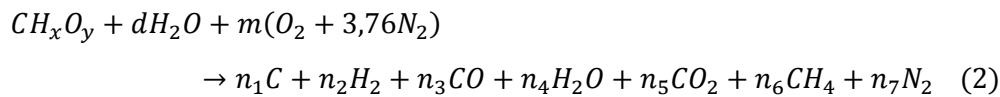
Igualmente, a partir de los datos mostrados en la tabla 1 se puede terminar el poder calorífico superior del residuo, de acuerdo con la siguiente expresión [6].

$$PCS \text{ (MJ/kg)} = 0,3491 \cdot C + 1,1783 \cdot H - 0,1043 \cdot O \quad (1)$$

Donde C, H y O son los correspondientes porcentajes en peso de carbono, hidrógeno y oxígeno presentes en la muestra. A partir de esta ecuación, se obtienen un PCS del residuo de 22,66 MJ/kg (5421,1 kcal/kg). El valor obtenido de forma experimental ha sido de 23,86 MJ/kg, lo que resulta bastante aproximado al encontrado mediante la ecuación (1). Además cabe destacar que este valor está en el rango de la mayoría de los residuos agroindustriales utilizados actualmente como combustibles [7,8].

3.2. Modelo de gasificación

La reacción global de gasificación del residuo puede ser escrita como:



donde x , y son los número de átomos de hidrógeno y oxígeno basados en un átomo de carbono, determinados anteriormente, m los moles de aire, d los moles de agua (obtenidos a partir del análisis próximo) y n_i los moles de cada una de las especies presentes en los gases. Para obtener el valor de las incógnitas (los moles de los componentes presentes en los gases), es necesario plantear el siguiente sistema de ecuaciones.

Balances de materia:

Planteando los correspondientes balances atómicos a la reacción global de gasificación se obtiene:

$$C: 1 = n_1 + n_3 + n_5 + n_6 \quad (3)$$

$$H: x + 2 \cdot d = 2 \cdot n_2 + 2 \cdot n_4 + 4 \cdot n_6 \quad (4)$$

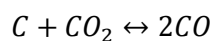
$$O: y + d + 2 \cdot m = n_3 + n_4 + 2 \cdot n_5 \quad (5)$$

Los moles de nitrógeno pueden ser directamente calculados a partir de los moles de aire alimentados al sistema.

Constantes de equilibrio:

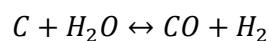
Las tres ecuaciones restantes requeridas para resolver el sistema y obtener la composición del syngas, se obtienen a partir de las constantes de equilibrio de las reacciones elementales. Estas nuevas ecuaciones provienen de las reacciones del proceso y sus constantes de equilibrio y son las siguientes [9]:

- Reacción de Boudouard



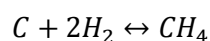
$$K_1 = \frac{\left(\frac{n_3}{X}\right)^2 \cdot P}{\left(\frac{n_5}{X}\right)} \quad (6)$$

- Reacción shift



$$K_2 = \frac{\frac{n_3}{X} \cdot \frac{n_2}{X} \cdot P}{\frac{n_4}{X}} \quad (7)$$

- Reacción de metanación



$$K_3 = \frac{\frac{n_6}{X}}{\left(\frac{n_2}{X}\right)^2 \cdot P} \quad (8)$$

Donde X es la suma de los moles de todos los componentes presentes en los productos de la reacción de gasificación, ecuación (2).

El valor de las constantes se determina a partir de la energía libre de Gibbs, para una temperatura y presión constantes, mediante la siguiente expresión:

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta G_{1073}^0}{R \cdot T}\right)} \quad (9)$$

donde R es la constante de los gases ideales (0,008314 kJ/mol) y se ha supuesto una temperatura y presión constantes de 1073 K y 1 atm, respectivamente.

El cálculo de la energía libre de Gibbs de cada reacción se ha obtenido a partir de la siguiente fórmula empírica [9]:

$$\Delta G_{f,1073}^0 = \Delta G_{298}^0 - a \cdot T \cdot \ln(T) - b \cdot T^2 - \left(\frac{c}{2}\right) \cdot T^3 - \left(\frac{d}{3}\right) T^4 + \left(\frac{e}{2 \cdot T}\right) + f + g \cdot T \quad (10)$$

Los valores de los parámetros a , b , c , d , e , f y g , se muestran en la Tabla 2 y de ΔG_{298}^0 en la Tabla 3 [9]:

Tabla 2: Valores de los parámetros de la ecuación 10 para las distintas especies.

