

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESTUDIO COMPARATIVO Y MEJORA DE LA  
ACTIVIDAD DE SÓLIDOS CATALÍTICOS  
USADOS EN LA LIMPIEZA DEL GAS DE SALIDA  
DE GASIFICADORES DE BIOMASA DE LECHO  
FLUIDIZADO**



\* 5 3 0 9 8 3 6 4 5 8 \*  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

MEMORIA  
que para optar al grado de  
DOCTOR  
presenta



**ALBERTO ORÍO HERNÁNDEZ**

**Madrid, Junio 1997**

«Y comprendí que la única felicidad del hombre consiste en alegrarse y disfrutar de la vida; ya que también es don de Dios que el hombre coma, beba y disfrute de su trabajo.»

Ecl 3, 12-13

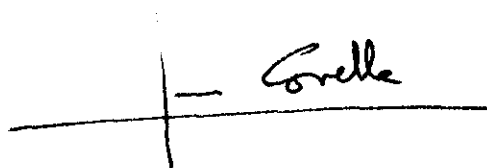
*A todos los que trabajan por el bien de los suyos, que somos todos.*

JOSÉ CORELLA TUDANCA, CATEDRÁTICO DE INGENIERÍA QUÍMICA EN LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

CERTIFICA:

Que el trabajo de investigación presentado en esta memoria ha sido realizado por D. ALBERTO ORÍO HERNÁNDEZ, Licenciado en CC. Químicas por la Universidad Complutense de Madrid en Septiembre de 1993, en laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la UCM desde esa fecha. El trabajo aquí presentado forma parte y fue financiado por el proyecto firmado entre la UCM y la CE/UE nºAIR2-CT93-1436, del cual fui el Responsable científico por la UCM y Coordinador.

Para que así conste a los efectos oportunos, firmo la presente certificación en Madrid a 20 de Junio de 1997.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Corella', is written over a horizontal line. A vertical line intersects the horizontal line at the end of the signature.

Fdo: José Corella Tudanca

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer sincera y profundamente al Prof. José Corella, Director de esta Tesis, la intensa dedicación, ayuda y conocimientos que he recibido de su parte durante estos cinco últimos años.

También mi más profundo agradecimiento al ahora Dr. Ian Narváez, por su continua e inestimable ayuda en el trabajo diario, por la incalculable experiencia transmitida y por ese humor tan necesario en el trabajo de laboratorio.

Deseo extender mi gratitud a la Prof. M<sup>a</sup> Pilar Aznar, por su gran ayuda, no sólo durante el primer año de experimentación, sino también por el contacto mantenido durante estos años, en los que el intercambio de información y la transmisión de su experiencia ha sido muy importante.

A José Manuel Ruiz, Isabel Teijeiro y Jesús Urbán, por la importante ayuda que ha significado su gran trabajo y dedicación en la realización de experimentos con catalizadores de níquel, hechos con gran precisión y esfuerzo.

A Sagrario Mendioroz y a Rosa del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C.S.I.C., por la eficacia y fiabilidad de los análisis realizados y por el tiempo y trabajo dedicados.

A todos los compañeros y ayudantes que han trabajado en el laboratorio, a los que pertenece una parte de cada punto experimental presentado en este trabajo.

Igualmente deseo expresar mi reconocimiento a los participantes suecos (TPS AB y KTH) y holandeses (RUG y BTG) del proyecto europeo AIR2-CT93-1436 por el intercambio de información habida en este proyecto, así como a la financiación de la Comunidad Europea (DGXII) y a la gestión llevada por la FGUCM y la OTRI, en especial a Maribel.

# **ÍNDICE**

<b>1.- INTRODUCCIÓN</b>	1.1
<b>2.- OBJETIVOS</b>	2.1
<b>3.- INSTALACIÓN EXPERIMENTAL</b>	3.1
3.1. UNIDADES DE LA INSTALACIÓN	3.3
3.1.1. Alimentación de reactivos	3.3
3.1.1.1 Biomasa alimentada: serrín de pino (pinus pinaster)	3.3
3.1.1.2 Agentes gasificantes	3.5
3.1.2. Gasificador	3.6
3.1.2.1 Sólido coadyuvante de fluidización: arena silícea	3.7
3.1.3. Filtro metálico/cerámico	3.7
3.1.4. Reactores de depuración del gas	3.8
3.1.4.1 Reactor para el uso de dolomita	3.8
3.1.4.2 Adsorbedor	3.8
3.1.4.3 Reactor catalítico	3.9
3.1.5. Instrumentación: calefacción, tuberías, caudalímetro	3.9
3.1.6. Sistema de control	3.11
3.2 SISTEMAS ANALÍTICOS	3.14
3.2.1. Gases	3.14
3.2.2. Condensados	3.14
3.2.3. Serrín y residuo carbonoso	3.14
<b>4.- CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS EMPLEADOS PARA LA LIMPIEZA DEL GAS</b>	4.1

4.1. COQUE DE LIGNITO	4.1
4.1.1. Origen	4.2
4.1.2. Elaboración y activación	4.2
4.1.3. Composición y propiedades físicas	4.4
4.2. DOLOMITAS	4.5
4.2.1. Origen y composición química	4.5
4.2.2. Caracterización física y estructura porosa	4.6
4.3. CATALIZADORES DE NÍQUEL USADOS	4.13
4.3.1. Propiedades físicas y composición química	4.15
4.3.2. Estructura porosa	4.20
4.3.3. Activación por reducción	4.31
<b>5.- OBTENCIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES</b>	<b>5.1</b>
5.1. DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO	5.2
5.1.1. Planificación del experimento. Cálculos previos.	5.2
5.1.2. Puesta a punto	5.4
5.1.2.1 Montaje de la planta	5.4
5.1.2.2 Pretratamiento de sólidos y llenado de reactores	5.4
5.1.2.3 Calibrado y configuración de los sistemas de control, adquisición y análisis	5.5
5.1.2.4 Preparación del sistema de toma de muestras gaseosas y de condensados	5.6
5.1.3. Puesta en marcha y desarrollo del experimento	5.6
5.1.4. Parada y limpieza	5.7
5.2. OBTENCIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	5.8
5.2.1. Sistema automático de adquisición de datos	5.8

5.2.2. Variables y datos medidos o adquiridos directamente	5.10
5.3. CÁLCULO DE OTRAS VARIABLES Y PARÁMETROS REPRESENTATIVOS A PARTIR DE LOS DATOS MEDIDOS O ADQUIRIDOS DIRECTAMENTE	5.13
5.4. PROGRAMACIÓN DE UNA HOJA DE CÁLCULO EXCEL PARA EL CÁLCULO Y PRESENTACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN Y RESULTADOS OBTENIDOS	5.21
<b>6.- CONDICIONES EXPERIMENTALES Y RESULTADOS OBTENIDOS PARA TODOS LOS EXPERIMENTOS REALIZADOS</b>	<b>6.1</b>
<b>7.- ESTUDIO DEL USO DE DOLOMITA EN UN LECHO POSTERIOR AL GASIFICADOR</b>	<b>7.1</b>
7.1. REACTOR DE DOLOMITA. PERFILES DE TEMPERATURA	7.2
7.1. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS	7.6
7.1.1. Rendimiento a gas	7.6
7.1.2. Composición del gas y poder calorífico	7.7
7.1.2.1 Contenido en H <sub>2</sub>	7.10
7.1.2.2 Contenido en CO y CO <sub>2</sub>	7.11
7.1.2.3 Contenido en CH <sub>4</sub>	7.11
7.1.2.4 Contenido en H <sub>2</sub> O	7.11
7.1.2.5 Poder calorífico del gas en base seca y húmeda	7.13
7.1.2.6 Aproximación de la composición del gas al equilibrio	7.15
7.1.3. Rendimiento a alquitranes	7.18
7.2. CONVERSION DE ALQUITRANES	7.19
7.2.1. Efecto del tiempo de contacto	7.19
7.2.2. Efecto de la temperatura del lecho	7.20

<b>8.- EFECTO DE UNA CORRIENTE DE AIRE SECUNDARIO EN EL LECHO DE DOLOMITA.</b>	<b>8.1</b>
8.1. MÉTODO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS OBTENIDOS	8.2
8.2. EFECTO DEL AIRE SECUNDARIO SOBRE LA TEMPERATURA DEL LECHO	8.4
8.3. EFECTO SOBRE LA COMPOSICIÓN DEL GAS Y EL PODER CALORÍFICO	8.6
8.4. EFECTO SOBRE EL RENDIMIENTO O CONVERSIÓN DE ALQUITRANES	8.10
<b>9.- EMPLEO DE CATALIZADORES DE Ni PARA LA DEPURACIÓN TOTAL DEL GAS</b>	<b>9.1</b>
9.1. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS	9.3
9.1.1. Rendimiento a gas	9.3
9.1.2. Composición del gas	9.4
9.1.2.1 Contenido en H <sub>2</sub>	9.5
9.1.2.2 Contenido en CO y CO <sub>2</sub>	9.5
9.1.2.3 Efecto del vapor de agua y del equilibrio shift en la composición del gas	9.8
9.1.2.4 Contenido en CH <sub>4</sub>	9.9
9.1.2.5 Poder calorífico del gas en base seca y húmeda	9.10
9.1.2.6 Aproximación de la composición del gas al equilibrio	9.11
9.2. CONVERSION DE ALQUITRANES	9.12
9.2.2. Efecto del tiempo espacial	9.12
9.2.3. Efecto de la temperatura del lecho	9.13
9.3. CINÉTICA DE ELIMINACIÓN DE ALQUITRANES	9.14



9.3.1. Cálculo de la constante cinética	9.14
9.3.2. Relación de la superficie específica con la actividad del catalizador	9.15
9.3.3. Estudio comparativo de la actividad de los catalizadores de reformado de naftas	9.16
9.3.3.1 Cálculo de los parámetros de Arrhenius para cada catalizador	9.18
<b>10. CONCLUSIONES</b>	10.1
<b>11. NOMENCLATURA</b>	11.1
<b>12. BIBLIOGRAFÍA</b>	12.1
<b>RESUMEN</b>	

# I

## INTRODUCCIÓN

La cantidad de residuos sólidos originados como consecuencia de la creciente actividad humana aumenta día a día. Se generan residuos agrícolas, forestales, industriales, urbanos, hospitalarios, radioactivos, etc..., cada uno con una problemática particular de gestión y posible aprovechamiento.

Los residuos forestales provienen principalmente de tratamientos selvícolas (entresacas, podas y clareos), cortas y elaboración de la madera, y los residuos agrícolas de podas de cultivos leñosos (viñedos, olivos, árboles frutales,...) y restos de cultivos herbáceos. En España se producen más de 16 millones de toneladas anuales de estos residuos (CIEMAT, 1995). Por otra parte, los residuos sólidos urbanos (RSU) son causa de una creciente preocupación de la sociedad, dado su progresiva generación y el alto coste que implica su eliminación. En España se generan alrededor de 14 millones de Tm/año (aproximadamente 1kg por habitante y día). La producción continua y el alto valor energético que contienen tanto los residuos forestales y agrícolas (14-25 MJ/kg) como los urbanos (4-11 MJ/kg), hace que puedan ser aprovechados energéticamente. Los recursos potenciales de ambos residuos en unidades de energía serían de 13'8 MTEP/año para los residuos agrícolas y forestales y de 1'2 MTEP/año para los RSU (IDAE, 1993).

La problemática de la gestión de los residuos industriales no se centra en cómo gestionarlos de forma que se aprovechen al máximo, sino en cómo reducir el coste de su eliminación para evitar que, sobre todo pequeñas y medianas empresas, recurran al vertido incontrolado por ser incapaces de hacer frente a un coste elevado para deshacerse de sus residuos.

La conversión en energía de la materia orgánica contenida en los residuos se puede realizar por métodos térmicos (pirólisis, licuefacción, gasificación o combustión) y por métodos biológicos (fermentación alcohólica o fermentación metánica).

La gasificación termoquímica (proceso de oxidación incompleta o parcial) es una tecnología bien conocida. Aplicada durante décadas para el aprovechamiento del carbón como fuente de energía primaria y obtención de gas de síntesis, esta tecnología es cien por cien aplicable a la gestión de residuos. Se consigue reducir el volumen de residuo y al mismo tiempo aprovechar el poder calorífico del sólido, obteniendo un gas pobre con un poder calorífico de aproximadamente  $5 \text{ MJ/Mm}^3$ .

La gasificación termoquímica se puede clasificar dependiendo del tipo de reactor (lecho fluidizado burbujeante o circulante, lecho móvil en paralelo o en contracorriente...), de la presión de trabajo (atmosférica o a presión), del agente gasificante (aire, vapor de agua, mezclas de vapor de agua y oxígeno o aire...), del sistema de depuración del gas (convencional, filtración a alta temperatura, catalítica...), etc... Entre todas estas posibilidades, la gasificación en lecho fluidizado con aire y a presión atmosférica parece ser la tecnología más factible de todas (Katofski, 1993).

Se ha publicado en estas dos últimas décadas importante información técnica y científica sobre la gasificación con aire en lecho fluidizado de diversos tipos de biomásas (residuales o cultivos energéticos). Trabajos pioneros en este campo fueron el de Studsvik (ahora TPS) en Nyköping, Suecia (Rensfelt, 1978), el de la Universidad Técnica de Texas en Lubbock (Beck y Wang, 1980), el de la Universidad A&M de Texas en College Station (Hiler, 1982) y el de la Universidad de Twente en Enschede, Holanda (van der Aarsen et al., 1982). Además de algunos trabajos no publicados por ciertas compañías como la sueca TPS AB, hay otros estudios que se engloban en este campo con información muy importante y suficiente para poder sentar unas bases fijas aplicables a escala comercial. Estos trabajos son principalmente los realizados en el Centro de Investigación Tecnológico de Finlandia o VTT (Kurkela y Ståhlberg, 1992, Kurkela et al., 1992; Simell et al., 1992, ...), en la Universidad Libre de Bruselas (Buekens y Schoeters, 1985, Maniatis et al., 1988), en la Universidad de Hawaii en

Manoa (Wang y Kinoshita, 1992; Kinoshita et al., 1994), en la Universidad de Zaragoza (Corella et al., 1991 b), etc.

A pesar de esto, todavía quedan muchos detalles y resultados que mejorar, que hagan el proceso aprovechable para la producción eléctrica, más eficaz energéticamente y aceptable medioambientalmente. Por ejemplo, el gas que se obtiene del gasificador está formado principalmente por una mezcla de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  e hidrocarburos ligeros. También contiene polvo, amoníaco, diversos hidrocarburos pesados y aromáticos (denominados en general alquitranes) junto con trazas de otros compuestos. Para aplicaciones posteriores del gas, éste debe ser limpiado exhaustivamente al menos del polvo y los alquitranes. En esta parte del proceso es donde todavía hay que realizar un esfuerzo de investigación.

Si el gas va a ser utilizado para producir electricidad, el mejor sistema de limpieza, para alcanzar altas eficacias en el balance global energético del proceso, es el uso de lechos catalíticos a una temperatura cercana a la de salida del gasificador (alrededor de  $800^\circ C$ ). Dos ideas principales destacan actualmente como más factibles para su aplicación. Una es el uso de dolomitas, calcitas o magnesitas calcinadas, que son sólidos baratos con actividad catalítica en la eliminación de alquitranes a temperaturas superiores a  $800^\circ C$  (Corella et al., 1991a). La otra es el empleo de catalizadores de hidrocraqueo (Pedersen, 1994) o de reformado con vapor de agua. Estos últimos, basados en níquel, son los más estudiados en el mundo y parecen ser los más eficaces para aplicaciones comerciales futuras.

Las dolomitas calcinadas ( $CaO-MgO$ ) y otros sólidos relacionados, han dado muy buenos resultados al ser probados como sólidos catalíticos en este proceso. Además del trabajo pionero de Peters et al. (Yeboah et al. 1980, Ellig et al. 1985, Boronson et al. 1989), se ha realizado un importante trabajo de investigación en este área en la Universidad de Nancy en Francia (Donnot et al. 1988, Magne et al. 1990), KTH (Sjöström et al., 1988; Taralas et al., 1991; Vassilatos et al., 1992) y TPS AB (Aldén et al., 1988; Rensfelt y Ekström, 1989) en Suecia, VTT en Finlandia (Simell y Bredenberg, 1990; Simell et al., 1992, 1993), BTG A.V. en Holanda y las Universidades

de Zaragoza y Complutense de Madrid en España (Aznar et al., 1989; Corella et al., 1988; Orío et al., 1997; Delgado et al., 1996, 1997).

El entramado reaccionante de la eliminación de alquitranes sobre dolomitas calcinadas no se conoce aún de forma exacta, pero al menos se sabe que incluye reacciones de reformado con vapor y con CO<sub>2</sub> (reformado seco), craqueo térmico, con vapor y con hidrógeno. Por esta razón, la actividad de la dolomita calcinada como catalizador en la eliminación de alquitranes va a depender de sus propiedades fisicoquímicas y de la composición de la atmósfera gaseosa reactante. El contenido en vapor de agua, hidrógeno y dióxido de carbono y la composición de los alquitranes en el gas de entrada al lecho, van a afectar a la cinética global del proceso. En este trabajo se estudia precisamente el efecto de la atmósfera reactante (incluyendo una inyección de aire secundario en el lecho de dolomita), la composición química y estructura porosa de estos sólidos, en su actividad catalítica.

Los catalizadores basados en níquel fueron utilizados por primera vez en gasificación de biomasa en el PNL de Richland, introduciéndolos en el mismo lecho del gasificador (Mudge et al., 1985; Rei et al., 1986) observándose una rápida desactivación del catalizador por deposición del char, además de producirse su erosión en el lecho fluidizado. Tras esta experiencia, se empezó a estudiar un proceso en dos etapas en el que el catalizador se sitúa en una etapa posterior y separada del gasificador (Elliot y Baker, 1986; Baker et al., 1985 y 1987; Mudge et al., 1988;...). Además del trabajo realizado en los Estados Unidos (Gebhard et al., 1994; Paisley y Gebhard, 1995; Kinoshita et al., 1995), el mayor esfuerzo en investigación y desarrollo de tecnología aplicada al uso de catalizadores de níquel en la gasificación de biomasa, se está llevando a cabo en Europa, principalmente a cargo de dos grupos: el VTT de Finlandia y la UCM en España.

En el centro finlandés VTT, E. Kurkela, P. Simell y colaboradores han publicado importantes y buenos resultados sobre la descomposición de alquitranes con catalizadores de níquel (Simell y Bredenberg, 1990; Leppälähti et al. 1991; Simell et al., 1992, 1994; Simell, 1996), aunque algunos importantes detalles referidos a los

catalizadores empleados quedan sin conocerse, debido a los estrictos acuerdos de confidencialidad que mantiene con las empresas manufactureras.

Por otro lado, Corella, Aznar y colaboradores comenzaron a mediados de los ochenta a estudiar estos catalizadores en etapas posteriores al gasificador (Corella et al., 1991a,b; Aznar et al., 1992, 1993) en una planta piloto similar a la usada en el PNL, en la que se gasificaba con vapor de agua como agente gasificante. Se obtuvieron conversiones de alquitranes superiores al 99'9%, con tiempos espaciales muy bajos (velocidades espaciales superiores a  $10.000 \text{ h}^{-1}$ ). Estas conversiones tan altas se conseguían junto con una rápida desactivación del catalizador ya que la concentración de alquitranes a la entrada era excesivamente alta. Se demostró que concentraciones por encima de  $2\text{-}5 \text{ g/Nm}^3$  provocan una rápida desactivación del catalizador. Esto fue seguramente la causa del fracaso de la instalación MINO de Suecia, aunque en su momento se achacó a la desactivación del catalizador por azufre (Blackader y Rensfelt, 1984).

Para evitar esta rápida desactivación, Corella y cols. decidieron usar un lecho guarda intermedio entre el gasificador y el lecho catalítico. Por ello, en este trabajo se estudia el efecto del catalizador de reformado de hidrocarburos en una tercera etapa, usando como etapa intermedia un lecho de dolomita calcinada, de tal forma que la concentración a la entrada del lecho catalítico sea siempre inferior a  $2 \text{ g/Nm}^3$ .

Nota al lector: En la presente memoria se usan los términos en inglés "throughput", "freeboard" y "bulk" que, aunque tienen traducción al español, se ruega comprensión y aceptación de su uso aquí. Se puede argüir que en el trabajo diario se han usado tan frecuentemente que ha resultado imposible prescindir de ellas al escribir esta memoria.

## II

### OBJETIVOS

Este trabajo se financió fundamentalmente por el Programa Europeo AIR de Investigación sobre la Biomasa como fuente de energía alternativa y renovable, Programa específico de la Unión Europea en el ámbito de la Agricultura y la Agroindustria. Más concretamente dentro del Proyecto AIR titulado: “Thermochemical Biomass Gasification : Upgrading of the Crude Gasification Product Gas” (Gasificación Termoquímica de la Biomasa: mejora de la calidad del gas producido). Este proyecto, como su título indica, consiste en la mejorar la calidad del gas obtenido por gasificación de biomasa, eliminando los contaminantes presentes y consiguiendo un poder calorífico adecuado para su posterior utilización.

El objetivo concreto de la Universidad Complutense en este proyecto consistía en adecuar el gas para la posterior obtención de electricidad en turbinas de gas, motores diesel, etc. Para ello se debía utilizar un sistema de depuración catalítica en caliente, empleando diferentes sólidos catalíticos en lechos situados después de la salida del gas del gasificador.

*Los objetivos concretos del trabajo que aquí se presenta son:*

- Caracterización (composición química, propiedades físicas y estructura porosa) de las dolomitas y los catalizadores de níquel que han sido usados en el proceso.
- Realización y ejecución de un programa de cálculo en el que se tengan en cuenta todas las variables puestas en juego en el proceso de gasificación y limpieza catalítica del gas.
- Hacer un estudio en profundidad del efecto de las dolomitas calcinadas sobre diferentes variables importantes en el proceso de gasificación de biomasa con aire.

- Estudiar el efecto sobre variables del proceso de cada una de las cuatro dolomitas estudiadas, para buscar posibles diferencias entre ellas que se puedan relacionar con sus variaciones en la composición química y/o estructura porosa.
- Cálculo de los parámetros de la ecuación de Arrhenius para la reacción de eliminación de alquitranes con cuatro dolomitas calcinadas.
- Estudiar el efecto que tiene la introducción de una pequeña corriente de aire en el lecho de dolomita, sobre la actividad de ésta en la eliminación de alquitranes y sobre la composición final y poder calorífico del gas.
- Estudiar las diferencias de actividad existentes entre dos grupos distintos de catalizadores de reformado de hidrocarburos (ambos basados en níquel): 1º) catalizadores de reformado de gas natural y 2º) catalizadores de reformado de naftas.
- Estudiar cómo afecta en la actividad de los catalizadores de níquel su estructura porosa y composición química.
- Hacer un estudio comparativo de la actividad para la eliminación de alquitranes de cuatro catalizadores comerciales de reformado de naftas.
- Cálculo de los parámetros de la ecuación de Arrhenius para la reacción de eliminación de alquitranes con catalizadores de reformado de naftas.



### III

## INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La instalación utilizada para los experimentos de gasificación de biomasa se muestra en la figura 3.1. Su capacidad de procesado es de 0.3 a 2.4 kg/h de biomasa. Corresponde a una planta escala “bench” o planta piloto pequeña. Anteriormente se había utilizado como planta de incineración para estudiar la limpieza catalítica (con catalizadores de oxidación total) de los gases contaminados provenientes de la combustión de residuos, pero esta planta no estaba diseñada para la incineración. Para un caudal pequeño de residuo por unidad de tiempo, la velocidad de los gases era tan alta en el incinerador que se elutriaba gran parte de la arena del lecho (sólido coadyuvante). Por el contrario, para la gasificación, el diseño es aceptable, pues el volumen de agente gasificante es mucho menor. En ella se obtuvo mucha experiencia en su manejo y buenos resultados que constituyeron la Tesis Doctoral de I. Narváez (Narváez, 1996).

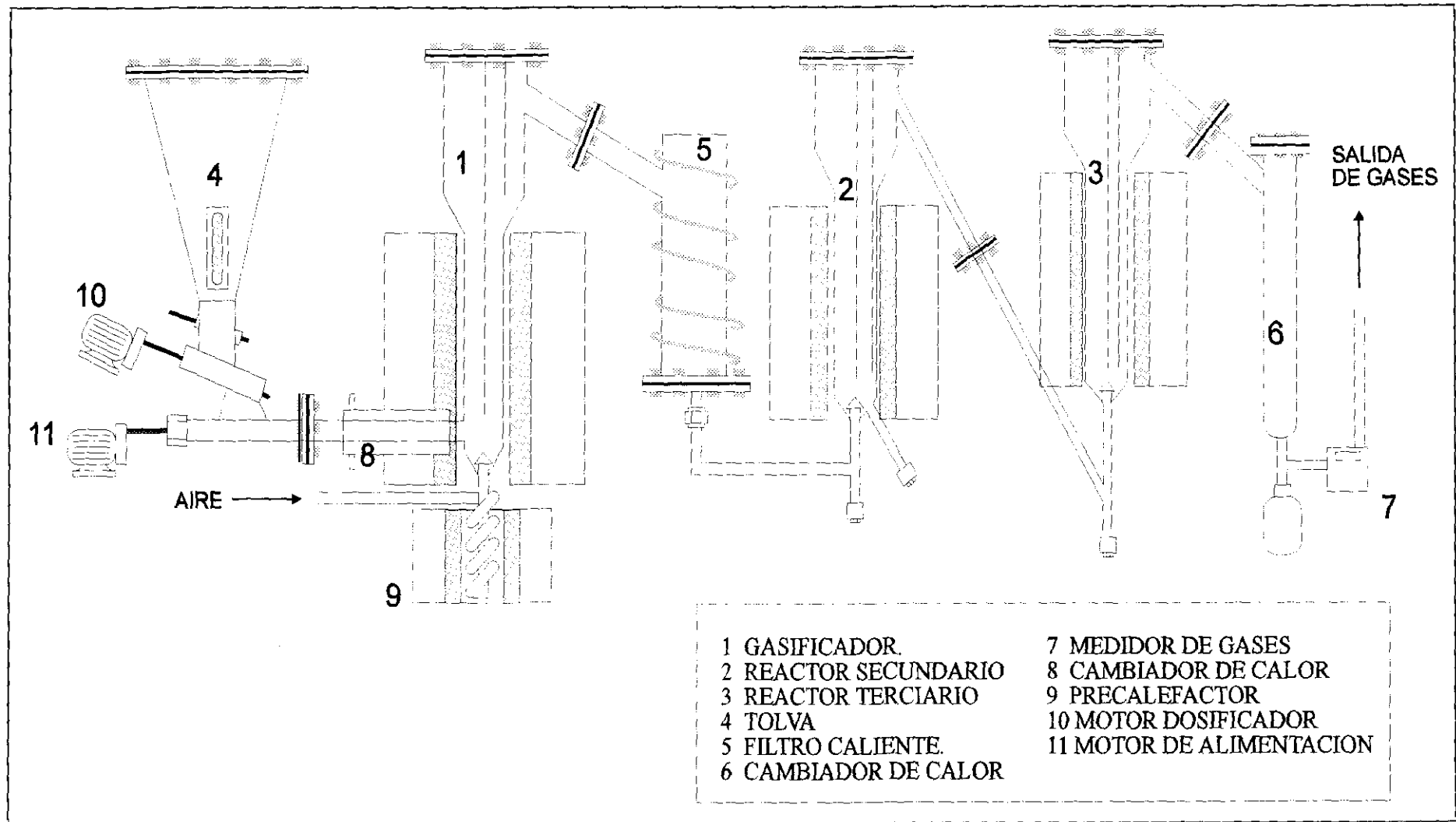


Figura 3.1.- Instalación de tres etapas para la gasificación de biomasa en lecho fluidizado con depuración exhaustiva de los gases.

### 3.1. UNIDADES DE LA INSTALACIÓN.

#### 3.1.1. Alimentación de reactivos

##### 3.1.1.1. Biomasa alimentada: serrín de pino (*pinus pinaster*)

Para todos los experimentos que se presentan en este trabajo se ha empleado serrín de pino como biomasa. Se adquirió en dos remesas diferentes. Aun pudiendo ser de origen diferente, su composición (determinada por análisis de CNH) es tan similar que se puede considerar constante para todos los experimentos. Se hicieron varios análisis de CNH por cada remesa, obteniéndose los resultados que aparecen en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Análisis del contenido en C, N, H y O del serrín de pino utilizado.

	Muestra							Valor medio	Fórmula empírica	
	1	2	3	4	5	6	7			
% C	49.65	50.71	48.87	54.48	51.25	50.35	49.65	50.7	Carbono	4.2
% H	6.17	6.11	5.78	6.45	6.11	6.01	5.75	6.1	Hidrógeno	6.1
% N	0.27	0.27	0.26	0.37	0.26	0.29	0.3	0.29	Nitrógeno	0.021
% O	43.91	42.91	45.09	38.7	42.38	43.35	44.3	42.9	Oxígeno	2.7

Antes de introducirlo a la tolva, se somete a un pretratamiento de tamizado y ajuste de la humedad. En la tabla 3.2 se muestran las características principales de este serrín, en las condiciones en que se utilizó.

**Tabla 3.2.** Caracterización del serrín de pino empleado

GRANULOMETRÍA	-4 +0,80 mm	
ANÁLISIS INMEDIATO, % peso	Materia volátil	74-76 %
	Carbono fijo	12-13 %
	Cenizas	0,5-1,2 %
ANÁLISIS ELEMENTAL, % peso	Carbono	50,7 %
	Hidrógeno	6,1 %
	Oxígeno	42,9 %
	Nitrógeno	0,29 %
PODER CALORÍFICO INFERIOR	18,0-18,4 MJ/kg	

La biomasa se alimenta desde una tolva con capacidad para unos 8 kg de serrín. La inclinación de las paredes es de  $10^\circ$ , lo que permite una caída del serrín sin atascos. Aún así se construyó un tabique deflector de metacrilato para evitar la formación de posibles puentes o bóvedas dentro de la tolva, que pudieran dificultar el flujo continuo del serrín. Una de las paredes de la tolva tiene una mirilla para, además de poder visualizar el nivel del serrín, observar la posible formación de los citados puentes.

El transporte de la biomasa de la tolva al gasificador se lleva a cabo mediante dos tornillos sinfín. El primero, con un ángulo de inclinación de unos  $20^\circ$ , dosifica la alimentación por medio de un variador de la frecuencia eléctrica. El segundo, situado justamente debajo del primero, introduce la alimentación al gasificador rápidamente. Para conseguir este sistema, se utilizan dos motores independientes. El que mueve el tornillo dosificador, de 40 rpm y el que mueve el tornillo alimentador, de 550 rpm. Ambos tienen una potencia de 245 W. De esta forma se consigue que el tiempo de residencia del serrín en el tornillo alimentador sea muy corto, evitando su posible pirólisis antes de llegar al lecho del gasificador. Además, para evitar esta posibilidad, se diseñó un cambiador de calor de doble paso y refrigerado por agua, sobre el mismo tubo de alimentación.

Para facilitar el flujo del sólido en la tolva, en su parte inferior hay unas aspas que giran al mismo ritmo que el tornillo dosificador ya que están movidas por el mismo motor.

Con el fin de evitar que el gas introducido al gasificador circule por los tornillos hacia la tolva, se mantiene a ésta con una ligera sobrepresión respecto al gasificador. Para ello se introduce una cantidad de nitrógeno por su parte superior tal, que mediante un lazo de control, se consiga una sobrepresión de 2 ó más mm Hg en la tolva respecto al gasificador.

Los factores que pueden influir en la alimentación de la biomasa al gasificador son:

- velocidad de giro del tornillo dosificador
- tamaño de partícula del serrín (intervalo de tamizado)
- humedad del serrín

- sobrepresión en la tolva, respecto al gasificador
- formación de puentes o cúpulas del serrín en la tolva
- frecuencia de golpes y/o vibración en la tolva para romper las posibles cúpulas y/o puentes formados
- peso del serrín sobrante en la tolva

En una primera aproximación al caudal real se hizo el calibrado del tornillo dosificador sin conectar el sistema de alimentación al gasificador, es decir, con la instalación parada. La aproximación de este calibrado era muy mala ya que hay algunos factores de los citados antes, que no aparecen con la instalación parada y sí lo hacen con ella en funcionamiento, como p.ej. la sobrepresión y las vibraciones en la tolva. Por ello se decidió realizar un nuevo calibrado, pero a partir de datos experimentales reales, es decir, con la instalación en marcha. En los primeros experimentos era necesario golpear la tolva con cierta frecuencia para conseguir un flujo continuo de biomasa. A partir del experimento 7, se observó que se podía conseguir una vibración constante de la tolva colocando en una posición determinada la cadena que comunica el motor con el tornillo alimentador. De esta manera la alimentación era ininterrumpida sin necesidad de golpear la tolva. Al representar el caudal de serrín frente a las revoluciones por minuto del tornillo dosificador y dejando la humedad del serrín como parámetro, se demostró que a mayor humedad del serrín mayor será su caudal, probablemente por el aumento de densidad de éste. Aun así, existen pequeñas diferencias (alrededor de un 10% de error) entre el valor de caudal de serrín previsto por el calibrado y el caudal real.

### **3.1.1.2. Agentes gasificantes**

El aire ha sido el agente gasificante principal. Éste se obtiene de la línea de aire comprimido del laboratorio. Previo filtrado y secado, se introduce a través de un serpentín por la parte inferior del gasificador. El serpentín está sometido a la calefacción de un horno de 2 kW de potencia. El aire también se puede introducir como aire secundario en la zona inferior del freeboard del gasificador a través de una vaina con un difusor en un extremo y soldada por el otro a la tapa superior del gasificador.

Además del aire, el agua proveniente de la humedad del serrín también actúa como agente gasificante. Esta humedad varía dependiendo de una u otra muestra de serrín. Por ello es preciso hacer un cálculo previo de la humedad presente. A veces, para poder estudiar el efecto del vapor de agua en la producción de alquitranes y en la actividad de los catalizadores, se altera de forma controlada la humedad del serrín, alcanzándose humedades de más del 25%. Modificando la humedad del serrín para valores entre 0 y 25%, podemos obtener una composición de agente gasificante en la cual el contenido en vapor de agua oscila entre 0 y más del 30%.

### **3.1.2. Gasificador**

El gasificador es la unidad más importante de la planta; es el que va a permitir obtener un gas real de gasificación y sobre el que se va a actuar para estudiar las variables fundamentales del proceso. Está construido en acero inoxidable refractario y tiene dos partes bien diferenciadas: el lecho y el “freeboard”. El lecho es un tubo de 500 mm de altura y 60 mm de diámetro interno. El freeboard, soldado en la parte superior del lecho, es un ensanchamiento del tubo con 120 mm de diámetro interno y 200 mm de altura y tiene la función de evitar la elutriación de las partículas fluidizadas en el lecho, ya que se disminuye mucho la velocidad del gas. Además se aumenta el tiempo de residencia del gas actuando como una cámara de postgasificación si la temperatura fuera suficientemente elevada, lo cual se puede conseguir con una entrada de aire secundario.

Para la correcta distribución del aire primario (en el lecho del gasificador), se dispone de una campana de borboteo construida en acero inoxidable refractario de 40 mm de base y con ocho taladros por los que se distribuye el aire caliente. Una campana similar de 15 mm de base y unida por una sonda soldada a la tapa del gasificador, se utiliza para la distribución más o menos homogénea del aire secundario.

La alimentación de biomasa tiene lugar en la parte inferior del lecho a 30 mm sobre la campana borboteadora, por donde tiene entrada el tornillo alimentador, cuyo extremo queda exactamente a la altura de la pared interna del gasificador.

Dentro del gasificador se miden temperaturas en tres puntos diferentes: en la parte inferior del lecho, al final del lecho-comienzo del freeboard o salida de aire secundario y en la parte superior del freeboard. Además se registra la presión en el lecho y en el freeboard. Para ello se utilizan sondas de acero inoxidable refractario de ¼" de diámetro externo, soldadas a la tapa del reactor, con la longitud necesaria para alcanzar la altura requerida de toma de datos.

### 3.1.2.1 Sólido coadyuvante de fluidización: arena silícea

Para mejorar las condiciones de fluidización en el gasificador, se introduce en el lecho del mismo arena silícea como sólido coadyuvante. La arena se llama arena de Arija y tiene la composición y características físicas que se muestran en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3.-** Propiedades físicas y composición de la arena silícea

<b>CARACTERÍSTICAS FÍSICAS</b>	
Granulometría	-500 +320 mm
Densidad aparente	1,5 g/cm <sup>3</sup>
Densidad real	2,6 g/cm <sup>3</sup>
<b>ANÁLISIS QUÍMICO (% peso)</b>	
SiO <sub>2</sub>	99,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	0,10
CaO + MgO	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06

### 3.1.3. Filtro metálico/cerámico

A continuación del gasificador se instaló un filtro metálico para separar los sólidos elutriados y el residuo carbonoso obtenido en la gasificación. Este filtro es de acero inoxidable sinterizado y poroso (10 micras de tamaño nominal de poro) y una superficie externa de 1000 cm<sup>2</sup>.

A partir del experimento n°23 inclusive, se sustituyó este filtro metálico por un filtro de lana cerámica. La razón de este cambio se expondrá en capítulos posteriores. Este nuevo filtro fue diseñado de tal forma que su superficie externa fuera lo más grande posible y la pérdida de carga que éste produce fuera lo más baja posible.

Tanto con el filtro metálico como con el nuevo filtro se toman datos de temperatura en tres puntos diferentes del mismo, para poder mantener una temperatura media superior a los 400°C y así evitar condensaciones de alquitranes que taponarían los poros atascando la planta.

### **3.1.4 Reactores de depuración del gas**

#### **3.1.4.1 Reactor para el uso de dolomita**

Este reactor, situado a continuación del filtro, es la primera etapa de la limpieza catalítica del gas. Está construido en acero inoxidable refractario y la única diferencia respecto al gasificador en cuanto a dimensiones, es que su parte superior o “freeboard” es más ancha: 160 mm de diámetro interno. La distribución del gas se realiza de la misma forma, con una campana borboteadora de igual diseño.

Se toman medidas de temperatura en el lecho y en la pared interna. La altura de esta medida es variable puesto que los termopares, dispuestos dentro de unas vainas metálicas, no están fijos. Esto permite hacer barridos o perfiles longitudinales de temperatura en el reactor. La toma de presión se hace a través de estas vainas, por las que al mismo tiempo que se aplican purgas de nitrógeno para evitar la circulación de gases de reacción a su través.

#### **3.1.4.2 Adsorbedor**

Esta vasija, construida en acero inoxidable refractario, tiene 80mm de diámetro interno y 600 mm de altura en el lecho y su parte superior o “freeboard” tiene 160 mm de diámetro interno y 200 mm de altura. El gas entra por la parte inferior a través de una campana borboteadora igual a las anteriores. Se utilizó en los primeros



experimentos, en los que se estudió la adsorción de los contaminantes sobre coque de lignito activado y sobre sepiolita.

### **3.1.4.3 Reactor catalítico**

A partir del experimento G-9 se introdujo el estudio del efecto de catalizadores de reformado de hidrocarburos, sustituyendo el reactor de 80 mm de diámetro interno de lecho por otro de diseño similar pero de diferentes dimensiones: 600 mm de altura por 42 mm de diámetro interno para el lecho y 212 de altura por 86 mm de diámetro interno para el "freeboard". Este cambio en dimensiones se debió a que el proceso de reformado con catalizadores de Ni necesita un tiempo de contacto del gas muy inferior al necesario para el proceso de adsorción con carbones activos u otros sólidos adsorbentes.

Todos estos reactores presentan sondas metálicas de 1/4" soldadas a la tapa superior para introducir los termopares que midan la temperatura en el centro y en la pared interna del lecho, además de la presión en el centro del lecho. Los termopares no están fijos y por ello también permiten realizar perfiles de temperatura a lo largo del reactor.

### **3.1.5. Instrumentación: caudalímetro, tuberías y calefacción**

A la salida, antes de expulsar los gases por la chimenea, el gas atraviesa un contador de gases para medir el volumen de gas producido por la planta en cada experimento. Es un aparato marca Schlumberger con un caudal máximo de 2.5 m<sup>3</sup>/h, y un caudal mínimo de 0.016 m<sup>3</sup>/h.

Las distintas unidades de la planta van unidas por tuberías de 1" y éstas entre sí por rácores estandarizados o bridas locas. Dado que en el conjunto de la instalación las tuberías tienen una gran longitud, los gases permanecen bastante tiempo en su interior. Esto eleva la importancia de los puntos fríos en la planta, que se ha solucionado con un sistema de calefacción de tuberías.

El sistema de calefacción del conjunto de la instalación es eléctrico. Para calentar los reactores se utilizan hornos eléctricos de 2 a 7 kW de potencia cada uno. Para el resto de aparatos y tuberías se utilizan resistencias eléctricas.

El lecho del gasificador, donde la temperatura oscila entre los 700°C y 850°C, está calentado por un horno de 4 kW de potencia máxima. Además en su parte inferior hay un serpentín que está calentado por otro horno de 2 kW de potencia máxima, con la intención de precalentar el aire de reacción.

El reactor con dolomita, con el que se ha trabajado a temperaturas del lecho superiores a 900°C, está calentado por un horno de 7 kW de potencia máxima.

El tercer reactor trabaja a temperaturas mayores o menores dependiendo del sólido introducido en su interior. Cuando se trabajó con sólidos adsorbentes, con los que la temperatura debía ser lo más baja posible, pero siempre superior a los 150°C para evitar la condensación de agua, sólo se necesitaba una resistencia en la parte superior del lecho para evitar un descenso brusco de la temperatura. Al trabajar con catalizadores, cuya temperatura óptima de trabajo oscila entre 650°C y 800°C, se utiliza un horno en la zona de lecho de 4 kW de potencia máxima.

El filtro ha de estar a una temperatura superior a los 500°C para evitar la condensación de alquitranes que taponaría los poros. Para alcanzar esta temperatura se utilizan dos resistencias metálicas flexibles de 1 kW dispuestas en serie. Las tuberías entre reactores y las de toma de muestra, están calorifugadas por resistencias flexibles de 300 W cada una y controladas por reostatos.

Normalmente, a excepción de estas últimas resistencias, no debería ser necesario utilizar toda la potencia disponible en los hornos para alcanzar las temperaturas previstas. Por el contrario, si esto no se cumple, se deberá a una importante pérdida de calor por las paredes de la instalación que habría que optimizar.

Al ser un caudal tan pequeño el que se produce en la planta (de 20 a 30 l/min), no es necesaria la instalación de un quemador a la salida. Por ello, tras el caudalímetro, se alarga un tubo ancho de polivinilo que se saca al exterior del laboratorio.

### **3.1.6. Sistema de control**

El buen funcionamiento de la planta, manteniendo las variables de operación en los valores requeridos u oscilando mínimamente, requiere un sistema de control adecuado.

Aunque el montaje y construcción de los equipos de control automático se realizó mediante un contrato con el ICP del CSIC, los estudios de diseño, ubicación de lazos de control, acondicionamiento de señales, adaptación del sistema, puesta a punto, calibración de equipos, tendido eléctrico, etc.. se han llevado a cabo por nuestro equipo investigador.

Los puntos de medida y de control de temperaturas y presiones se muestran en las figuras 3.2 y 3.3 respectivamente. El sistema de control dispone además de una adquisición digital de todas las variables de operación, así como de las señales provenientes del análisis continuo de gases.

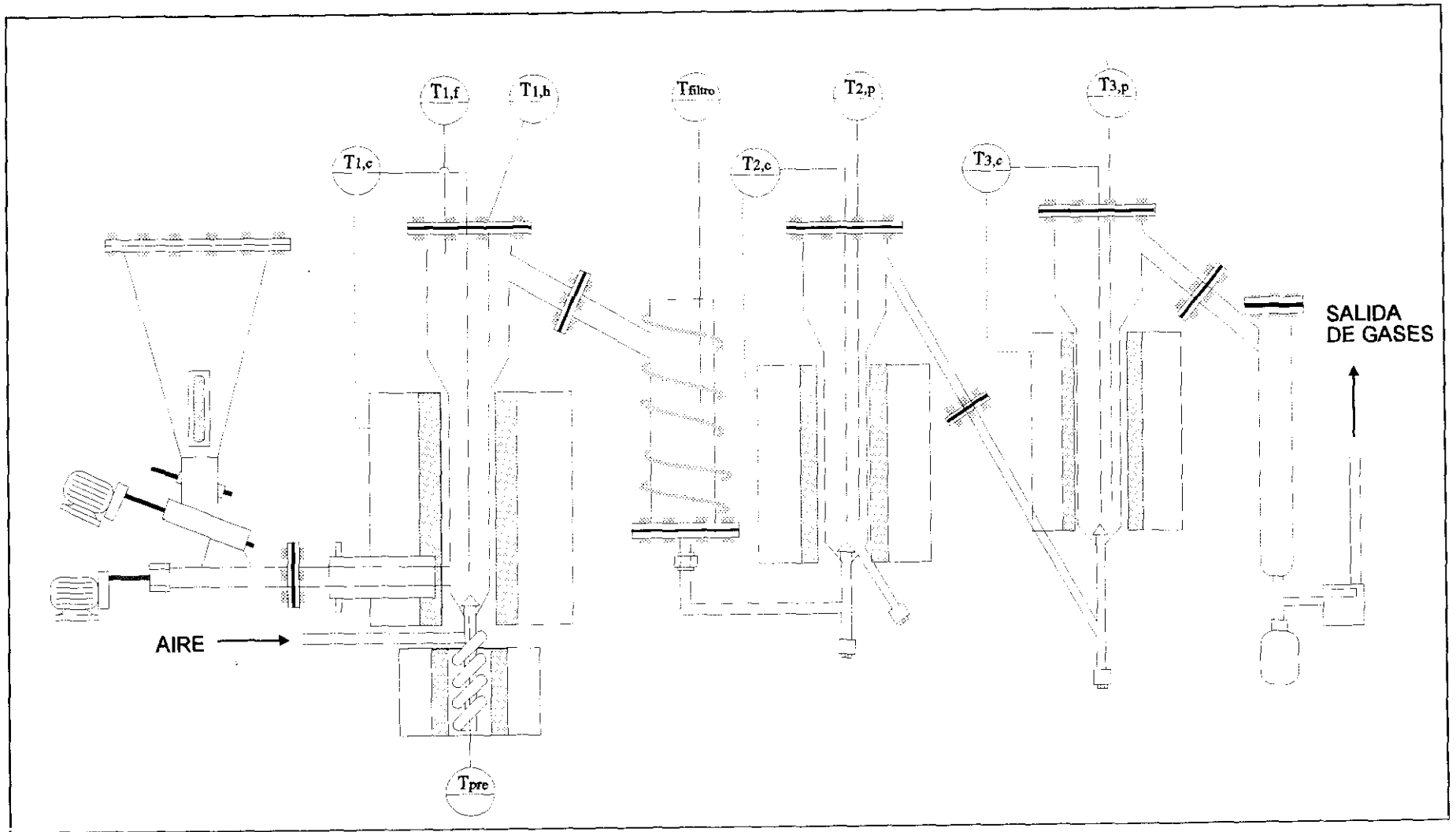


Figura 3.2.- Control de temperatura.