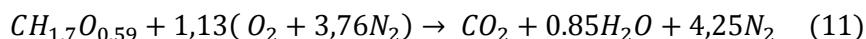
Componente	a	b	c	d	e	f	g
CO ₂	-1,949·10 ⁻²	3,122·10 ⁻⁵	-2,448·10 ⁻⁸	6,946·10 ⁻¹²	-489,100	5,270	-0,1207
H ₂ O	-8,950·10 ⁻³	-3,672·10 ⁻⁶	5,209·10 ⁻⁹	-1,478·10 ⁻¹²	0,00	2,868	-0,01,720
CO	5,619·10 ⁻³	-1,190·10 ⁻⁵	6,383·10 ⁻⁹	-1,846·10 ⁻¹²	-489,100	0,868	-0,06,131
CH ₄	-4,620·10 ⁻²	1,130·10 ⁻⁵	1,319·10 ⁻⁸	-6,647·10 ⁻¹²	-489,100	14,11	-0,2234
H ₂	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabla 3: Valores de ΔG_{298}^0 para cada una de las especies.

Componente	ΔG_{298}^0 kJ/mol
CO ₂	-395,928
H ₂ O	-187,902
CO	-207,158
CH ₄	27,098

A partir de la resolución del sistema formado por las ecuaciones (3), (4), (5), (6), (7) y (8), se ha obtenido la composición del gas de salida, para distintos valores de m , moles de aire suministrados, o lo que es lo mismo, para distintos valores de relación equivalente, RE, definida como la relación los moles de oxígeno que se alimentan al gasificador (m en la ecuación (2)) y los moles de oxígeno

requeridos para una combustión completa y estequiométrica obtenidos a partir de la siguiente reacción:



En la Figura 1 se muestra la variación en la composición del gas obtenido en función de la relación equivalente.

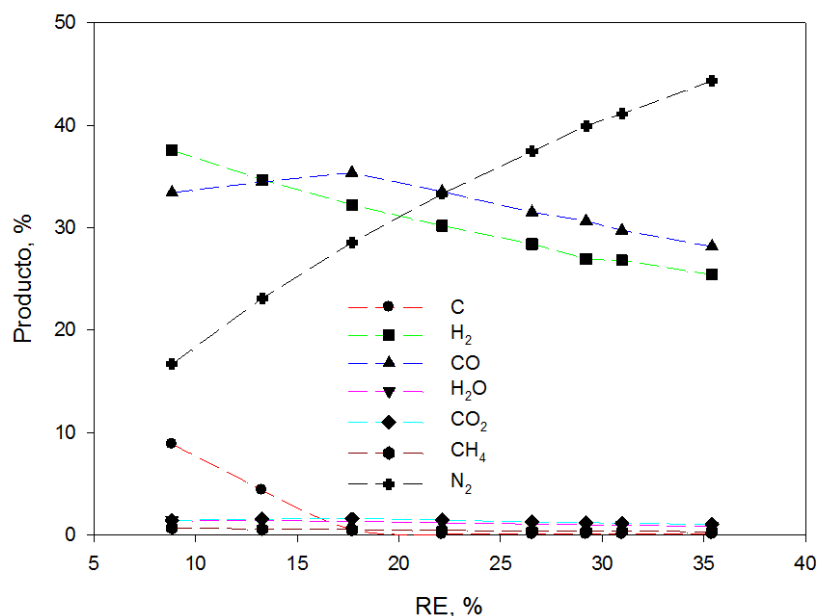


Figura 1: Composición del gas de salida en función de la relación equivalente de aire, para una temperatura de 1073 K y una presión de 1 atm.

Como se observa en la figura un aumento en el aire suministrado tiende a disminuir el contenido en H₂ del gas de salida. Así mismo, el CO aumenta ligeramente, pero disminuye posteriormente al elevar la relación equivalente. Por su parte, el CH₄, también disminuye, pero al encontrarse en muy poca proporción, su descenso es poco apreciable.