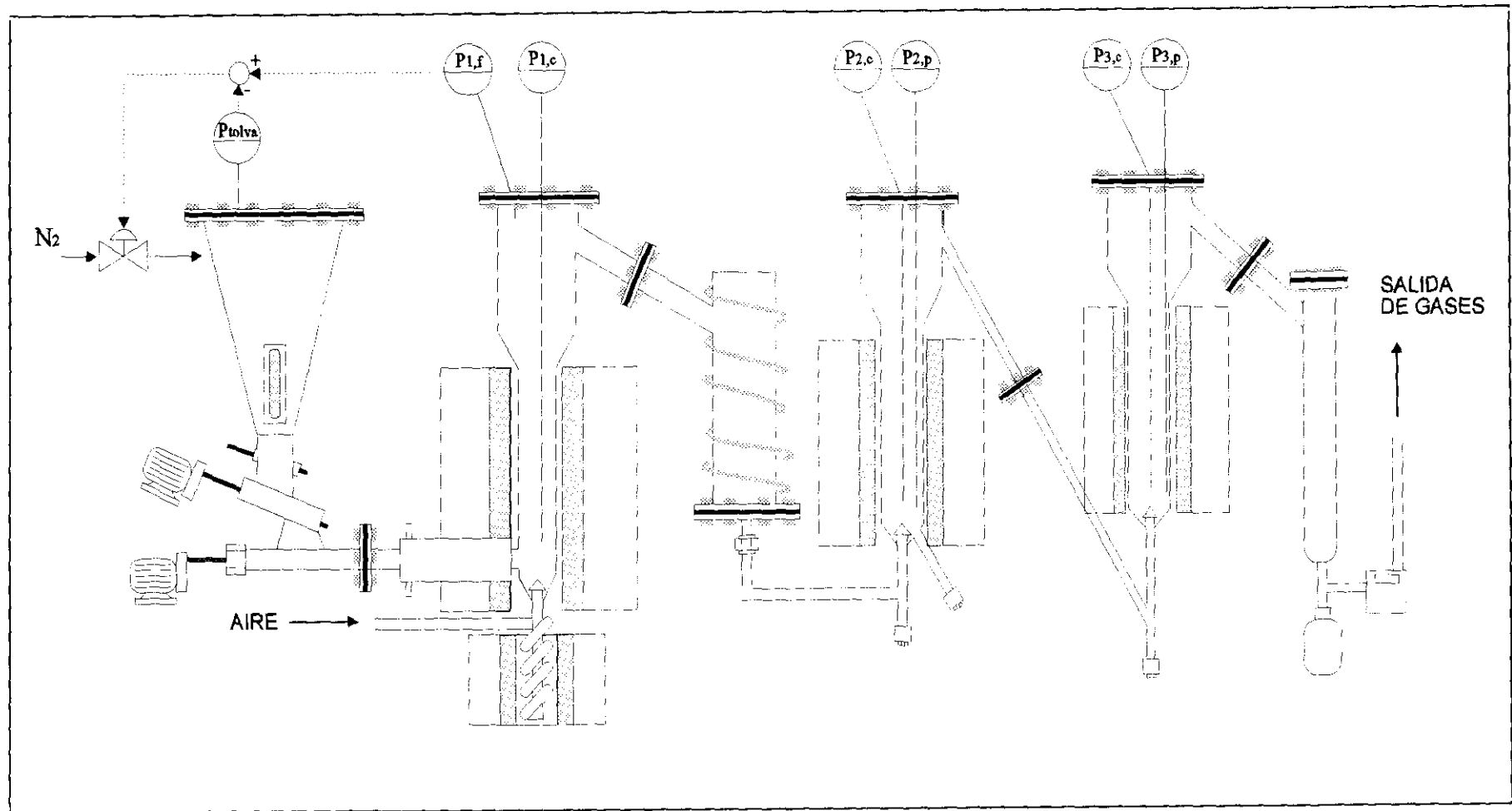


Figura 3.3.- Control de presiones.

## **3.2. SISTEMAS ANALÍTICOS**

### **3.2.1. Gases**

El análisis de algunos gases se realiza en continuo. El aparato que se utiliza para ello es un RAC de análisis en continuo compuesto por dos analizadores Binos de CO y CO<sub>2</sub> y un analizador total de hidrocarburos.

Por otro lado también se realiza el análisis de los gases en discontinuo empleando hasta el experimento G-30 un cromatógrafo Hewclett Packard modelo HP 5790 A, provisto de las columnas Carbosieve SII y Molecular Sieve 5D y un detector de conductividad térmica (TCD). A partir del experimento G-31 se empleó un cromatógrafo Hewclett Packard modelo HP 6890 con el que se desarrolló un sistema de análisis mucho más rápido y eficaz y que será explicado en el apartado V.2.2. Este cromatógrafo viene provisto de las columnas empaquetadas Molecular Sieve 13X 60/80 y la Porapak Q, un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización de llama (FID).

### **3.2.2. Condensados**

Para el análisis cuantitativo de los alquitranes se utiliza el analizador de carbón orgánico total (T.O.C. Analyser), LECO CHN 600, según norma ASTM.

Para su análisis cualitativo se dispone de un detector de ionización de llama en el cromatógrafo Hewclett Packard modelo HP 6890 adquirido en la etapa final de la investigación. Hasta entonces los análisis cualitativos se han llevado a cabo gracias a la colaboración de los laboratorios analíticos de los socios del proyecto europeo en que se engloba este trabajo de investigación.

### **3.2.3. Serrín y Residuo Carbonoso**

Se han llevado a cabo muchos análisis del contenido en carbono, nitrógeno e hidrógeno del serrín, del char y del coque depositado sobre la superficie de los sólidos

catalíticos usados en los experimentos, con un analizador (CNH Analyser) de los servicios centrales de la UCM.

#### **3.2.4. Sistema de muestreo de gases y condensados**

La toma de muestra es siempre un punto esencial en cualquier proceso experimental. De ella dependerá que los análisis posteriores y el estudio de los resultados obtenidos sean confiables o no. Desde que esta planta lleva en funcionamiento, es en la toma de muestra de condensados donde más cambios se han efectuado.

Ésta y el muestreo de gases se llevan a cabo en tres puntos de la instalación: tras el filtro, tras el segundo reactor y tras el tercer reactor según se observa en el esquema de la instalación (figura 3.4).

En estos puntos, el sistema es el esquematizado en la figura 3.5: el gas sale por una tubería calorifugada de 1/4 de pulgada de diámetro externo; pasa a través de cuatro borboteadores de 150 ml de volumen y 250 mm de altura, en los que condensan todos los alquitranes y vapor de agua que contenga el gas. Para conseguir esto, los cuatro frascos lavadores han de estar sumergidos en un baño de hielo y sal para que el gas se enfríe suficientemente. Se ha llegado a medir una temperatura del gas a la salida del cuarto frasco, de  $-4^{\circ}\text{C}$ . A la salida de éste, se alarga un tubo de polivinilo hasta la entrada de un ampolla de vidrio de 1 litro de capacidad, donde discontinuamente se van tomando muestras gaseosas. El caudal de gas que circula por el sistema se controla con un rotámetro instalado entre los frascos lavadores y la ampolla.

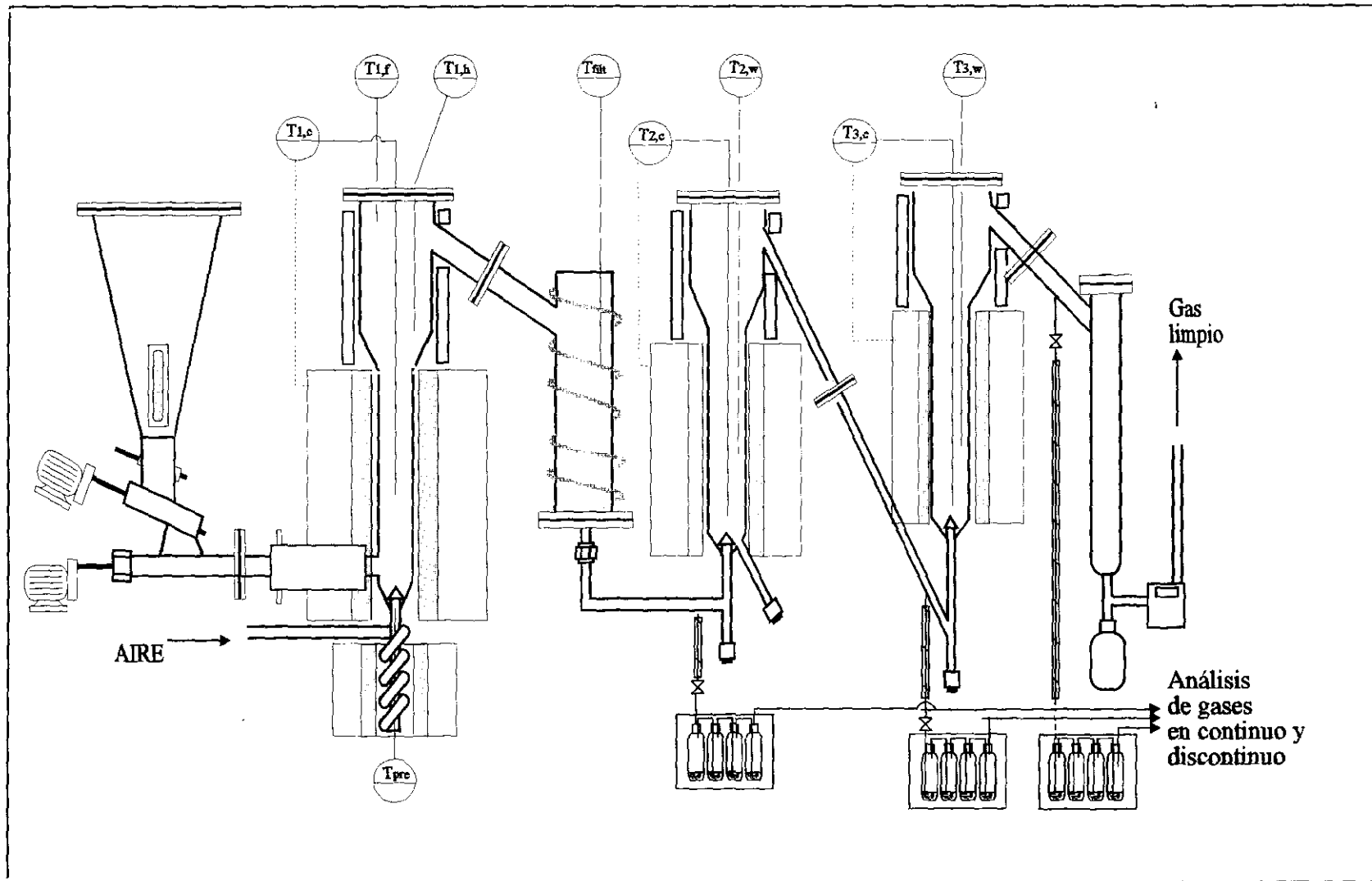


Figura 3.4.- Toma de muestra de gases y condensados.



## IV

# CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS EMPLEADOS PARA LA LIMPIEZA DEL GAS

En este capítulo se estudian las características principales de los tres sólidos que han sido usados y estudiados en el proceso: coque de lignito, dolomitas y catalizadores comerciales basados en níquel. En los apartados que siguen se ha intentado responder a las preguntas sobre el origen, composición y caracterización de estos sólidos. Se ha puesto un énfasis especial en conocer las diferencias entre los distintos tipos de dolomitas y catalizadores. ¿Existen diferencias claras en la composición y estructura de las dolomitas que pudieran afectar a su actividad como sólidos catalíticos del proceso de eliminación de alquitranes? ¿Qué diferencias presentan los catalizadores comerciales de reformado de naftas frente a los catalizadores de reformado de hidrocarburos ligeros? ¿Qué características de composición y estructura son necesarias en cada uno de ellos para su mejor rendimiento en este proceso? ¿Cómo se relaciona su estructura porosa con el objetivo para el cual fueron fabricados?

## 4.1. COQUE DE LIGNITO

### 4.1.1. Origen

El coque de lignito empleado en este trabajo proviene del lignito de la cuenca del Rhur en Westfalia. Fue desarrollado para su empleo en procesos metalúrgicos y desde hace 18 años es producido por la empresa alemana Rheinbraun AG. Las condiciones a las que se le somete para su coquización conducen a un carbón de bajo precio y con propiedades análogas a las del carbón activo, que le aseguran un puesto en el campo del medio ambiente como adsorbente para la limpieza de gases contaminados (aunque también se emplea para tratamiento de aguas residuales). El uso del coque de lignito se está generalizando cada vez más a nivel industrial como adsorbente de sustancias contaminantes que pudieran ser emitidas a la atmósfera, principalmente por incineradoras de residuos.

El coque de lignito es muy eficaz como adsorbente de primera calidad para casi todas las sustancias nocivas como:

- dióxido de azufre
- ácido clorhídrico y fluorhídrico
- metales pesados
- dioxinas, furanos (cloradas/os o bromadas/os) y demás compuestos organohalogenados.
- compuestos orgánicos volátiles (VOCs)
- hidrocarburos poliaromáticos (PAHs)
- sustancias olorosas

### 4.1.2. Elaboración y Activación

Este coque proveniente del lignito se diferencia en su preparación y en sus propiedades del coque de hulla. Tras un triturado y secado previo, el carbón se somete a un secado exhaustivo y a la coquización en los llamados “hornos de hogar”, de donde recibe su nombre *Herdofenkoks* (“coque de horno de hogar”). Este procesado se lleva a cabo en la fábrica Fortuna-Nord, próxima a la ciudad de Colonia. Allí hay actualmente dos hornos de

coquización y se prevee la construcción de un tercero, debido al aumento de demanda del producto.

Los fragmentos de carbón llegan de la mina a cielo abierto con un diámetro de hasta 500 mm y con una humedad del 52 al 62 por ciento. Para conseguir las condiciones adecuadas, el carbón sufre una primera etapa de “tratamiento húmedo” y una segunda de “tratamiento seco”. En la primera, máquinas quebrantadoras, trituradores de martillos y máquinas tamizadoras, desmenuzan el carbón en diferentes fracciones. La fracción superior a 6 mm se aparta y sirve para las propias centrales térmicas de la fábrica. A la etapa de tratamiento seco se lleva únicamente la fracción de tamaño entre 0 a 6 mm, es decir, 15000 toneladas diarias. Con este tratamiento se disminuye la humedad hasta el 12-18% utilizando unos secadores cilíndricos rotatorios.

La etapa final es la de *coquización*. En ella se produce la *activación del carbón* es decir, adquiere sus propiedades como adsorbente, aumentando el número y volumen de sus poros. El carbón proveniente del tratamiento seco, con tamaño de partícula inferior a 6 mm, se trata en dos hornos de hogar. Estos hornos están constituidos por platos giratorios (fabricados por Lurgi A.G.) de 23 m de diámetro. La alimentación de carbón se realiza por dos extremos del horno. El movimiento circular del plato y las palas que remueven el carbón, hacen que éste sea transportado lentamente hacia el centro del horno donde permanece, a una temperatura de aproximadamente 950°C y durante un tiempo de unos 45 minutos, en atmósfera reductora. Bajo estas condiciones de coquización se elimina el agua y las sustancias volátiles que contiene el carbón. Estos gases, todavía combustibles, son quemados en una cámara de combustión con su correspondiente aprovechamiento energético. El coque formado es sometido a un sistema de enfriamiento con agua y aire a 50°C. A la salida de los hornos el coque es tamizado y clasificado en tres tamaños comerciales diferentes:

- coque en polvo < 0,4 mm
- coque muy fino -1,5 +0 mm
- coque fino -5,0 +1,25 mm

### 4.1.3. Composición y propiedades físicas

En la tabla 4.1 se muestra la caracterización física y química del coque.

**Tabla 4.1.-** Propiedades físicas y químicas del coque de lignito

ANÁLISIS INMEDIATO (%peso)		PROPIEDADES FÍSICAS	
Humedad	0,5	Densidad real, g/cm <sup>3</sup>	1,85
Cenizas	9,0	Densidad aparente, g/cm <sup>3</sup>	0,95
Volátiles	3,0	Superficie BET, m <sup>2</sup> /g	300
Carbono fijo	87,5	Microporos, cm <sup>3</sup> /g	0,16
ANÁLISIS ELEMENTAL (%peso)		Mesoporos, cm <sup>3</sup> /g	0,33
Carbono	88,5	Volúmen total, cm <sup>3</sup> /g	0,62
Hidrógeno	0,4		
Oxígeno	1,1		
Nitrógeno	0,4		
Azufre	0,5		

La estructura porosa de este carbón coquizado se caracteriza principalmente por su macro- y meso-porosidad, proporcionándole una superficie específica de 300m<sup>2</sup>/g. Este valor es muy inferior al de los carbones activos típicos (1000-1200 m<sup>2</sup>/g) que tienen un radio de poro mucho menor.

## 4.2. DOLOMITAS

### 4.2.1 Origen y composición química

Se han estudiado cuatro dolomitas de diferentes orígenes y compañías. Las minas de donde provienen distan al menos 300 km entre ellas. Para distinguirlas se les ha asignado un nombre y una abreviatura que se seguirá a lo largo de esta memoria y que se corresponde con su origen de la siguiente manera:

<b>NOMBRE (abreviatura)</b>	<b>ORIGEN (Compañía y localización geográfica)</b>
Dolomita del Norte (DN)	Dolomitas del Norte. Bueras, Cantabria
Dolomita de Chilches (DCh)	Caplansa. Chilches (Peña Negra), Castellón
Dolomita de Málaga (DM)	Prodomasa. Coín, Málaga
Dolomita de Sevilla (DS)	Minera del Santo Ángel. Gilena, Sevilla

Las rocas alcalinotérreas, y concretamente las dolomitas, en su forma natural no son activas en este proceso. Es necesario calcinarlas hasta la formación del óxido de calcio y magnesio que sí son activos en la reacción del craqueo de alquitranes.

La calcinación tiene lugar en dos etapas. En la primera, a temperaturas de 380 a 510°C, tiene lugar la decarbonatación de la magnesita. En la segunda, a temperaturas de 500-850°C, se decarbonata la calcita. La temperatura de esta segunda etapa depende de la presión parcial del CO<sub>2</sub> en el medio. Para asegurar la decarbonatación total de la roca, conviene calcinar a 880-900°C durante 1 hora en corriente de N<sub>2</sub> (Delgado J., 1995).

Las compañías explotadoras realizan periódicamente análisis químicos de estas dolomitas. Los análisis de composición química media de las dolomitas calcinadas se muestran en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2-** Caracterización química de las dolomitas usadas.

Origen	Norte	Chilches	Málaga	Sevilla
(% peso)				
CaO	32.2	29.7-31.3	30.6	30.5
MgO	18.7	17.5-19.0	21.2	21.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.74-0.80	0.01	0.01
CO <sub>2</sub>	45.5	47.4	47.3	47.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	1.19	0.40	0.60
MnO	0.09	0.04	n.d.	n.d.
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.05	n.d.	n.d.
K <sub>2</sub> O	0.01	0.24	n.d.	n.d.
SiO <sub>2</sub>	3.3	3.2	n.d.	n.d.

La diferencia más importante que se observa en la composición química de estas dolomitas es su contenido en hierro (óxido de hierro). Tanto la dolomita de Málaga como la dolomita de Sevilla (ambas de color blanco), apenas presentan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en su estructura. Por otro lado, las dolomitas Norte y Chilches, sobre todo esta última, ya presentan algo de hierro y una coloración rosada (la primera) y gris rosácea (la segunda).

#### **4.2.2. Caracterización física y estructura porosa**

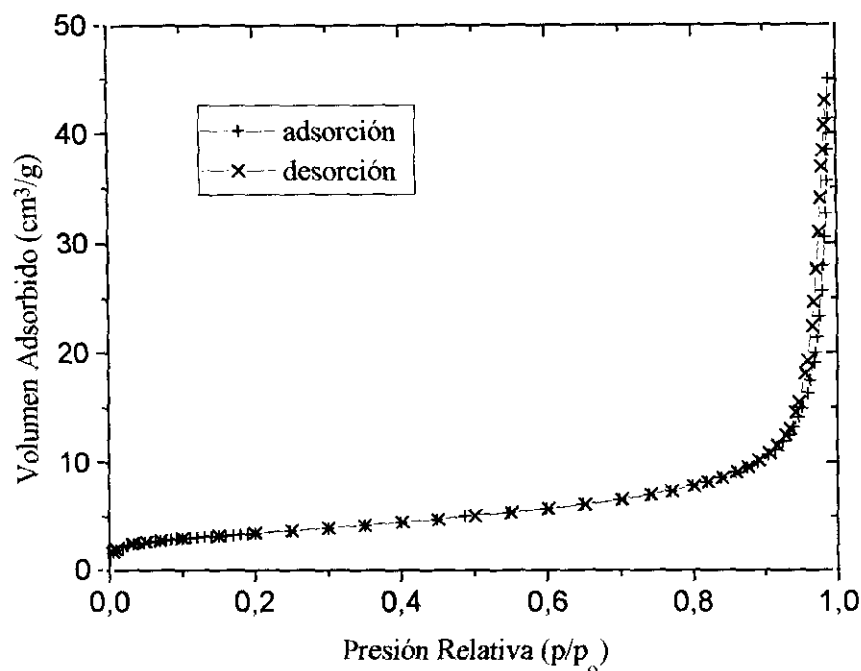
Para realizar una caracterización física fiable y debido a la heterogeneidad de estos minerales, es esencial hacer una toma de muestra correcta. Para ello se cogió una muestra de 1 kg de cada dolomita. Una vez molidas, las muestras se tamizaron para un tamaño entre 2.0 y 1.0 mm. Estas fracciones se introdujeron en un horno para ser calcinadas en atmósfera ausente de CO<sub>2</sub>, a 900°C durante una hora. Hay que tener en cuenta que el horno no alcanza la temperatura de 900°C al momento y que tampoco se enfría al instante, sino que existe un periodo de tiempo de 3 horas aproximadamente durante el cual, la dolomita es sometida a temperaturas superiores a los 500°C. A esta temperatura ya tiene lugar la decarbonatación de la calcita. Una vez acabada la operación de calcinación, la dolomita se introduce en recipientes cerrados para evitar la recarbonatación y humidificación.

Estas muestras representativas de cada tipo de dolomita son analizadas por adsorción con N<sub>2</sub> y porosimetría de mercurio. Los resultados obtenidos directamente por los instrumentos de análisis (ASAP 2000 y 9320 Poresizer) se resumen en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3.-** Caracterización de la estructura porosa de las dolomitas usadas, por adsorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio.

Método		Norte	Chilches	Málaga	Sevilla	
Adsor. N <sub>2</sub>	Superficie BET	m <sup>2</sup> /g	6.63	3.86	12.0	10.8
	Área (microporos)	"	0.46	0.75	0.91	0.82
	Área (poros 17-3000 Å)	"	7.5-8.7	3.4-3.9	18-20	18-20
	Volúmen (poros 17-3000Å)	cm <sup>3</sup> /g	0.024	0.009	0.070	0.069
	Volúmen (microporos)	"	3.10 <sup>-4</sup>	3.10 <sup>-4</sup>	4.10 <sup>-4</sup>	3.10 <sup>-4</sup>
	Diámetro medio de microporo	Å	95	74	144	154
Porosim. Hg	Área total de poro	m <sup>2</sup> /g	9.9	5.4	16.1	17.7
	Volúmen total de intrusión	cm <sup>3</sup> /g	0.41	0.40	0.34	0.34
	Diám. medio de poro (4V/A)	Å	1630	2940	850	760
	Densidad (bulk)	g/cm <sup>3</sup>	1.35	1.38	1.52	1.51
	Densidad (skeletal)	g/cm <sup>3</sup>	2.98	3.03	3.16	3.09

Las isothermas de adsorción-desorción que se obtienen para las cuatro dolomitas son exactamente iguales. En la [figura 4.1](#) aparece la representación de una de ellas.

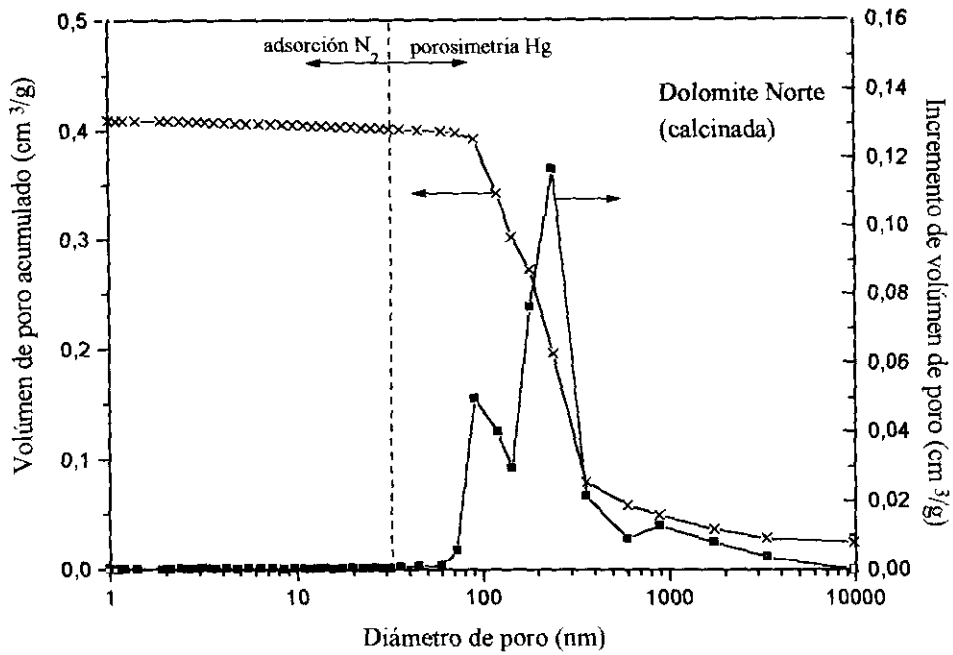
**Figura 4.1.-** Isotherma de adsorción-desorción de la dolomita Norte calcinada.

Se observa que la curva de adsorción y la de desorción son casi las mismas, es decir, se solapan en la gran parte de su trayectoria. Esto indica que apenas existe porosidad.

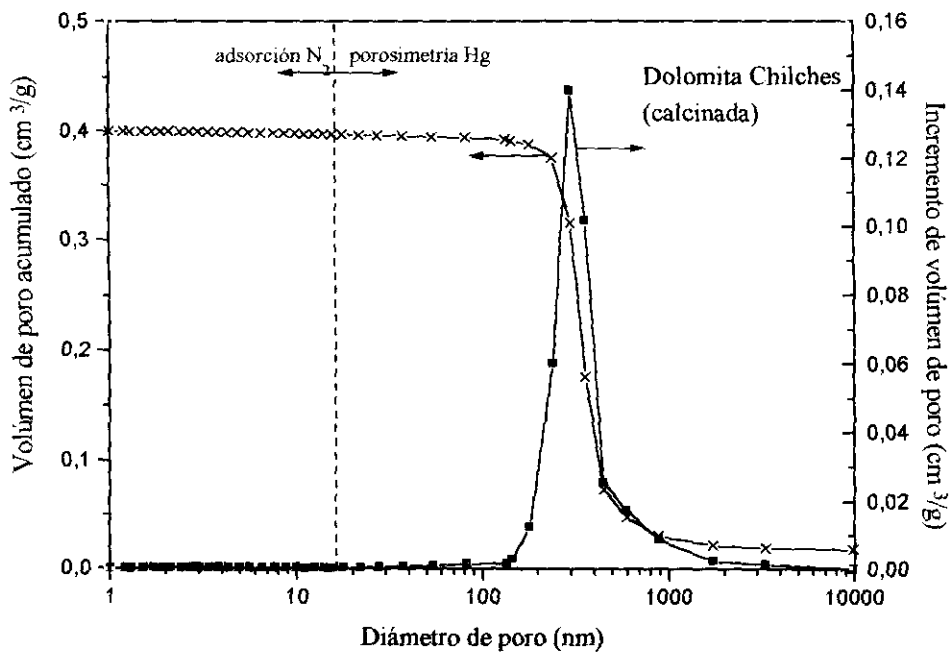
La distribución de volumen de poros tanto por adsorción con nitrógeno como por porosimetría de mercurio se muestra en las figuras 4.2 y 4.3. Se observa que la estructura porosa de las dolomitas Sevilla y Malaga son muy similares, con un diámetro medio de poro de  $900\text{\AA}$  aproximadamente. Las dolomitas de Chilches y Norte presentan macroporos de mayores diámetros (entre  $2000$  y  $4000\text{\AA}$ ) y volumen de poros algo mayores ( $0.42$  y  $0.41\text{ cm}^3/\text{g}$  respectivamente) que las dolomitas Sevilla y Málaga (ambas  $0.35\text{ cm}^3/\text{g}$ ).

En las figuras 4.4 y 4.5 se representa la distribución de área de los poros, que también son muy importantes para la caracterización de los sólidos. De nuevo, las dolomitas Málaga y Sevilla son muy similares. Los macroporos con un diámetro de poro de  $900\text{\AA}$  son los que contribuyen de manera más importante al área de poro.



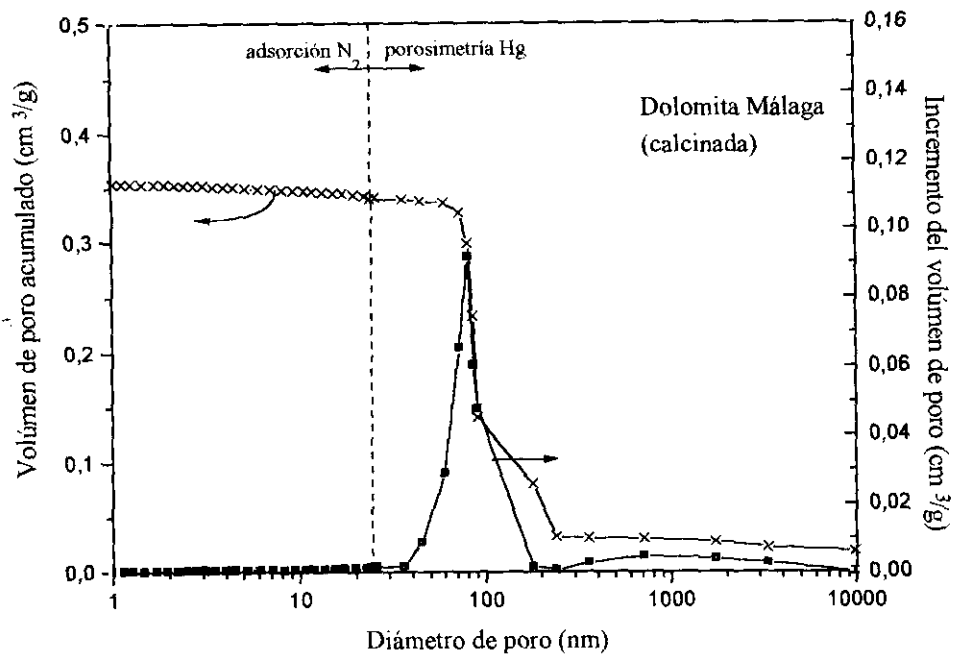


a)

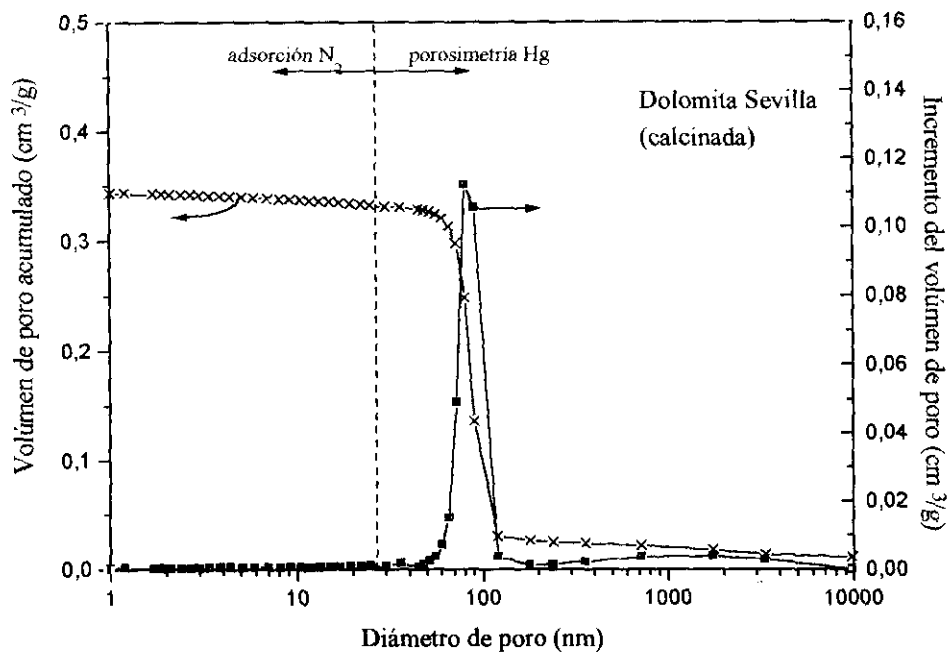


b)

**Figura 4.2.-** Distribución del volumen de poros para la dolomita Norte (a) y Chilches (b) calcinadas.

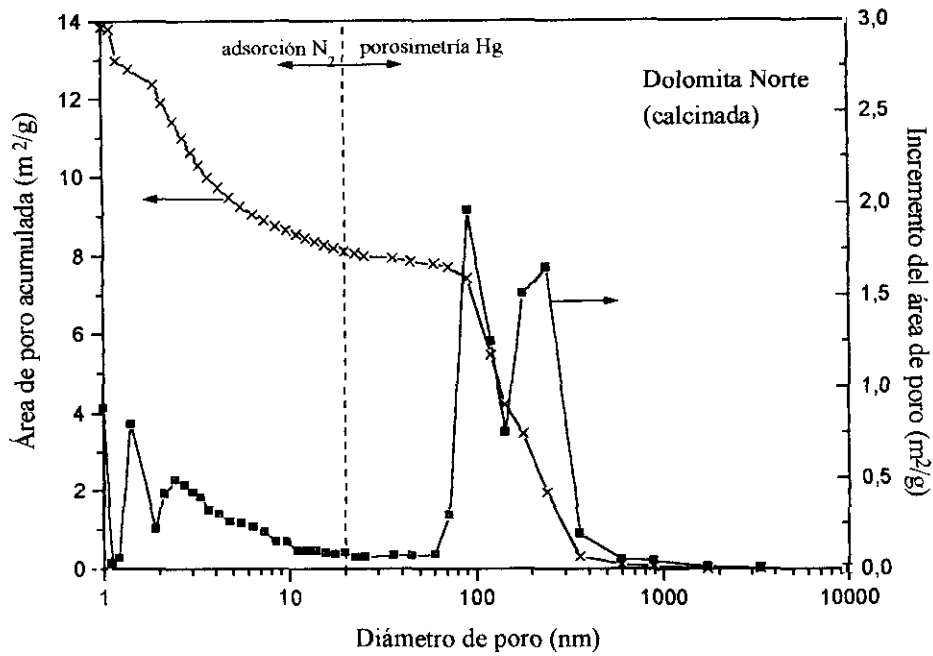


a)

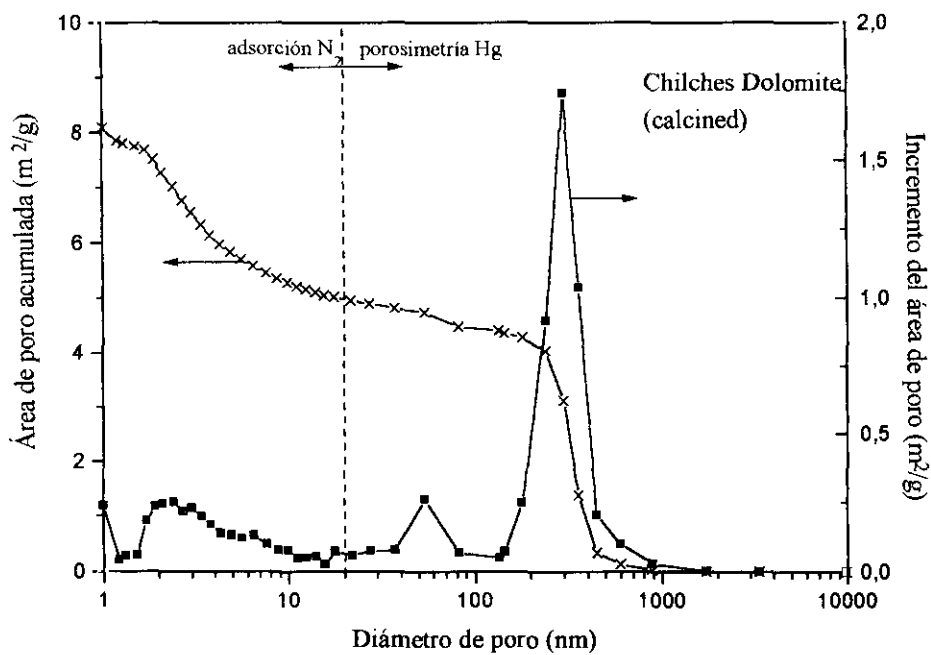


b)

**Figura 4.3.-** Distribución del volúmen de poros para la dolomita Málaga (a) y Sevilla (b) calcínadas.

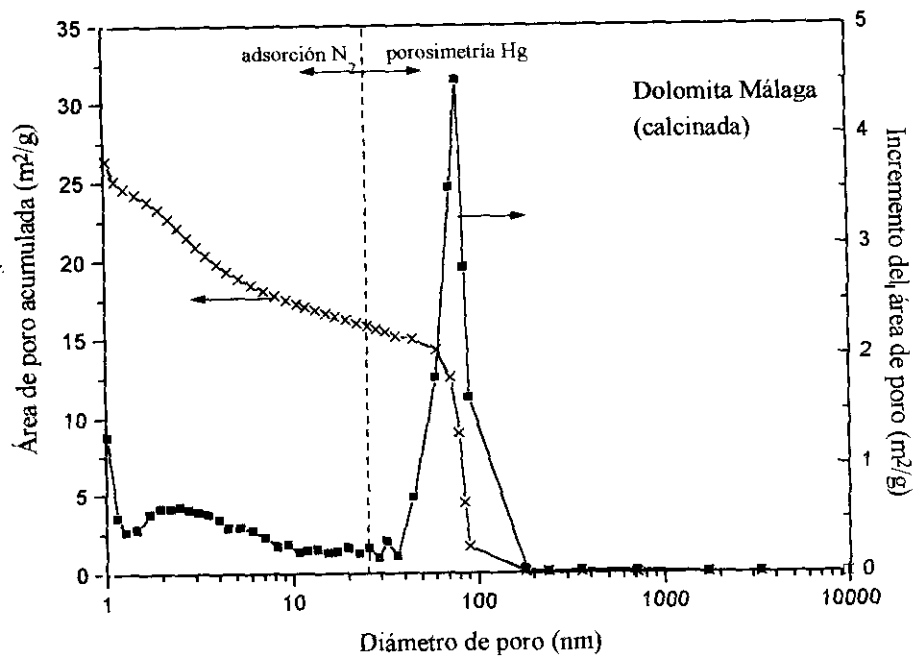


a)

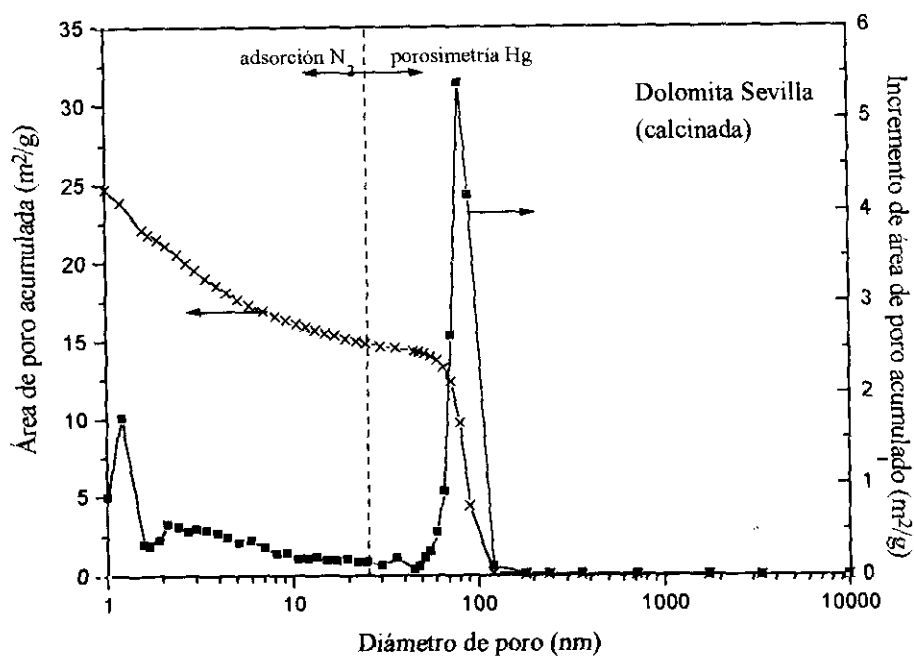


b)

**Figura 4.4.-** Distribución del área de poros para la dolomita Norte (a) y Chilches (b) calcinadas.



a)



b)

**Figura 4.5.-** Distribución del área de poros para la dolomita Málaga (a) y Sevilla (b) calcificadas.

### 4.3. CATALIZADORES DE NIQUEL USADOS

Desde que Mond en 1889 (Mond L. et al. 1890) aplicara con acierto el níquel para convertir hidrocarburos en hidrógeno en presencia de vapor de agua, el desarrollo de catalizadores basados en níquel para la obtención de hidrógeno o gas ciudad a partir del reformado de hidrocarburos con vapor de agua, ha evolucionado mucho hasta nuestros días, obteniéndose catalizadores de níquel cada vez mejores, con mayor actividad y tiempo de vida, mejores propiedades físicas y resistencia química.

Se podrían usar otros metales como cobalto, platino, paladio, iridio, rutenio o rodio. Aunque estos metales sean considerablemente más activos por unidad de peso que el níquel, éste es mucho más barato y suficientemente activo para llevar a cabo efectivamente el proceso.

La compañía ICI fue la pionera a comienzos de los años 30 en el desarrollo de estos catalizadores. En un primer momento el catalizador fue desarrollado para utilizarlo en plantas de reformado de gas natural, pero más tarde y debido a la escasez de gas natural en el Reino Unido (aún no se habían descubierto las reservas del Mar del Norte), se estudió la posibilidad de obtener hidrógeno y gas de síntesis a partir de naftas. Para ello fue necesario el desarrollo de un nuevo catalizador. A partir de 1959 se desarrollaron diversos tipos de catalizadores basados en níquel para el reformado de naftas (como la serie 46 de ICI) que trabajaban bien a altas temperaturas y presiones, con alimentaciones que contenían diferentes relaciones H/C e incluso cantidades variables de hidrocarburos insaturados y aromáticos.

En el trabajo de investigación de eliminación de alquitranes por reformado que aquí se presenta, se han empleado varios de estos catalizadores comerciales desarrollados por las mejores compañías del mundo manufactureras de catalizadores para el reformado de gas natural, hidrocarburos ligeros y naftas. Estas compañías y sus catalizadores estudiados son:

-**BASF AG** (Ludwigshafen, Alemania): G1-25 S, G1-25/1, G1-50

-**ICI Katalco** (Billingham, Cleveland, Inglaterra): 57-3, 46-1P

-**Haldor Topsoe A/S** (Lyngby, Dinamarca): R-67-7H, RKS-1

-**Süd Chemie Catalyst Group, United Catalysts Inc.** (Louisville, Kentucky): C11-9-061

Se han utilizado tres **catalizadores BASF** de la serie G-1 donde “G” representa proceso de gasificación y 1 representa níquel como metal activo. El número que sigue se refiere al tipo de catalizador, teniendo en cuenta su formulación química y tamaño recomendado para un caso concreto de reformado con vapor. Esto va a depender sobre todo de la alimentación (tipo de hidrocarburos presentes) y de la relación  $H_2O/C$ . Así, la **serie G1-25**, de la que se han utilizado el G1-25 S y el G1-25/1, está indicada para el *reformado de gas natural y otros hidrocarburos ligeros*. Se ha demostrado la eficacia del primero en el reformado de metano y de gases de salida de refinería ricos en hidrógeno. Puede ser usado incluso con la adición de  $CO_2$  y aire. Se usa frecuentemente en la producción de  $H_2$  y gas de síntesis para amoníaco y metanol. El G1-25/1 se recomienda cuando en el gas natural hay hidrocarburos de alto peso molecular ya que su contenido en potasio, aunque bajo, retrasa la formación de coque sobre el catalizador provocada sobre todo, por el reformado de esos hidrocarburos más pesados.

El **G1-50** se usa para el *reformado de hidrocarburos de alto peso molecular* con puntos de ebullición que incluso superen los  $200^\circ C$ . Tanto este catalizador como el G1-25/1 se suelen usar en combinación con el G1-25 o el G1-25 S, colocando los primeros a la entrada del gas y los segundos después. Esto se hace para evitar que se forme coque al entrar el gas en contacto con catalizadores sin potasio.

Los **catalizadores ICI 57-3 y 46-1P** fueron desarrollados en los años 60. El primero para el *reformado de gas natural* y el segundo para *naftas* con puntos de ebullición de hasta  $225^\circ C$  e incluso gases conteniendo un 25% de compuestos aromáticos. A pesar de su antigüedad, la casa comercial asegura que siguen siendo los mejores del mundo para el proceso al que van dirigidos, aunque es muy probable que al menos la formulación del 46-1P haya cambiado con el tiempo, a pesar de mantener la misma denominación.

Tanto el **catalizador RKS-1** como el **R67-7H** de **Haldor Topsoe**, fueron fabricados por la compañía danesa para su utilización en plantas de *reformado de hidrocarburos*

*ligeros*. Según los fabricantes, ambos son muy similares y la única diferencia entre ellos es su estructura porosa y la forma en que se presentan.

Por último, el **catalizador C11-9-061**, producto de la empresa United Catalysts Inc. de Louisville, Kentucky, subsidiaria del grupo Süd Chemie AG, es un catalizador típico para el *reformado de gas natural* prácticamente puro en metano.

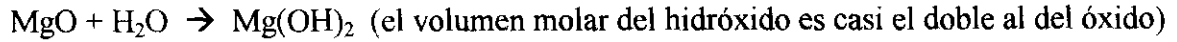
#### **4.3.1 Propiedades físicas y composición química**

Los catalizadores de reformado con vapor de agua operan bajo condiciones muy severas comparadas con otros procesos catalíticos. Concretamente las temperaturas y presiones parciales de vapor de agua son especialmente altas, lo cual requiere un soporte material adecuado, que asegure una actividad y resistencia mecánica duraderas. El que un soporte sea adecuado o no va a depender de los compuestos utilizados para su fabricación y de cómo se combinan éstos.

Así,  $\alpha$ -*alúmina* calcinada a 1500°C es un buen soporte a utilizar (tipo C según la clasificación de Rostrup-Nielsen) y de hecho es la base de muchos catalizadores usados hasta hoy para el reformado de gas natural. Para el reformado de naftas e hidrocarburos más pesados que el metano se tiende a utilizar con más frecuencia el *aluminato cálcico*, que es menos ácido que la  $\alpha$ -*alúmina*, favoreciendo menos la formación de coque por craqueo de los hidrocarburos.

A veces se introduce  $\text{SiO}_2$  en la fórmula del soporte para mejorar la ya buena resistencia mecánica del catalizador. El  $\text{SiO}_2$  tiene el inconveniente de que es un compuesto volátil bajo las condiciones de operación típicas del reformado, por lo que su porcentaje no suele ser superior al 0'2%. Los catalizadores fabricados hace 10-20 años, tenían un contenido elevado en  $\text{SiO}_2$ , que era capturado y arrastrado por el vapor de agua y depositado en zonas frías posteriores al reactor de reformado, como cambiadores de calor y catalizadores situados en etapas posteriores. Los catalizadores modernos tienen también un alto contenido en  $\text{SiO}_2$  (10-15%) pero firmemente combinado con otros óxidos como  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , asegurando su no volatilidad.

El MgO también se introduce en algunos catalizadores, aunque hay que tener precaución ya que si este compuesto no está ligado químicamente a otro (normalmente óxido refractario), puede producirse el reblandecimiento del catalizador por hidratación del óxido:

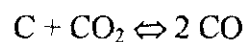
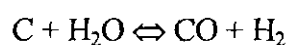


Soportes no-ácidos basados en  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (tipo B según clasificación de Rostrup-Nielsen) son también muy efectivos para ciertas condiciones de operación de reformado de hidrocarburos.

En estos últimos años, el esfuerzo principal ha consistido en alargar la vida del catalizador, aumentar su actividad y mejorar sus propiedades físicas (formas, tamaño y estructura porosa).

La actividad es función del contenido total de níquel. Pero existe un límite a partir del cual un aumento en el contenido de níquel no produce un incremento de actividad. Este óptimo se ha calculado aproximadamente en un 20% para catalizadores homogéneos y en un 15% para catalizadores impregnados, aunque esto dependa de la naturaleza y propiedades físicas del soporte (Twig, 1989).

La mejor forma de alargar la vida del catalizador (aparte de evitar posibles envenenamientos y operar a las condiciones adecuadas) es evitando la *deposición de coque* sobre la superficie del catalizador. Para ello es fundamental minimizar la concentración de compuestos intermedios sobre la superficie del catalizador e inhibir las reacciones de formación de coque activadas por la acidez del soporte del catalizador. Para evitar lo primero sería necesario conseguir una actividad muy grande de reformado para eliminar los compuestos intermedios. Ésto sólo es posible si la velocidad de deposición de coque es lenta, de tal forma que sea menor que la de su eliminación por reacción con  $\text{H}_2\text{O}$  (o  $\text{CO}_2$ ):



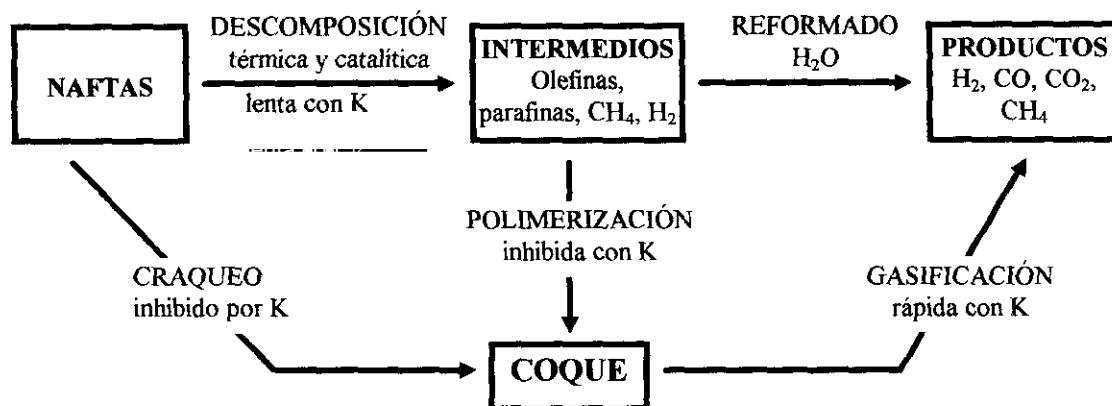


Es imposible emplear un catalizador de níquel que combine esta alta velocidad de reformado y eliminación de coque utilizando relaciones  $H_2O/C$  económicamente viables.

ICI descubrió que la adición de un metal alcalino al catalizador podía eliminar o inhibir la formación de coque, acelerando la reacción del carbono con vapor de agua y así conseguir aumentar la velocidad de reformado incluso para relaciones  $H_2O/C$  de 3.

El metal alcalino más activo encontrado es el potasio. Éste sólo es efectivo si se mueve a lo largo de la superficie catalítica. Para conseguir esto, a partir del complejo potasio alúmino-silicato, el potasio es liberado como  $K_2CO_3$ . Este compuesto se hidroliza nada más formarse, dando  $KOH$  que es realmente el agente móvil y efectivo en la eliminación del coque. El potasio del catalizador se va perdiendo lentamente pasando a la corriente gaseosa. Esta pérdida es tanto más rápida cuanto mayor es la temperatura y el “throughput” (alimentación).

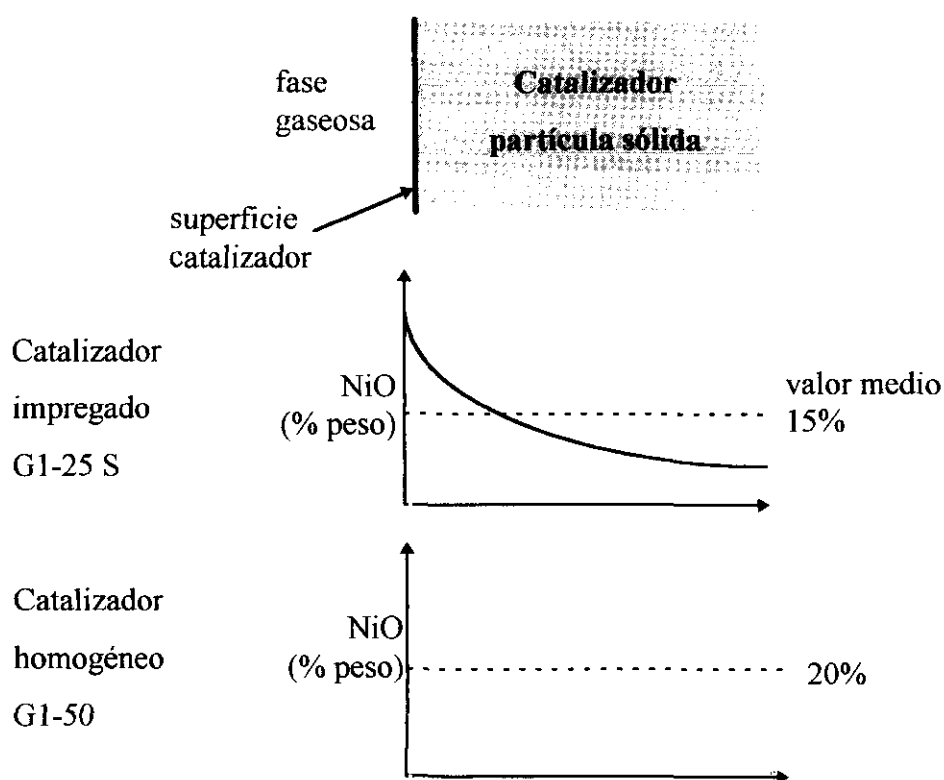
La mayoría de los catalizadores que se usan hoy día para reformado de naftas utilizan catalizadores alcalinizados con potasio en porcentajes de 5 al 7%. En el esquema siguiente se muestra el entramado reaccionante en el que entra en acción el potasio:



Respecto a las mejoras en la actividad del catalizador modificando su superficie externa, algunas compañías como ICI y Haldor Topsoe han mejorado la forma de sus catalizadores fabricando catalizadores cilíndricos con cuatro o más perforaciones en forma de agujeros cilíndricos. De esta manera se incrementa la actividad global del catalizador, aumentando su superficie geométrica, se mejora la transferencia de calor y se disminuye la pérdida de carga con lo cual, se puede aumentar el caudal de alimentación a la planta. La

mejora en la transferencia de calor (aumento del coeficiente de transferencia), se ve reflejada en la posibilidad de trabajar a temperaturas más bajas (alrededor de 20°C menos), doblando a veces la vida de los tubos de reacción. El número, situación y tamaño de estos agujeros va a depender del equilibrio que hay que encontrar entre los factores positivos que se consiguen y la disminución de resistencia mecánica junto con el aumento del coste de fabricación por unidad de catalizador.

Para la investigación presentada en esta memoria es muy importante conocer si el catalizador es impregnado u homogéneo ya que la distribución de metal activo no es la misma para un caso u otro como se ve en la figura siguiente que compara la distribución de fase activa en un catalizador impregnado (BASF G1-25 S) y en un catalizador homogéneo G1-50.



En la [tabla 4.3](#) se muestran juntas y según datos de catálogo, las propiedades físicas y la composición química de los catalizadores BASF y ICI empleados, ya que son catalizadores de formas y composiciones similares.

**Tabla 4.4.-** Caracterización física y química de los catalizadores BASF y ICI (Catálogos BASF, 1996; ICI 1995).

CATALIZADOR	BASF			ICI	
	G1-25 S	G1-25/1	G1-50	46-1 P	57-3
<b>Propiedades físicas</b>					
Tipo	impreg.	homog.	homog.	impreg.	impreg.
Forma	anillos	anillos	anillos	anillos	anillos
Tamaño*	16x9x16**	16x8x16	16x7x10	17x6x6	17x6x17
Densidad bulk, g/cm <sup>3</sup>	1.05	1.15	1.1	1.0	1.0
Resistencia de rotura, kg	40	40	40	40	40
Superficie BET, m <sup>2</sup> /g	5-7	10-15	10	10-13	5-7
<b>Composición química (% peso)</b>					
NiO	15	25	20	22	12
MgO	-	-	11	11	-
CaO	-	8	48 (CaO+	13	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85 (alfa)	66	+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	26	78
SiO <sub>2</sub>	< 0.2	< 0.2	14	16	0.1
K <sub>2</sub> O	< 0.2	1	7	7	-

\* Diámetro externo x diámetro del agujero x longitud

\*\* Puede haber variaciones debido a que el catalizador está basado en un soporte extruido.

Respecto a los catalizadores Haldor-Topsoe, el RKS-1 tiene forma de anillos Rashing y el R-67-7H cilíndrica con siete agujeros. Según los fabricantes se diferencian solamente en la forma y en su estructura porosa. La composición química de ambos catalizadores, expresada en % peso, es idéntica:

NiO	15	SiO <sub>2</sub>	0.1
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	85	K <sub>2</sub> O	<500ppm

El catalizador United Catalyst C11-9-061 es un catalizador heterogéneo, presentado en forma de anillos Rashing, que consiste en óxido de níquel sobre un soporte refractario de fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$  en la siguiente proporción (expresada en %peso):

NiO	10-15
$\text{Al}_2\text{O}_3$	80-90
BaO	1-5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1-5
MnO	1-5

Como se puede observar por su composición química, es un catalizador típico para el reformado de gas natural prácticamente puro en metano. No presenta, al contrario que el resto de catalizadores, nada de  $\text{SiO}_2$  y en cambio sí otros óxidos de hierro, bario y manganeso.

Por tanto, atendiendo a su composición química, los catalizadores estudiados son diferentes, excepto los dos de Haldor TOPSOE que tienen una composición idéntica. Se encuentran, en cambio, importantes similitudes entre los catalizadores BASF G1-25S y ICI 57-3 (ambos de reformado de gas natural), cuya única diferencia importante es el contenido en CaO (10% para el ICI y nada para el BASF). El BASF contiene además una pequeña cantidad de óxido de potasio (0'2%). También son muy parecidos los BASF G1-50 y el ICI 46-1 (ambos de reformado de naftas de alto peso molecular). Su única diferencia es que el BASF es homogéneo y el ICI impregnado.

Los catalizadores BASF G1-25/1 y el Haldor TOPSOE R-67 son catalizadores fabricados para el reformado de hidrocarburos ligeros con cierto contenido en naftas de alto peso molecular. Esto se confirma al comprobar que su contenido en potasio existe, pero es bastante inferior (1 y 0'5% respectivamente) al que presentan los catalizadores de reformado de naftas de alto peso molecular (7%). Su composición es muy diferente y se observa que el BASF G1-25/1 incorpora, como novedad frente al G1-25S, un 8% de CaO que acelera el craqueo térmico de hidrocarburos de alto peso molecular.

### 4.3.2. Estructura porosa

Las reacciones de reformado tienen lugar en la superficie del níquel. Es decir, la actividad de estos catalizadores está muy relacionada con la superficie específica de níquel y con el acceso a ella del reactivo. En la fabricación del catalizador debe intentarse obtener la máxima área superficial posible. Los catalizadores impregnados son generalmente más duros que los homogéneos y por ello han sido los más utilizados hasta hoy día, pero por otro lado proporcionan una superficie específica menor, lo cual hay que tenerlo muy en cuenta.

Se han realizado análisis de la estructura porosa de cada uno de los catalizadores usados. Por un lado se han hecho las isotermas de adsorción-desorción con  $N_2$ , obteniéndose las figuras 4.4 a 4.11 y por otro lado las porosimetrías de Hg representadas en las figuras 4.12 a 4.18. En la tabla 4.5 que se muestra a continuación de las figuras, se recoge de forma resumida la caracterización de todos los catalizadores.

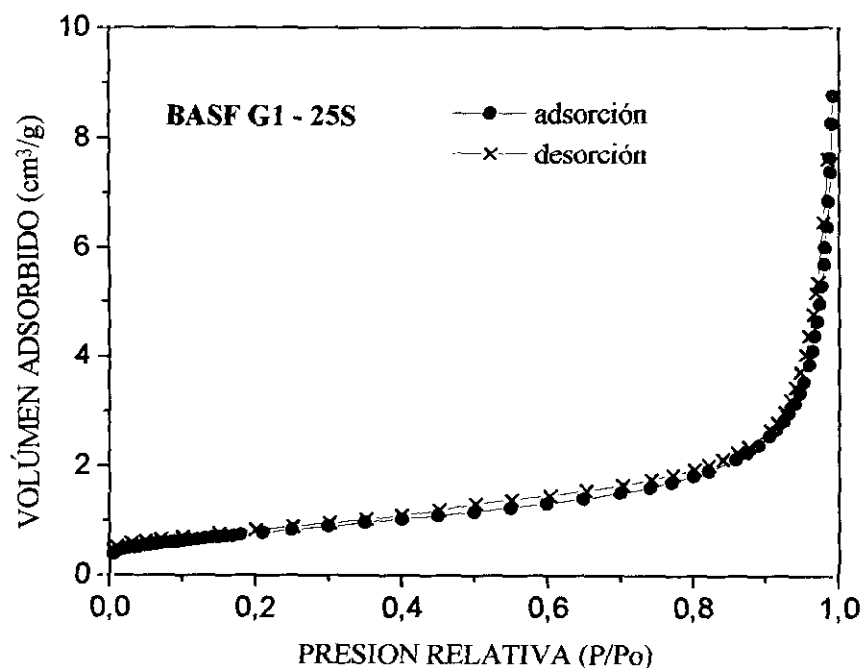


Figura 4.4.- Isoterma adsorción-desorción del catalizador BASF G1-25 S.

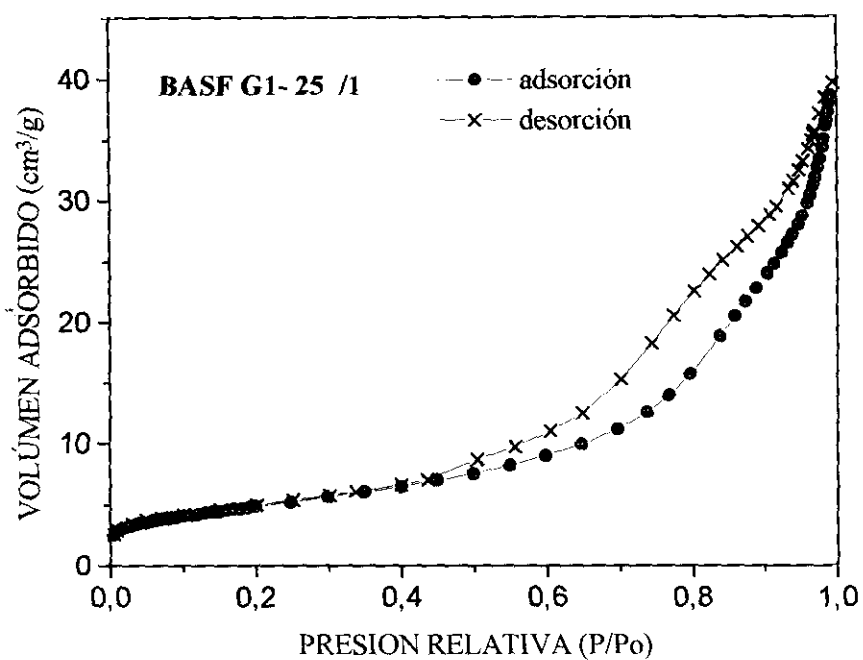


Figura 4.5.- Isoterma adsorción-desorción del catalizador BASF G1-25/1.

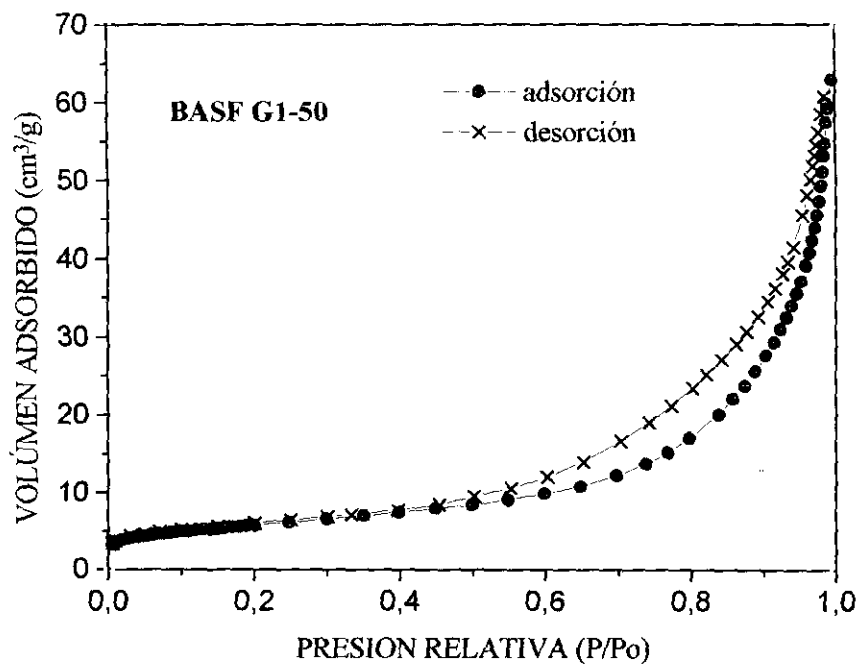


Figura 4.6.- Isoterma adsorción-desorción del catalizador BASF G1-50.

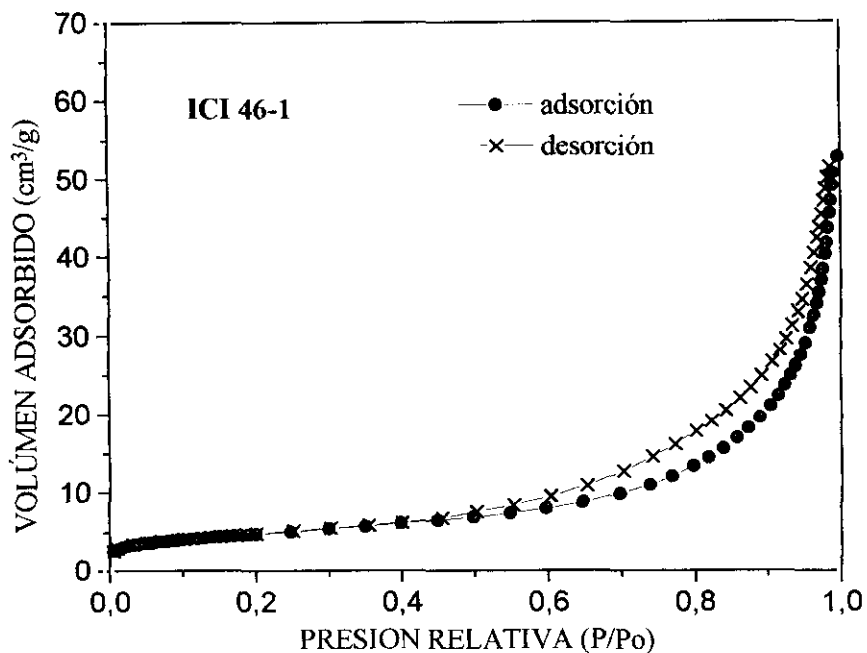


Figura 4.7.- Isoterma adsorción-desorción del catalizador ICI 46-1.

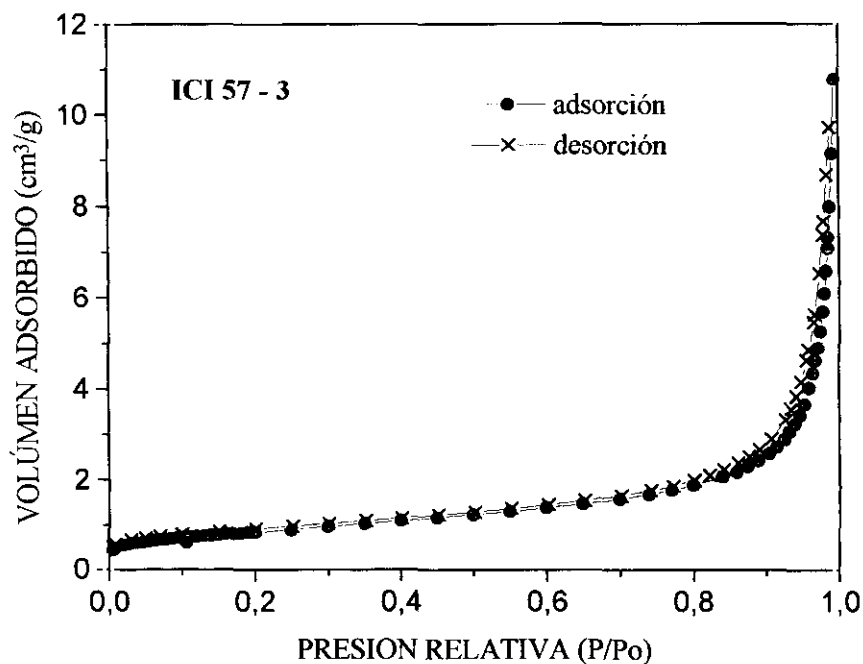


Figura 4.8.- Isoterma adsorción-desorción del catalizador ICI 57-3.

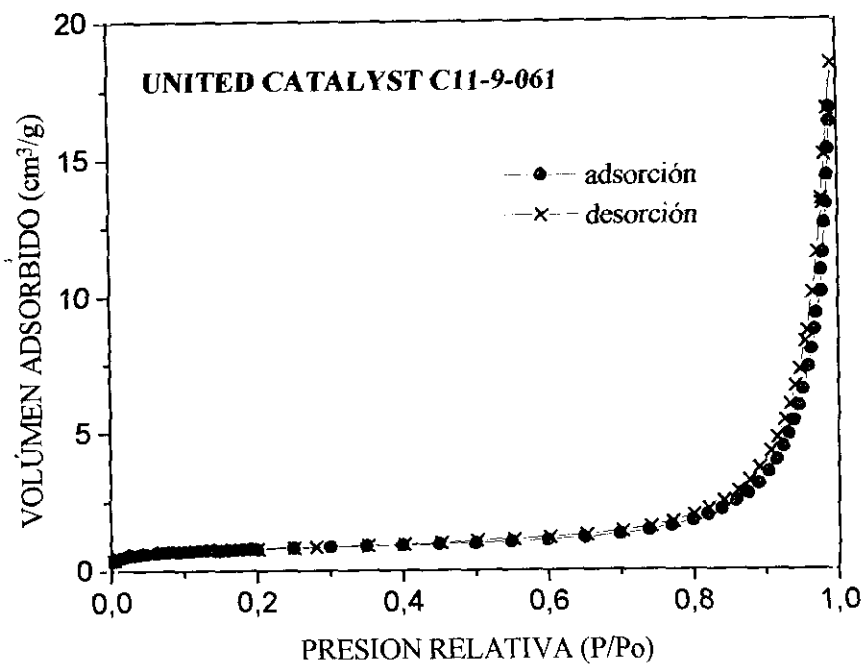


Figura 4.9.- Isoterma adsorción-desorción del catalizador UCI C11-9-061.

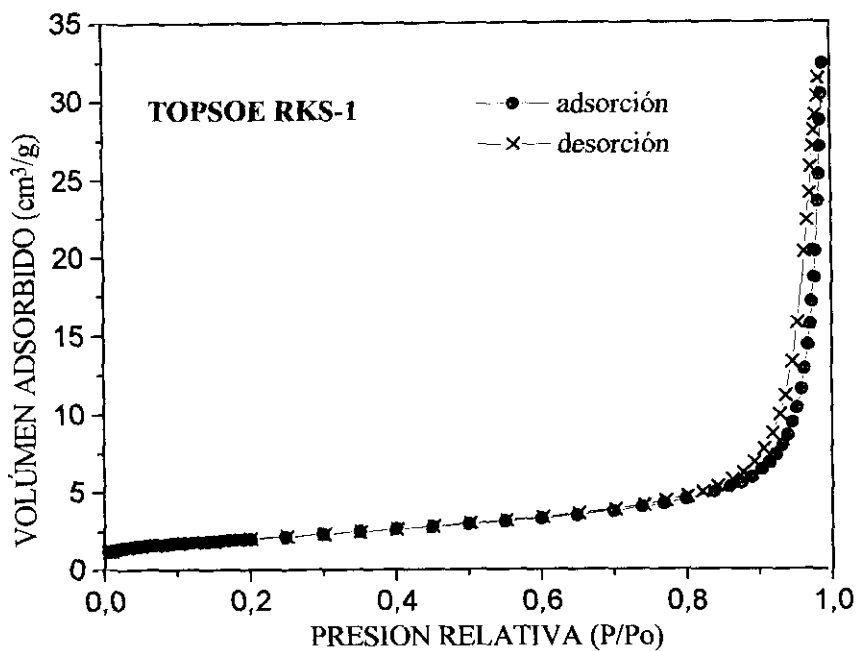
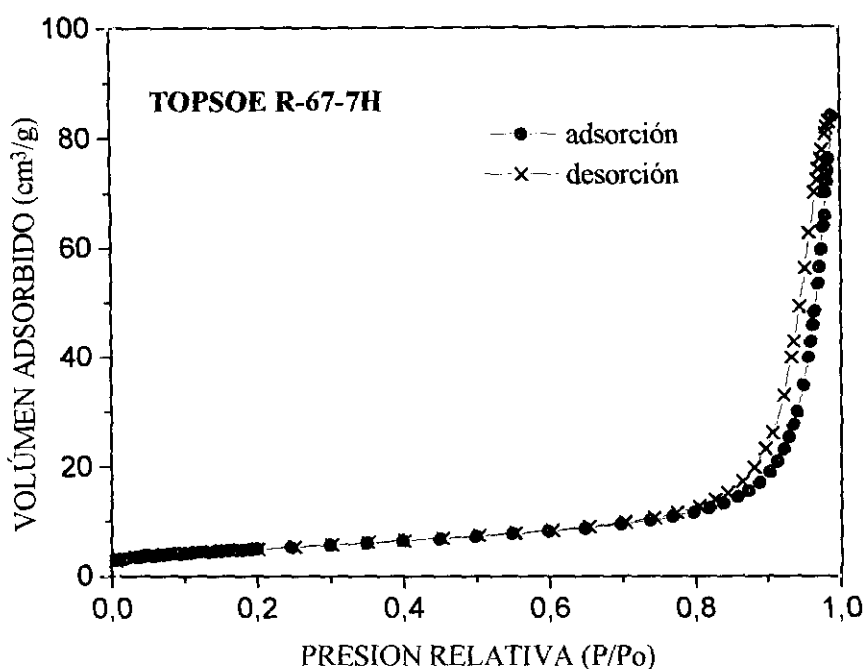


Figura 4.10.- Isoterma adsorción-desorción del catalizador TOPSOE RKS-1.





**Figura 4.11.-** Isoterma adsorción-desorción del catalizador TOPSOE R-67-7H.

A la vista de las isotermas de adsorción, se deduce que los ocho catalizadores son muy poco porosos. Se pueden clasificar o separar según su porosidad en varios grupos:

1º) los catalizadores BASF G1-25 S, ICI 57-3 y UCI C11-9-061, presentan partículas totalmente no porosas.

2º) Los catalizadores BASF G1-50 y ICI 46-1 tienen una porosidad muy parecida, dada casi exclusivamente por espacios interparticulares.

3º) Ambos catalizadores TOPSOE tienen poros cilíndricos aunque de diferente tamaño y cuantía. El R-67 es bastante más poroso que el RKS-1.

4º) El BASF G1-25/1 presenta poros cilíndricos y en forma de cuello de botella.

Los catalizadores más porosos son por tanto, aquellos que fueron fabricados para el reformado de naftas (BASF G1-50, ICI 46-1) y reformado de hidrocarburos más pesados que el metano (BASF G1-25/1, Topsoe R-67 y RKS-1).

Todas estas deducciones se confirmarán a continuación al graficar los resultados obtenidos con la porosimetría de mercurio representando en una misma página, en la parte superior la distribución de volumen de poros que nos indicará el tamaño de poro que más volumen de poro va a suministrar al catalizador y en la parte inferior la distribución del área de poro, en donde se ve cómo los poros de menor tamaño son los que van a generar la mayor parte de superficie porosa al catalizador. Todas las gráficas se han dibujado a una misma escala para posibilitar la mejor comparación de los catalizadores.

Estas gráficas no se han presentado para los catalizadores considerados no porosos, porque no tiene sentido estudiar una distribución de poros donde no los hay.

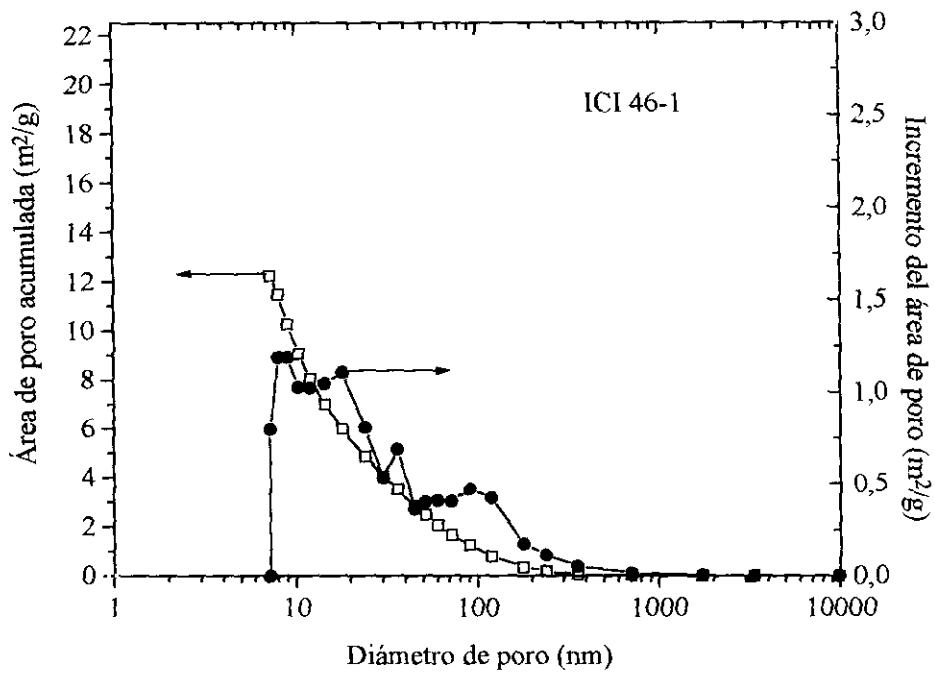
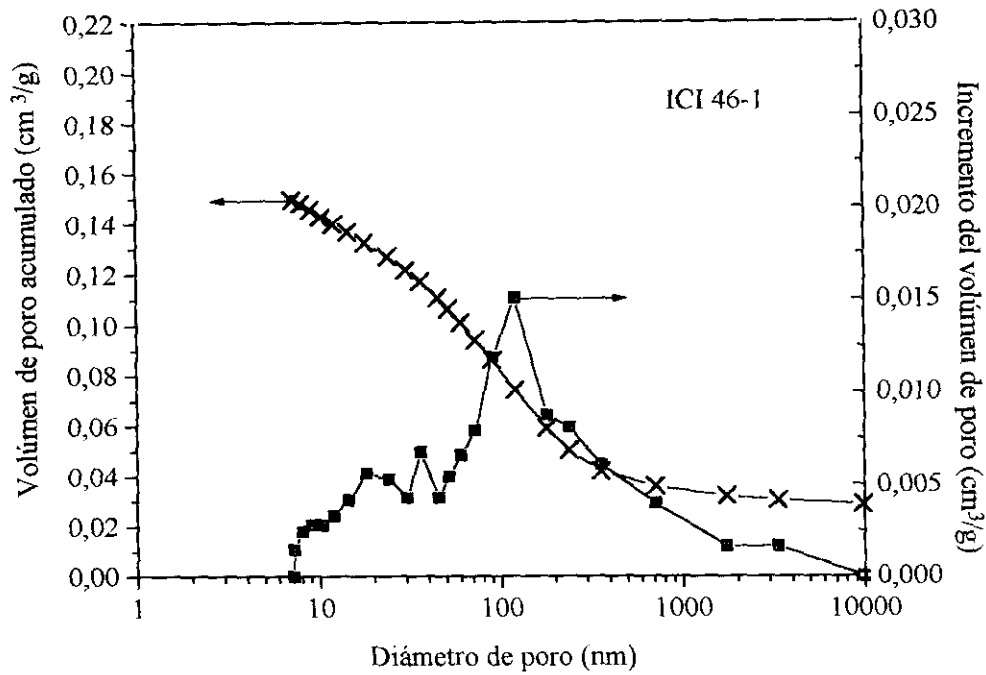


Figura 4.14.- Porosimetría de mercurio para el catalizador ICI 46-1.

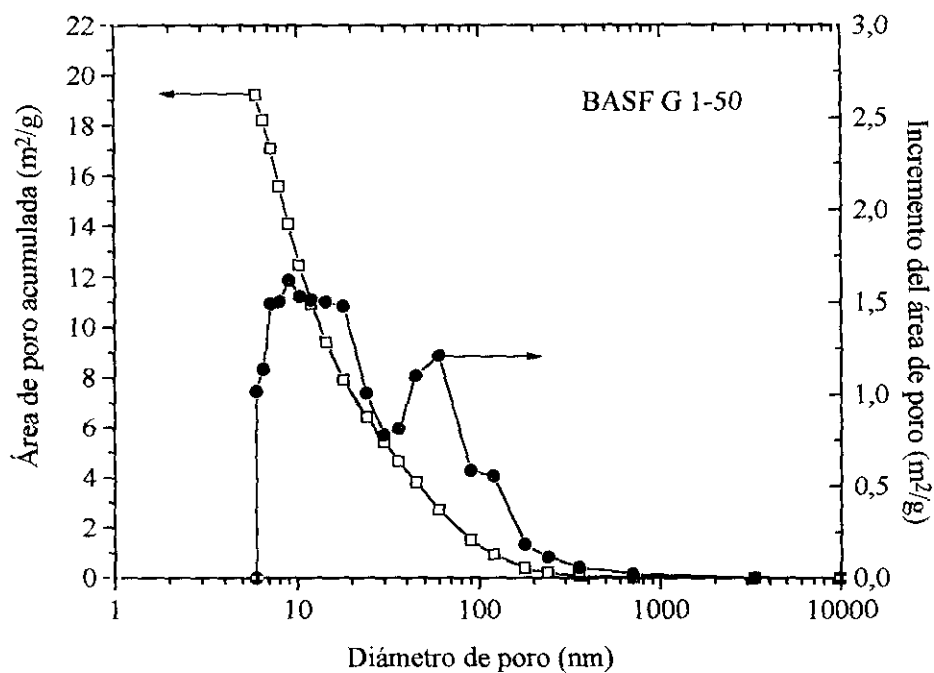
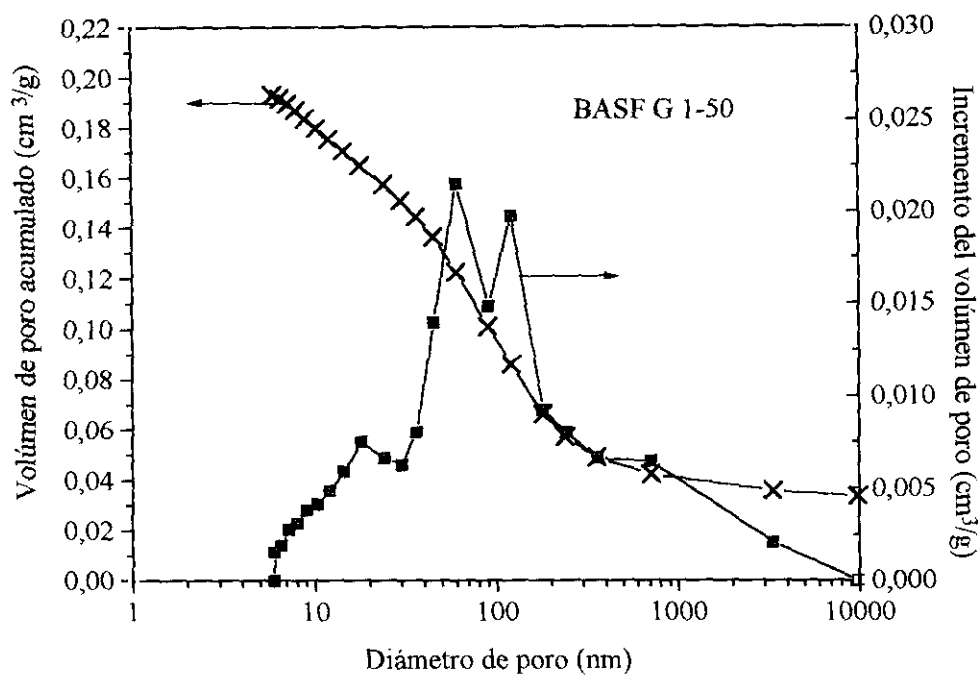


Figura 4.13.- Porosimetría de mercurio para el catalizador BASF G1-50.

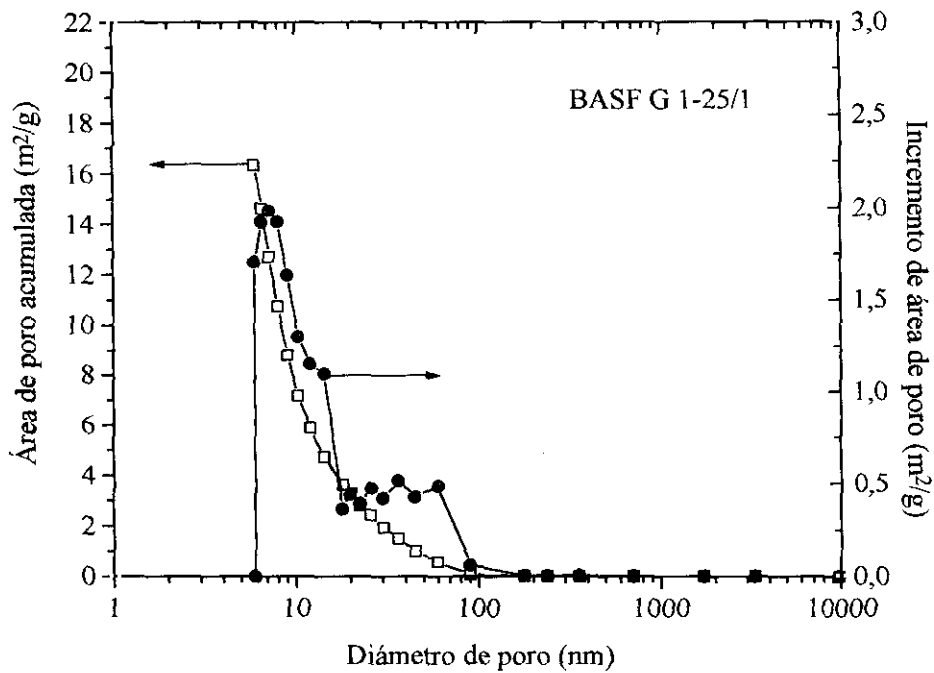
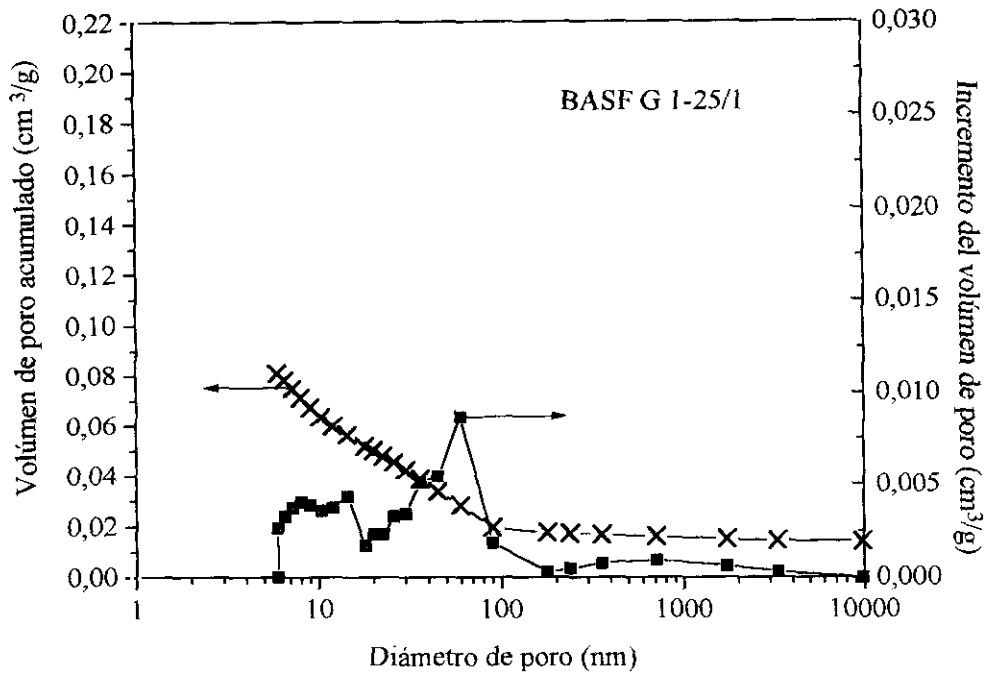


Figura 4.12.- Porosimetría de mercurio para el catalizador BASF G1-25/1.