También se ha calculado el rendimiento de la gasificación, RG, en términos de poder calorífico, es decir, la relación entre el poder calorífico superior del gas obtenido respecto al poder calorífico del residuo alimentado,

$$RG = \frac{PCS_{gas}}{PCS_{residuo}} \quad (12)$$

El PCS de gas se ha determinado teniendo en cuenta que los componentes que contribuyen al mismo son el CO, el H₂ y el CH₄, mediante la siguiente expresión [10],

$$PCS_{gas} \left(\frac{kJ}{kmol} \right) = 285992 \cdot CO + 283894 \cdot H_2 + 889440 \cdot CH_4 \quad (13)$$

donde CO, H₂ y CH₄ son las fracciones molares de cada uno de esos componentes en los gases. En la Figura 2 se muestra la variación del rendimiento de la gasificación con el aire suministrado.

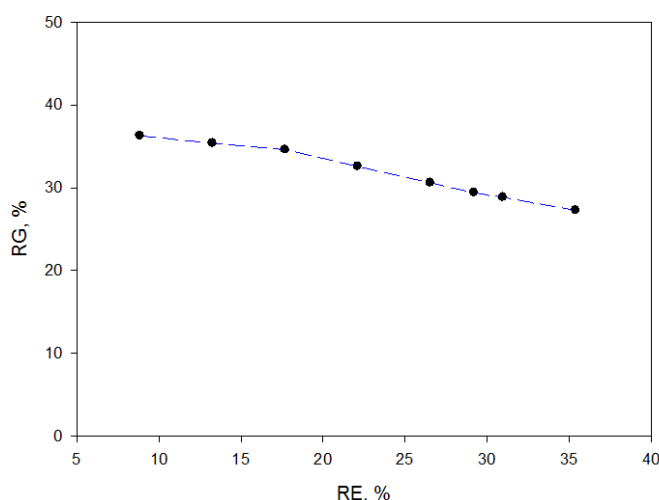


Figura 2: Variación del rendimiento de la gasificación en función de la relación equivalente de aire utilizada.

Se observa que existe una ligera tendencia a disminuir el rendimiento de la gasificación, especialmente a partir de una relación equivalente de 20 %, siendo el valor máximo obtenido en torno a un 40 % para valores de relación equivalente iguales o inferiores a ésta.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Secretaría General de Universidades, Investigación y Tecnología por la financiación recibida (Proyecto de Investigación de Excelencia de la modalidad Motrices y de Innovación 2012 -RNM2390) para la realización de este trabajo.

5. Referencias

- [1] Ballesteros, I. Ballesteros, M. Cara, C. Sáez, F. Castro, E. Manzanares, P. Negro, M.J. Oliva, J.M. *Effect of water extraction on sugars recovery from steam exploded olive tree pruning*. *BioresourceTechnology*, 2011, vol. 102, pp. 6611– 6616
- [2] Spinelli, R. Picchi, G. *Industrial harvesting of olive tree pruning residue for energy biomasa*. *BioresourceTechnology*, 2010, vol. 101, pp. 730–735.
- [3] García, A. González, M. Labidi, J. *Evaluation of the effect of ultrasound on organosolv black liquor from olive tree pruning residues*. *BioresourceTechnology*, 2012, vol. 108, pp. 155–161.
- [4] Requejo, A. Peleteiro, S. Garrote, G. Rodríguez, A. Jiménez, L. *Biorefinery of olive pruning using various processes*. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 111, pp. 301–307.
- [5] Saval, S. *Aprovechamiento de Residuos Agroindustriales: Pasado, Presente y Futuro*. *BioTecnología*, 2012, vol. 16, pp. 14-46.
- [6] Syed, S. Janajreh, I. Ghenai, C. *Thermodynamics Equilibrium Analysis within the Entrained Flow Gasifier Environment*. *International Journal of Thermal and Environmental Engineering*, 2011, vol.4, pp. 47–54.
- [7] Mata-Sánchez, J. Pérez-Jiménez, J. Díaz-Villanueva, M. Serrano, A. Núñez Sánchez, N. López-Giménez, F. *Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value*. *Fuel*, 2013, vol. 113, pp. 750–756.

- [8] Arranz, J. Miranda, M. Montero, I. Sepúlveda, F. Rojas, C. *Characterization and combustion behaviour of commercial and experimental wood pellets in South West Europe*. *Fuel*, 2015, vol. 142, pp. 199–207.
- [9] Basu, P. *Biomass gasification and pyrolysis. Practical design and theory*. UK: Elsevier, 2010 (Ed. Academic Press).
- [10] Alarcón, M. *Tecnología energética de ingeniería química*. España, 2007 (Ed. DM).