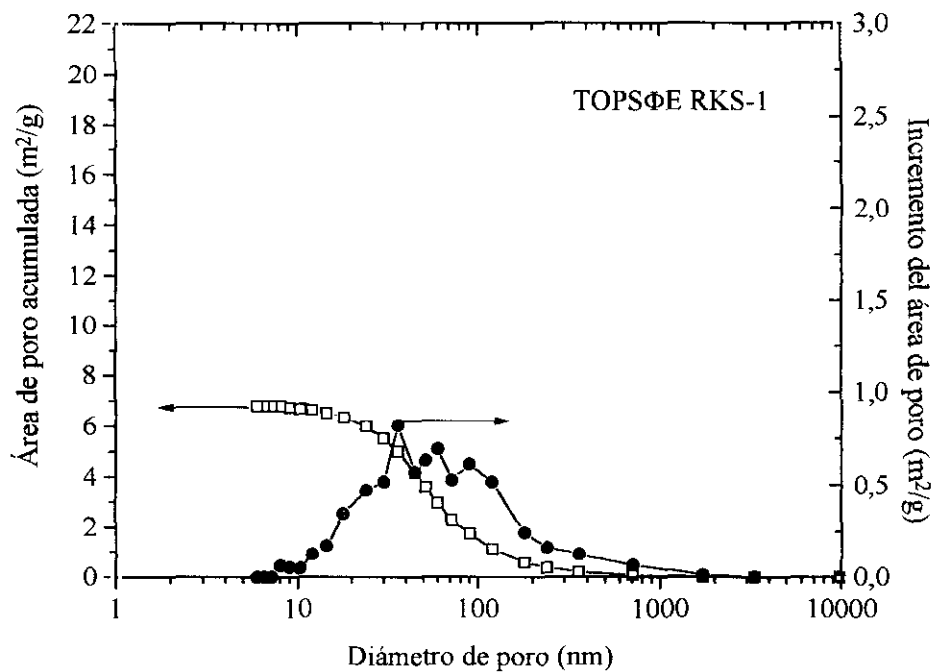
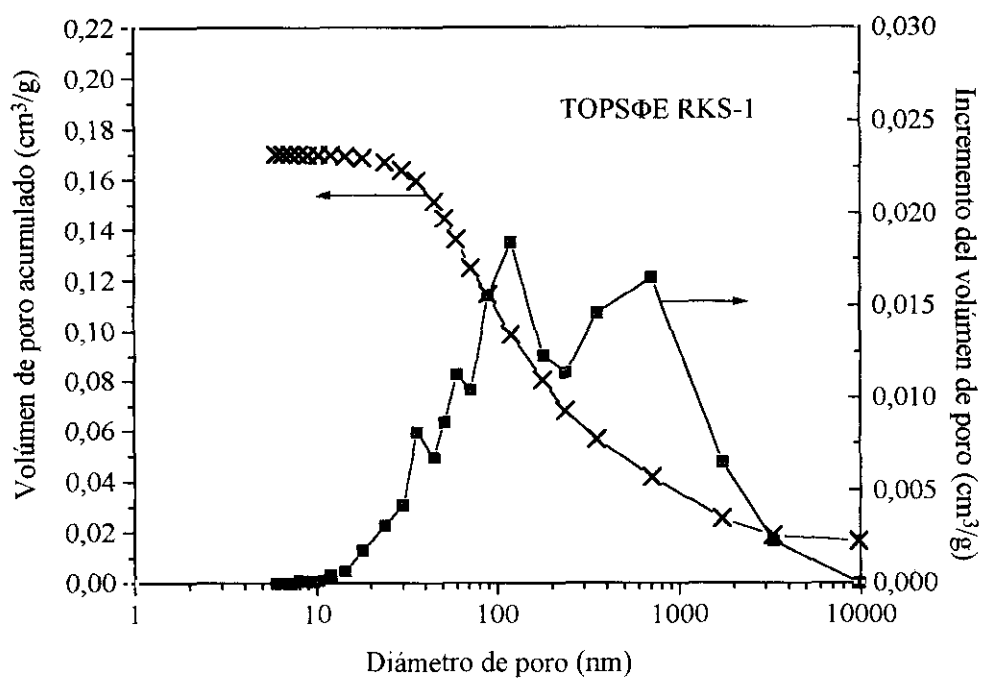


Figura 4.15.- Porosimetría de mercurio para el catalizador TOPSOE RKS-1.

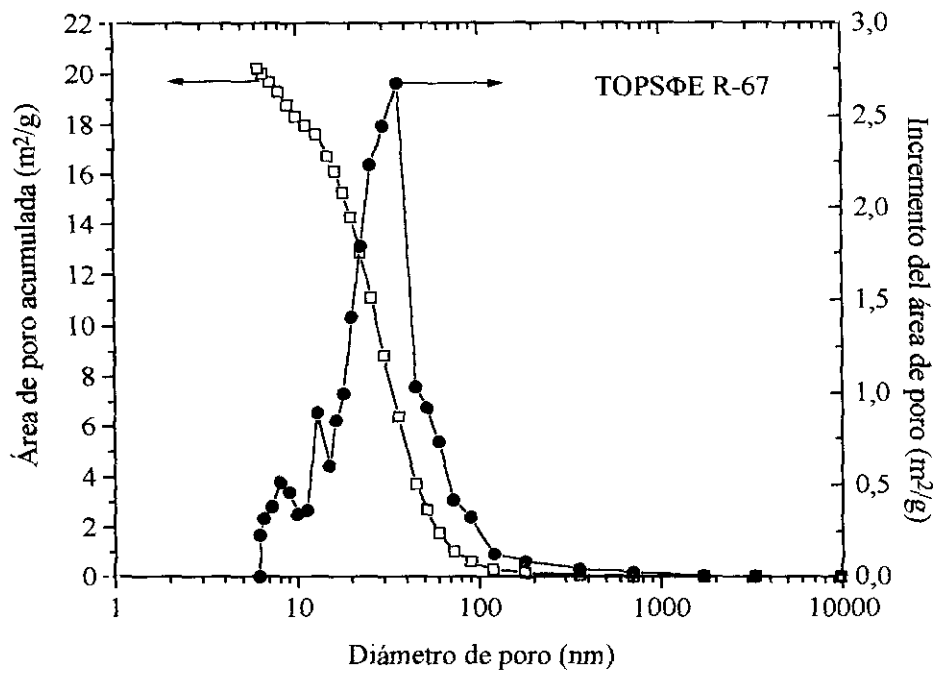
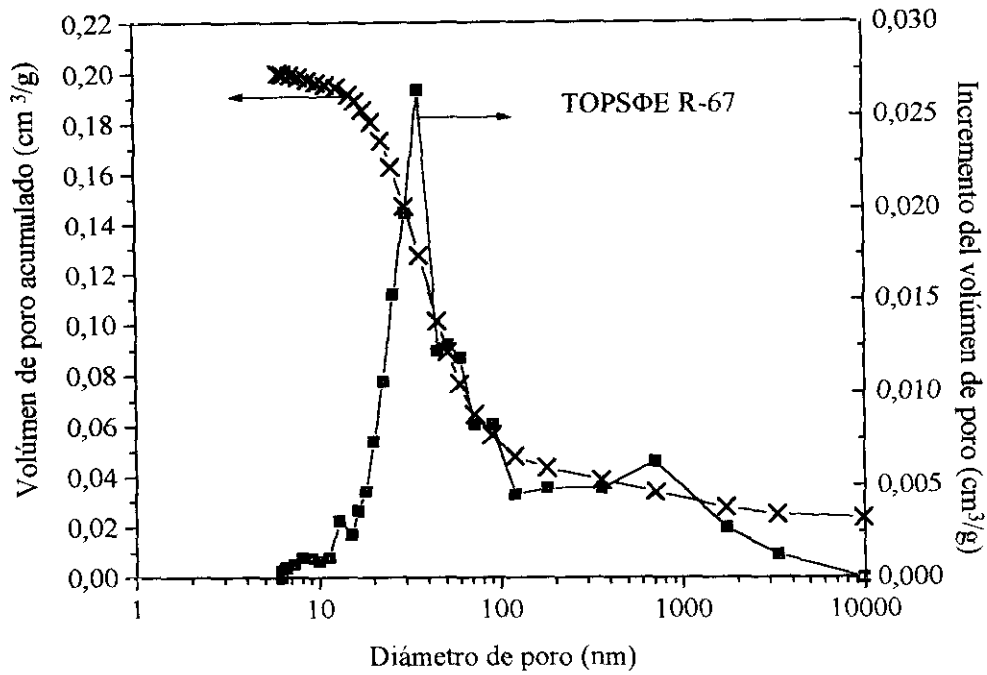


Figura 4.16.- Porosimetría de mercurio para el catalizador TOPSOE R-67-7H.

**Tabla 4.5.- Superficie BET y resultados obtenidos por porosimetría de mercurio de los catalizadores usados ( $d_p=1.0-1.6$ ).**

CATALIZADOR	Superficie BET, m <sup>2</sup> /g	Área total de poro, m <sup>2</sup> /g	Volúmen total de poro cm <sup>3</sup> /g	Diámetro medio de poro (4V/A), Å
BASF G1-25 S	2.5	2.5	0.205	3200
ICI 57-3	2.9	4.39	0.26	2330
UCI C11-9-061	2.9	n.d.	n.d.	n.d.
TOPSOE RKS-1	6.8	6.8	0.17	1000
TOPSOE R-67	17.0	20.2	0.20	400
ICI 46-1	16.2	12.3	0.15	490
BASF G1-50	19.9	19.2	0.19	400
BASF G1-25/1	16.4	16.3	0.080	200

Más adelante, en el capítulo 9, donde se estudia la influencia de la estructura porosa del catalizador en su actividad, se analiza con detalle esta tabla y las gráficas anteriores, realizando las comparaciones pertinentes entre unos catalizadores y otros.

### **4.3.3. Activación por reducción de los catalizadores de níquel**

La activación del catalizador fresco de níquel es necesario realizarla en condiciones óptimas, ya que la actividad posterior del catalizador y su vida va a depender de ello. El catalizador de níquel se suministra con la fase activa en forma de óxido. Por ello, durante la fase de comienzo o puesta en marcha del experimento es necesario reducir el óxido de níquel en finos cristales de níquel que quedan dispersos a lo largo de la superficie del soporte.

La mayoría de los catalizadores de reformado de gas natural pueden ser activados directamente con el propio gas natural, pero en presencia de vapor de agua, siendo la relación óptima H<sub>2</sub>O/C igual a 7 y nunca inferior a 4.

Para el resto de los catalizadores es preferible el uso de hidrógeno como gas reductor. El que se consiga una mejor reducción del catalizador va a depender de la composición del gas reductor, de la temperatura y del tiempo de reducción. La mayor



superficie específica de níquel inicial se consigue por reducción con hidrógeno puro (mejor que mezclado con vapor de agua, ya que el vapor incrementa la sinterización) y a 600°C de temperatura. A  $T < 600^{\circ}\text{C}$  la reducción puede ser lenta e incompleta y a  $T > 600^{\circ}\text{C}$  puede ocurrir sinterización, reduciéndose la superficie específica de níquel. Si el tiempo de reducción es excesivo también se produce disminución de la superficie específica. Se recomiendan periodos de reducción largos (de unas 24 horas) y temperaturas bajas (600°C). El caudal de gas reductor debe corresponder al 5% del caudal de gas de diseño, libre de azufre y con un contenido en hidrocarburos inferior al 10% en volumen. La temperatura debe incrementarse poco a poco hasta alcanzar la temperatura de operación.

# V

## **OBTENCIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES**

En este capítulo se muestra con detalle la forma de llevar a cabo los experimentos y de recogida de datos experimentales. También se detalla el cálculo de todas las variables y parámetros que aparecen. El proceso que se estudia tiene un gran número de variables. Aunque hay algunas más importantes que otras, ha sido necesario medir, calcular y/o “apuntar” cada una de ellas con el mínimo error posible. Hay que decir que a medida que se han ido realizando más experimentos, la experiencia y la fidelidad en la toma de datos ha hecho que los resultados obtenidos fueran cada vez más fiables. Para ello ha sido de gran ayuda la realización del programa de cálculo que se presenta en este capítulo ya que, además de agilizar los cálculos, ha evitado muchos errores.

## 5.1. DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

El desarrollo de un experimento completo, sin incluir el estudio de los resultados, incluye las siguientes etapas: planificación, puesta a punto de la instalación, ejecución del experimento, parada, limpieza y obtención de resultados. Realmente, la etapa principal, la ejecución del experimento, es la más breve. Siempre que no surjan imprevistos, un experimento, desde su planificación hasta la obtención de los últimos resultados experimentales, necesita unas 100 horas.hombre.

### 5.1.1 Planificación del experimento. Cálculos previos.

La planificación de un experimento consiste en seleccionar el valor de las variables más importantes, haciendo constar las variaciones que se hacen respecto a experimentos anteriores.

Las variables principales en cada experimento son las siguientes:

- Caudal de biomasa alimentada (“throughput”).
- Relación equivalente (aire introducido al gasificador / aire estequiométrico de combustión).
- Sólido catalítico en cada lecho.
- Temperaturas de operación de los tres reactores.
- Tiempo de residencia del gas en cada lecho.
- Velocidad superficial del gas.

Muchas de estas variables están ligadas entre sí. Así, por ejemplo, el caudal de biomasa, influye en la velocidad superficial del gas y por tanto, en los tiempos espaciales. Por ello, en el momento de hacer la planificación del experimento hay que seguir una secuencia de cálculo. Ésta se ha trasladado a una hoja de cálculo del programa Excel de Microsoft, con el que se obtienen hojas de planificación experimental como ésta:

**Exp. de Gasificación nº****19.6.95****Condiciones experimentales:**

Peso inicial de serrín en tolva (g):	6330
Peso final de serrín en tolva (g):	0
Tiempo de operación (min):	500
Sólido alimentado:	serrín de pino
Humedad (%peso):	25,0
Tamaño inicial (mm):	(-4+0,8)
<b>Caudal de biomasa (g/min):</b>	<b>12,7</b>
<b>Throughput (kg/hm<sup>2</sup>):</b>	<b>269</b>
<b>Caudal de aire (sl/min):</b>	<b>15,0</b>
Aire primario (sl/min)	14
Aire secundario (sl/min)	1
Vapor de agua (del serrín) (sl/min)	4,3
<b>Rel. Equivalente (aire/aire esteq):</b>	
lecho	0,29
segundo reactor	0,31
relación H/C	2,26
relación O/C	1,08

<b>Reactor :</b>	<b>GASIFICADOR</b>	<b>2º REACTOR</b>	<b>3º REACTOR</b>
<b>Sólido</b>	Arena Silícea	DS	ICI 46-1
Tamaño de partícula (mm) :	(-500+320 $\mu$ m)	(-2.0+1.6)	(-1.6+1.0)
Peso de sólido (g):	520	300	100
lecho fijo piedras (cm)		14	25
Altura de lecho aflojado(cm):	15,0	30,0	30,0
<b>Temperaturas (°C)</b>		(L <sub>2</sub> =0)	(L <sub>3</sub> =0)
Tcentro	800	850	800
T freeboard	590	(n.d.)	(n.d.)
$u_{mf,i}$ (T,P) (cm/s):	10	30	45
$u_{i,o}$ (cm/s):	25,4	49,9	115,7
$u_{i,s}$ (cm/s):	48,5	53,1	114,4
$(u_{i,media}) / (u_{mf,i})$	3,7	1,8	2,5
Tiempo espacial (s)	0,41	0,58	0,26
Tiempo espacial (kg <sub>cat</sub> /(kg <sub>biom.</sub> /h))	0,91	0,53	0,18

## **5.1.2 Puesta a punto de la instalación**

### **5.1.2.1. Montaje de la planta**

En primer lugar se ensamblan las unidades de la instalación que haya sido necesario desmontar para su limpieza. Las unidades con las que siempre se procede así son el filtro, el tornillo alimentador y el cambiador de calor. Con gran frecuencia se desmontan las tuberías de toma de muestra para asegurarse que no están taponadas.

Una vez montada toda la instalación, se cierran todos los reactores y la tolva y se prueba que no haya fugas, sometiendo la planta a una sobrepresión de 400 mmHg. Si el resultado de fugas es negativo, es decir, si la planta es hermética, se aísla con lana cerámica cada una de las unidades que se van a someter a altas temperaturas. En los primeros experimentos, el aislamiento se hacía con lana de vidrio. El manejo de este material produce un polvo cuya aspiración puede ser cancerígena. Por ello, se construyeron unas planchas o moldes de cemento y lana de vidrio ajustables a la forma de cada uno de los reactores y de las tuberías.

### **5.1.2.2. Pretratamiento de los sólidos y llenado de las diferentes unidades.**

Una vez que se dispone de los sólidos previstos en la planificación del experimento y antes de introducirse en sus recipientes correspondientes, cada uno de ellos necesita un procesado previo:

El serrín se tamiza hasta el tamaño requerido. Para conseguir que el serrín introducido al gasificador sea una mezcla homogénea y constante, tanto en composición como en humedad, hay que mezclarlo bien antes de introducirlo a la tolva. De este serrín se extraen varias muestras. Tres de ellas se utilizan para el cálculo de humedad por diferencia de pesada. Las otras se guardan herméticamente para posibles análisis posteriores, como el CNH. Una vez pesado, el serrín es introducido a la tolva.

La arena que se va a utilizar como sólido coadyuvante, hay que calcinarla y pesarla antes de introducirse al gasificador. Una vez introducida, se fluidiza y se mide la altura del lecho aflojado.

Las dolomitas necesitan un proceso de activación previa además del tamizado. La calcinación se realiza en una mufla a 900°C durante 1 hora. Tras su calcinación, si no se va a introducir directamente en el reactor, hay que cerrar el sólido herméticamente para evitar que capte humedad del ambiente. El tamizado hay que hacerlo después de la calcinación puesto que la decarbonatación fractura estas rocas. Se pesa la cantidad necesaria y se echa al reactor por un tubo soldado a la tapadera. En este momento se mide la altura del lecho.

El catalizador de reformado con vapor de agua también necesita un pretratamiento para su activación. Esta activación se realiza en el propio lecho, a 700°C, con una corriente de hidrógeno durante el tiempo necesario para cada catalizador y experimento. Antes hay que tamizarlo hasta el tamaño de partícula previsto, desempolvarlo y pesarlo.

### **5.1.2.3. Calibrado y configuración de los diferentes sistemas de control, adquisición y análisis.**

Antes de empezar el experimento es necesario confirmar la validez de cualquier medida o dato adquirido. Por ello, es necesario calibrar todos los sistemas de control, medida y análisis.

Se calibran los rotámetros del sistema de toma de muestra; el medidor de caudal de gas a la salida de la instalación; los controladores de flujo másico, que controlan la entrada de aire y nitrógeno a la instalación; los transductores de presión; los analizadores de CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarburos y la bomba de succión de muestra de gases.

Por último se configura el programa de adquisición de datos por ordenador y los parámetros de control (proporcional, integral y derivativo) de los controladores de temperatura.

#### **5.1.2.4. Preparación del sistema de toma de muestras gaseosas y de condensados.**

La preparación del sistema de toma de muestras gaseosas es sencillo. Ya está preparada la instalación donde van a ir incorporadas las ampollas. Sólo falta limpiarlas, hacer un barrido con agua de cada una de ellas, para eliminar cualquier gas residual, enumerarlas y colocarlas en su posición correspondiente.

Preparar el sistema de toma de muestra de condensados requiere más esfuerzo. Primero se limpian los frascos lavadores con agua bidestilada. Se prepara una disolución jabonosa muy poco concentrada, con un detergente no espumoso. Esta disolución se introduce en los frascos lavadores que corresponda. Una vez que los cuatro frascos lavadores estén listos, se pesan y se introducen en un baño de hielo o de hielo y sal. Para evitar que posibles alquitranes, por error en la toma de muestra, pasen al analizador en continuo, se intercala una ampolla de vidrio con carbón activo que hay que limpiar y reponer antes de cada experimento.

#### **5.1.3. Puesta en marcha y desarrollo del experimento**

Una vez preparada la instalación, se procede a su calentamiento. Este calentamiento ha de ser progresivo. Por falta de potencia en la instalación eléctrica del laboratorio no pueden estar funcionando al mismo tiempo todos los hornos eléctricos al 100% de su potencia. Cuando se alcanzan las temperaturas deseadas, conviene introducir progresivamente una corriente de nitrógeno hasta alcanzar el caudal de aire que se tiene previsto meter al gasificador. Esta operación es conveniente porque sino, al introducir directamente el aire y la biomasa, la temperatura del gasificador experimenta un descenso tan brusco de temperatura (a veces hasta de 300°C), que puede ser irrecuperable.

Una vez que el gasificador a alcanzado, con esta corriente de nitrógeno, la temperatura deseada, puede dar comienzo la alimentación de biomasa y la introducción de aire.

En este momento se pone en funcionamiento la adquisición automática de datos por ordenador. Se representan en pantalla las variables principales del proceso y se inicia su impresión cada cierto tiempo.

Si no fuera por las tomas de muestra gaseosas y de condensados que se recogen cada cierto tiempo, la planta podría funcionar sola. Hay que asegurarse también, mirando por la mirilla de la tolva, de que no se forman cúpulas o puentes que interrumpan la alimentación constante de biomasa al gasificador.

Se van recogiendo muestras de gases y de condensados cada cierto tiempo, según la planificación previa del experimento. Mientras tanto, el analizador en continuo va tomando datos de la composición de CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarburos. Estos datos del analizador van dando una idea de la evolución del experimento.

Las causas que llevan a dar por finalizado un experimento pueden ser varias: que no haya más serrín en la tolva; que no haya posibilidad de tomar más muestras, por lo que no tendría sentido continuar; que haya fugas en la instalación que no se puedan solucionar en el momento; otras causas. El daño previsto o el peligro debe ser muy grande para parar un experimento en marcha, pues el trabajo que conlleva la preparación es enorme.

Sólo se podrá hablar de la validez de un experimento después de estudiar los resultados de los análisis.

#### **5.1.4. Parada y limpieza**

La parada consiste simplemente en dejar de alimentar biomasa y cambiar la entrada de aire por nitrógeno, para que se enfríe la planta. Se ponen todos los controles de temperatura con el punto de consigna a 0°C y se deja enfriar la instalación hasta el día siguiente que comenzaría la limpieza y extracción de los sólidos de los reactores, tolva y filtro.



## 5.2 OBTENCIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 5.2.1 Sistema automático de adquisición de datos

La planta dispone de un sistema automático de adquisición de datos unido al sistema de control, lo cual permite realizar un estudio evolutivo de las variables principales a lo largo de todo el experimento. En las figuras 5.1 a y b se muestra la evolución de la temperatura, presión y concentración gaseosa de CO y CO<sub>2</sub> en diferentes puntos de la instalación a lo largo de un experimento.

La señal electrónica de los dispositivos de medida, puede estar expresada en mV, V o amperios, por lo que es imprescindible realizar una conversión de esta señal eléctrica a la correspondiente unidad de la variable que se mide (mmHg, °C, l/min, etc..).

Por ejemplo, un transductor de presión genera durante su funcionamiento un voltaje entre 0-5 voltios, dependiendo de la presión ejercida sobre su elemento sensible. Esta señal eléctrica se transforma o convierte en la unidad de presión deseada mediante una curva de calibrado.

El método consiste en determinar la relación que existe entre el valor de la variable medida y la magnitud de la señal eléctrica. Por ejemplo: se mide la señal eléctrica del transductor de presión (con un voltímetro) y la correspondiente magnitud de presión (con un manómetro diferencial de mercurio), para varios puntos, dentro del rango de trabajo que está determinado por el elemento piezoeléctrico.

Si la señal de salida está dada en amperios (por ejemplo del analizador en continuo), entonces hay que convertirla a voltios, para lo cual primero se debe conectar una resistencia eléctrica de 250 ohmios.

Las señales del analizador de gases se calibran con muestras de gases patrón, dentro de los límites de concentración requeridos.

Los medidores electrónicos de flujo se calibran con un burbujímetro y los termopares con uno de referencia.

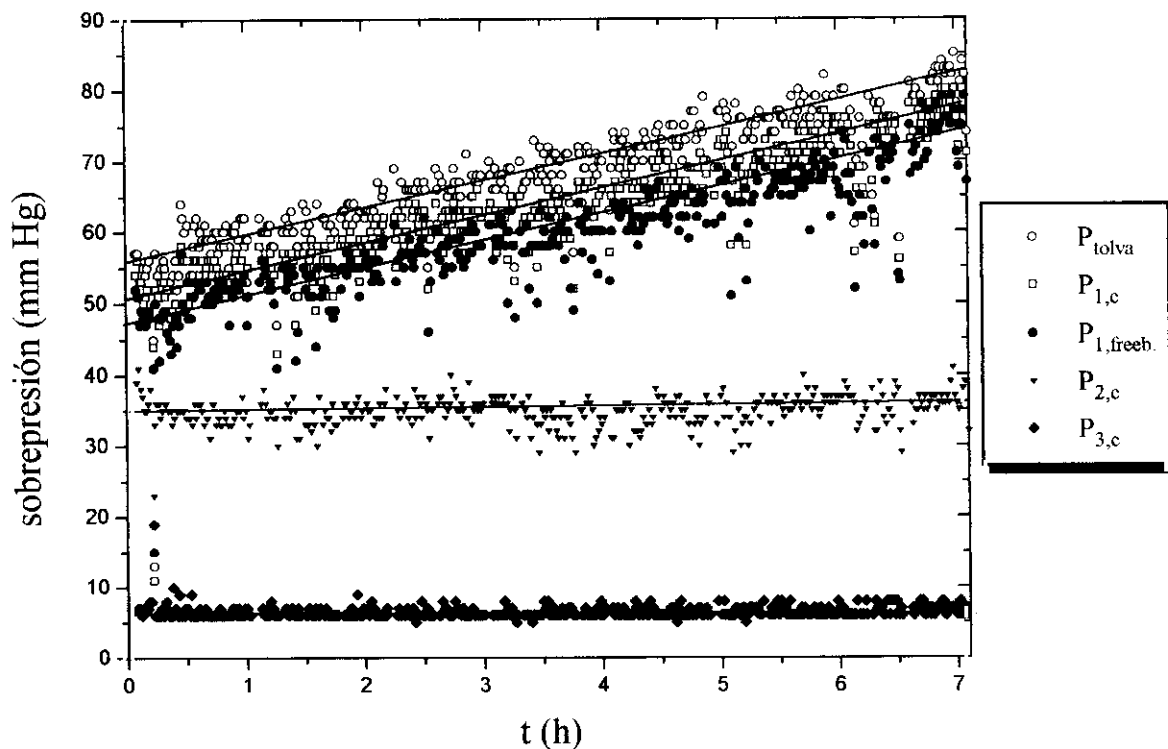
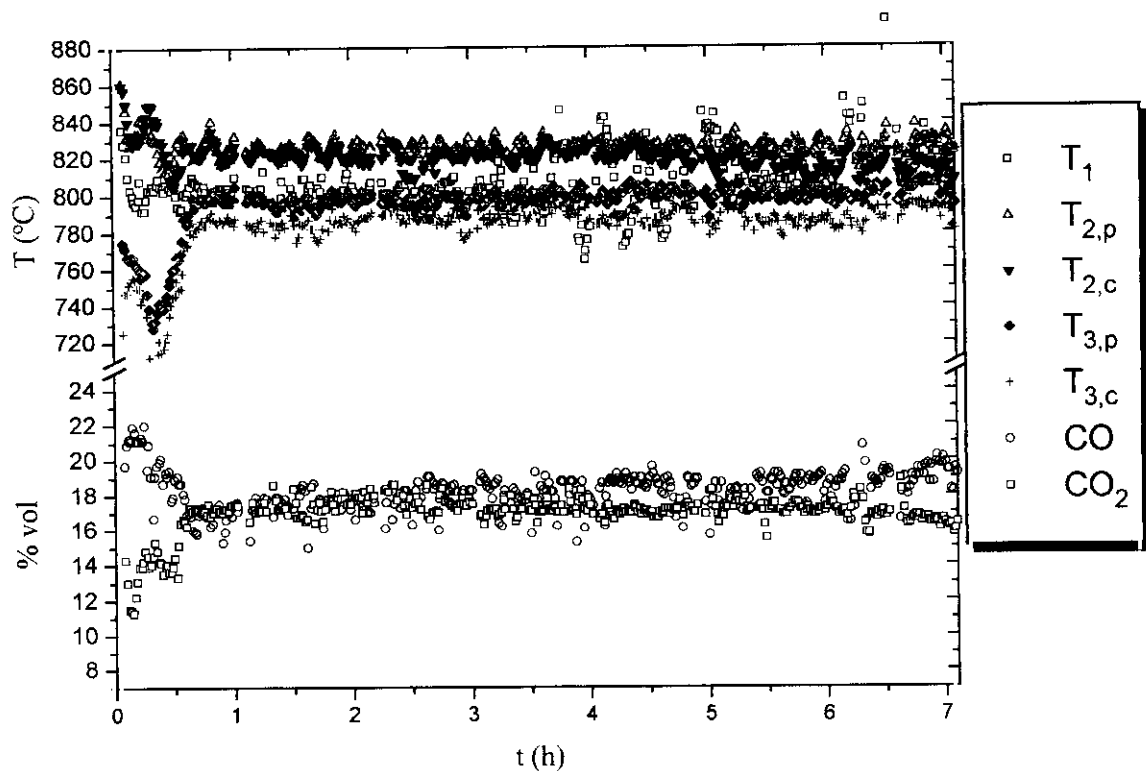


Figura 5.1a,b.- Adquisición automática de datos de temperatura, sobrepresión y concentración de CO y CO<sub>2</sub>.

### **5.2.2 Variables y datos medidos directamente**

Además de las variables previamente fijadas, como la composición de la biomasa ( $C_{4.2}H_{6.1}O_{2.7}N_{0.02}$ ), los tamaños de partícula usados para los sólidos (arena, serrín, dolomita y catalizador), las condiciones de activación de los catalizadores (calcinación de la dolomita y reducción del catalizador de Ni), etc..., existen otras muchas variables que se ponen en juego en este proceso.

Con la instrumentación (termopares, transductores de presión, controladores de flujo másico, etc.), el sistema de control, la adquisición automática de datos y los sistemas de análisis con que se dispone en el laboratorio y que se ha expuesto en los apartados 3.1 y 3.2, se pueden medir, controlar y obtener las siguientes variables y datos que se agrupan a continuación respecto a la parte de la instalación o del proceso que les corresponde:

#### • ALIMENTACIÓN DE BIOMASA

- *Frecuencia de giro del tornillo dosificador*,  $f_d$ . Puede variar entre 10 y 50 rpm.
- *Peso inicial y final de serrín en la tolva*,  $W_{s,0}$  y  $W_{s,f}$ . El peso máximo es de 6 kg de serrín.
- *Humedad del serrín*,  $h_s$ . Antes de introducir el serrín en la tolva, se introduce una muestra homogénea de 100 g en una estufa a 80-90°C durante el tiempo necesario hasta conseguir un peso de serrín constante. Restando este valor a los 100 g iniciales, se obtiene la humedad del serrín.
- *Sobrepresión en la tolva*,  $\Delta P_{tolva}$ . El valor máximo de sobrepresión permitido para evitar la formación de grietas en la tolva es de 300 mm Hg.

#### • ALIMENTACIÓN DEL AIRE

- *Caudal de aire primario (zona inferior del gasificador)*,  $Q_{air,1}$
- *Caudal de aire secundario (zona superior del gasificador)*,  $Q_{air,freeb}$
- *Temperatura de precalentamiento del aire primario*,  $T_{air,1}$
- *Temperatura de entrada de aire secundario al freeboard*,  $T_{air,freeb}$

#### • GASIFICADOR

- *Altura del lecho aflojado de arena*,  $L_1$ .

- *Peso inicial y final de la arena*,  $W_{1,0}$  y  $W_{1,f}$ .
- *Temperatura del lecho de arena*,  $T_{1,C}$ .
- *Temperatura del freeboard*,  $T_{1,freeb}$ .
- *Sobrepresión en el lecho*,  $\Delta P_1$ .
- *Sobrepresión en el freeboard*,  $\Delta P_{1,freeb}$ .
- *Composición del gas (excepto alquitranes) a la salida del reactor*. Se obtiene el tanto por ciento en volumen en base seca de  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  y  $C_2H_6$ . Esta composición se midió en dos puntos diferentes del reactor (a la entrada y a la salida del freeboard) sin obtenerse diferencias notables.

- **FILTRO**

- *Temperatura*,  $T_{fil}$ .
- *Sobrepresión*,  $\Delta P_{fil}$ .
- *Peso inicial y final del filtro*,  $W_{fil,0}$  y  $W_{fil,f}$ .
- *Composición del gas (excepto alquitranes) a la salida que es exactamente igual a la obtenida a la salida del gasificador*.

- **REACTOR DE DOLOMITA**

- *Altura inicial del lecho aflojado de dolomita*,  $L_{2,0}$
- *Peso del lecho de dolomita antes y después del experimento*,  $W_{2,0}$  y  $W_{2,f}$ .
- *Tamaño de partícula de la dolomita antes y después del experimento*,  $dp_{2,0}$  y  $dp_{2,f}$ .
- *Temperatura en el centro del lecho a lo largo de todo el reactor y al comienzo del lecho ( $L_2=0$ )*,  $T_{2,C}$  y  $T_{2,C,0}$ .
- *Temperatura media del eje central del lecho*,  $T_{2,C,m}$ . Se calcula a partir de los perfiles longitudinales de temperatura que se realizan en cada experimento midiendo la temperatura en diferentes puntos a lo largo del lecho.
- *Temperatura en la pared a lo largo de todo el reactor y al comienzo del lecho ( $L_2=0$ )*,  $T_{2,P}$  y  $T_{2,P,0}$ .
- *Estructura porosa de la dolomita antes y después de la reacción: superficie B.E.T.*,  $S_{BET}$ ; volumen total de poro,  $V_p$ ; radio medio de poro,  $r_{poro}$ ;
- *Caudal de aire secundario en la zona inferior del lecho*,  $Q_{air,2}$ .
- *Sobrepresión en la zona inferior del lecho*,  $\Delta P_2$ .

- *Composición del gas a la salida (excepto alquitranes).*

• **TERCER REACTOR**

- *Altura del lecho aflojado de catalizador,  $L_{3,0}$ .*

- *Peso de catalizador antes y después del experimento,  $W_{3,0}$  y  $W_{3,f}$ .*

- *Tamaño de partícula de catalizador antes y después del experimento,  $dp_{3,0}$  y  $dp_{3,f}$ .*

- *Temperatura en el centro del lecho a lo largo de todo el reactor y al comienzo del lecho ( $L_{3,0}=0$ ),  $T_{3,C}$  y  $T_{3,C,0}$ .*

- *Temperatura media del eje central del lecho,  $T_{3,C,m}$ . Se calcula a partir de los perfiles longitudinales de temperatura que se realizan en cada experimento midiendo la temperatura en diferentes puntos a lo largo del lecho.*

- *Temperatura en la pared a lo largo de todo el reactor y al comienzo del lecho ( $L_{3,0}=0$ ),  $T_{3,P}$  y  $T_{3,P,0}$ .*

- *Estructura porosa del catalizador antes y después de la reacción: superficie BET, volumen de poro, radio medio de poro, etc...*

- *Sobrepresión en la zona inferior del lecho,  $\Delta P_3$ .*

- *Composición del gas (excepto alquitranes) a la salida.*

• **CAMBIADOR DE CALOR**

- *Temperatura de salida del gas,  $T_s$ .*

- *Caudal del gas de salida,  $Q_s$ .*

- *Volumen de condensados,  $V_c$ .*

• **TOMA DE MUESTRA DE ALQUITRANES**

- *Temperatura de los frascos borboteadores,  $T_{\text{malq}}$ .*

- *Peso inicial y final de la disolución jabonosa,  $W_{\text{jab},0}$  y  $W_{\text{jab},f}$ .*

- *Caudal constante de gas en el sistema de recogida,  $Q_{\text{malq}}$ .*

- *Tiempo de recogida,  $t_{\text{malq}}$ .*

- *Concentración de carbono de la disolución jabonosa inicial y final,  $\text{TOC}_0$  y  $\text{TOC}_f$ .*

Y otras generales:

- *Tiempo de experimentación,  $t$ .*

- *Presión atmosférica,  $P_{\text{atm}}$ .*

### 5.3. CÁLCULO DE OTRAS VARIABLES Y PARÁMETROS REPRESENTATIVOS A PARTIR DE LOS DATOS OBTENIDOS DIRECTAMENTE

En este apartado se explica uno a uno el cálculo de todas las variables que se muestran en las tablas de condiciones experimentales y resultados del capítulo siguiente. Se han dividido en tres grupos según se refieran a:

- la alimentación
- el gas obtenido
- la fluidodinámica

#### • Alimentación

- Caudal de biomasa,

$$\dot{m} = \frac{W_{s,0} - W_{s,t}}{t} \quad \left[ \frac{\text{kg}}{\text{h}} \right]; \quad \dot{m}' = \dot{m} \frac{1000}{60} \quad \left[ \frac{\text{g}}{\text{min}} \right]$$

- "Throughput" o caudal alimentado por unidad de sección del gasificador,

$$\text{"throughput"} = \frac{\dot{m}}{S_{\text{gasif}}} \quad \left[ \frac{\text{kg}}{\text{h} \cdot \text{m}^2} \right]$$

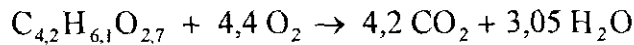
- Caudal de agua como agente gasificante introducido con el serrín húmedo,

$$Q_{H_2O(v)} = \dot{m} \frac{h_s \cdot 22,4}{100 - 18} \quad \left[ \frac{\text{NI}}{\text{min}} \right]$$

- Relación equivalente, ER.

La relación equivalente se define como el cociente entre el aire alimentado y el aire que sería necesario alimentar para producir la combustión estequiométrica del combustible. Este parámetro da una idea del defecto de aire con que se está gasificando. Es necesario, por tanto calcular primero el volúmen de aire necesario para producir la combustión estequiométrica de la unidad de biomasa o combustible utilizado.

La fórmula empírica de la biomasa utilizada en todos los experimentos de la presente memoria es  $C_{4,2} H_{6,1} O_{2,7}$  (peso molecular = 100), despreciando el contenido en otros elementos como nitrógeno y azufre. Por tanto, su reacción de combustión es:



a partir de la cual se calcula que el volumen de aire estequiométrico de combustión por unidad de masa de serrín seco y libre de cenizas (daf) es

$$4,4 \left( \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol serrin}} \right) \frac{100}{21} \left( \frac{\text{mol aire}}{\text{mol } O_2} \right) \frac{22,4 \left( \frac{\text{nl}}{\text{mol}} \right)}{100 \left( \frac{\text{g serrin}}{\text{mol serrin}} \right)} = 4,69 \text{ nl / g serrin}$$

y, teniendo en cuenta la humedad ( $h_s$ ) y un contenido aproximado de ceniza del serrín como el 1,2 % en peso, la fórmula para el cálculo de la relación equivalente queda:

$$ER = \frac{Q_{\text{aire}}}{4,69 \dot{m}' \left( 1 - \frac{h_s + 1,2}{100} \right)} \quad [\text{adimensional}]$$

- *Relaciones átomo-gramo H/C y O/C en el gas.*

Se calculan a partir de la alimentación y permanecen constantes a lo largo de toda la instalación, excepto si se produjera una excesiva formación de coque o residuo carbonoso o si se introdujera una corriente de aire secundario en algún punto de la instalación.

Partiendo de la fórmula empírica del serrín daf,  $C_{4,2} H_{6,1} O_{2,7}$ ,

$$\frac{H}{C} = \frac{\dot{m} \left[ \left( 1 - \frac{h_s + 1,2}{100} \right) \frac{6,1}{100} + \frac{h_s}{100 \cdot 18} \right]}{\dot{m} \left[ \left( 1 - \frac{h_s + 1,2}{100} \right) \frac{4,2}{100} \right]} = \frac{\left( 1 - \frac{h_s + 1,2}{100} \right) 6,1 + \frac{h_s}{9}}{\left( 1 - \frac{h_s + 1,2}{100} \right) 4,2} \quad y$$

$$\frac{O}{C} = \frac{\frac{Q_{\text{aire}} \cdot 21.2}{22,4 \cdot 100} + \frac{\dot{m}' \left(1 - \frac{h_s + 1,2}{100}\right) 2,7}{100} + \frac{\dot{m}' \cdot h_s}{100 \cdot 18}}{\frac{\dot{m}' \left(1 - \frac{h_s + 1,2}{100}\right) 4,2}{100}} = \frac{\frac{1,9 \cdot Q_{\text{aire}}}{\dot{m}'} + \left(1 - \frac{h_s + 1,2}{100}\right) 2,7 + \frac{h_s}{18}}{\left(1 - \frac{h_s + 1,2}{100}\right) 4,2}$$

- Relación  $H_2O/C$  presente en la alimentación,  $(H_2O/C)_{1,0}$

Es una relación molar que da una idea del vapor de agua presente como agente gasificante del carbono ( $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ ) y se calcula de la siguiente manera:

$$\left(\frac{H_2O}{C}\right)_{1,0} = \frac{\dot{m} \left(\frac{h_s}{100}\right) \frac{1}{18}}{\dot{m} \left(1 - \frac{h_s + 1,2}{100}\right) \frac{4,2}{100}} = \frac{h_s / 18}{\left(1 - \frac{h_s + 1,2}{100}\right) 4,2}$$

#### • Gas

- Composición del gas a la entrada del gasificador (zona inferior del lecho):  $(N_2, O_2, H_2O)_{1,0}$

$$\left(\%N_2\right)_{1,0} = \frac{Q_{\text{air},1}}{Q_{\text{air},1} + Q_{H_2O(v)}} 79$$

$$\left(\%O_2\right)_{1,0} = \left(\%N_2\right)_{1,0} \frac{21}{79}$$

$$\left(\%H_2O_{(v)}\right)_{1,0} = \frac{Q_{H_2O(v)}}{Q_{\text{air},1} + Q_{H_2O(v)}} 100$$

- Composición del gas a la salida de cada reactor en base húmeda.

La composición del gas obtenida por análisis cromatográfico es en base seca. Para poder calcular la concentración real de cada uno de los gases que componen la corriente de salida es necesario calcular la concentración de agua presente en la misma. El único método fiable de realizar esto es mediante un balance de materia de hidrógeno u oxígeno atómico. Se ha elegido por su mayor simplicidad y fiabilidad el balance de materia de hidrógeno:



Balance de materia de H a la salida de cada reactor

- átomos-g de H que entran :

$$1) \text{ Con el serrín (C}_{4,2}\text{H}_{6,1}\text{O}_{2,7}): \frac{\dot{m}'}{100} \left( 1 - \frac{h_s + 1,2}{100} \right) 6,1$$

$$2) \text{ Con la humedad del serrín : } \frac{\dot{m}'}{18} \left( \frac{h_s}{100} \right) 2$$

- átomos-g de H que salen (de cada reactor):

1) A partir de la concentración en base seca de los gases  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , que salen de cada reactor,  $(\% \text{vol})_{R,s}$  (despreciando el resto de hidrocarburos) y del  $\% \text{H}_2\text{O}$  aproximado,  $(\% \text{H}_2\text{O})_{R,s,\text{apr}}$ :

$$\frac{2(\% \text{H}_2)_{R,s} + 4(\% \text{CH}_4)_{R,s} + 4(\% \text{C}_2\text{H}_4)_{R,s} + 2(\% \text{H}_2\text{O})_{R,\text{apr}}}{100} \frac{Q_{\text{gas},R}}{22,4} =$$

$$= \frac{2(\% \text{H}_2)_{R,s} + 4(\% \text{CH}_4)_{R,s} + 4(\% \text{C}_2\text{H}_4)_{R,s} + 2(\% \text{H}_2\text{O})_{R,\text{apr}}}{100} \frac{(Q_{\text{air},l} + Q_{\text{air},\text{freeb}}) \frac{79}{(\% \text{N}_2)_{R,s}}}{22,4}$$

siendo  $Q_{\text{gas},R}$  el caudal de gas que sale de cada reactor R y que se calcula teniendo en cuenta la expansión del gas calculada a partir del balance del compuesto inerte  $\text{N}_2$ .

Como  $\text{át-g H}_{\text{entran}} = \text{át-g H}_{\text{salen}}$ , despejando se obtiene que

$$(\% \text{H}_2\text{O})_{R,\text{apr}} = \frac{11,2 \dot{m}' \left[ 6,1 \left( 1 - \frac{h_s + 1,2}{100} \right) + \frac{h_s}{9} \right]}{(Q_{\text{air},l} + Q_{\text{air},\text{freeb}}) \frac{79}{(\% \text{N}_2)_{R,s}}} - (\% \text{H}_2)_{R,s} - 2(\% \text{CH}_4)_{R,s} - 2(\% \text{C}_2\text{H}_4)_{R,s}$$

Ahora, el cálculo de la concentración del resto de los gases en base húmeda es sencillo:

$$\begin{aligned}
 - (\%H_2)_{R,h} &= (\%H_2)_{R,s} \frac{100 - (\%H_2O)_R}{100} \\
 - (\%CO)_{R,h} &= (\%CO)_{R,s} \frac{100 - (\%H_2O)_R}{100} \\
 - (\%CO_2)_{R,h} &= (\%CO_2)_{R,s} \frac{100 - (\%H_2O)_R}{100} \\
 - (\%CH_4)_{R,h} &= (\%CH_4)_{R,s} \frac{100 - (\%H_2O)_R}{100} \\
 - (\%C_2H_4)_{R,h} &= (\%C_2H_4)_{R,s} \frac{100 - (\%H_2O)_R}{100} \\
 - (\%N_2)_{R,h} &= (\%N_2)_{R,s} \frac{100 - (\%H_2O)_R}{100}
 \end{aligned}$$

Y finalmente, aplicando de nuevo la ecuación del balance de hidrógeno, se calcula la concentración de vapor de agua en el gas a partir de las concentraciones de gases en base húmeda, lo cual es mucho más exacto :

$$(\%H_2O)_R = \frac{11,2 \dot{m}' \left[ 6,1 \left( 1 - \frac{h_s + 1,2}{100} \right) + \frac{h_s}{9} \right]}{(Q_{air,l} + Q_{air,freeb}) (\%N_2)_{R,h}} - (\%H_2)_{R,h} - 2(\%CH_4)_{R,h} - 2(\%C_2H_4)_{R,h}$$

Con este nuevo valor para la concentración de agua, hay que ajustar definitivamente el porcentaje de todos los gases.

- *Concentración de alquitrans en el gas a la salida de cada reactor,  $C_{alq,R}$*

$$C_{alq,R} = \frac{TOC_f W_{jab,f} - TOC_0 W_{jab,0}}{Q_{tmaq} t_{tmaq}} \left[ \frac{mg_{alq}}{Nm^3} \right]$$

- *Relación  $H_2O/C$  en el gas a la entrada de los lechos catalíticos,  $(H_2O/C)_{R,0} = (H_2O/C)_{R-1}$*

Es una relación muy importante cuando se trabaja en condiciones en que es posible la formación de coque sobre el catalizador provocando su desactivación. Se define como la

relación molar entre moles de agua y átomos-gramo de carbono (formando parte de moléculas gaseosas) presente en el gas. En esta memoria se ha aceptado tener en cuenta para la contabilización de átomos-gramo de C sólo las moléculas de hidrocarburos, que son las que durante su reformado con vapor de agua producen coque, y se han descartado el CO y el CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> es una molécula que reacciona con el coque y evita su deposición sobre el catalizador, lo cual es razón de más para no ser contabilizado como una molécula que aporta carbono.

$$\left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{C}}\right)_{\text{R},0} = \left[ \frac{(\% \text{H}_2\text{O})_{\text{R}-1}}{(\% \text{CH}_4)_{\text{R}-1} + 2(\% \text{C}_2\text{H}_4)_{\text{R}-1} + 7 \frac{C_{\text{alq,R}-1} \left(\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3}\right) \cdot \frac{22,4 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mg}}\right)}{10000}}{10000}} \right]$$

suponiendo que los alquitranes son en su mayoría benceno y naftaleno (C<sub>6</sub> + C<sub>8</sub>) y que por tanto el peso molecular medio de los alquitranes sea de 92.

- Poder calorífico inferior del gas, P.C.I.<sub>R,S</sub>, P.C.I.<sub>R,h</sub>

El poder calorífico inferior se puede referir al gas en base seca o en base húmeda, es decir, sin tener o teniendo en cuenta el vapor de agua presente en el gas.

$$\text{P.C.I.}_{\text{S}/\text{h}} = \left[ \frac{(\% \text{H}_2)_{\text{R,S}/\text{h}} \cdot 242 + (\% \text{CO})_{\text{R,S}/\text{h}} \cdot 283 + (\% \text{CH}_4)_{\text{R,S}/\text{h}} \cdot 890 + (\% \text{C}_2\text{H}_4)_{\text{R,S}/\text{h}} \cdot 1217}{100 \cdot 22,4} \right] \left[ \frac{\text{MJ}}{\text{Nm}^3} \right]$$

- Rendimiento a gas, Y<sub>gas,R</sub>

Es el volúmen de gas producido por unidad de masa de serrín seco y libre de ceniza alimentado. Es decir, al caudal de gas a la salida de cada reactor se le resta el caudal de agua proporcionada por la humedad del serrín, y el resultado se divide por la unidad de masa de serrín seco y libre de ceniza alimentado :

$$\left(Y_{\text{gas}}\right)_{\text{R}} = \frac{(Q_{\text{air,l}} + Q_{\text{air,freeb}}) \frac{79}{100} (\% \text{N}_2)_{\text{R,h}} - Q_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{m}' \left(1 - \frac{h_s + 1,2}{100}\right)} \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{kg serrin daf}} \right]$$

- Rendimiento a alquitranes,  $Y_{alq,R}$

Se define como los gramos de alquitranes producidos por kg de biomasa seca y libre de ceniza alimentada al gasificador.

$$Y_{alq,R} = \frac{(Y_{gas})_R \left( \frac{Nm^3}{kg} \right) \cdot C_{alq,R} \left( \frac{mg}{Nm^3} \right)}{1000 \left( \frac{mg}{g} \right)} \left[ \frac{g_{alq}}{kg \text{ serrin daf}} \right]$$

### • Fluidodinámica

- Velocidades superficiales a la entrada y salida de cada lecho,  $u_{R,0}$  y  $u_R$

Se calcula la velocidad superficial del gas a la entrada y a la salida de cada reactor. El incremento de velocidad a lo largo del lecho del reactor se debe (suponiendo temperatura longitudinal constante) a la expansión del gas. El valor de esta expansión se determina como siempre haciendo un balance de inerte ( $N_2$ ). Por tanto, las velocidades superficiales en el primer reactor, quedan:

$$u_{1,0} = \frac{\left( Q_{air,1} + Q_{H_2O} \right) \left( \frac{Nm^3}{min} \right) \frac{T_{1,C,m}}{273} \frac{P_{atm}}{P_{atm} + \Delta P_1}}{\frac{\pi}{4} \left( \frac{cm^2}{cm^2} \right)} \frac{1000 \left( \frac{cm^3}{l} \right)}{60 \left( \frac{s}{min} \right)} \left[ \frac{cm}{s} \right] \quad y$$

$$u_{1,s} = u_{1,0} \frac{(\%N_2)_{1,0}}{(\%N_2)_{1,h}}$$

Y la velocidad superficial a la entrada de los otros reactores (R) se calcula a partir de la velocidad superficial a la salida del reactor anterior, teniendo en cuenta el cambio de temperatura y la sección del reactor. Así:

$$u_{R,0} = u_{R-1} \frac{T_R + 273}{T_{R-1} + 273} \frac{P_{atm} + \Delta P_{R-1}}{P_{atm} + \Delta P_R} \frac{\phi_{R-1}^2}{\phi_R^2}$$

y la velocidad a la salida será:

$$u_R = u_{R,0} \frac{(\%N_2)_{R-1,b}}{(\%N_2)_{R,h}}$$

- *tiempos espaciales,  $\tau_R, \tau'_R$*

$$\tau_R = \frac{V_{\text{lecho,R}}}{\bar{Q}_{\text{gas,R}}} = \frac{L_R}{\bar{u}_R} = \frac{L_R}{(u_{R,0} + u_R)/2} \quad [\text{s}]$$

$$\tau'_R = \frac{W_{R,0}}{\bar{Q}_{\text{gas,R}}} = \frac{W_R}{\bar{u}_R \cdot S_R} = \frac{W_{\text{lecho,R}}}{\frac{(u_{R,0} + u_{R,S})}{2} S_R} \quad \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3 / \text{h}} \right]$$

- *velocidad espacial, SV*

Es el inverso del tiempo espacial,  $\tau_R$ , calculado en las condiciones de temperatura y presión del reactor:  $SV'_R = (1/\tau_R) \cdot 3600 \quad [\text{h}^{-1}]$

La velocidad espacial calculada en condiciones normales se identifica como  $SV_R$  y sus unidades son  $\text{h}^{-1}$  (n.c.).

#### **5.4. PROGRAMACIÓN DE UNA HOJA DE CÁLCULO EXCEL PARA EL CÁLCULO Y PRESENTACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN Y RESULTADOS OBTENIDOS**

Se ha elegido la hoja de cálculo Excel para realizar los cálculos concernientes a los experimentos.

En las páginas siguientes se muestran la hoja de cálculo para un sólo experimento con todas las fórmulas utilizadas, indicando así qué valores han sido directamente introducidos al ser datos medidos directamente, y qué valores han sido calculados a partir de los anteriores.

Las variables (condiciones experimentales y resultados) se presentan en cuatro bloques:

- alimentación
- gasificador
- segundo reactor
- tercer reactor

	A	B	C
1	<b><u>PROGRAMACIÓN DE LA HOJA DE CÁLCULO</u></b>		
2			
3	EXPERIMENTO		36
4	<b>ALIMENTACIÓN</b>		
5	tiempo	h	0.0-4.2
6	$h_s$	% peso	32
7	$d_p$	mm	(-4+0.8)
8	m	kg/h	=C9/1000*60
9	$m'$	g/min	12,4
10	throughput	kg/hm <sup>2</sup>	=C9*60/1000/0,002827
11	$Q_{air,l}$	Nl/min	=12*273/298
12	$Q_{air,freeb}$	Nl/min	=0*273/298
13	$Q_{H_2O(v)}$	Nl/min	=C9*C6/100/18*22,4
14			
15	<b>GASIFICADOR</b>		
16	ER (lecho)		=C\$11/((C\$9*(1-(C\$6/100)-0,012)/0,21/100*4,2)*(0,08205*273/710*760))
17	ER (freeb)		=(C12)/((C\$9*(1-(C\$6/100)-0,012)/0,21/100*4,2)*(0,08205*273/710*760))
18	H/C	mol/mol	(((1-(C\$6+1,2)/100)*6,1+C\$6/9)/((1-(C\$6+1,2)/100)*4,2)
19	O/C	mol/mol	=(1,875*(C11+C12)/C9+2,7*(1-(C6+1,2)/100)+C6/18)/(4,2*(1-(C6+1,2)/100))
20	$(H_2O/C)_{1,0}$	mol/mol	=(C\$6/18)/((1-(C\$6+1,2)/100)*4,2)

	A	B	C
21	gas (%vol) <sub>1,0</sub>		
22	N <sub>2</sub>		=C11*0,79/(C\$11+C\$13)*100
23	O <sub>2</sub>		=C11*0,21/(C\$11+C\$13)*100
24	H <sub>2</sub> O(v)		=C13/(C\$11+C\$13)*100
25	T <sub>1,C</sub>	°C	710
26	T <sub>1,freeb</sub>	°C	560
27	ΔP <sub>1</sub>	mmHg	60
28	L <sub>1</sub>	cm	20
29	u <sub>1,0</sub>	cm/s	=(C11+C13)*(C25+273)/273*710/(C27+710)*1000/60/(36*3,14159/4)
30	u <sub>1,s</sub>	cm/s	=C29*C22/C54
31	τ <sub>1</sub>	s	=C28/((C30+C29)/2)
32	gas (%vol) <sub>1,s</sub>		
33	H <sub>2</sub>		8
34	CO		17
35	CO <sub>2</sub>		11
36	CH <sub>4</sub>		4,2
37	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		2,1
38	N <sub>2</sub>		=100-(C33+C34+C35+C36+C37)
39	H <sub>2</sub> O (balance H)	%vol	=(11,2*C\$9*(6,1*(1-(C\$6+1,2)/100)+C\$6/9))/((C\$11+C\$12)*79/C38)-C33-2*C36-2*C37-7*C\$56*0,2/10000
40	gas (%vol aprox) <sub>1,b</sub>		



	A	B	C
41	H <sub>2</sub>		=C33*(100-C\$39)/100
42	CO		=C34*(100-C\$39)/100
43	CO <sub>2</sub>		=C35*(100-C\$39)/100
44	CH <sub>4</sub>		=C36*(100-C\$39)/100
45	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		=C37*(100-C\$39)/100
46	N <sub>2</sub>		=C38*(100-C\$39)/100
47	H <sub>2</sub> O		=(11,2*C\$9*(6,1*(1-(C\$6+1,2)/100)+C\$6/9)/((C\$11+C\$12)*79/C46)-C41-2*C44-2*C45-7*C\$56*0,2/10000
48	gas (% vol) <sub>1,h</sub>		
49	H <sub>2</sub>		=C41*100/(C\$41+C\$42+C\$43+C\$44+C\$45+C\$46+C\$47)
50	CO		=C42*100/(C\$41+C\$42+C\$43+C\$44+C\$45+C\$46+C\$47)
51	CO <sub>2</sub>		=C43*100/(C\$41+C\$42+C\$43+C\$44+C\$45+C\$46+C\$47)
52	CH <sub>4</sub>		=C44*100/(C\$41+C\$42+C\$43+C\$44+C\$45+C\$46+C\$47)
53	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		=C45*100/(C\$41+C\$42+C\$43+C\$44+C\$45+C\$46+C\$47)
54	N <sub>2</sub>		=C46*100/(C\$41+C\$42+C\$43+C\$44+C\$45+C\$46+C\$47)
55	H <sub>2</sub> O		=C47*100/(C\$41+C\$42+C\$43+C\$44+C\$45+C\$46+C\$47)
56	C <sub>alq,1</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	23000
57	P.C.I. <sub>1,S</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	=(C33*241,8+C34*283+C36*890,4+C37*1217,3)/100/22,4
58	P.C.I. <sub>1,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	=(C49*241,8+C50*283+C52*890,4+C53*1217,3)/100/22,4
59	Y <sub>gas,1,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	=((C11+C12)*79/C54-C\$13)/(C9*(1-(C6+1,2)/100))
60	Y <sub>alq,1</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	=C56*C59/1000

	A	B	C
61			
62	<b>SEGUNDO REACTOR</b>		
63	sólido		DCh
64	$W_{2,0}$	g	300
65	$Q_{air,2}$	Nl/min	0
66	$(H_2O/C)_{2,0}$	mol/mol	$=C55/(C52+2*C53+7*(C56*0,24/10000))$
67	$ER_2$		$=(C65)/((C59*(1-(C56/100)-0,012)/0,21/100*4,2)*(0,08205*273/710*760))$
68	$T_{2,C,m}$	°C	830
69	$\Delta P_2$	mmHg	20
70	$dp_{2,0}$	mm	(-2 +1.6)
71	$L_{2,0}$	cm	15
72	$u_{mf}$	cm/s	60
73	$u_{2,e}$	cm/s	$=(C30+(C12+C65)*1000/60/28,27)*(273+C68)/(273+C25)*(710+C27)/(710+C69)$
74	$u_{2,s}$	cm/s	$=C73*C54/C100$
75	$\tau_2$	s	$=C71/((C74+C73)/2)$
76	$\tau'_2$	kg/(m <sup>3</sup> <sub>wet</sub> /h)	$=(C64)/(((C73+C74)/2)*(3,14159/4*36)))/3,6$
77	$SV_2$	h <sup>-1</sup>	$=(1/C75)*3600$
78	gas (%vol) <sub>2,s</sub>		
79	H <sub>2</sub>		13
80	CO		15

	A	B	C
81	CO <sub>2</sub>		13
82	CH <sub>4</sub>		4
83	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1,2
84	N <sub>2</sub>		=100-(C79+C80+C81+C82+C83)
85	H <sub>2</sub> O (balance H)	%vol	=(11,2*CS9*(6,1*(1-(CS6+1,2)/100)+CS6/9))/((CS11+CS12)*79/C84)-C79-2*C82-2*C83-7*CS102*0,2/10000
86	gas (%vol aprox) <sub>2,h</sub>		
87	H <sub>2</sub>		=C79*(100-CS85)/100
88	CO		=C80*(100-CS85)/100
89	CO <sub>2</sub>		=C81*(100-CS85)/100
90	CH <sub>4</sub>		=C82*(100-CS85)/100
91	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		=C83*(100-CS85)/100
92	N <sub>2</sub>		=C84*(100-CS85)/100
93	H <sub>2</sub> O		=(11,2*CS9*(6,1*(1-(CS6+1,2)/100)+CS6/9))/((CS11+CS12)*79/C92)-C87-2*C90-2*C91-7*CS102*0,2/10000
94	gas (% vol) <sub>2,h</sub>		
95	H <sub>2</sub>		=C87*100/(CS87+CS88+CS89+CS90+CS91+CS92+CS93)
96	CO		=C88*100/(CS87+CS88+CS89+CS90+CS91+CS92+CS93)
97	CO <sub>2</sub>		=C89*100/(CS87+CS88+CS89+CS90+CS91+CS92+CS93)
98	CH <sub>4</sub>		=C90*100/(CS87+CS88+CS89+CS90+CS91+CS92+CS93)
99	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		=C91*100/(CS87+CS88+CS89+CS90+CS91+CS92+CS93)
100	N <sub>2</sub>		=C92*100/(CS87+CS88+CS89+CS90+CS91+CS92+CS93)

	A	B	C
101	H <sub>2</sub> O		=C93*100/(C\$87+C\$88+C\$89+C\$90+C\$91+C\$92+C\$93)
102	C <sub>alq,2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	2000
103	P.C.I. <sub>2,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	=(C79*241,8+C80*283+C82*890,4+C83*1217,3)/100000*44,4
104	P.C.I. <sub>2,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	=(C95*241,8+C96*283+C98*890,4+C99*1217,3)/100/22,4
105	Y <sub>gas,2,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	=((C\$11+C\$12)*79/C100-C\$13)/(C\$9*(1-(C\$6+1,2)/100))
106	Y <sub>alq,2</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	=C102*C105/1000
107	X <sub>alq,2</sub>	%	=(C56-C102)/C56*100
108	X <sub>CH4,2</sub>	%	=(C36-C82)/C36*100
109			
110	<b>TERCER REACTOR</b>		
111	sólido		Ni-B
112	W <sub>3,0</sub>	g	80
113	(H <sub>2</sub> O/C) <sub>3,0</sub>	mol/mol	=C101/(C98+2*C99+7*(C102*0,24/10000))
114	T <sub>3,C,m</sub>	°C	800
115	ΔP <sub>3</sub>	mmHg	10
116	dp <sub>3,0</sub>	mm	(-1.6+1)
117	L <sub>3,0</sub>	cm	6
118	u <sub>mf</sub>	cm/s	80
119	u <sub>3,o</sub>	cm/s	=C74*(273+C114)/(273+C68)*(710+C69)/(710+C115)*36/16
120	u <sub>3,s</sub>	cm/s	=C119*C100/C146

	A	B	C
121	$\tau_3$	s	$=C117/((C120+C119)/2)$
122	$\tau'_3$	kg/(m <sup>3</sup> <sub>wet</sub> /h)	$=((C112)/(((C119+C120)/2)*(3,14159/4*16)))/3,6$
123	SV <sub>3</sub>	h <sup>-1</sup>	$=(1/C121)*3600$
124	gas(%vol) <sub>3,s</sub>		
125	H <sub>2</sub>		21,9
126	CO		17,5
127	CO <sub>2</sub>		16
128	CH <sub>4</sub>		3
129	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0,5
130	N <sub>2</sub>		45,6
131	H <sub>2</sub> O (balance H)	vol %	$=(11,2*C\$9*(6,1*(1-(C\$6+1,2)/100)+C\$6/9))/((C\$11+C\$12)*79/C130)-C125-2*C128-2*C129-7*C\$148*0,2/10000$
132	gas (%vol aprox) <sub>3,h</sub>		
133	H <sub>2</sub>		$=C125*(100-C\$131)/100$
134	CO		$=C126*(100-C\$131)/100$
135	CO <sub>2</sub>		$=C127*(100-C\$131)/100$
136	CH <sub>4</sub>		$=C128*(100-C\$131)/100$
137	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		$=C129*(100-C\$131)/100$
138	N <sub>2</sub>		$=C130*(100-C\$131)/100$
139	H <sub>2</sub> O		$=(11,2*C\$9*(6,1*(1-(C\$6+1,2)/100)+C\$6/9))/((C\$11+C\$12)*79/C138)-C133-2*C136-2*C137-7*C\$148*0,2/10000$
140	gas (% vol) <sub>3,h</sub>		

	A	B	C
141	H <sub>2</sub>		=C133*100/(C\$133+C\$134+C\$135+C\$136+C\$137+C\$138+C\$139)
142	CO		=C134*100/(C\$133+C\$134+C\$135+C\$136+C\$137+C\$138+C\$139)
143	CO <sub>2</sub>		=C135*100/(C\$133+C\$134+C\$135+C\$136+C\$137+C\$138+C\$139)
144	CH <sub>4</sub>		=C136*100/(C\$133+C\$134+C\$135+C\$136+C\$137+C\$138+C\$139)
145	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		=C137*100/(C\$133+C\$134+C\$135+C\$136+C\$137+C\$138+C\$139)
146	N <sub>2</sub>		=C138*100/(C\$133+C\$134+C\$135+C\$136+C\$137+C\$138+C\$139)
147	H <sub>2</sub> O		=C139*100/(C\$133+C\$134+C\$135+C\$136+C\$137+C\$138+C\$139)
148	C <sub>alq,3</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	50
149	P.C.I. <sub>3,S</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	=(C125*241,8+C126*283+C128*890,4+C129*1217,3)/100000*44,4
150	P.C.I. <sub>3,b</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	=(C141*241,8+C142*283+C144*890,4+C145*1217,3)/100/22,4
151	Y <sub>gas,3,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	=((C\$11+C\$12+C\$65)*79/C146-C\$13)/(C\$9*(1-(C\$6+1,2)/100))
152	Y <sub>alq,3</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	=C148*C151/1000
153	X <sub>tar,3</sub>	%	=(C102-C148)/C102*100
154	X <sub>CH4,3</sub>	%	=(C82-C128)/C82*100
155	Q <sub>gas,3,h</sub>	Nl/min	=C120*(3,14159/4*16)*60/1000*273/(273+C114)

## **VI**

# **CONDICIONES EXPERIMENTALES Y RESULTADOS OBTENIDOS PARA TODOS LOS EXPERIMENTOS DE GASIFICACIÓN REALIZADOS**

En este capítulo se presentan las condiciones de operación y los resultados obtenidos de los sesenta y cinco experimentos de gasificación válidos realizados. A continuación se muestra una serie de tablas que se han realizado a partir de la hoja de cálculo que se mostró en el capítulo anterior para un experimento modelo. Estas tablas se dividen en cuatro partes que corresponden a la alimentación, al primer reactor (gasificador), al segundo reactor, lecho guarda o reactor de dolomita y al tercer reactor o reactor catalítico. Las tablas correspondientes a los tres reactores usados se subdividen en condiciones y resultados.

**Tabla 6.1.1.** Alimentación de los experimentos 1 al 10.

Experimento n°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
tiempo	h	3.5	3.0	1.7	2.2	3.5	2.8	3.0	2.3	1.9	2.0
$h_s$	% peso	14.0	13.0	15.7	16.0	15.0	12.0	12.2	12.0	12.0	8.3
$m$	kg/h	0.44	0.60	0.56	0.54	0.54	0.58	0.54	0.57	0.59	0.61
$m'$	g/min	7.4	10.0	9.3	9.0	9.0	9.6	9.0	9.5	9.8	10.1
throughput	kg/hm <sup>2</sup>	157	212	197	191	191	204	191	202	208	214
$Q_{air,1}$	Nl/min	12.8	12.8	14.4	11.9	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7
$Q_{air,freeb}$	Nl/min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Q_{H_2O(v)}$	Nl/min	1.3	1.6	1.8	1.8	1.7	1.4	1.4	1.4	1.5	1.0

**Tabla 6.1.2.** Condiciones y resultados del gasificador de los experimentos 1 al 10.

Experimento n°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CONDICIONES EXPERIMENTALES											
ER (lecho)		0.44	0.32	0.40	0.34	0.39	0.35	0.38	0.36	0.34	0.32
ER (freeb)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H/C	át-g/át-g	1.89	1.85	1.95	1.96	1.93	1.82	1.83	1.82	1.82	1.70
O/C	át-g/át-g	1.77	1.51	1.72	1.61	1.69	1.56	1.62	1.57	1.55	1.44
$(H_2O/C)_{1,0}$	át-g/át-g	0.22	0.20	0.25	0.26	0.24	0.18	0.19	0.18	0.18	0.12
Composición del gas a la entrada (%vol) <sub>1,0</sub>											
$N_2$		71.8	70.2	70.1	68.7	70.4	71.5	71.9	71.6	71.4	73.4
$O_2$		19.1	18.6	18.6	18.3	18.7	19.0	19.1	19.0	19.0	19.5
$H_2O(v)$		9.1	11.2	11.2	13.1	10.9	9.4	9.0	9.4	9.6	7.1



**Tabla 6.1.2 (cont.)**

Experimento n°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T_{1,C}$	°C	790	790	775	794	792	796	795	831	689	780
$T_{1,freeb}$	°C	540	600	461	572	579	606	567	469	465	529
$\Delta P_1$	mmHg	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
$L_1$	cm	20.0	18.0	20.0	30.0	22.0	19.0	28.0	28.0	21.0	21.0
$u_{1,0}$	cm/s	30	31	34	29	33	32	32	33	29	31
$u_{1,S}$	cm/s	41	45	47	43	47	49	47	50	43	49
$\tau_1$	s	0.56	0.47	0.49	0.83	0.55	0.47	0.71	0.68	0.59	0.53

**RESULTADOS**

Composición del gas a la salida en base seca (%vol)<sub>1,S</sub>

$H_2$		8.8	8.2	10.0	8.6	7.5	8.9	7.5	6.0	4.9	9.0
CO		9.9	15.0	13.0	15.8	12.0	14.6	14.4	14.5	13.2	15.0
CO <sub>2</sub>		16.4	13.0	14.2	14.7	17.5	16.5	15.2	16.0	17.2	17.0
CH <sub>4</sub>		2.2	3.3	2.4	3.7	2.6	3.4	2.8	2.9	3.2	3.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.2	1.6	1.5	1.9	1.3	1.7	1.3	1.6	1.0	1.9
N <sub>2</sub>		61.5	58.9	58.9	55.3	59.1	54.9	58.8	59.0	60.5	53.6
(H <sub>2</sub> O) <sub>1,h</sub> *	%vol	14.9	19.6	15.1	15.7	17.3	14.0	16.0	18.4	19.2	13.1
$C_{alq,1}$	mg/Nm <sup>3</sup>	4000	6300	7300	12000	5500	3900	8400	4000	18700	7100
P.C.I. <sub>1,S</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	3.7	5.0	4.5	5.4	4.1	5.1	4.4	4.5	4.0	5.3
P.C.I. <sub>1,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	3.2	4.0	3.8	4.6	3.4	4.4	3.7	3.7	3.2	4.6
$Y_{gas,1,h}$	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.88	2.30	2.70	2.47	2.72	2.59	2.65	2.56	2.44	2.43
$Y_{alq,1}$	g/kg <sub>daf</sub>	11.52	14.51	19.74	29.60	14.97	10.09	22.22	10.25	45.61	17.28

**Tabla 6.1.3.** Condiciones experimentales del lecho de dolomita de los experimentos 1 al 10.

Experimento n°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
sólido		DN	DN	DCh	DN	DCh	DN	DCh	DCh	DCh	DCh
$W_{2,0}$	g	280	295	205	318	306	220	300	566	440	401
$Q_{\text{air},2}$	NI/min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$(\text{H}_2\text{O}/\text{C})_{2,0}$	mol/át-g	3.26	3.11	2.59	1.88	3.31	2.15	2.70	3.26	2.62	1.73
$\text{ER}_2$		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$T_{2,C,m}$	°C	784	760	790	794	820	806	763	885	815	923
$\Delta P_2$	mmHg	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$dp_{2,0}$	mm	-2 +1	-2 +1	-2 +1	-1 +0.8	-1.6 +1	-3 + 2	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1
$L_{2,0}$	cm	15.0	18.0	16.0	15.0	14.0	12.5	15.0	25.0	20.0	20.0
$u_{mf}$	cm/s	45	45	45	20	35	85	35	35	35	35
$u_{2,0}$	cm/s	43	46	51	45	51	52	48	55	51	59
$u_{2,s}$	cm/s	45	48	53	47	52	54	49	54	54	60
$\tau_2$	s	0.34	0.38	0.31	0.33	0.27	0.24	0.31	0.46	0.38	0.34
$\tau'_2$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.063	0.061	0.039	0.068	0.058	0.041	0.061	0.102	0.083	0.066
$\text{SV}_2$	h <sup>-1</sup>	10521	9425	11636	11022	13238	15245	11677	7872	9397	10693

**Tabla 6.1.4.** Resultados del lecho de dolomita de los experimentos 1 al 10.

Experimento n°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>2,S</sub>											
H <sub>2</sub>		16.6	14.0	15.0	11.9	11.5	15.0	12.5	10.5	10.7	15.1
CO		10.1	13.7	13.0	14.9	14.2	17.0	14.7	12.0	14.8	16.2
CO <sub>2</sub>		16.5	14.5	15.3	15.5	15.0	14.0	15.2	16.0	16.5	15.1
CH <sub>4</sub>		2.1	3.3	2.5	2.8	2.8	3.5	2.9	2.7	3.6	3.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.0	1.3	1.6	1.7	0.8	1.0	1.1	1.5	1.0	1.5
N <sub>2</sub>		53.7	53.2	52.6	53.2	55.7	49.5	53.6	57.3	53.4	48.6
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>2,h</sub>											
H <sub>2</sub>		15.6	12.1	13.7	10.1	9.9	13.9	11.1	8.9	9.3	14.0
CO		9.5	11.8	11.9	12.7	12.2	15.7	13.1	10.2	12.8	15.1
CO <sub>2</sub>		15.5	12.5	14.0	13.2	12.9	12.9	13.5	13.5	14.3	14.0
CH <sub>4</sub>		2.0	2.8	2.3	2.4	2.4	3.2	2.6	2.3	3.1	3.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.9	1.1	1.5	1.4	0.7	0.9	1.0	1.3	0.9	1.4
N <sub>2</sub>		50.3	45.9	48.1	45.2	47.9	45.8	47.7	48.5	46.2	45.2
H <sub>2</sub> O		6.3	13.7	8.5	15.0	13.9	7.6	10.9	15.4	13.5	7.0
C <sub>alq,2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	500	1400	2030	1870	1000	2000	1580	580	2050	230
P.C.I. <sub>2,S</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.4	5.2	5.1	5.2	4.6	5.7	4.9	4.5	5.0	5.9
P.C.I. <sub>2,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.2	4.5	4.7	4.4	3.9	5.3	4.4	3.8	4.3	5.5
Y <sub>gas,2,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	3.00	2.38	2.82	2.55	2.78	2.68	2.74	2.54	2.59	2.51
Y <sub>alq,2</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	1.5	3.3	5.7	4.8	2.8	5.4	4.3	1.5	5.3	0.6
X <sub>alq,2</sub>	%	87.5	77.8	72.2	84.4	81.8	48.7	81.2	85.5	89.0	96.8

**Tabla 6.1.5.** Condiciones experimentales del tercer lecho de los experimentos 1 al 10.

Experimento n°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
sólido		-	Coque	Coque	Coque	Sepiolita	Sepiolita	Sepiolita	G1-25 S	G1-25 S	G1-25 S
$W_{3,0}$	g	-	790	365	500	161	506	229	183	196	196
$(H_2O/C)_{3,0}$	mol/át-g	1.59	2.57	1.54	2.69	3.52	1.40	2.28	3.13	2.59	1.15
$T_{3,C,m}$	°C	200	261	410	155	120	194	184	620	750	758
$\Delta P_3$	mmHg	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$dp_{3,0}$	mm	-	-5+1	-5+1	-5+1	-4+2	-2+1	-4+2	-5+2	-5+2	-5+2
$L_{3,0}$	cm	-	14.0	25.0	25.0	25.0	50.0	30.0	11.0	11.0	11.0
$u_{mf}$	cm/s	-	55	55	55	n.d.	n.d.	n.d.	>150	>150	>150
$u_{3,o}$	cm/s	11	14	19	11	11	13	12	96	115	119
$u_{3,s}$	cm/s	11	14	19	11	11	13	12	100	115	116
$\tau_3$	s	-	0.99	1.29	2.31	2.32	3.76	2.41	0.11	0.096	0.094
$\tau'_3$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	-	0.31	0.10	0.25	0.08	0.21	0.10	0.041	0.038	0.037
$SV_3$	h <sup>-1</sup>	-	3632	2784	1561	1550	958	1495	31963	37684	38448

**Tabla 6.1.6.** Resultados del tercer lecho de los experimentos 1 al 10.

Experimento n°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>3,S</sub>											
	H <sub>2</sub>	16.7	14.0	15.0	11.9	11.5	15.3	12.5	14.0	13.7	18.0
	CO	9.9	13.7	13.0	14.9	14.2	17.0	14.7	15.5	16.4	15.8
	CO <sub>2</sub>	16.7	14.5	15.3	15.5	16.5	14.0	15.2	14.5	13.5	12.7
	CH <sub>4</sub>	2.1	3.3	2.7	3.5	2.8	3.5	2.9	3.5	3.4	3.0
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.0	1.3	1.6	1.7	1.0	1.0	1.1	1.2	0.55	0.6
	N <sub>2</sub>	53.6	53.2	52.4	45.6	54.0	49.2	53.6	51.3	52.5	49.9
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>3,h</sub>											
	H <sub>2</sub>	15.7	12.1	13.8	11.4	10.0	14.2	11.1	12.7	12.1	16.6
	CO	9.3	11.8	11.9	14.3	12.4	15.7	13.1	14.1	14.4	14.6
	CO <sub>2</sub>	15.7	12.5	14.0	14.9	14.4	13.0	13.5	13.2	11.9	11.7
	CH <sub>4</sub>	2.0	2.8	2.5	3.4	2.4	3.2	2.6	3.2	3.0	2.8
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.9	1.1	1.5	1.6	0.9	0.9	1.0	1.1	0.5	0.6
	N <sub>2</sub>	50.3	45.8	48.0	43.8	47.0	45.6	47.6	46.7	46.2	46.1
	H <sub>2</sub> O	6.2	13.8	8.3	10.6	13.0	7.4	11.1	9.0	11.9	7.7
C <sub>alq,3</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	100	70	276	350	55	60	60	100	55	60
P.C.I. <sub>3,S</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.4	5.2	5.2	5.5	4.7	5.7	4.9	5.5	5.2	5.4
P.C.I. <sub>3,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.2	4.5	4.8	5.3	4.1	5.3	4.4	5.0	4.6	5.0
Y <sub>gas,3,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	3.01	2.39	2.83	2.64	2.84	2.69	2.75	2.65	2.59	2.46
Y <sub>alq,3</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	0.30	0.17	0.78	0.92	0.16	0.16	0.16	0.26	0.14	0.15
X <sub>tar,3</sub>	%	80.0	95.0	86.4	81.3	94.5	97.0	96.2	82.8	97.3	73.9
Q <sub>gas,3,h</sub>	Nl/min	19.9	21.8	23.3	21.2	22.8	23.5	22.5	22.9	23.2	23.2

**Tabla 6.2.1.** Alimentación de los experimentos 11 al 20.

Experimento n°		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
tiempo	h	1.8	3.3	2.8	2.4	2.5	2.3	2.0	2.2	1.5	1.4
$h_s$	% peso	8.3	8.2	8.0	8.0	7.7	8.0	9.1	7.7	22.0	21.7
$m$	kg/h	0.60	0.73	0.65	0.72	0.72	0.48	0.73	0.57	0.51	0.53
$m'$	g/min	10.0	12.2	10.9	12.0	12.0	8.0	12.1	9.5	8.5	8.9
throughput	kg/hm <sup>2</sup>	212	259	231	255	255	170	257	202	180	189
$Q_{air,l}$	NI/min	13.7	13.7	15.6	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	11.0
$Q_{air,freeb}$	NI/min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Q_{H_2O(v)}$	NI/min	1.0	1.2	1.1	1.2	1.1	0.80	1.37	0.91	2.33	2.40

**Tabla 6.2.2.** Condiciones y resultados del gasificador de los experimentos 11 al 20.

Experimento n°		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
CONDICIONES EXPERIMENTALES											
ER (lecho)		0.32	0.27	0.34	0.27	0.27	0.40	0.27	0.34	0.45	0.34
ER (freeb)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H/C	át-g/át-g	1.70	1.69	1.69	1.69	1.68	1.69	1.72	1.68	2.21	2.20
O/C	át-g/át-g	1.44	1.32	1.46	1.32	1.32	1.60	1.34	1.46	1.96	1.73
$(H_2O/C)_{1,0}$	át-g/át-g	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12	0.13	0.11	0.38	0.37
Composición del gas a la entrada (%vol) <sub>1,0</sub>											
N <sub>2</sub>		73.5	72.4	73.9	72.7	72.9	74.7	71.8	74.1	67.6	64.8
O <sub>2</sub>		19.5	19.3	19.6	19.3	19.4	19.8	19.1	19.7	18.0	17.2
H <sub>2</sub> O(v)		7.0	8.3	6.5	8.0	7.7	5.5	9.1	6.2	14.5	17.9

**Tabla 6.2.2 (cont.)**

Experimento n°		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$T_{l,c}$	°C	798	821	752	803	840	730	800	800	810	810
$T_{l,freeb}$	°C	520	530	540	545	550	550	555	530	505	500
$\Delta P_1$	mmHg	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
$L_1$	cm	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
$u_{1,0}$	cm/s	32	33	34	32	33	29	32	31	35	29
$u_{1,s}$	cm/s	48	52	51	51	52	39	49	48	47	41
$\tau_1$	s	0.50	0.47	0.47	0.48	0.47	0.59	0.49	0.50	0.49	0.58

**RESULTADOS**Composición del gas a la salida en base seca (%vol)<sub>1,s</sub>

$H_2$		7.5	8.6	8.1	7.3	6.7	6.5	7.0	9.5	8.0	13.6
CO		14.3	15.0	12.0	13.1	16.3	11.5	15.0	16.5	11.0	11.8
CO <sub>2</sub>		16.8	16.0	16.6	16.0	15.1	13.0	13.0	14.0	16.0	12.8
CH <sub>4</sub>		3.5	3.1	2.7	3.2	2.8	3.0	2.7	3.0	2.3	2.4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.7	1.8	1.3	1.6	1.6	0.0	1.3	1.2	1.1	0.9
N <sub>2</sub>		56.3	55.5	59.3	58.8	57.6	66.0	61.0	55.8	61.6	58.5
(H <sub>2</sub> O) <sub>1,h</sub> *	%vol	14.6	18.6	16.2	22.3	18.9	16.4	22.3	14.2	18.3	21.3
$C_{alq,1}$	mg/Nm <sup>3</sup>	14000	20470	13310	5890	37800	16900	28000	3700	7200	3000
P.C.I. <sub>1,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.9	5.0	4.2	4.6	4.7	3.3	4.4	5.0	3.8	4.4
P.C.I. <sub>1,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.2	4.1	3.5	3.6	3.8	2.8	3.4	4.3	3.1	3.5
$Y_{gas,1,h}$	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.38	2.06	2.39	2.07	2.02	2.60	1.98	2.51	2.95	2.40
$Y_{alq,1}$	g/kg <sub>daf</sub>	33.38	42.18	31.85	12.20	76.40	43.90	55.57	9.30	21.23	7.19

**Tabla 6.2.3.** Condiciones experimentales del lecho de dolomita de los experimentos 11 al 20.

Experimento n°		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
sólido		DS	DS	Magn	Magn	DS	DS	DS	DS	DS	DM
$W_{2,0}$	g	348	410	419	549	610	612	612	612	300	300
$Q_{air,2}$	Nl/min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$(H_2O/C)_{2,0}$	mol/át-g	1.78	2.09	2.43	3.74	1.69	3.06	2.53	2.70	3.75	5.58
$ER_2$		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$T_{2,C,m}$	°C	844	814	764	798	803	818	814	805	875	844
$\Delta P_2$	mmHg	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$dp_{2,0}$	mm	-2 +1.6	-2 +1.6	-2 +1	-2 +1.6	-2 +1.6	-2 +1.6	-2 +1.6	-2 +1.6	-2 +1.6	-2 +1.6
$L_{2,0}$	cm	20.0	20.0	19.0	20.0	30.0	30.0	30.0	30.0	15.0	15.0
$u_{mf}$	cm/s	55	55	45	55	55	55	55	55	55	55
$u_{2,o}$	cm/s	53	55	54	53	53	45	52	51	52	44
$u_{2,s}$	cm/s	57	59	57	57	56	55	54	57	53	47
$\tau_2$	s	0.36	0.35	0.34	0.36	0.55	0.60	0.56	0.55	0.29	0.33
$\tau'_2$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.062	0.071	0.074	0.097	0.110	0.120	0.113	0.111	0.056	0.065
$SV_2$	h <sup>-1</sup>	9870	10246	10488	9958	6517	6021	6389	6511	12616	10920



**Tabla 6.2.4.** Resultados del lecho de dolomita de los experimentos 11 al 20.

Experimento n°		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>2,S</sub>											
H <sub>2</sub>		14.0	18.0	17.0	14.4	13.0	12.5	11.2	16.0	12.0	18.6
CO		17.2	17.0	13.4	17.5	15.3	15.5	13.5	15.0	10.5	13.5
CO <sub>2</sub>		15.0	14.0	15.0	14.0	14.9	21.0	12.5	20.2	16.0	14.0
CH <sub>4</sub>		3.3	3.0	2.8	3.1	2.8	2.8	2.4	2.4	1.6	2.4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.1	1.0	1.1	1.0	1.1	0.0	1.0	1.0	0.8	0.7
N <sub>2</sub>		49.4	47.0	50.7	50.0	52.9	48.2	59.4	45.4	59.1	50.8
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>2,h</sub>											
H <sub>2</sub>		12.7	16.1	15.8	12.3	10.7	11.7	8.6	15.1	10.0	15.9
CO		15.7	15.2	12.5	14.9	12.6	14.5	10.4	14.2	8.8	11.6
CO <sub>2</sub>		13.7	12.5	14.0	12.0	12.3	19.6	9.6	19.1	13.3	12.0
CH <sub>4</sub>		3.0	2.7	2.6	2.6	2.3	2.6	1.8	2.3	1.3	2.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.0	0.9	1.0	0.9	0.9	0.0	0.8	0.9	0.7	0.6
N <sub>2</sub>		45.0	42.0	47.2	42.7	43.7	45.0	45.7	43.0	49.3	43.6
H <sub>2</sub> O		9.0	10.6	6.9	14.6	17.3	6.7	23.0	5.3	16.6	14.3
C <sub>alq,2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	1200	1100	850	500	1350	2140	1040	580	1000	200
P.C.I. <sub>2,S</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	5.6	5.8	5.2	5.5	5.0	4.4	4.4	5.1	3.7	5.0
P.C.I. <sub>2,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	5.1	5.2	4.9	4.7	4.2	4.1	3.4	4.8	3.1	4.3
Y <sub>gas,2,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.55	2.23	2.52	2.22	2.17	3.21	2.06	2.81	3.02	2.56
Y <sub>alq,2</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	3.1	2.4	2.1	1.1	2.9	6.9	2.1	1.6	3.0	0.5
X <sub>alq,2</sub>	%	91.4	94.6	93.6	91.5	96.4	87.3	96.3	84.3	86.1	93.3

**Tabla 6.2.5.** Condiciones experimentales del tercer lecho de los experimentos 11 al 20.

Experimento n°		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
sólido		G1-25 S	G1-25 S	G1-25 S	G1-25 S	G1-25 S	G1-25 S	G1-25 S	G1-25 S	G1-25 S	G1-25 S
$W_{3,0}$	g	451	185	102	185	200	200	200	200	150	102
$(H_2O/C)_{3,0}$	mol/át-g	1.72	2.29	1.44	3.29	3.97	2.24	6.45	1.25	5.87	4.34
$T_{3,C,m}$	°C	675	670	640	715	700	650	705	720	720	780
$\Delta P_3$	mmHg	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$dp_{3,0}$	mm	-5+2	-5+2	-5+2	-5+2	-5+2	-5+2	-5+2	-3+1	-5+3	-3+1
$L_{3,0}$	cm	11.0	22.0	22.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	8.0
$u_{mf}$	cm/s	>150	>150	>150	>150	>150	>150	>150	130	>150	130
$u_{3,0}$	cm/s	110	117	114	120	116	107	111	120	105	101
$u_{3,s}$	cm/s	124	118	115	129	118	109	111	118	114	110
$\tau_3$	s	0.094	0.187	0.192	0.088	0.094	0.102	0.099	0.092	0.101	0.076
$\tau'_3$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.085	0.035	0.020	0.033	0.038	0.041	0.040	0.037	0.030	0.021
$SV_3$	h <sup>-1</sup>	38253	19202	18771	40856	38237	35355	36384	38928	35742	47304

**Tabla 6.2.6.** Resultados del tercer lecho de los experimentos 11 al 20.

Experimento nº		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>3,s</sub>											
H <sub>2</sub>		24.1	21.0	18.0	20.3	14.5	13.0	13.0	19.0	17.0	24.4
CO		24.0	18.0	14.5	21.0	17.0	21.5	14.0	12.5	13.0	18.0
CO <sub>2</sub>		11.0	12.3	14.3	13.0	14.0	15.0	11.0	20.0	17.5	14.0
CH <sub>4</sub>		0.7	2.7	2.7	3.0	3.0	2.4	2.1	2.0	0.8	0.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.0	0.5	1.0	0.7	0.7	0.0	0.6	0.7	0.0	0.0
N <sub>2</sub>		40.2	45.6	49.5	42.0	50.8	45.6	59.3	45.9	51.7	45.6
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>3,h</sub>											
H <sub>2</sub>		23.8	19.2	17.0	19.2	12.2	12.5	10.0	18.2	14.9	21.4
CO		23.7	16.4	13.7	19.9	14.4	20.7	10.8	12.0	11.4	15.8
CO <sub>2</sub>		10.9	11.2	13.5	12.3	11.8	14.4	8.5	19.1	15.4	12.3
CH <sub>4</sub>		0.7	2.5	2.5	2.8	2.5	2.3	1.6	1.9	0.7	0.6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.0	0.5	0.9	0.7	0.6	0.0	0.5	0.6	0.0	0.0
N <sub>2</sub>		39.7	41.6	46.6	39.7	42.9	43.9	45.8	43.9	45.5	40.0
H <sub>2</sub> O		1.2	8.7	5.8	5.4	15.6	6.1	22.8	4.3	12.1	10.0
C <sub>alq,3</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	60	100	55	60	60	100	55	60	60	100
P.C.I. <sub>3,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	5.9	5.9	5.4	6.4	5.3	5.0	4.3	4.8	3.8	5.2
P.C.I. <sub>3,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	5.8	5.4	5.1	6.1	4.5	4.9	3.3	4.6	3.3	4.5
Y <sub>gas,3,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.91	2.25	2.56	2.40	2.21	3.29	2.06	2.75	3.30	2.82
Y <sub>alq,3</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	0.17	0.22	0.14	0.14	0.13	0.33	0.11	0.17	0.20	0.28
X <sub>tar,3</sub>	%	95.0	90.9	93.5	88.0	95.6	95.3	94.7	89.7	94.0	50.0
Q <sub>gas,3,h</sub>	Nl/min	27.0	25.7	26.0	26.9	25.0	24.4	23.4	24.4	23.5	21.4

**Tabla 6.3.1.** Alimentación de los experimentos 21 al 30.

Experimento n°		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
tiempo	h	2.0	7.0	5.0	5.0	5.0	2.7	4.0	2.0	3.0	1.8
$h_s$	% peso	22.0	23.0	23.2	23.5	21.0	23.0	22.0	25.0	25.0	25.0
m	kg/h	0.66	0.54	0.64	0.58	0.55	0.48	0.68	0.65	0.65	0.58
$m'$	g/min	11.0	9.0	10.7	9.6	9.2	8.0	11.4	10.9	10.9	9.6
throughput	kg/hm <sup>2</sup>	233	191	227	204	195	170	242	231	231	204
$Q_{air,1}$	Nl/min	13.7	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	12.8	12.8	11.0
$Q_{air,freeb}$	Nl/min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Q_{H_2O(v)}$	Nl/min	3.0	2.6	3.1	2.8	2.4	2.3	3.1	3.4	3.4	3.0

**Tabla 6.3.2.** Condiciones y resultados del gasificador de los experimentos 21 al 30.

Experimento n°		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
<b>CONDICIONES EXPERIMENTALES</b>											
ER (lecho)		0.35	0.34	0.29	0.32	0.33	0.39	0.27	0.34	0.34	0.33
ER (freeb)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H/C	át-g/át-g	2.21	2.26	2.26	2.28	2.17	2.26	2.21	2.35	2.35	2.35
O/C	át-g/át-g	1.75	1.76	1.66	1.73	1.69	1.85	1.58	1.80	1.80	1.78
$(H_2O/C)_{1,0}$	át-g/át-g	0.38	0.40	0.41	0.41	0.36	0.40	0.38	0.45	0.45	0.45
Composición del gas a la entrada (%vol) <sub>1,0</sub>											
N <sub>2</sub>		64.8	64.0	61.7	62.9	64.8	65.4	61.5	62.5	62.5	62.1
O <sub>2</sub>		17.2	17.0	16.4	16.7	17.2	17.4	16.4	16.6	16.6	16.5
H <sub>2</sub> O(v)		18.0	19.0	21.9	20.3	17.9	17.2	22.1	20.9	20.9	21.4

**Tabla 6.3.2 (cont.)**

Experimento n°		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$T_{1,C}$	°C	810	810	808	800	800	810	800	790	790	750
$T_{1,freeb}$	°C	505	505	530	540	550	500	600	560	560	540
$\Delta P_1$	mmHg	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
$L_1$	cm	20.0	20.0	19.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
$u_{1,0}$	cm/s	36	29	30	29	29	29	30	34	34	28
$u_{1,S}$	cm/s	49	42	45	43	43	42	47	51	51	40
$\tau_1$	s	0.47	0.56	0.50	0.55	0.56	0.57	0.52	0.47	0.47	0.59

**RESULTADOS**

Composición del gas a la salida en base seca (%vol)<sub>1,S</sub>

$H_2$		10.0	7.0	9.5	7.7	8.4	6.5	9.4	10.7	10.7	7.0
CO		15.0	15.5	18.0	16.8	18.0	17.7	18.4	18.0	18.0	14.0
CO <sub>2</sub>		9.0	14.1	13.5	13.9	14.0	15.0	14.1	14.8	14.8	13.5
CH <sub>4</sub>		3.6	3.5	4.5	3.9	3.3	2.9	4.6	3.3	3.3	3.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.7	1.8	2.3	2.1	1.4	0.9	2.3	1.6	1.6	1.2
N <sub>2</sub>		60.7	58.1	52.2	55.6	54.9	57.0	51.2	51.6	51.6	61.3
(H <sub>2</sub> O) <sub>1,h</sub> *	%vol	21.9	23.2	21.1	22.0	20.9	21.6	22.4	19.2	19.2	27.4
$C_{alq,1}$	mg/Nm <sup>3</sup>	2000	3200	10000	9000	10100	2800	8000	5302	5302	9000
P.C.I. <sub>1,S</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	5.3	5.1	6.3	5.6	5.3	4.6	6.4	5.6	5.6	4.4
P.C.I. <sub>1,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.2	3.9	5.0	4.4	4.2	3.6	5.0	4.5	4.5	3.2
$Y_{gas,1,h}$	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.36	2.47	2.23	2.38	2.46	2.83	2.14	2.60	2.60	2.33
$Y_{alq,1}$	g/kg <sub>daf</sub>	4.71	7.92	22.25	21.42	24.82	7.92	17.12	13.78	13.78	21.01

**Tabla 6.3.3.** Condiciones experimentales del lecho de dolomita de los experimentos 21 al 30.

Experimento n°		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
sólido		DM	DM	DCh	DCh	DN	DN	DN	DN	DN	DN
$W_{2,0}$	g	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
$Q_{air,2}$	Nl/min	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
$(H_2O/C)_{2,0}$	mol/át-g	3.78	3.87	2.38	2.80	3.20	5.25	2.64	3.13	3.13	5.05
$ER_2$		0.00	0.00	0.00	0.00	0.053	0.00	0.00	0.00	0.026	0.00
$T_{2,C,m}$	°C	810	820	814	787	870	850	830	800	880	850
$\Delta P_2$	mmHg	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$dp_{2,0}$	mm	-2 +1.6	-2 +1.6	-1.6 +1	-2 +1.6	-2 +1.6	-2 +1.6	-2 +1.6	-2 +1.6	-2 +1.6	-2 +1.6
$L_{2,0}$	cm	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	14.5	14.5	15.0	15.0	15.0
$u_{mf}$	cm/s	55	55	35	55	55	55	55	55	55	55
$u_{2,o}$	cm/s	52	45	48	45	49	46	51	55	60	46
$u_{2,s}$	cm/s	54	47	52	44	49	49	53	56	60	47
$\tau_2$	s	0.28	0.33	0.30	0.34	0.30	0.31	0.28	0.27	0.25	0.32
$\tau'_2$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.056	0.064	0.059	0.066	0.060	0.062	0.057	0.053	0.049	0.063
$SV_2$	h <sup>-1</sup>	12701	10973	12002	10675	11827	11801	12826	13243	14291	11222

**Tabla 6.3.4.** Resultados del lecho de dolomita de los experimentos 21 al 30.

Experimento n°		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>2,s</sub>											
H <sub>2</sub>		24.0	16.0	19.3	14.5	13.0	15.0	17.9	19.1	18.1	12.0
CO		11.0	14.0	14.1	11.0	15.0	19.0	16.2	14.5	13.0	12.5
CO <sub>2</sub>		11.5	16.0	18.5	15.9	14.2	15.7	15.3	15.8	16.5	15.0
CH <sub>4</sub>		3.1	3.2	4.5	3.5	3.0	3.3	4.1	3.2	3.0	2.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.4	1.4	2.1	1.4	0.9	0.7	1.8	1.2	1.3	1.0
N <sub>2</sub>		49.0	49.4	41.5	53.7	54.0	46.3	44.7	46.2	48.1	57.0
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>2,h</sub>											
H <sub>2</sub>		22.5	13.8	17.8	11.8	10.4	13.5	15.3	17.0	15.7	9.1
CO		10.3	12.1	13.0	8.9	12.0	17.1	13.8	12.9	11.3	9.5
CO <sub>2</sub>		10.8	13.8	17.0	12.9	11.4	14.1	13.1	14.0	14.3	11.4
CH <sub>4</sub>		2.9	2.8	4.1	2.8	2.4	3.0	3.5	2.8	2.6	1.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.3	1.2	1.9	1.1	0.7	0.6	1.5	1.1	1.1	0.8
N <sub>2</sub>		46.0	42.6	38.2	43.5	43.3	41.6	38.2	41.1	41.7	43.1
H <sub>2</sub> O		6.2	13.7	7.9	18.9	19.7	10.1	14.6	11.1	13.4	24.3
C <sub>alq,2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	160	230	560	1300	180	250	470	870	150	1200
P.C.I. <sub>2,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	5.9	5.5	6.8	5.1	4.9	5.7	6.6	5.8	5.5	4.4
P.C.I. <sub>2,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	5.6	4.8	6.3	4.1	4.0	5.1	5.6	5.2	4.8	3.3
Y <sub>gas,2,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.44	2.61	2.43	2.37	2.93	3.06	2.24	2.65	2.84	2.42
Y <sub>alq,2</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	0.4	0.6	1.4	3.1	0.5	0.8	1.1	2.3	0.4	2.9
X <sub>alq,2</sub>	%	92.0	92.8	94.4	85.6	98.2	91.1	94.1	83.6	97.2	86.7

**Tabla 6.3.5.** Condiciones experimentales del tercer lecho de los experimentos 21 al 30.

Experimento n°		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
sólido		G1-25 S	G1-25 S	G1-25 S	G1-25 S	ICI 57-3	UCI	UCI	G1-25 S	G1-25 S	Inerte
$W_{3,0}$	g	101	99	100	100	100	100	100	99	99	80
$(H_2O/C)_{3,0}$	mol/át-g	1.12	2.63	0.98	3.56	5.19	2.37	2.19	2.17	2.75	6.74
$T_{3,C,m}$	°C	750	800	800	750	740	800	800	800	800	800
$\Delta P_3$	mmHg	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$dp_{3,0}$	mm	-3+1	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0
$L_{3,0}$	cm	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
$u_{mf}$	cm/s	n.d.	65	65	65	65	65	65	65	65	65
$u_{3,o}$	cm/s	116	105	117	98	100	107	117	127	126	103
$u_{3,s}$	cm/s	122	109	115	104	105	117	117	131	131	104
$\tau_3$	s	0.051	0.056	0.052	0.060	0.058	0.054	0.051	0.047	0.047	0.058
$\tau'_3$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.019	0.020	0.019	0.022	0.022	0.020	0.019	0.017	0.017	0.017
$SV_3$	h <sup>-1</sup>	71258	64221	69571	60450	61580	67144	70274	77304	77375	62245



**Tabla 6.3.6.** Resultados del tercer lecho de los experimentos 21 al 30.

Experimento n°		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>3,S</sub>											
H <sub>2</sub>		28.0	23.0	18.4	17.3	17.1	20.0	23.0	21.9	20.0	13.0
CO		13.5	16.5	13.7	13.7	14.0	22.0	17.2	15.0	13.0	13.0
CO <sub>2</sub>		11.0	13.5	18.1	15.3	18.0	15.4	12.1	17.0	18.0	14.5
CH <sub>4</sub>		2.7	2.6	4.3	3.4	3.0	2.6	3.3	2.6	2.4	2.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.6	0.2	2.0	0.73	0.50	0.01	0.58	0.40	0.40	1.0
N <sub>2</sub>		44.2	44.2	43.5	45.6	47.4	40.0	43.8	45.6	45.6	56.0
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>3,h</sub>											
H <sub>2</sub>		27.7	21.3	16.4	15.6	14.8	19.2	20.0	19.1	17.6	10.0
CO		13.3	15.2	12.2	12.3	12.1	21.1	14.9	13.1	11.4	10.0
CO <sub>2</sub>		10.9	12.5	16.1	13.8	15.6	14.8	10.5	14.8	15.8	11.1
CH <sub>4</sub>		2.7	2.4	3.8	3.1	2.6	2.5	2.9	2.3	2.1	1.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.6	0.2	1.8	0.7	0.4	0.0	0.5	0.3	0.4	0.8
N <sub>2</sub>		43.7	40.8	38.8	41.0	41.0	38.3	38.1	39.8	40.1	42.9
H <sub>2</sub> O		1.1	7.6	10.8	13.6	13.6	4.2	13.2	10.5	12.6	23.3
C <sub>alq,3</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	55	60	60	100	55	60	60	100	50	50
P.C.I. <sub>3,S</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	6.1	5.7	6.5	5.3	5.1	5.9	6.2	5.5	4.9	4.6
P.C.I. <sub>3,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	6.1	5.3	5.8	4.8	4.4	5.7	5.5	4.8	4.4	3.5
Y <sub>gas,3,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.58	2.74	2.39	2.54	3.12	3.36	2.25	2.74	2.97	2.43
Y <sub>alq,3</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	0.14	0.16	0.14	0.25	0.17	0.20	0.14	0.27	0.15	0.12
X <sub>tar,3</sub>	%	65.6	73.9	89.3	92.3	69.4	76.0	87.2	88.5	66.7	95.8
Q <sub>gas,3,h</sub>	Nl/min	24.5	21.0	22.1	20.9	21.4	22.4	22.5	25.1	25.2	20.0

**Tabla 6.4.1.** Alimentación de los experimentos 31 al 40.

Experimento n°		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
tiempo	h	1.7	3.5	5.5	5.0	4.2	5.5	3.1	3.0	1.4	0.7
$h_s$	% peso	19.0	19.0	25.0	22.0	32.0	24.0	23.0	18.0	18.0	18.0
m	kg/h	0.68	0.68	0.47	0.27	0.74	0.67	0.72	0.72	0.72	0.72
m'	g/min	11.3	11.3	7.9	4.5	12.4	11.1	12.0	12.0	12.0	12.0
throughput	kg/hm <sup>2</sup>	240	240	168	96	263	236	255	255	255	255
$Q_{air,1}$	Nl/min	12.8	12.8	11.0	8.2	11.0	11.0	11.0	12.8	10.6	10.6
$Q_{air,freeb}$	Nl/min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2
$Q_{H_2O(v)}$	Nl/min	2.7	2.7	2.5	1.2	4.9	3.3	3.4	2.7	2.7	2.7

**Tabla 6.4.2.** Condiciones y resultados del gasificador de los experimentos 31 al 40.

Experimento n°		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
CONDICIONES EXPERIMENTALES											
ER (lecho)		0.30	0.30	0.39	0.50	0.28	0.28	0.26	0.28	0.23	0.23
ER (freeb)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
H/C	át-g/át-g	2.08	2.08	2.35	2.21	2.72	2.30	2.26	2.04	2.04	2.04
O/C	át-g/át-g	1.59	1.59	1.93	2.09	1.87	1.66	1.58	1.53	1.43	1.53
$(H_2O/C)_{1,0}$	át-g/át-g	0.31	0.31	0.45	0.38	0.63	0.42	0.40	0.29	0.29	0.29
Composición del gas a la entrada (%vol) <sub>1,0</sub>											
N <sub>2</sub>		65.4	65.4	64.6	68.7	54.5	60.7	60.2	65.3	63.1	63.1
O <sub>2</sub>		17.4	17.4	17.2	18.3	14.5	16.1	16.0	17.4	16.8	16.8
H <sub>2</sub> O(v)		17.2	17.2	18.3	13.0	31.0	23.2	23.8	17.3	20.2	20.2

**Tabla 6.4.2 (cont.)**

Experimento n°		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
$T_{L,C}$	°C	800	800	800	610	710	800	800	800	800	800
$T_{1,freeb}$	°C	530	530	500	500	560	540	500	550	550	550
$\Delta P_1$	mmHg	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
$L_1$	cm	19.0	19.0	20.0	20.0	20.0	19.0	15.5	18.0	18.0	18.0
$u_{1,0}$	cm/s	33	33	29	17	31	31	31	33	28	28
$u_{1,s}$	cm/s	50	50	40	22	42	45	46	50	44	42
$\tau_1$	s	0.46	0.46	0.58	1.02	0.54	0.50	0.40	0.43	0.50	0.51

RESULTADOS

Composición del gas a la salida en base seca (%vol)<sub>1,s</sub>

$H_2$		8.1	8.1	5.0	4.5	8.0	6.0	8.1	6.0	7.3	6.9
CO		18.0	18.0	14.0	13.0	17.0	16.0	18.0	17.3	19.4	18.3
CO <sub>2</sub>		13.5	13.5	18.0	19.0	11.0	17.0	13.5	14.7	12.3	15.2
CH <sub>4</sub>		4.5	4.5	4.0	2.7	4.2	5.0	4.5	4.5	5.9	5.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		2.3	2.3	2.3	1.1	2.1	2.3	2.3	1.8	2.3	2.0
N <sub>2</sub>		53.6	53.6	56.7	59.7	57.7	53.7	53.6	55.7	52.8	52.6
(H <sub>2</sub> O) <sub>1,h</sub> *	%vol	19.2	19.2	19.1	14.6	30.4	24.0	25.0	22.6	22.7	19.1
C <sub>alq,1</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	7200	7200	5000	22000	23000	16000	21000	16500	27400	20500
P.C.I. <sub>1,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	6.2	6.2	5.1	3.8	5.8	5.9	6.2	5.6	6.8	6.1
P.C.I. <sub>1,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	5.0	5.0	4.2	3.2	4.0	4.5	4.6	4.3	5.3	5.0
Y <sub>gas,1,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.30	2.30	2.82	3.34	2.02	2.16	2.00	2.15	1.84	2.18
Y <sub>alq,1</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	16.54	16.54	14.12	73.48	46.38	34.64	41.95	35.44	50.50	44.67

**Tabla 6.4.3.** Condiciones experimentales del lecho de dolomita de los experimentos 31 al 40.

Experimento n°		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
sólido		DN	DN	Inerte	DN	DCh	DCh	DCh	DM	DM	DM
$W_{2,0}$	g	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
$Q_{air,2}$	Nl/min	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	0.0
$(H_2O/C)_{2,0}$	mol/át-g	2.24	2.24	2.44	1.85	3.14	2.41	2.41	2.51	1.78	1.77
$ER_2$		0.00	0.023	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.047	0.00
$T_{2,C,m}$	°C	840	850	850	850	830	850	855	820	860	850
$\Delta P_2$	mmHg	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$dp_{2,0}$	mm	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.2+1	-2 +1.6	-2 +1.6	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1
$L_{2,0}$	cm	15	14.5	15	15	15	15	15	15	15	15
$u_{mf}$	cm/s	35	35	25	55	55	35	35	35	35	35
$u_{2,o}$	cm/s	55	56	45	30	50	50	51	54	50	48
$u_{2,s}$	cm/s	61	61	45	29	53	54	58	57	56	50
$\tau_2$	s	0.25	0.25	0.33	0.50	0.29	0.29	0.28	0.27	0.28	0.31
$\tau'_2$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.051	0.050	0.066	0.099	0.057	0.057	0.054	0.053	0.055	0.060
$SV_2$	h <sup>-1</sup>	14341	14527	10763	7150	12376	12468	13059	13265	12767	11791

**Tabla 6.4.4.** Resultados del lecho de dolomita de los experimentos 31 al 40.

Experimento n°		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>2,s</sub>											
H <sub>2</sub>		17.5	16.2	8.0	6.0	13.0	13.0	17.5	13.2	14.0	15.0
CO		17.0	15.5	12.0	7.0	15.0	15.0	17.0	16.2	16.4	16.4
CO <sub>2</sub>		18.0	19.0	19.0	20.0	13.0	19.0	18.0	15.5	17.9	15.7
CH <sub>4</sub>		3.6	3.4	4.0	2.4	4.0	4.5	3.6	4.5	4.7	5.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		2.0	2.1	1.0	0.9	1.2	2.1	2.0	1.2	1.3	1.0
N <sub>2</sub>		41.9	43.8	56.0	63.7	53.8	46.4	41.9	49.4	45.7	46.9
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>2,h</sub>											
H <sub>2</sub>		16.2	14.6	6.5	4.9	9.2	10.7	14.9	11.0	11.2	13.0
CO		15.8	14.0	9.7	5.7	10.6	12.3	14.5	13.5	13.2	14.2
CO <sub>2</sub>		16.7	17.1	15.4	16.4	9.2	15.6	15.3	12.9	14.4	13.6
CH <sub>4</sub>		3.3	3.1	3.2	2.0	2.8	3.7	3.1	3.7	3.8	4.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.9	1.9	0.8	0.7	0.8	1.7	1.7	1.0	1.0	0.9
N <sub>2</sub>		38.9	39.5	45.4	52.1	38.0	38.1	35.7	41.1	36.7	40.6
H <sub>2</sub> O		7.1	9.8	18.8	18.1	29.5	17.8	14.8	16.8	19.7	13.5
C <sub>alq,2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	850	405	1700	2100	2000	1000	2650	3700	1000	3100
P.C.I. <sub>2,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	6.5	6.2	4.5	3.0	5.5	6.2	6.5	5.9	6.1	6.2
P.C.I. <sub>2,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	6.1	5.6	3.7	2.4	3.9	5.1	5.6	4.9	4.9	5.4
Y <sub>gas,2,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.59	2.77	2.86	3.26	2.17	2.34	2.30	2.26	2.57	2.30
Y <sub>alq,2</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	2.2	1.1	4.9	6.8	4.3	2.3	6.1	8.4	2.6	7.1
X <sub>alq,2</sub>	%	88.2	94.4	66.0	90.5	91.3	93.8	87.4	77.6	96.4	84.9

**Tabla 6.4.5.** Condiciones experimentales del tercer lecho de los experimentos 31 al 40.

Experimento n°		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
sólido		UCI	UCI	ICI 46-1	ICI 46-1	R - 67	R - 67	Ni-5282	ICI 46-1	ICI 46-1	ICI 46-1
$W_{3,0}$	g	100	100	80	80	80	80	80	80	80	80
$(H_2O/C)_{3,0}$	mol/át-g	0.99	1.42	3.66	4.79	6.07	2.43	2.14	2.64	3.26	2.05
$T_{3,C,m}$	°C	800	800	740	800	800	800	780	800	800	800
$\Delta P_3$	mmHg	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$dp_{3,0}$	mm	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	3/64"	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0
$L_{3,0}$	cm	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	7.0	6.0	6.0	6.0
$u_{mf}$	cm/s	65	65	65	65	65	65	110	65	65	65
$u_{3,o}$	cm/s	134	133	93	64	118	117	123	127	121	110
$u_{3,s}$	cm/s	129	132	100	65	128	119	119	135	124	116
$\tau_3$	s	0.046	0.045	0.062	0.093	0.049	0.051	0.058	0.05	0.05	0.05
$\tau'_3$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.017	0.017	0.018	0.027	0.014	0.015	0.015	0.014	0.014	0.016
$SV_3$	h <sup>-1</sup>	78944	79544	57824	38626	73834	70719	62218	78446	73578	67691

**Tabla 6.4.6.** Resultados del tercer lecho de los experimentos 31 al 40.

Experimento nº		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>3,s</sub>											
	H <sub>2</sub>	18.0	16.9	21.0	9.0	21.9	17.0	18.0	15.5	16.1	17.0
	CO	18.7	18.0	16.0	8.0	17.5	18.0	18.7	17.4	17.9	19.1
	CO <sub>2</sub>	13.4	15.0	15.0	18.0	16.0	15.0	13.4	17.3	17.2	15.7
	CH <sub>4</sub>	3.3	3.2	1.7	2.0	3.0	4.0	3.3	3.6	4.5	4.7
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.90	1.00	0.20	0.50	0.5	0.80	0.90	0.57	0.55	0.41
	N <sub>2</sub>	45.7	45.9	46.1	62.5	45.6	45.2	45.7	45.6	43.8	43.1
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>3,h</sub>											
	H <sub>2</sub>	15.9	14.7	19.2	7.5	16.7	14.1	14.5	13.1	13.2	15.1
	CO	16.5	15.7	14.6	6.6	13.3	15.0	15.0	14.7	14.6	17.0
	CO <sub>2</sub>	11.8	13.1	13.7	14.9	12.2	12.5	10.8	14.7	14.1	14.0
	CH <sub>4</sub>	2.9	2.8	1.6	1.7	2.3	3.3	2.7	3.1	3.7	4.2
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.8	0.9	0.2	0.4	0.4	0.7	0.7	0.5	0.4	0.4
	N <sub>2</sub>	40.3	40.0	42.1	51.9	34.7	37.6	36.8	38.6	35.8	38.3
	H <sub>2</sub> O	11.8	12.8	8.6	17.0	20.4	16.8	19.6	15.3	18.2	11.0
C <sub>atq,3</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	55	55	25	2	50	13	192	100	55	60
P.C.I. <sub>3,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	6.1	5.9	5.0	3.0	6.0	6.1	6.1	5.6	6.1	6.3
P.C.I. <sub>3,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	5.4	5.2	4.6	2.5	4.6	5.1	4.9	4.8	5.0	5.6
Y <sub>gas,3,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.49	2.73	3.11	3.28	2.42	2.38	2.22	2.43	2.64	2.45
Y <sub>alq,3</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	0.14	0.15	0.08	0.01	0.12	0.03	0.43	0.24	0.15	0.15
X <sub>tar,3</sub>	%	93.5	86.4	98.5	99.9	97.5	98.7	92.8	97.3	94.5	98.1
Q <sub>gas,3,h</sub>	Nl/min	24.8	25.3	20.3	12.4	24.6	22.8	23.3	25.9	23.8	22.3

**Tabla 6.5.1.** Alimentación de los experimentos 41 al 50.

Experimento n°		41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
tiempo	h	2.8	1.4	0.8	2.1	2.3	3.7	2.9	4.0	2.0	5.7
$h_s$	% peso	24.0	24.0	24.0	15.0	14.0	16.0	12.8	15.2	12.8	15.8
$m$	kg/h	0.71	0.71	0.71	0.80	0.75	1.09	0.73	0.93	0.93	0.59
$m'$	g/min	11.8	11.8	11.8	13.4	12.5	18.2	12.1	15.5	15.5	9.8
throughput	kg/hm <sup>2</sup>	250	250	250	284	265	386	257	329	329	208
$Q_{air,1}$	Nl/min	12.8	10.6	10.6	12.8	12.8	12.8	11.5	11.3	13.1	12.8
$Q_{air,freeb}$	Nl/min	0.0	0.0	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Q_{H_2O(v)}$	Nl/min	3.5	3.5	3.5	2.5	2.2	3.6	1.9	2.9	2.5	1.9

**Tabla 6.5.2.** Condiciones y resultados del gasificador de los experimentos 41 al 50.

Experimento n°		41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
CONDICIONES EXPERIMENTALES											
ER (lecho)		0.31	0.26	0.26	0.24	0.26	0.18	0.24	0.19	0.21	0.34
ER (freeb)		0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H/C	át-g/át-g	2.30	2.30	2.30	1.93	1.89	1.96	1.85	1.93	1.85	1.96
O/C	át-g/át-g	1.72	1.60	1.73	1.39	1.40	1.28	1.33	1.27	1.28	1.60
$(H_2O/C)_{1,0}$	át-g/át-g	0.42	0.42	0.42	0.24	0.22	0.26	0.20	0.24	0.20	0.25
Composición del gas a la entrada (%vol) <sub>1,0</sub>											
N <sub>2</sub>		62.0	59.3	59.3	66.1	67.5	61.6	67.7	62.7	66.5	68.7
O <sub>2</sub>		16.5	15.8	15.8	17.6	18.0	16.4	18.0	16.7	17.7	18.3
H <sub>2</sub> O(v)		21.6	24.9	24.9	16.3	14.5	22.0	14.4	20.6	15.9	13.1



**Tabla 6.5.2 (cont.)**

Experimento n°		41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
$T_{1,c}$	°C	800	800	800	800	800	800	765	780	775	775
$T_{1,freeb}$	°C	550	550	550	550	550	550	660	650	650	650
$\Delta P_1$	mmHg	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
$L_1$	cm	18	18	18	18	18	19	18.0	26.0	26.0	26.0
$u_{1,0}$	cm/s	35	30	30	33	32	35	28	30	32	31
$u_{1,s}$	cm/s	51	47	41	54	52	62	47	52	57	46
$\tau_1$	s	0.42	0.47	0.50	0.42	0.43	0.39	0.48	0.63	0.58	0.67

**RESULTADOS**

Composición del gas a la salida en base seca (%vol)<sub>1,s</sub>

$H_2$		5.2	6.2	5.3	8.6	8.1	11.5	6.6	13.5	10.6	7.9
CO		16.9	18.8	17.3	22.1	20.0	26.0	17.9	17.1	19.0	14.2
CO <sub>2</sub>		15.1	15.3	14.1	13.4	14.3	8.0	17.4	14.7	15.6	18.0
CH <sub>4</sub>		4.0	4.9	4.6	5.9	4.9	6.2	5.70	4.10	7.20	4.64
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.2	1.5	1.2	2.9	2.6	3.2	1.5	2.0	3.1	1.3
N <sub>2</sub>		57.6	53.3	57.5	47.1	50.1	45.1	50.9	48.6	44.5	53.9
(H <sub>2</sub> O) <sub>1,h</sub> *	%vol	26.8	27.8	24.8	14.8	17.6	22.1	20.7	26.6	14.5	15.6
$C_{alq,1}$	mg/Nm <sup>3</sup>	9800	13500	13500	21500	12000	16600	18000	10400	9500	9700
P.C.I. <sub>1,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.9	5.8	5.2	7.6	6.8	8.7	6.1	6.3	8.1	5.2
P.C.I. <sub>1,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	3.6	4.2	3.9	6.5	5.6	6.8	4.8	4.6	6.9	4.4
$Y_{gas,1,h}$	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.32	2.07	2.33	2.03	2.11	1.67	1.98	1.70	1.86	2.49
$Y_{alq,1}$	g/kg <sub>daf</sub>	22.75	27.98	31.47	43.57	25.31	27.78	35.6	17.7	17.6	24.2

**Tabla 6.5.3.** Condiciones experimentales del lecho de dolomita de los experimentos 41 al 50.

Experimento n°		41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
sólido		Inerte	Inerte	Inerte	DM	DM	DM	DCh	DM	DCh	DCh
$W_{2,0}$	g	630	630	630	287	318	320	350	390	350	380
$Q_{air,2}$	NI/min	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$(H_2O/C)_{2,0}$	mol/át-g	4.22	3.49	3.29	1.09	1.70	1.75	2.09	3.48	1.11	2.00
$ER_2$		0.00	0.058	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$T_{2,c,m}$	°C	850	850	850	805	836	867	850	845	845	845
$\Delta P_2$	mmHg	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$dp_{2,0}$	mm	-0,8 +0,5	-0,8 +0,5	-0,8 +0,5	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-2 +1.6	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1
$L_{2,0}$	cm	20.0	20.0	20.0	14.0	15.5	14.5	16.0	18.0	16.0	18.0
$u_{mf}$	cm/s	32	32	32	35	35	35	55	35	35	35
$u_{2,o}$	cm/s	57	53	47	57	57	69	53	59	64	52
$u_{2,s}$	cm/s	58	55	49	59	61	77	58	62	68	55
$\tau_2$	s	0.35	0.37	0.42	0.24	0.26	0.20	0.29	0.30	0.24	0.34
$\tau'_2$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.11	0.11	0.13	0.05	0.05	0.04	0.062	0.063	0.052	0.070
$SV_2$	h <sup>-1</sup>	10294	9696	8649	15001	13711	18158	12465	12068	14888	10686

**Tabla 6.5.4.** Resultados del lecho de dolomita de los experimentos 41 al 50.

Experimento n°		41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>2,s</sub>											
H <sub>2</sub>		7.4	8.1	8.4	17.9	17.9	21.0	12.3	21.0	20.2	12.4
CO		15.6	16.4	16.0	17.5	18.2	21.5	22.3	19.9	22.1	16.3
CO <sub>2</sub>		16.7	17.9	15.0	15.5	15.7	15.0	14.9	12.1	12.2	16.8
CH <sub>4</sub>		4.0	4.7	4.6	5.4	4.4	6.0	4.90	3.75	5.89	4.21
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.1	1.3	1.0	2.2	1.6	2.4	0.6	0.9	2.2	0.9
N <sub>2</sub>		55.2	51.6	55.0	41.5	42.2	34.1	45.0	42.5	37.4	49.4
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>2,h</sub>											
H <sub>2</sub>		5.5	5.9	6.4	16.6	16.4	19.3	10.2	16.7	19.2	10.9
CO		11.7	11.9	12.3	16.3	16.7	19.8	18.4	15.8	21.0	14.3
CO <sub>2</sub>		12.5	13.0	11.5	14.4	14.4	13.8	12.3	9.6	11.6	14.8
CH <sub>4</sub>		3.0	3.4	3.5	5.0	4.0	5.5	4.0	3.0	5.6	3.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.8	0.9	0.8	2.0	1.5	2.2	0.5	0.7	2.1	0.7
N <sub>2</sub>		41.4	37.4	42.2	38.6	38.7	31.4	37.1	33.8	35.5	43.4
H <sub>2</sub> O		25.0	27.6	23.3	7.1	8.2	7.9	17.5	20.4	5.0	12.2
C <sub>alq,2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	5020	2100	2100	6100	2500	3096	1650	1500	720	1000
P.C.I. <sub>2,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.9	5.5	5.3	7.4	6.8	8.6	6.4	6.7	8.5	5.5
P.C.I. <sub>2,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	3.7	4.0	4.1	7.0	6.3	8.0	5.3	5.4	8.1	4.9
Y <sub>gas,2,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.37	2.74	2.40	2.12	2.26	1.90	2.17	1.81	2.00	2.63
Y <sub>alq,2</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	11.9	5.8	5.0	12.9	5.7	5.9	3.6	2.7	1.4	2.6
X <sub>alq,2</sub>	%	48.8	84.4	84.4	71.6	79.2	81.3	90.8	85.6	92.4	89.7

**Tabla 6.5.5.** Condiciones experimentales del tercer lecho de los experimentos 41 al 50.

Experimento n°		41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
sólido		R - 67	R - 67	R - 67	G1-50	G1-50	G1-50	ICI 46-1	Ni-5282	inert	RKS - 1
$W_{3,0}$	g	264	264	264	200	170	156	100	65	230	100
$(H_2O/C)_{3,0}$	mol/át-g	4.56	4.90	4.31	0.70	1.11	0.75	3.29	4.39	0.51	2.28
$T_{3,C,m}$	°C	800	800	800	660	800	729	815	800	760	800
$\Delta P_3$	mmHg	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$dp_{3,0}$	mm	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-3 +2	E 3/64"	+ 4	-1,6+1,0
$L_{3,0}$	cm	17.0	17.0	17.0	13.0	11.5	10.0	6.5	6.5	11.0	6.0
$u_{mf}$	cm/s	65	65	65	65	65	65	140	110	n. d.	65
$u_{3,o}$	cm/s	126	119	106	117	134	155	128	136	144	120
$u_{3,s}$	cm/s	147	132	121	134	150	169	132	137	145	124
$\tau_3$	s	0.12	0.14	0.15	0.10	0.08	0.06	0.05	0.05	0.08	0.05
$\tau'_3$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.043	0.047	0.051	0.035	0.026	0.021	0.017	0.011	0.035	0.018
$SV_3$	h <sup>-1</sup>	28922	26566	24086	34875	44510	58230	71838	75431	47310	73000

**Tabla 6.5.6.** Resultados del tercer lecho de los experimentos 41 al 50.

Experimento n°		41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>3,s</sub>											
	H <sub>2</sub>	22.7	19.1	18.0	25.0	26.0	27.0	15.2	21.3	20.1	16.8
	CO	21.8	21.1	21.5	24.0	23.9	29.0	24.3	20.4	22.5	19.2
	CO <sub>2</sub>	14.5	15.7	15.3	12.9	12.2	9.0	13.7	11.7	12.0	14.1
	CH <sub>4</sub>	0.1	2.5	3.1	3.0	2.5	3.0	4.70	3.55	5.40	3.70
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0	0.50	0.50	0.5	0.20	0.50	0.00	0.68	2.10	0.18
	N <sub>2</sub>	40.9	41.1	41.6	34.6	35.2	31.5	42.1	42.3	37.9	46.1
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>3,h</sub>											
	H <sub>2</sub>	19.6	15.7	15.9	24.3	25.7	24.7	13.0	16.9	18.8	15.4
	CO	18.8	17.3	19.0	23.4	23.6	26.6	20.7	16.2	21.0	17.5
	CO <sub>2</sub>	12.5	12.9	13.5	12.6	12.0	8.2	11.7	9.3	11.2	12.8
	CH <sub>4</sub>	0.1	2.1	2.7	2.9	2.5	2.7	4.0	2.8	5.0	3.4
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0	0.4	0.4	0.5	0.2	0.5	0.0	0.5	2.0	0.2
	N <sub>2</sub>	35.4	33.8	36.8	33.7	34.7	28.8	35.9	33.6	35.4	42.1
	H <sub>2</sub> O	13.5	17.8	11.5	2.6	1.3	8.4	14.7	20.6	6.7	8.7
C <sub>alq,3</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	10	40	40	390	96	355	10	100	660	80
P.C.I. <sub>3,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	5.2	6.0	6.1	7.2	6.9	8.0	6.5	6.6	8.3	5.8
P.C.I. <sub>3,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.5	4.9	5.5	7.0	6.8	7.4	5.6	5.3	7.7	5.3
Y <sub>gas,3,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.85	3.07	2.81	2.46	2.55	2.09	2.25	1.83	2.01	2.72
Y <sub>alq,3</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	0.03	0.12	0.11	0.96	0.24	0.74	0.02	0.18	1.33	0.22
X <sub>tar,3</sub>	%	99.8	98.1	98.1	93.6	96.2	88.5	99.4	93.3	8.3	92.0
Q <sub>gas,3,h</sub>	Nl/min	28.3	25.3	23.3	25.8	28.8	32.4	19.8	16.2	28.9	21.8

**Tabla 6.6.1.** Alimentación de los experimentos 51 al 60.

Experimento n°		51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
tiempo	h	6.0	6.0	5.1	6.7	3.8	3.7	4.0	4.0	4.0	4.0
$h_s$	% peso	18.1	15.0	15.4	30.3	23.7	25.3	31.5	18.7	39.9	19.2
m	kg/h	0.56	0.56	0.57	0.66	0.69	0.87	0.91	0.79	0.94	0.87
m'	g/min	9.3	9.3	9.5	11.0	11.5	14.5	15.1	13.2	15.6	14.5
throughput	kg/hm <sup>2</sup>	197	197	202	233	244	308	320	280	331	308
$Q_{air,1}$	Nl/min	13.4	11.3	10.9	10.7	10.7	12.0	11.6	11.2	11.2	12.7
$Q_{air,freeb}$	Nl/min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Q_{H_2O(v)}$	Nl/min	2.1	1.7	1.8	4.1	3.4	4.6	5.9	3.1	7.7	3.5

**Tabla 6.6.2.** Condiciones y resultados del gasificador de los experimentos 51 al 60.

Experimento n°		51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
CONDICIONES EXPERIMENTALES											
ER (lecho)		0.38	0.31	0.29	0.30	0.26	0.24	0.24	0.23	0.26	0.23
ER (freeb)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H/C	át-g/át-g	2.05	1.93	1.94	2.62	2.29	2.36	2.69	2.07	3.24	2.09
O/C	át-g/át-g	1.74	1.53	1.50	1.86	1.61	1.60	1.77	1.42	2.08	1.45
$(H_2O/C)_{1,0}$	át-g/át-g	0.30	0.24	0.24	0.59	0.42	0.46	0.62	0.31	0.90	0.32
Composición del gas a la entrada (%vol) <sub>1,0</sub>											
N <sub>2</sub>		68.3	68.5	67.7	56.9	60.0	57.2	52.3	62.0	46.7	62.1
O <sub>2</sub>		18.2	18.2	18.0	15.1	15.9	15.2	13.9	16.5	12.4	16.5
H <sub>2</sub> O(v)		13.5	13.3	14.3	27.9	24.1	27.6	33.8	21.5	40.9	21.4

**Tabla 6.6.2 (cont.)**

Experimento n°		51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
$T_{1,C}$	°C	805	800	795	800	800	785	770	805	815	805
$T_{1,freeb}$	°C	605	650	655	700	700	700	700	700	700	700
$\Delta P_1$	mmHg	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
$L_1$	cm	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0
$u_{1,0}$	cm/s	33	28	27	32	30	35	36	31	41	35
$u_{1,S}$	cm/s	49	44	41	44	47	55	55	51	59	58
$\tau_1$	s	0.64	0.73	0.77	0.68	0.68	0.58	0.57	0.64	0.52	0.56

**RESULTADOS**Composición del gas a la salida en base seca (%vol)<sub>1,S</sub>

$H_2$		5.8	7.5	7.1	7.2	10.0	9.9	10.0	10.3	9.9	10.7
CO		14.6	16.6	14.1	10.9	16.9	18.3	16.6	19.2	18.3	22.4
CO <sub>2</sub>		17.5	17.5	15.7	17.8	16.8	16.6	17.2	16.2	16.0	15.1
CH <sub>4</sub>		3.71	4.49	4.01	2.90	4.80	5.27	4.80	5.84	4.72	7.02
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.2	0.3	2.3	1.4	2.3	2.4	2.2	2.8	2.3	3.3
N <sub>2</sub>		58.3	53.7	56.8	59.8	49.3	47.6	49.2	45.7	48.9	41.6
(H <sub>2</sub> O) <sub>1,h</sub> *	%vol	19.6	19.1	20.4	32.1	21.7	24.2	29.7	18.8	33.8	11.4
$C_{alq,1}$	mg/Nm <sup>3</sup>	9350	10200	12200	9690	11750	10900	11400	13900	9400	17900
P.C.I. <sub>1,S</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.0	4.8	5.4	4.1	6.4	6.8	6.3	7.4	6.5	8.6
P.C.I. <sub>1,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	3.2	3.9	4.3	2.8	5.0	5.1	4.4	6.0	4.3	7.6
$Y_{gas,1,h}$	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.73	2.41	2.18	2.21	2.14	2.04	2.02	1.96	2.13	2.06
$Y_{alq,1}$	g/kg <sub>daf</sub>	25.6	24.6	26.5	21.4	25.2	22.2	23.1	27.3	20.0	36.8

**Tabla 6.6.3.** Condiciones experimentales del lecho de dolomita de los experimentos 51 al 60.

Experimento n°		51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
sólido		DCh	DN	DM	DM	DM	DCh	DCh	DCh	Inerte	DN
$W_{2,0}$	g	380	380	410	410	400	400	400	400	693	400
$Q_{air,2}$	NI/min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$(H_2O/C)_{2,0}$	mol/át-g	4.04	3.28	2.29	5.84	2.32	2.56	3.54	1.63	4.38	0.76
$ER_2$		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$T_{2,C,m}$	°C	855	855	845	845	805	803	850	850	850	825
$\Delta P_2$	mmHg	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$dp_{2,0}$	mm	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1
$L_{2,0}$	cm	18.0	18.0	20.0	20.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	18.0
$u_{mf}$	cm/s	35	35	35	35	35	35	35	35	50	35
$u_{2,o}$	cm/s	54	49	45	49	50	59	62	56	64	63
$u_{2,s}$	cm/s	56	52	48	51	52	62	65	60	66	65
$\tau_2$	s	0.33	0.36	0.43	0.40	0.37	0.31	0.30	0.33	0.291	0.282
$\tau'_2$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.068	0.074	0.087	0.081	0.077	0.065	0.062	0.067	0.104	0.062
$SV_2$	h <sup>-1</sup>	10926	10033	8375	9000	9633	11461	12074	11053	12357	12763



**Tabla 6.6.4.** Resultados del lecho de dolomita de los experimentos 51 al 60.

Experimento n°		51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>2,s</sub>											
H <sub>2</sub>		10.5	12.8	15.3	12.1	18.2	18.2	16.3	17.0	15.2	18.7
CO		13.3	17.3	17.6	11.8	14.7	13.8	13.1	19.7	14.7	18.6
CO <sub>2</sub>		19.7	18.3	14.2	18.4	18.3	19.5	20.3	16.6	18.7	16.0
CH <sub>4</sub>		4.17	4.30	3.80	3.10	4.20	4.91	5.00	4.40	4.68	5.90
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.1	0.2	1.3	1.2	1.6	1.9	1.7	1.8	2.2	2.2
N <sub>2</sub>		52.2	47.1	47.8	53.4	43.0	41.7	43.6	40.5	44.5	38.6
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>2,h</sub>											
H <sub>2</sub>		9.0	11.1	13.4	8.8	15.6	15.2	12.4	14.5	10.8	17.3
CO		11.5	15.0	15.4	8.6	12.6	11.5	10.0	16.8	10.4	17.1
CO <sub>2</sub>		17.0	15.9	12.4	13.4	15.6	16.3	15.5	14.2	13.3	14.8
CH <sub>4</sub>		3.6	3.7	3.3	2.3	3.6	4.1	3.8	3.8	3.3	5.4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.1	0.1	1.1	0.9	1.4	1.6	1.3	1.6	1.6	2.0
N <sub>2</sub>		45.0	40.9	41.9	38.8	36.8	34.8	33.3	34.5	31.6	35.7
H <sub>2</sub> O		13.8	13.2	12.4	27.3	14.5	16.6	23.7	14.7	29.0	7.7
C <sub>alq,2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	3200	2100	2680	2320	2826	2870	2047	2425	2944	3090
P.C.I. <sub>2,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.5	5.3	6.1	4.7	6.3	6.6	6.3	7.0	6.5	7.9
P.C.I. <sub>2,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	3.9	4.7	5.3	3.4	5.4	5.6	4.8	6.0	4.7	7.3
Y <sub>gas,2,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2.85	2.58	2.37	2.34	2.27	2.13	2.13	2.13	2.21	2.14
Y <sub>alq,2</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	9.1	5.4	6.3	5.4	6.4	6.1	4.4	5.2	6.5	6.6
X <sub>alq,2</sub>	%	65.8	79.4	78.0	76.1	75.9	73.7	82.0	82.6	68.7	82.7

**Tabla 6.6.5.** Condiciones experimentales del tercer lecho de los experimentos 51 al 60.

Experimento n°		51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
sólido		R - 67	ICI 46-1	R - 67	R - 67	G1-50	G1-50	G 1-25/1	G 1-25/1	ICI 46-1	Inerte
$W_{3,0}$	g	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
$(H_2O/C)_{3,0}$	mol/át-g	3.15	3.01	2.06	6.21	2.14	2.15	3.51	2.01	4.17	0.76
$T_{3,C,m}$	°C	785	795	815	810	820	790	815	805	810	815
$\Delta P_3$	mmHg	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$dp_{3,0}$	mm	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0
$L_{3,0}$	cm	6.0	6.0	6.0	6.0	6.5	6.5	6.0	6.0	6.0	4.5
$u_{mf}$	cm/s	65	65	65	65	65	65	65	65	65	50
$u_{3,o}$	cm/s	119	112	107	113	120	139	144	132	145	147
$u_{3,s}$	cm/s	129	117	116	120	128	147	151	140	154	151
$\tau_3$	s	0.05	0.05	0.054	0.052	0.052	0.045	0.041	0.044	0.040	0.030
$\tau'_3$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.018	0.019	0.020	0.019	0.018	0.015	0.015	0.016	0.015	0.015
$SV_3$	h <sup>-1</sup>	74409	68532	67025	69864	68764	79183	88373	81722	89681	118932

**Tabla 6.6.6.** Resultados del tercer lecho de los experimentos 51 al 60.

Experimento n°		51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>3,S</sub>											
H <sub>2</sub>		15.8	16.8	22.2	19.3	23.5	24.2	21.3	21.3	22.6	18.3
CO		19.1	20.8	22.8	16.2	18.4	15.7	15.7	22.2	15.6	19.0
CO <sub>2</sub>		16.6	15.8	10.8	15.6	15.8	18.6	18.9	15.4	18.4	17.6
CH <sub>4</sub>		2.85	3.52	2.10	2.00	3.40	4.45	4.20	5.10	3.54	6.38
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.00	0.02	0.00	0.00	0.30	1.00	0.75	0.75	0.47	2.37
N <sub>2</sub>		45.7	43.1	42.1	46.9	38.6	36.1	39.2	35.3	39.4	36.5
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>3,h</sub>											
H <sub>2</sub>		14.4	15.2	20.4	15.0	21.1	22.0	17.2	19.7	17.1	17.4
CO		17.4	18.9	20.9	12.6	16.5	14.3	12.7	20.5	11.8	18.1
CO <sub>2</sub>		15.2	14.3	9.9	12.2	14.2	16.9	15.3	14.3	14.0	16.7
CH <sub>4</sub>		2.6	3.2	1.9	1.6	3.0	4.0	3.4	4.7	2.7	6.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.9	0.6	0.7	0.4	2.3
N <sub>2</sub>		41.6	39.1	38.6	36.6	34.6	32.8	31.6	32.6	29.9	34.7
H <sub>2</sub> O		8.8	9.3	8.2	22.0	10.3	9.0	19.2	7.5	24.1	4.8
C <sub>alq,3</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	63	15	11	23	18	54	33	34	68	2608
P.C.I. <sub>3,S</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	5.2	5.8	6.1	4.9	6.3	6.9	6.3	7.5	6.0	8.1
P.C.I. <sub>3,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	4.8	5.3	5.6	3.8	5.7	6.3	5.1	7.0	4.6	7.8
Y <sub>gas,3,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	3.11	2.71	2.58	2.52	2.44	2.28	2.27	2.27	2.38	2.21
Y <sub>alq,3</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	0.20	0.04	0.03	0.06	0.04	0.12	0.07	0.08	0.16	5.75
X <sub>tar,3</sub>	%	98.0	99.3	99.6	99.0	99.4	98.1	98.4	98.6	97.7	15.6
Q <sub>gas,3,h</sub>	Nl/min	20.1	20.7	21.0	21.1	22.1	23.1	25.8	24.4	25.2	24.5

**Tabla 6.7.1.** Alimentación de los experimentos 61 al 65.

Experimento n°		61	62	63	64	65
tiempo	h	2.0	4.0	3.0	3.8	6.0
$h_s$	% peso	12.0	20.6	27.0	23.7	23.0
m	kg/h	0.91	0.86	1.01	0.69	0.75
m'	g/min	15.2	14.4	16.8	11.5	12.5
throughput	kg/hm <sup>2</sup>	323	306	357	244	265
$Q_{air,1}$	Nl/min	10.9	12.1	11.9	10.7	11.5
$Q_{air,freeb}$	Nl/min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Q_{H_2O(v)}$	Nl/min	2.3	3.7	5.6	3.4	3.6

**Tabla 6.7.2.** Condiciones y resultados del gasificador de los experimentos 61 al 65.

Experimento n°		61	62	63	64	65
CONDICIONES EXPERIMENTALES						
ER (lecho)		0.18	0.23	0.21	0.26	0.26
ER (freeb)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H/C	át-g/át-g	1.82	2.15	2.45	2.29	2.26
O/C	át-g/át-g	1.19	1.47	1.58	1.61	1.59
$(H_2O/C)_{1,0}$	át-g/át-g	0.18	0.35	0.50	0.42	0.40
Composición del gas a la entrada (%vol) <sub>1,0</sub>						
N <sub>2</sub>		65.4	60.5	53.6	60.0	60.3
O <sub>2</sub>		17.4	16.1	14.2	15.9	16.0
H <sub>2</sub> O(v)		17.2	23.4	32.2	24.1	23.7

**Tabla 6.6.2 (cont.)**

Experimento n°		61	62	63	64	65
$T_{1,c}$	°C	750	800	790	800	805
$T_{1,freeb}$	°C	650	700	700	700	700
$\Delta P_1$	mmHg	60	60	60	60	60
$L_1$	cm	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0
$u_{1,0}$	cm/s	27	34	37	30	32
$u_{1,s}$	cm/s	50	57	61	47	53
$\tau_1$	s	0.68	0.57	0.53	0.68	0.61

**RESULTADOS**

Composición del gas a la salida en base seca (%vol)<sub>1,s</sub>

$H_2$		18.4	14.6	16.3	10.0	10.0
CO		19.7	17.5	14.8	16.9	18.5
CO <sub>2</sub>		12.6	17.9	19.2	16.8	19.4
CH <sub>4</sub>		5.45	5.24	5.04	4.80	5.70
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		2.2	2.1	1.8	2.3	2.9
N <sub>2</sub>		41.7	42.7	42.9	49.3	43.5
(H <sub>2</sub> O) <sub>1,h</sub> *	%vol	15.6	15.9	23.4	21.7	15.6
$C_{alq,1}$	mg/Nm <sup>3</sup>	14600	15300	13100	11750	13900
P.C.I. <sub>1,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	7.8	7.0	6.6	6.4	7.3
P.C.I. <sub>1,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	6.6	5.9	5.1	5.0	6.1
$Y_{gas,1,b}$	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	1.68	2.04	1.91	2.14	2.23
$Y_{alq,1}$	g/kg <sub>daf</sub>	24.6	31.2	25.0	25.2	31.1

**Tabla 6.7.3.** Condiciones experimentales del lecho de dolomita de los experimentos 61 al 65.

Experimento n°		61	62	63	64	65
sólido		Inerte	DCh	DCh	DM	DCh
$W_{2,0}$	g	480	340	355	400	400
$Q_{air,2}$	Nl/min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$(H_2O/C)_{2,0}$	mol/át-g	1.45	1.52	2.64	2.32	1.30
$ER_2$		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$T_{2,C,m}$	°C	825	865	840	805	835
$\Delta P_2$	mmHg	20	20	20	20	20
$dp_{2,0}$	mm	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1	-1.6 +1
$L_{2,0}$	cm	14.0	17.0	18.0	19.0	19.0
$u_{mf}$	cm/s	50	35	35	35	35
$u_{2,o}$	cm/s	56	64	67	50	58
$u_{2,s}$	cm/s	58	67	69	52	60
$\tau_2$	s	0.245	0.260	0.265	0.37	0.32
$\tau'_2$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.083	0.051	0.051	0.077	0.067
$SV_2$	h <sup>-1</sup>	14681	13863	13590	9633	11110

**Tabla 6.7.4.** Resultados del lecho de dolomita de los experimentos 61 al 65.

Experimento n°	61	62	63	64	65	
Composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>2,S</sub>						
H <sub>2</sub>	19.8	18.8	19.0	18.2	17.2	
CO	19.5	19.3	15.0	14.7	19.4	
CO <sub>2</sub>	13.2	16.7	18.9	18.3	16.5	
CH <sub>4</sub>	6.03	4.00	4.89	4.20	4.30	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.5	1.6	1.5	1.6	1.8	
N <sub>2</sub>	39.0	39.8	40.7	43.0	40.8	
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>2,h</sub>						
H <sub>2</sub>	17.4	16.0	14.9	15.6	14.9	
CO	17.2	16.4	11.8	12.6	16.9	
CO <sub>2</sub>	11.6	14.2	14.8	15.6	14.3	
CH <sub>4</sub>	5.3	3.4	3.8	3.6	3.7	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.2	1.3	1.2	1.4	1.6	
N <sub>2</sub>	34.4	34.0	31.9	36.8	35.4	
H <sub>2</sub> O	11.9	14.6	21.7	14.5	13.1	
C <sub>alq,2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	5039	2470	3018	2826	3390
P.C.I. <sub>2,S</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	8.3	6.9	6.7	6.3	7.0
P.C.I. <sub>2,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	7.4	5.9	5.3	5.4	6.1
Y <sub>gas,2,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	1.73	2.17	1.98	2.27	2.33
Y <sub>alq,2</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	8.7	5.4	6.0	6.4	7.9
X <sub>alq,2</sub>	%	65.5	83.9	77.0	75.9	75.6

**Tabla 6.7.5.** Condiciones experimentales del tercer lecho de los experimentos 61 al 70.

Experimento n°		61	62	63	64	65
sólido		G1-50	ICI 46-1	ICI 46-1	G1-50	G 1-25/1
$W_{3,0}$	g	100	100	100	100	100
$(H_2O/C)_{3,0}$	mol/át-g	1.12	2.26	3.22	2.14	1.74
$T_{3,C,m}$	°C	815	845	775	820	785
$\Delta P_3$	mmHg	10	10	10	10	10
$dp_{3,0}$	mm	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0	-1,6+1,0
$L_{3,0}$	cm	6.5	6.0	6.0	6.5	6.0
$u_{mf}$	cm/s	65	65	65	65	65
$u_{3,0}$	cm/s	131	151	148	120	130
$u_{3,s}$	cm/s	133	157	151	128	138
$\tau_3$	s	0.049	0.039	0.040	0.052	0.045
$\tau'_3$	kg/(m <sup>3</sup> /h)	0.017	0.014	0.015	0.018	0.016
$SV_3$	h <sup>-1</sup>	73032	92300	89853	68764	80539



**Tabla 6.7.6.** Resultados del tercer lecho de los experimentos 61 al 70.

Experimento n°		61	62	63	64	65
composición del gas a la salida en base seca (%vol) <sub>3,s</sub>						
H <sub>2</sub>		22.8	21.3	21.6	23.5	21.3
CO		23.0	21.5	15.5	18.4	22.2
CO <sub>2</sub>		8.9	15.6	18.5	15.8	15.4
CH <sub>4</sub>		4.75	4.62	4.70	3.40	5.10
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.06	0.81	0.94	0.30	0.75
N <sub>2</sub>		39.5	36.2	38.8	38.6	35.3
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>3,h</sub>						
H <sub>2</sub>		19.4	19.2	17.4	21.1	20.0
CO		19.6	19.4	12.5	16.5	20.9
CO <sub>2</sub>		7.6	14.0	14.8	14.2	14.6
CH <sub>4</sub>		4.0	4.2	3.8	3.0	4.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.9	0.7	0.8	0.3	0.7
N <sub>2</sub>		33.7	32.6	31.2	34.6	33.3
H <sub>2</sub> O		14.8	9.8	19.6	10.3	5.7
C <sub>alq,3</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	485	36	75	21	75
P.C.I. <sub>3,s</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	7.8	7.3	6.6	6.3	7.5
P.C.I. <sub>3,h</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>	6.7	6.6	5.4	5.7	7.1
Y <sub>gas,3,h</sub>	Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	1.77	2.27	2.03	2.44	2.51
Y <sub>alq,3</sub>	g/kg <sub>daf</sub>	0.86	0.08	0.15	0.05	0.19
X <sub>tar,3</sub>	%	90.4	98.5	97.5	99.3	97.8
Q <sub>gas,3,h</sub>	Nl/min	23.3	23.6	23.7	22.1	24.4

## VII

# **ESTUDIO DEL USO DE DOLOMITA EN UN LECHO POSTERIOR AL GASIFICADOR**

En el capítulo I se hizo referencia a la aplicación de sólidos alcalinotérreos al sistema de depuración y mejora de la calidad de gases (apartado 1.2.3.2.2). Allí se indicó como las dolomitas calcinadas son sólidos útiles para la mejora de un gas proveniente de gasificadores de biomasa.

En este capítulo se realiza un estudio en profundidad del efecto de estos sólidos sobre diferentes variables importantes en el proceso de gasificación de biomasa con aire. Respecto al gas obtenido se ha estudiado el efecto sobre su rendimiento, su composición y poder calorífico. Respecto a los alquitranes se ha estudiado el efecto sobre su rendimiento, composición y conversión (eliminación). Respecto a la eliminación de alquitranes se analiza con profundidad el efecto que tiene el tiempo de contacto gas-sólido y la temperatura del lecho. En la medida de lo posible, se hace un estudio del efecto de cada una de las dolomitas sobre cada variable estudiada, para poder observar diferencias entre ellas, si es que las hubiera.

### 7.1. REACTOR DE DOLOMITA. PERFILES DE TEMPERATURA AXIALES Y RADIALES.

Los cuatro tipos de dolomitas diferentes que se han probado se han usado en el reactor de 6 cm de diámetro interno mostrado en la figura 7.1. La corriente de gas generada en el gasificador, con alto contenido en alquitranes, entra en el reactor de dolomita, después de atravesar un filtro cerámico caliente (500-600°C). El gas entra por la zona inferior del reactor en el que se coloca un lecho inerte de piedras silíceas de  $d_p > 5$  mm que precalienta el gas hasta una temperatura superior a 700°C, temperatura a partir de la cual la dolomita es activa (Magne et al., 1978; Donnot et al., 1980; Ellig et al., 1985; Corella et al., 1988; Magne et al., 1990; Taralas et al., 1991). El reactor se calienta externamente con un horno eléctrico que abarca todo el lecho, desde la campana difusora de la base hasta el final del lecho y comienzo del freeboard.

Como se puede observar comparando los valores de  $u_{2,s}$  y  $u_{mf,2}$  (tablas de condiciones experimentales, capítulo VI), en casi todos los experimentos se ha trabajado en régimen de lecho fijo, para evitar la erosión de la dolomita que generaría problemas operacionales en las etapas posteriores (Delgado et al., 1991). En los últimos experimentos realizados se trabajó en régimen de “fluidización incipiente”, poniendo y usando un ciclón a salida del reactor.

El lecho fijo de dolomita no es isoterma y los gradientes de temperatura longitudinales y transversales (radiales) son importantes. Se ha realizado adquisición de valores de temperatura cada 2-5 minutos a lo largo de cada experimento con dos termopares fijos colocados a la misma altura ( $L_{lecho}=0$ ): uno en el centro y otro en la pared interna del lecho. Las figuras 7.2 a, b y c muestran la evolución de la temperatura en esos dos puntos a lo largo de tres experimentos diferentes, observando el gradiente transversal que se produce en el lecho. También se ve que la temperatura del lecho de dolomita se mantiene bien controlada durante el experimento una vez alcanzado el estado estacionario (normalmente a partir de la primera hora). La temperatura en la pared puede ser mayor, menor o igual que la temperatura del centro del lecho dependiendo de la extensión en que se dé cada una de las reacciones que allí tienen

lugar: las reacciones de reformado y craqueo térmico son endotérmicas y la reacción shift es exotérmica (en la dirección de formación de hidrógeno).

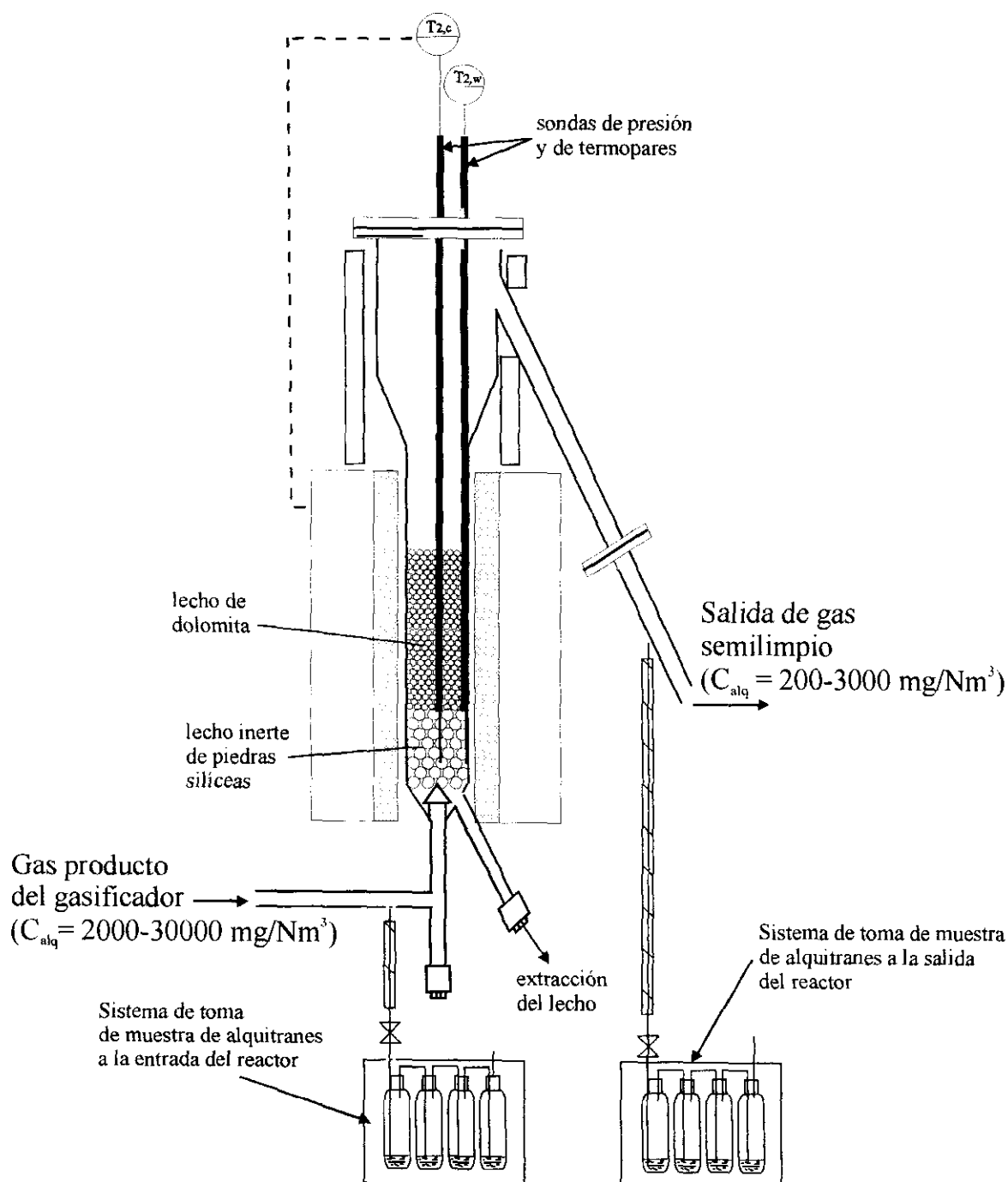


Figura 7.1.- Detalle del reactor de dolomita.

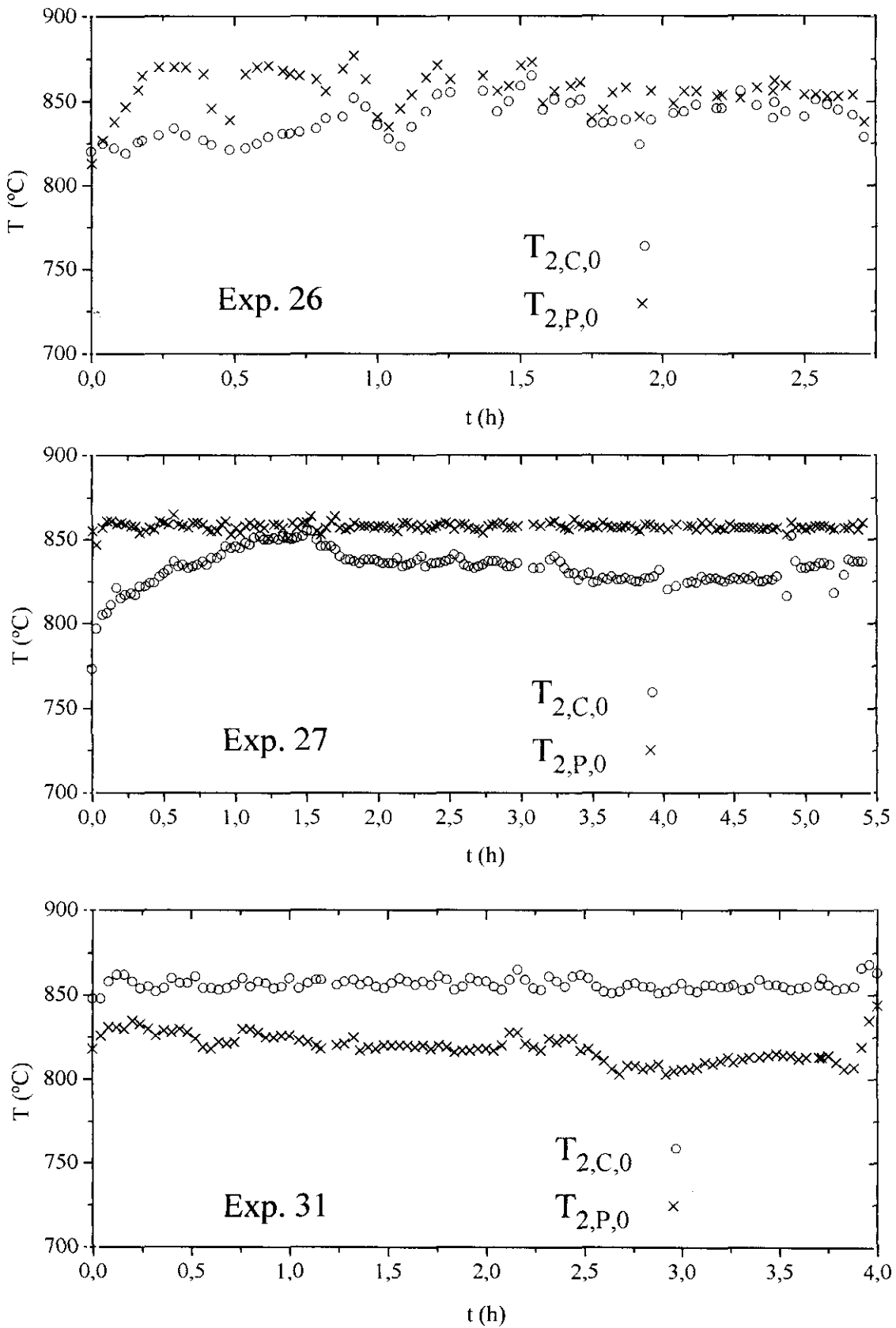
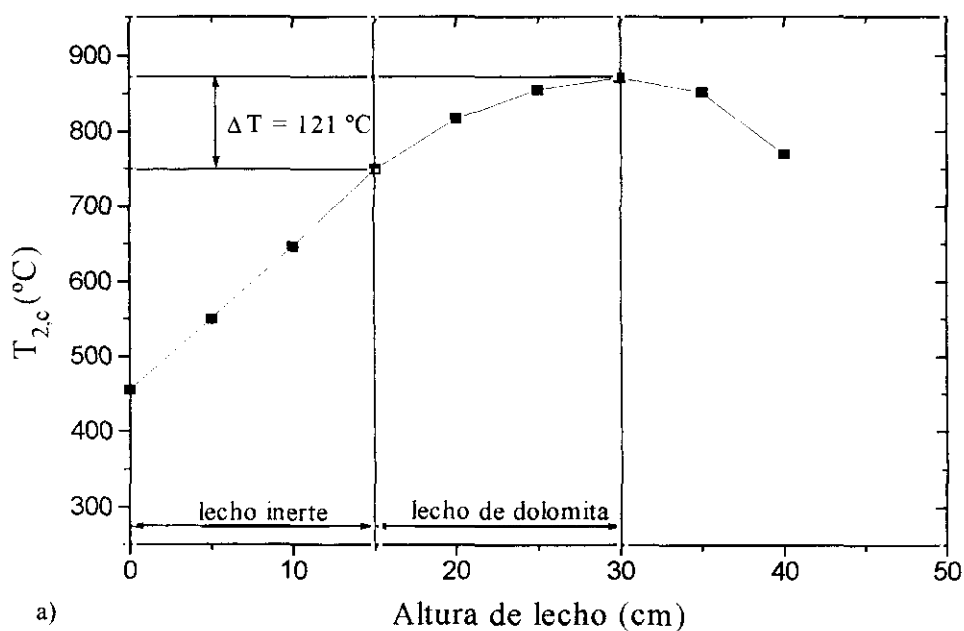
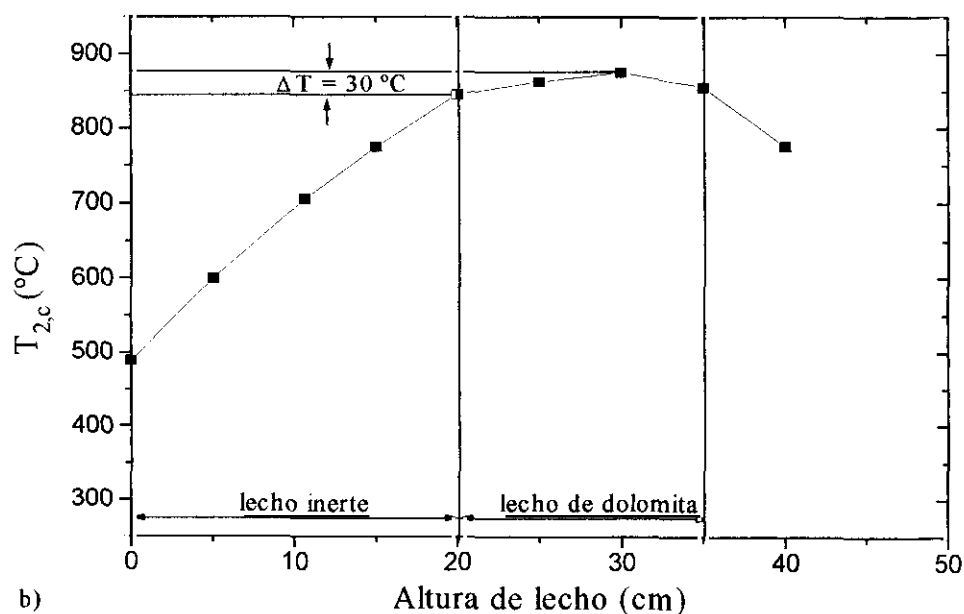


Figura 7.2.- Valores de temperatura en el centro y pared, al comienzo del lecho de dolomita ( $L_2=0$ ), en tres experimentos diferentes.

Mientras la diferencia de temperatura entre la pared y el centro del lecho no es muy grande, el gradiente longitudinal sí lo es. El perfil de temperatura longitudinal se mide haciendo un barrido con los dos termopares a lo largo de todo el reactor. Se obtienen perfiles como los que muestran las figuras 7.3 a y b. Para cada experimento y a partir de estas figuras se calcula una temperatura media de referencia en el centro del eje del reactor ( $T_{2,c,m}$ ). Es a esta temperatura a la nos referiremos siempre que se hable de la temperatura del reactor de dolomita.



a)



b)

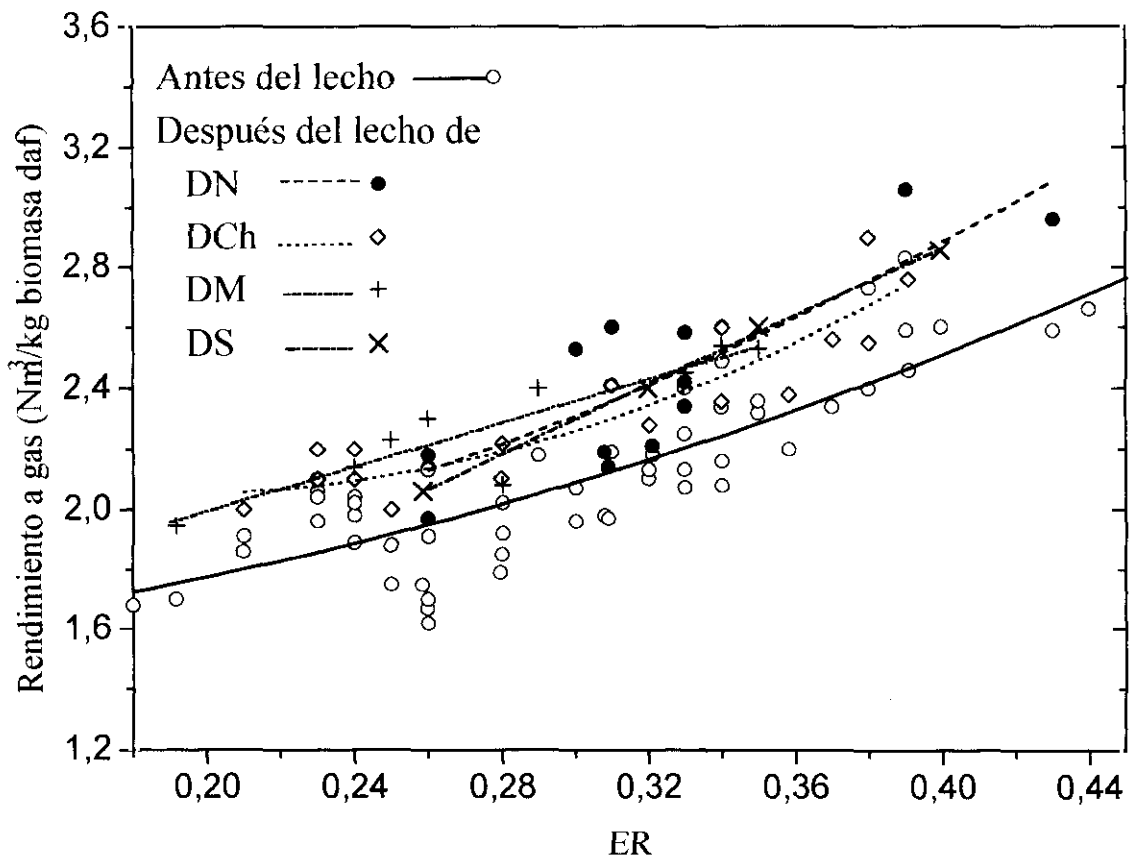
**Figura 7.3.-** Perfiles longitudinales de temperatura en el reactor de dolomita. a) Exp 30; b) Exp 39.

## 7.2. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

### 7.1.1. Rendimiento a gas

El rendimiento a gas se incrementa claramente en el lecho de dolomita, como se muestra en la [figura 7.4](#). Este incremento es debido a la conversión, catalizada por las dolomitas, de las moléculas de hidrocarburos presentes en el gas, en otros gases como  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e hidrocarburos más ligeros. El reformado de los alquitranes no justifica el incremento tan grande que se produce en el rendimiento a gas. Este incremento se explica incluyendo el reformado de otras moléculas de hidrocarburos presentes como metano, etano, etileno, acetileno, etc.

El efecto de las cuatro dolomitas sobre la expansión del gas es muy similar.



**Figura 7.4.-** Efecto de cuatro tipos de dolomitas sobre el rendimiento a gases, en función de la relación equivalente

### 7.1.2. Composición del gas y poder calorífico

No es fácil hacer un estudio comparativo de todos los experimentos relacionando los resultados de cada uno con el resto, teniendo en cuenta sus condiciones de operación específicas, pues el efecto de la dolomita sobre la composición del gas varía de un experimento a otro dependiendo de muchas variables. Se ha demostrado (Kurkela et al.; Narváez et al., 1996) que una de las variables que más afectan a la composición del gas es la relación equivalente a que se gasifica. Las figuras 7.5 a,b representan la composición del gas a diferentes relaciones equivalentes usadas en el gasificador antes y después del lecho de dolomita. Gracias a la gran cantidad de experimentos realizados, se obtuvieron muchos puntos válidos con los que se puede realizar un ajuste polinómico de 2º grado que indica de una forma clara y muy fiable la concentración de cada gas para una relación equivalente determinada. En la tabla 7.1 se muestran los valores de los coeficientes obtenidos para las ecuaciones polinómicas de segundo grado correspondientes a cada gas, que pueden servir para una posterior simulación del reactor.

**Tabla 7.1.-** Coeficientes de la ecuación  $Y = A + BX + C X^2$  ( $Y = \% \text{vol}$ ;  $X = \text{ER}$ ) para cada uno de los gases, antes y después del lecho de dolomita. Humedad del serrín = 18%.  $T_1 = 800^\circ\text{C}$ ,  $T_{2,C,m} = 830^\circ\text{C}$ .

	ANTES			DESPUÉS		
	A	B	C	A	B	C
<b>H<sub>2</sub></b>	15	-40	46	26	-65	77
<b>CO</b>	27	-69	77	30	-88	110
<b>CO<sub>2</sub></b>	9,0	14	-12	17	-29	55
<b>CH<sub>4</sub></b>	10	-38	43	10	-37	42
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	3,8	-11	8,3	2,3	-4,2	1,6
<b>N<sub>2</sub></b>	16	120	91	5,6	170	-170
<b>H<sub>2</sub>O</b>	20	23	-72	8,5	52	-110



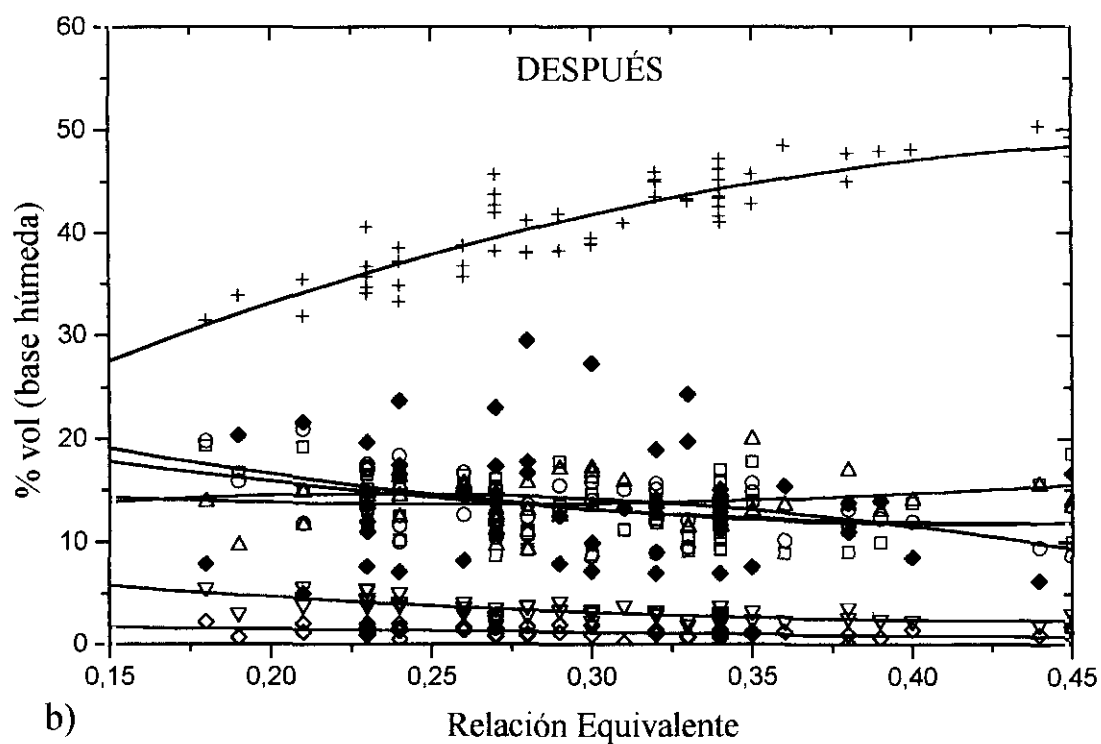
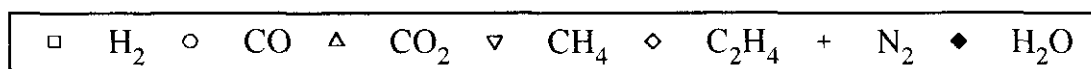
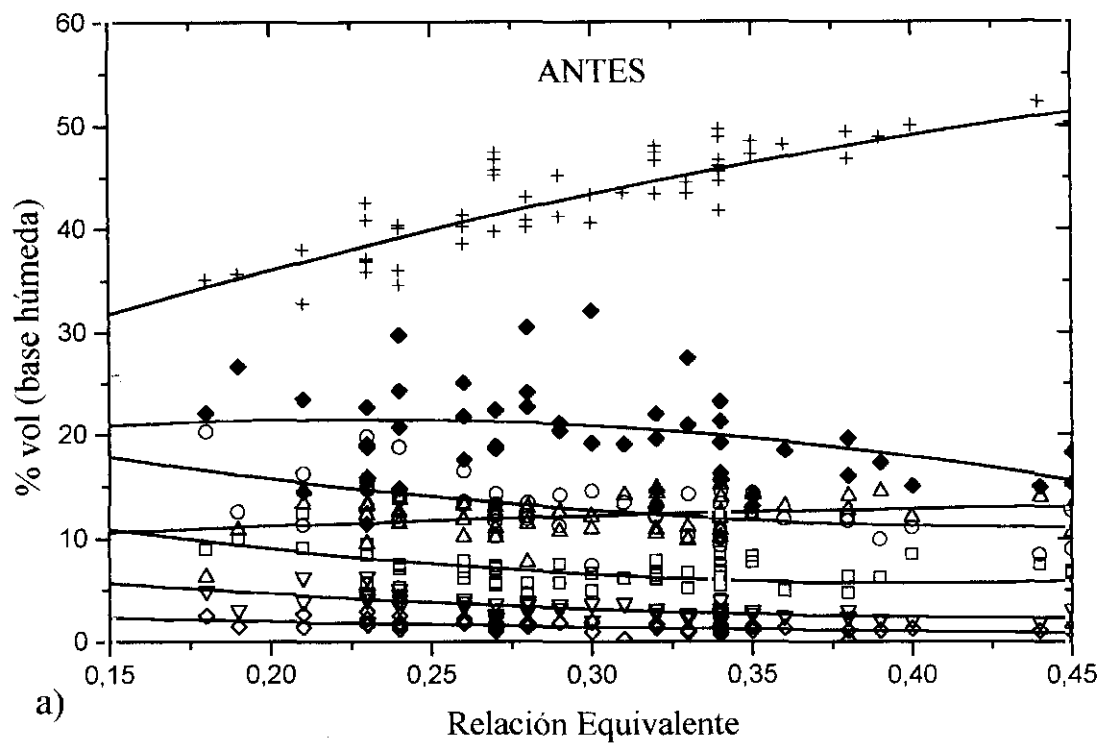
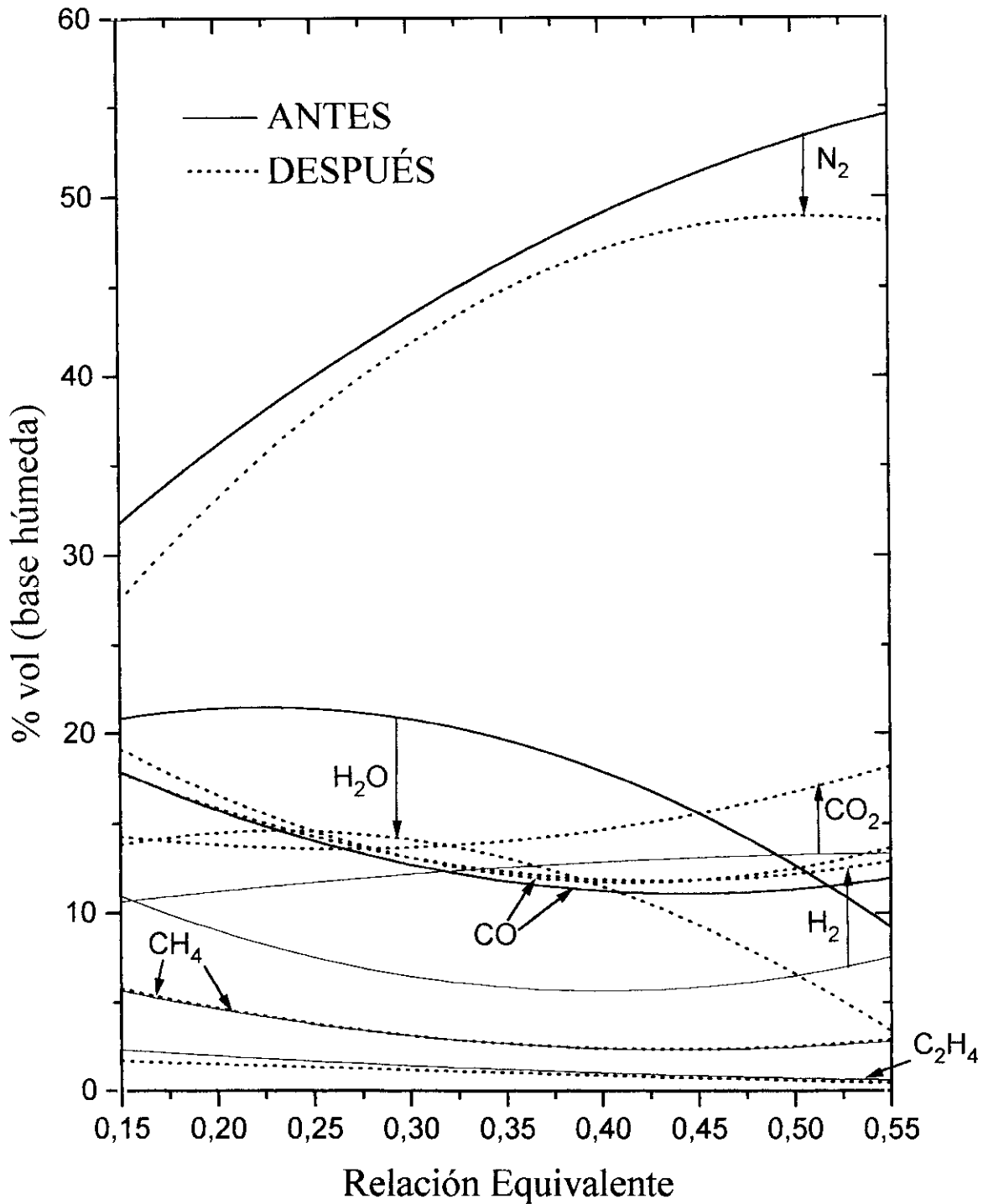


Figura 7.5.- Composición del gas en función de la relación equivalente antes (a) y después (b) del lecho de dolomita. Curvas de ajuste polinómico de segundo grado.

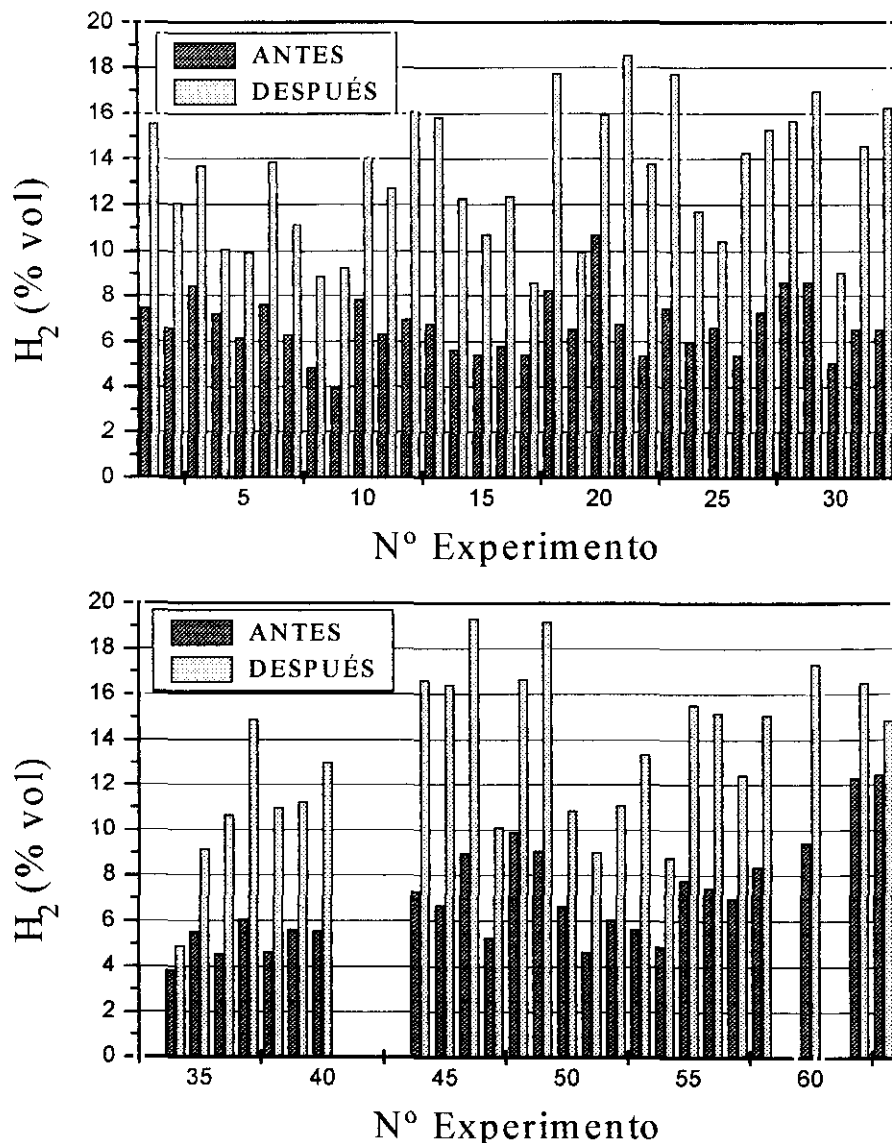
Superponiendo las dos figuras anteriores y dejando, para mayor claridad, sin puntos las líneas de ajuste polinómico, se obtiene la figura 7.6. A partir de esta figura se deducen importantes conclusiones para cada compuesto del gas en particular.



**Figura 7.6.-** Efecto del lecho de dolomita sobre la composición del gas producido bajo las siguientes condiciones: humedad del serrín=18%;  $T_1=800^\circ\text{C}$ ;  $T_{2,c,m}=830^\circ\text{C}$ .

### 7.1.2.1 Contenido en H<sub>2</sub>

El contenido en hidrógeno en la corriente de salida aumenta por el efecto de la dolomita. La magnitud de este incremento se puede observar en la [figura 7.7](#) siendo normalmente superior al 70% y en algunos experimentos de hasta un 100% o más. En la [figura 7.6](#) se observa un mayor incremento de H<sub>2</sub> a menores relaciones equivalentes. Este hecho se debe a que el hidrógeno proviene principalmente del craqueo o reformado de los alquitranes presentes en el gas y la concentración de alquitranes aumenta mucho al disminuir la relación equivalente (Simell et al., 1992; Narváez et al., 1996).



**Figura 7.7.-** Efecto del lecho de dolomita sobre la concentración de hidrógeno (b.h.), para todos los experimentos en que se usó dolomita en el segundo reactor.

### 7.1.2.2 Contenido en CO y CO<sub>2</sub>

El contenido final de CO y CO<sub>2</sub> se ve afectado relativamente poco por el lecho de dolomita. Esto no quiere decir que el lecho apenas interfiera sobre estos gases sino que existe una competencia entre varias reacciones: water-gas shift ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), Boudouart ( $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ ) y reformado de alquitranes con vapor de agua y seco (con CO<sub>2</sub>). Las tres últimas producen CO y las dos últimas eliminan CO<sub>2</sub>.

La variación observada responde a un aumento más importante en la concentración de CO<sub>2</sub> que en CO. Como se mostrará, esto se debe al efecto del vapor de agua en el gas, ya que la reacción water-gas shift (muy rápida en presencia de dolomita) va a modificar la relación  $[(\% \text{CO})(\% \text{H}_2\text{O})] / [(\% \text{CO}_2)(\% \text{H}_2)]$  aproximándola al valor de equilibrio (=1 a 800°C). Por esta razón, las líneas de CO y CO<sub>2</sub> son casi simétricas.

### 7.1.2.3 Contenido en CH<sub>4</sub>

De la figura 7.6 se podría inferir que el lecho de dolomita no afecta a la formación o desaparición del metano. Esto no es verdad. Se producen dos reacciones simultáneas y contrapuestas: formación de metano por craqueo térmico de los alquitranes y desaparición del metano por reformado con vapor de agua. Si se observa el efecto del lecho en cada experimento concreto, se observa que el contenido de metano aumenta o disminuye tras el lecho de dolomita dependiendo del contenido en agua y alquitranes de la corriente gaseosa. Si el contenido en alquitranes es alto y la concentración de vapor baja, se produce un aumento de la concentración de metano, ya que los alquitranes producen metano que no puede reformarse después con el vapor de agua necesario. Si, en cambio, la concentración de alquitranes es baja y hay una concentración de vapor de agua elevado, el metano tiende a reformarse y desaparecer en forma de hidrógeno y monóxido de carbono.

### 7.1.2.4 Contenido en H<sub>2</sub>O

La concentración de vapor de agua en el gas es clave en la distribución final de productos. Se observa una importante disminución en la concentración de vapor de agua en el gas a la salida del lecho de dolomita para cualquier ER (figura 7.6) y para todos los experimentos (figuras 7.8 a y b).

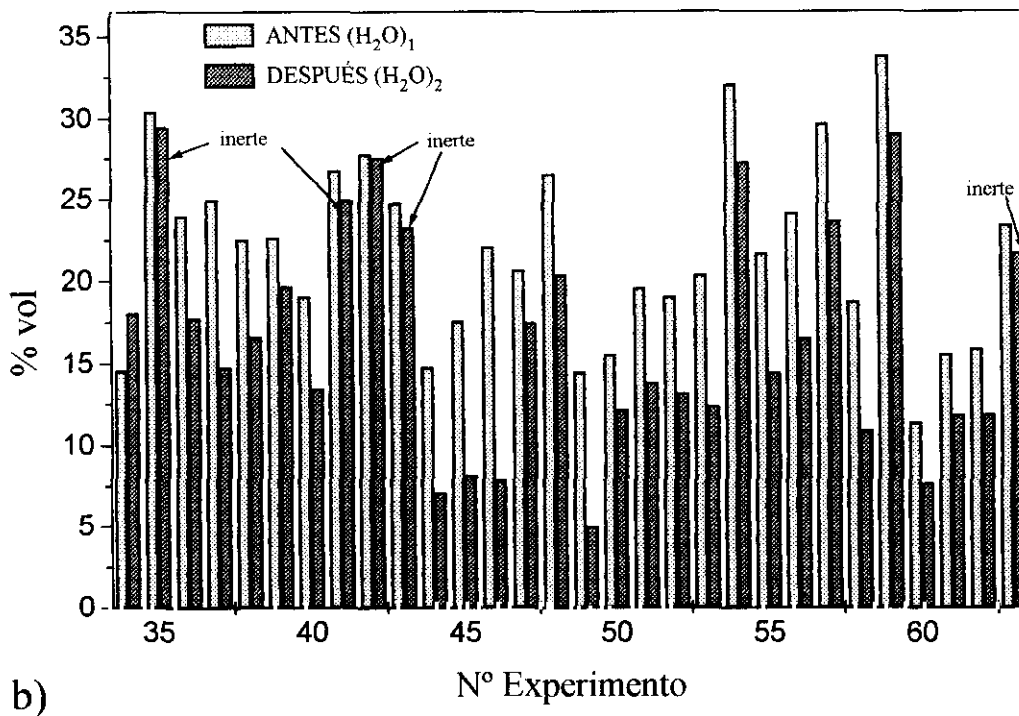
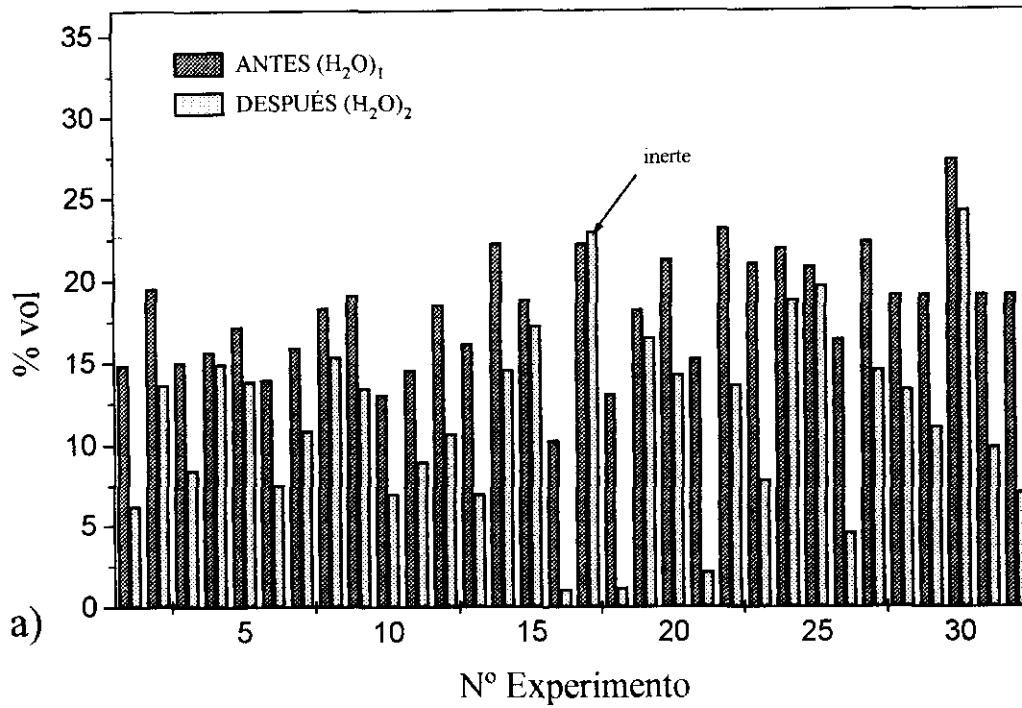
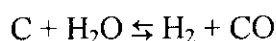
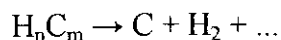


Figura 7.8.- Efecto de la dolomita sobre la concentración de vapor de agua en el gas, comparado con el efecto de un sólido inerte.

Además de participar en la reacción gaseosa water-gas shift (que es muy importante como se ha visto en la discusión del contenido del CO y CO<sub>2</sub>), el agua reacciona:

- gasificando el coque presente en la superficie de la dolomita, que se produce por craqueo térmico de los alquitranes:



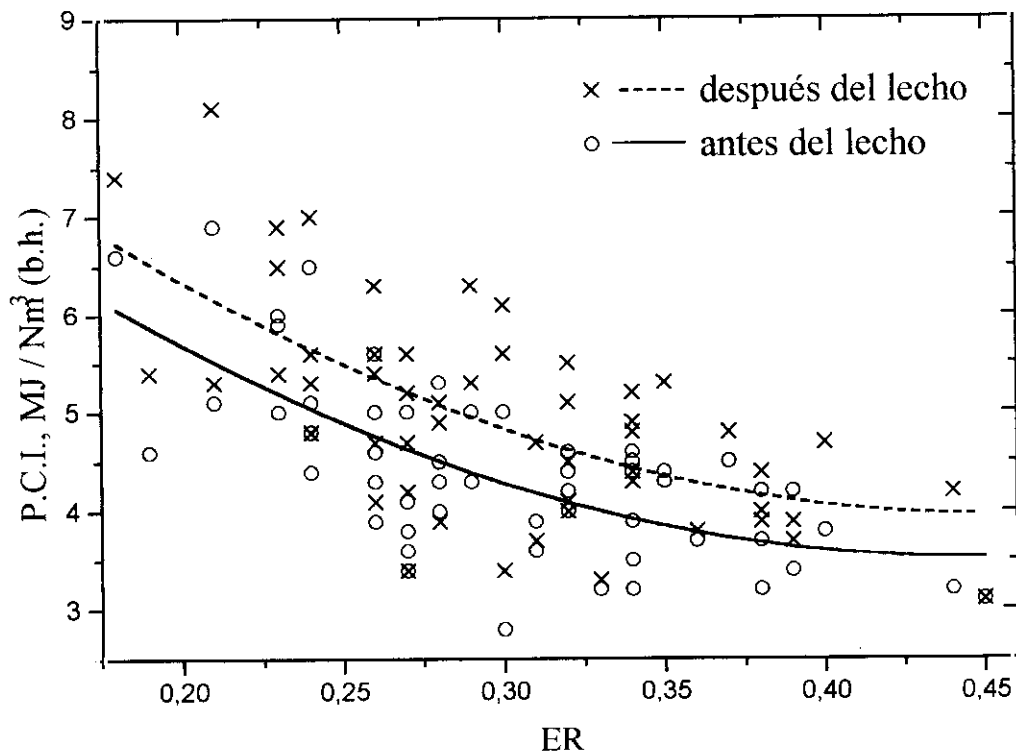
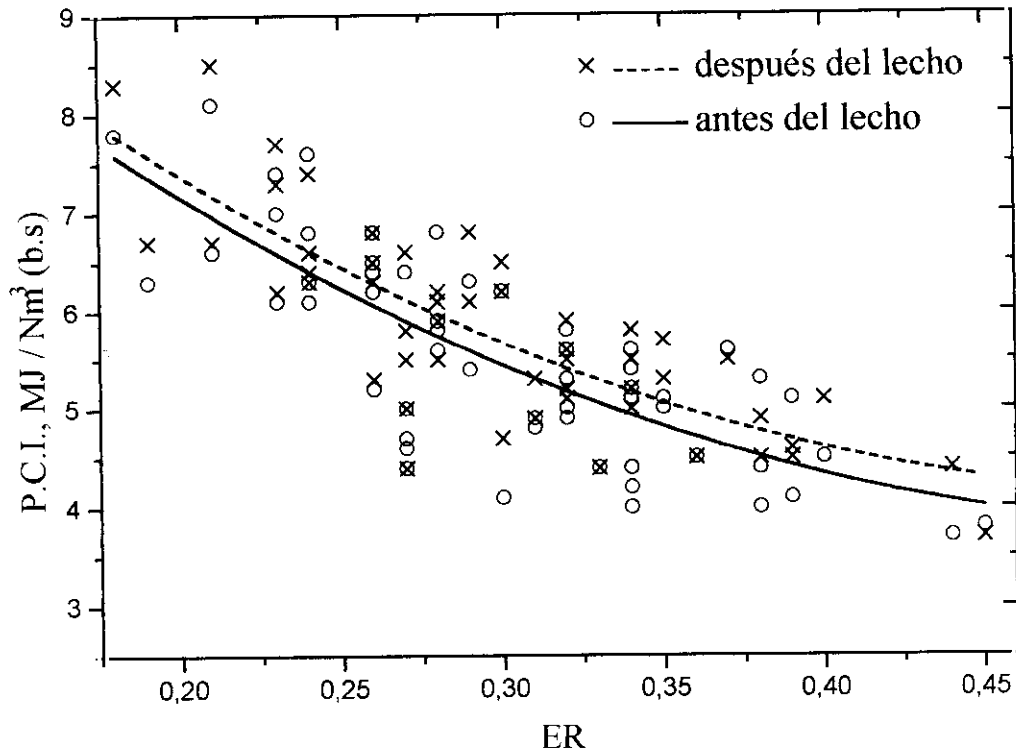
Ese craqueo térmico se produce a mayores velocidades en presencia de la dolomita, apareciendo sobre la superficie de ésta, en estado estacionario, una fina capa de coque. En experimentos en los que se trabajó con altas concentraciones de alquitranes a la entrada del lecho de dolomita, ésta, al extraerla, se mostraba totalmente ennegrecida por la presencia de coque en el interior de su partícula, ocupando toda su estructura porosa.

- reformando los alquitranes:  $H_n C_m + H_2O \rightarrow CO + H_2 + \dots$  La extensión en que se produce esta reacción en presencia de dolomita está por demostrar, ya que según algunos autores que trabajan con moléculas puras, el vapor de agua inhibe la conversión de alquitranes (Espenäs, 1996). Además, si la reacción de reformado fuera importante, la concentración de metano disminuiría al menos un poco.

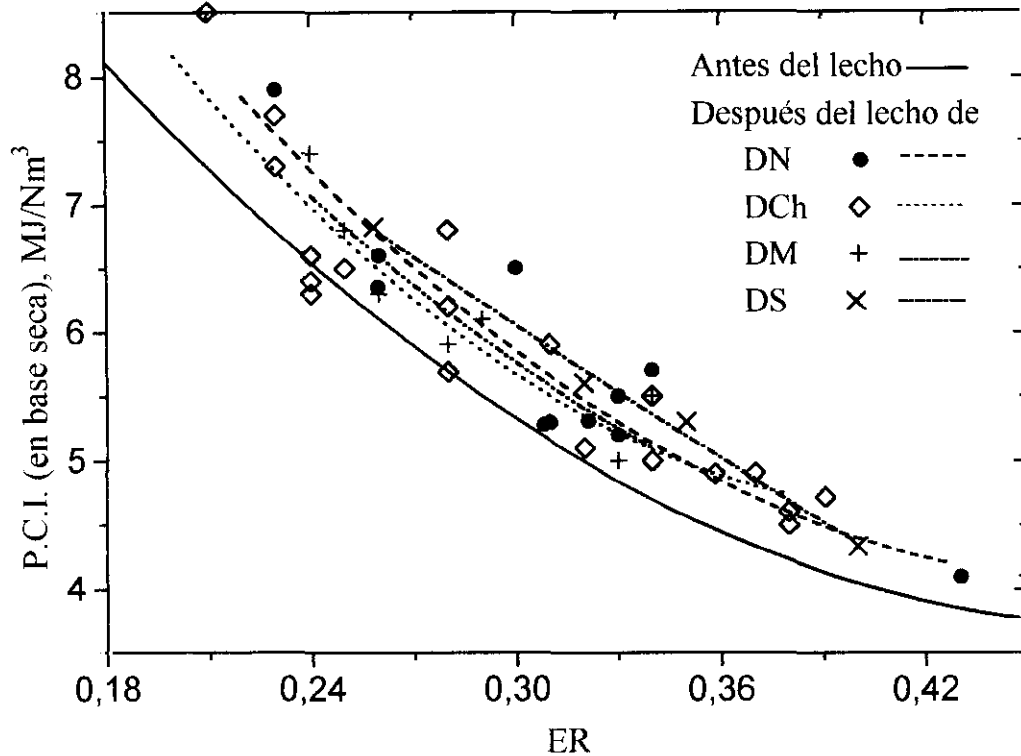
#### 7.1.2.5 Poder calorífico del gas en base seca y en base húmeda

Debido a la variación en la composición del gas, el poder calorífico del gas aumenta aproximadamente entre un 10 y un 16% (14% a ER=0.30), como se observa en las figuras 7.9 a y b. Este incremento se debe a que los alquitranes presentes en el gas se convierten a gases más ligeros (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>...) que antes no se habían tenido en cuenta para el cálculo del poder calorífico. Esto demuestra la ventaja de este método de eliminación de alquitranes por conversión a gases, frente a otros métodos convencionales de eliminación, ya que de esta manera se mejora la eficacia del proceso, aprovechando el poder calorífico de los alquitranes.

De la figura 7.11 se deduce que el efecto de los cuatro tipos de dolomita sobre el poder calorífico es muy similar.



**Figuras 7.9 a y b.-** Incremento del poder calorífico inferior del gas en base seca (a) y en base húmeda (b), en el lecho de dolomita.



**Figuras 7.10.-** Comparación del efecto de cuatro dolomitas sobre el incremento del poder calorífico inferior del gas en base seca.

#### 7.1.2.6 Aproximación de la composición del gas al equilibrio.

La composición del gas de gasificación en base húmeda obtenido antes y después del lecho de dolomita o inerte, obtenida a partir de la figura 7.3 para unas condiciones determinadas ( $ER=0,30$ ;  $T_1=800^\circ\text{C}$ ;  $T_{2,c,m}=830^\circ\text{C}$ ;  $h_s=18\%$ ), se compara en la [tabla 7.2](#) con la composición de equilibrio teórica obtenida con el programa ASPEN<sup>plus</sup> para unas condiciones muy similares ( $ER=0,30$ ;  $T=800^\circ\text{C}$ ;  $h_s=20\%$ ). En la [tabla 7.2](#) se observa cómo la composición del gas se acerca a su equilibrio termodinámico, sobre todo después del lecho de dolomita, que acelera las reacciones.

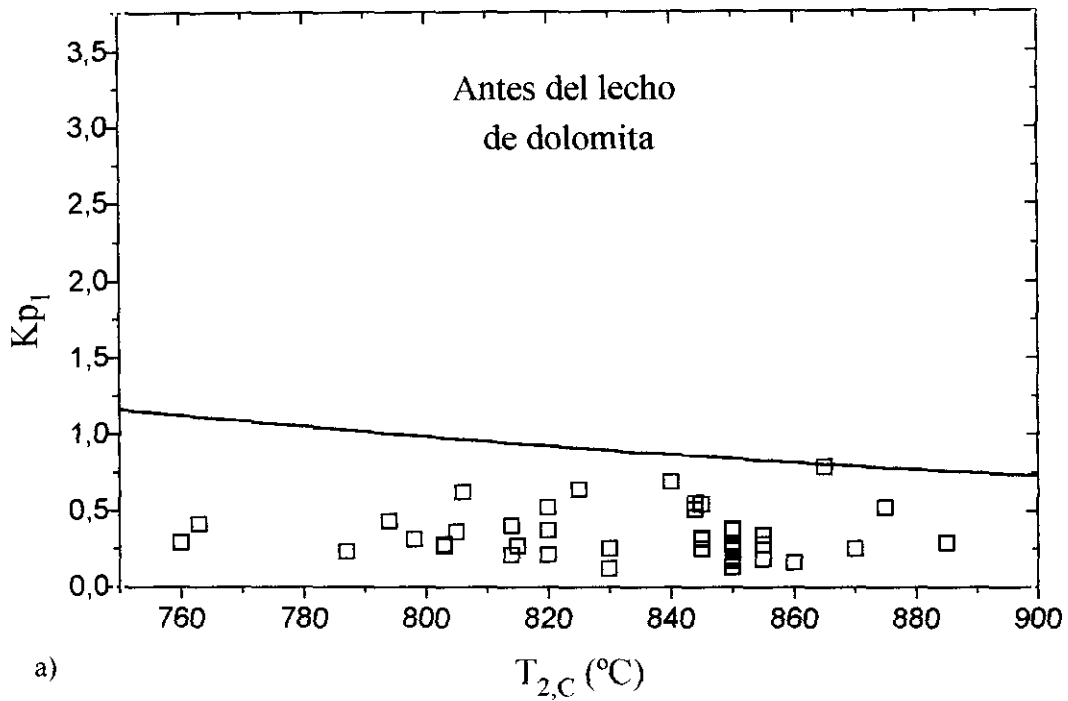


**Tabla 7.2.-** Composición del gas de gasificación (teórica, en equilibrio) vs. composición del gas obtenido experimentalmente en condiciones similares, antes y después del lecho de dolomita o inerte.

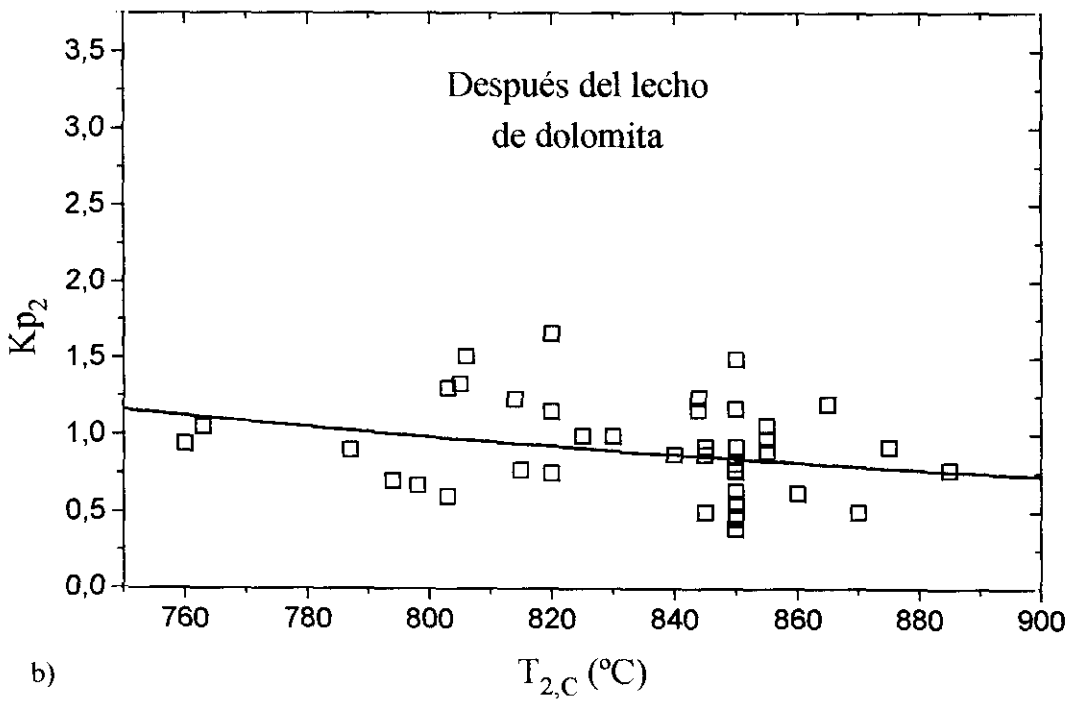
%vol (base húmeda)	EXPERIMENTAL		TEÓRICA (ASPEN <sup>plus</sup> )
	antes del lecho	después del lecho inerte      dolomita	
<b>H<sub>2</sub></b>	6'4	8'0      13'0	16'0
<b>CO</b>	12'7	12'0      13'0	15'6
<b>CO<sub>2</sub></b>	12'2	13'5      13'7	12'9
<b>CH<sub>4</sub></b>	3'0	2'8      3'0	1'9
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	1'4	0'8      1'1	0'41
<b>N<sub>2</sub></b>	43'4	42'6      41'8	40'7
<b>H<sub>2</sub>O</b>	20'8	20'2      14'0	12'0

La curva de equilibrio de la reacción water-gas shift (Bridger and Chinchén, 1970) y los valores obtenidos antes y después del lecho de dolomita para todos los experimentos se muestra en la [figura 7.11](#) en función de la temperatura media en el centro del lecho de dolomita.

Se observa claramente cómo la dolomita acerca la composición del gas al equilibrio. Observando los puntos de la figura 7.11 b que se encuentran por encima de la curva de equilibrio shift, se deduce también que la reacción water-gas shift no es la única que gobierna el estado de equilibrio. Efectivamente, en el gas existe aún una elevada concentración de metano y otros hidrocarburos que teóricamente, según las leyes termodinámicas, no deberían existir. La desaparición de estos hidrocarburos por craqueo térmico o reformado, implica la formación hidrógeno y la eliminación de agua, provocando un aumento de  $K_{p_{\text{shift}}}$ .



a)

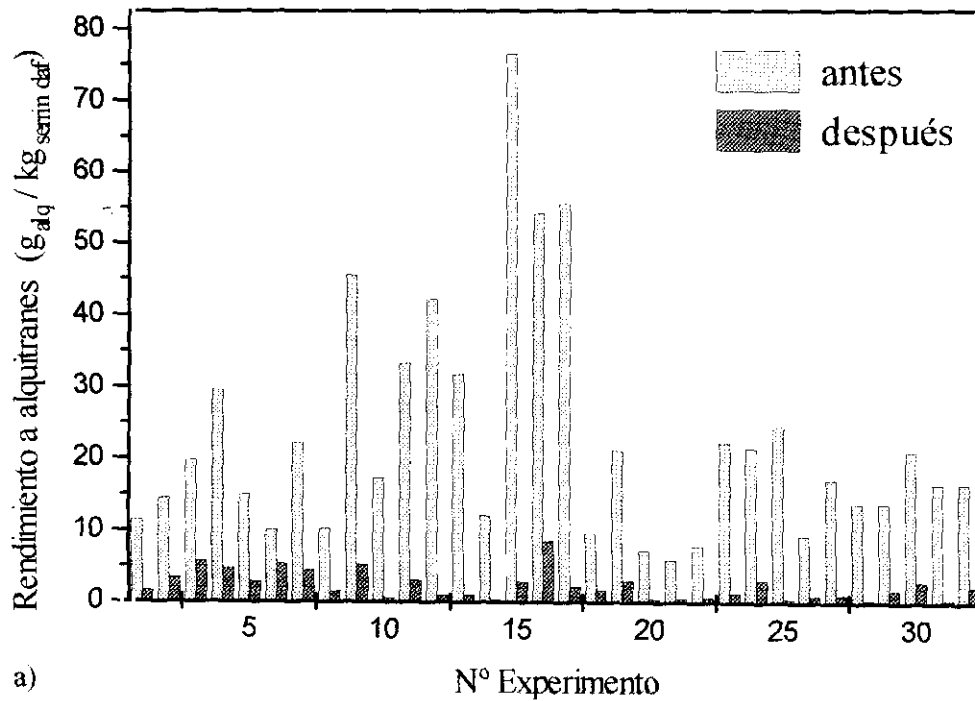


b)

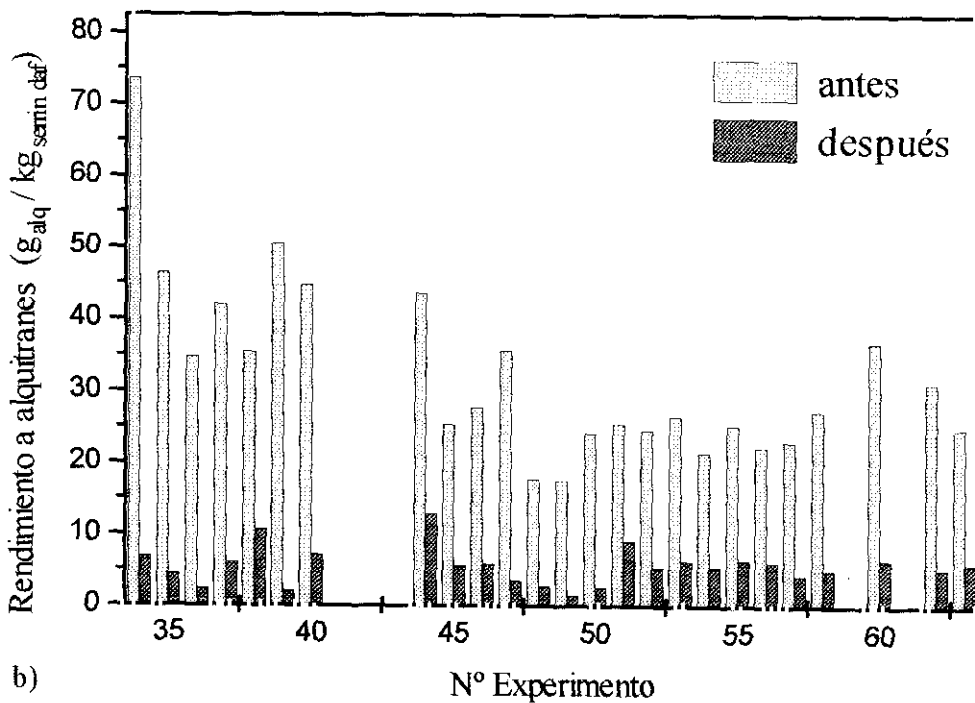
**Figuras 7.11.-** Efecto del lecho de dolomita en la aproximación al equilibrio water-gas shift.

### 7.1.3. Rendimiento a alquitranes

En las figuras 7.12 a y b se muestra el efecto del lecho de dolomita sobre el rendimiento a alquitranes para todos los experimentos.



a)



b)

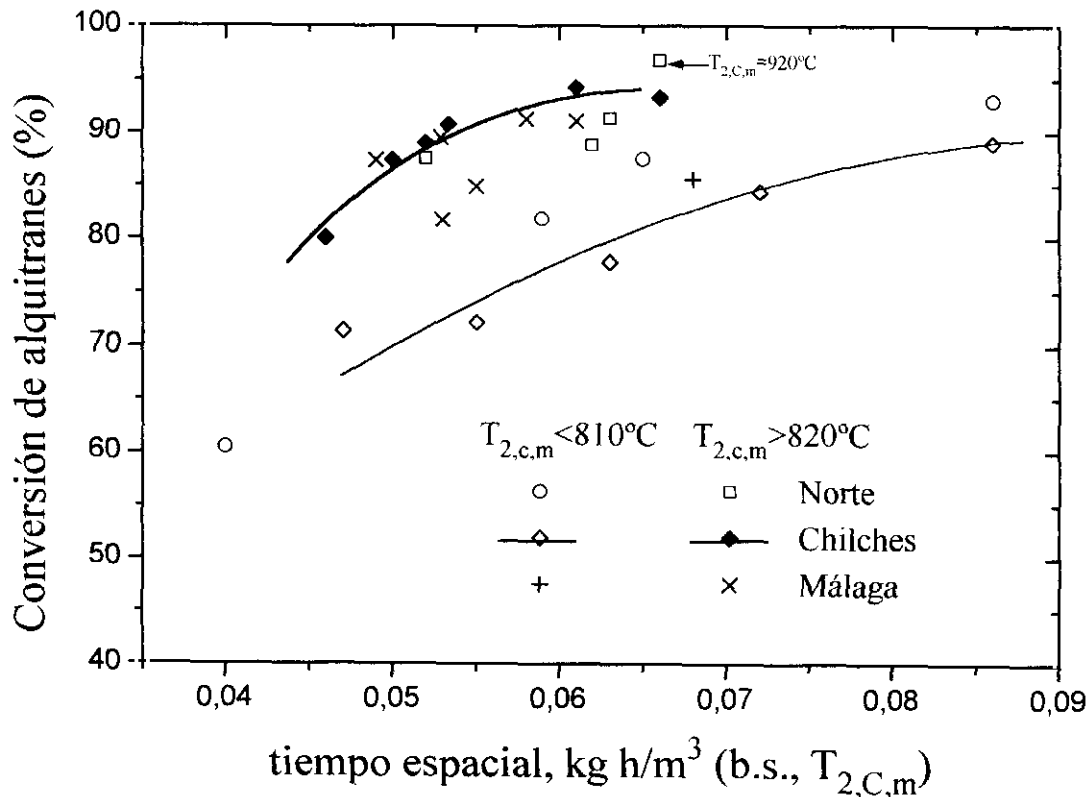
Figura 7.12 a,b.- Efecto del lecho de dolomita sobre el rendimiento a alquitranes.

## 7.2. CONVERSION DE ALQUITRANES

### 7.2.1. Efecto del tiempo de contacto

El caudal de gas aumenta a lo largo del lecho de dolomita incrementando la velocidad superficial del gas (a lo largo del lecho). Por ello, en el presente trabajo se utiliza un pseudo-tiempo espacial en el lecho, definido como el peso del sólido (calcinado en el caso de la dolomita) dividido por el caudal medio del gas (definición y cálculo en capítulo 5). La conversión de alquitranes en función del tiempo espacial, para tres dolomitas diferentes se muestra en la [figura 7.13](#), separando los experimentos realizados a temperaturas menores de 810°C y mayores de 820°C.

Según la [figura 7.13](#), el orden de actividad para  $T > 820^\circ\text{C}$  es Chilches > Norte > Málaga. Este orden de actividad coincide con el orden de contenido en hierro. Cuanto mayor es la cantidad de hierro en la dolomita, mayor parece ser su actividad a altas temperaturas. En cambio, para  $T < 810^\circ\text{C}$ , la actividad no parece seguir este orden. Esto impide por ahora concluir qué dolomita es más activa de las cuatro.



**Figura 7.13.-** Conversión de alquitranes sobre diferentes dolomitas, en función del tiempo espacial.

La evolución de las conversiones con el tiempo espacial se muestran más claramente en la tabla 7.3 para dos temperaturas que son aproximadamente las medias de los experimentos que aparecen en la figura 7.13.

**Tabla 7.3.-** Grado de eliminación de los alquitranes sobre dolomitas a diferentes pseudo-tiempos y velocidades espaciales.

$\tau_2$ (kg h/m <sup>3</sup> )	0'045	0'050	0'055	0'060	0'065	0'070	0'080	0'090
SV (h <sup>-1</sup> )*	16000	14500	12800	11700	10600	10200	9000	8000
$X_{alq}$ (%) T $\approx$ 800°C	65	70	74	78	81	84	88	90
$X_{alq}$ (%) T $\approx$ 850°C	80	87	92	94,5	95			

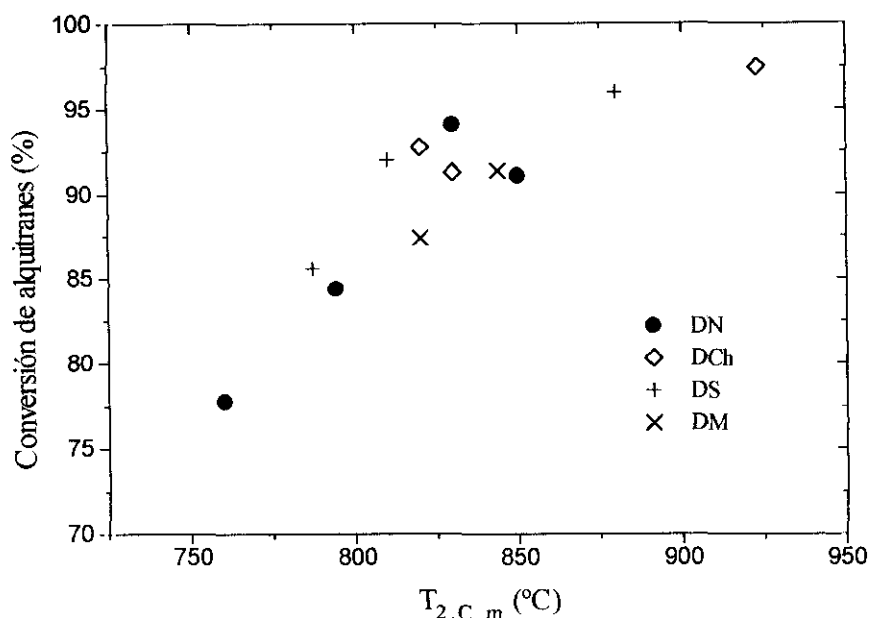
\*calculada en condiciones del reactor y en base húmeda

Estos valores de tiempo espacial equivalen a tiempos de residencia del gas en el reactor de 0'25 a 0'45s, que son comparables con los resultados observados en bibliografía. Por ejemplo, el VTT obtiene a T=800°C y 0'30s, conversiones del 80% (Simell et al., 1992).

### **7.2.2. Efecto de la temperatura del lecho**

La conversión de alquitranes a diferentes temperaturas del lecho se muestra en la figura 7.14. Los experimentos se realizaron en las siguientes condiciones: ER=0.30 $\pm$ 0.02; T<sub>1,C</sub> = 800  $\pm$  10°C y  $\tau_2 = 0.060 \pm 0.005$  kg h/m<sup>3</sup>.

Como referencia y para esas condiciones experimentales, para conseguir una conversión del 90% es necesario una T<sub>2,C,m</sub>=820°C y para conseguir el 95% se necesita una T<sub>2,C,m</sub>=866°C.



**Figura 7.14.-** Conversión de alquitranes sobre cuatro diferentes dolomitas, en función de la temperatura media del centro del lecho. (Experimentos realizados en las siguientes condiciones:  $ER=0.30\pm 0.02$ ;  $T_{1,C}=800\pm 10^{\circ}C$ ;  $\tau'_2=0.060\pm 0.005\text{ kg h/m}^3$ ).

Con el modelo cinético sencillo de Corella y colaboradores (Corella et al., 1996a, 1996b), es fácil calcular una constante cinética aparente ( $k_{ap}$ ) para la eliminación de los alquitranes. Se supone primer orden respecto a los alquitranes (base que podría ser modificada en un futuro próximo) y flujo pistón en el lecho de dolomita. La ecuación que se deduce para el cálculo de la constante cinética aparente es:

$$k_{ap} = \frac{-\ln(1 - X_{alq})}{\tau'_2}$$

Los valores de  $k_{2,ap}$  obtenidos se representan según gráficos de Arrhenius, en las figuras 7.15 y 7.16 para las cuatro dolomitas.

En estas figuras se ha tenido muy en cuenta el error cometido tanto en el cálculo de la conversión como en la temperatura medida. Cada experimento está representado por un rectángulo, cuya base es el intervalo de temperatura del lecho y la altura es el intervalo de  $X_{alq}$  que se encuentra en las diferentes tomas de muestra de cada experimento, con sus respectivos errores de medida. Cuando el lecho de dolomita fluidiza de forma incipiente, el gradiente de temperatura correspondiente es menor y por tanto, el rectángulo es también menor.

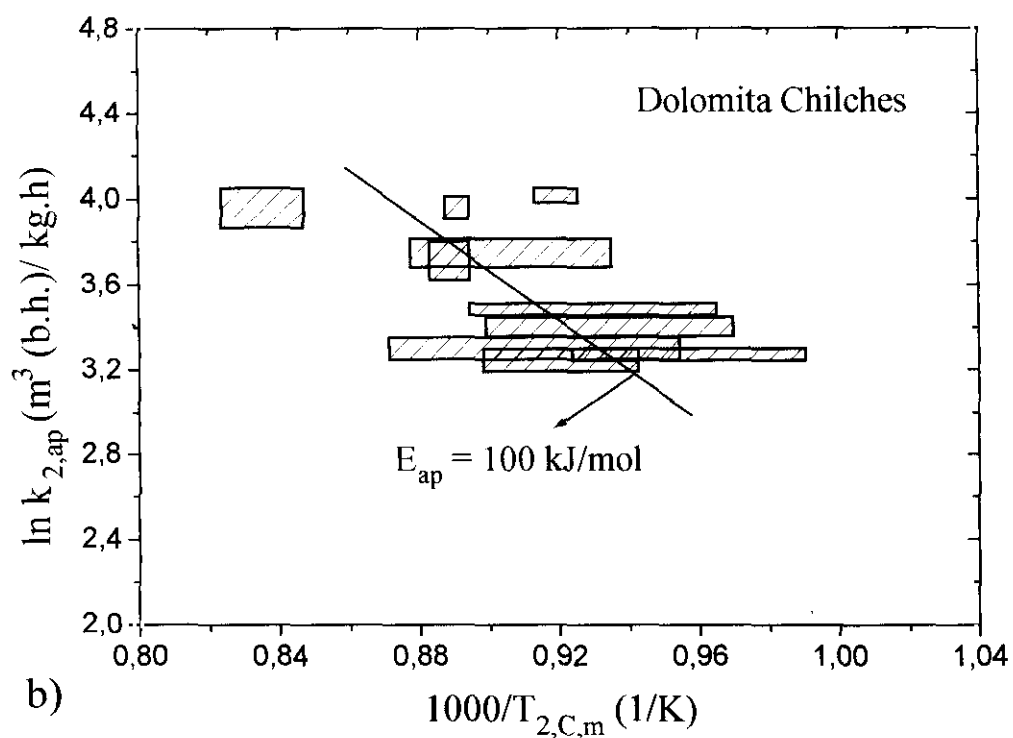
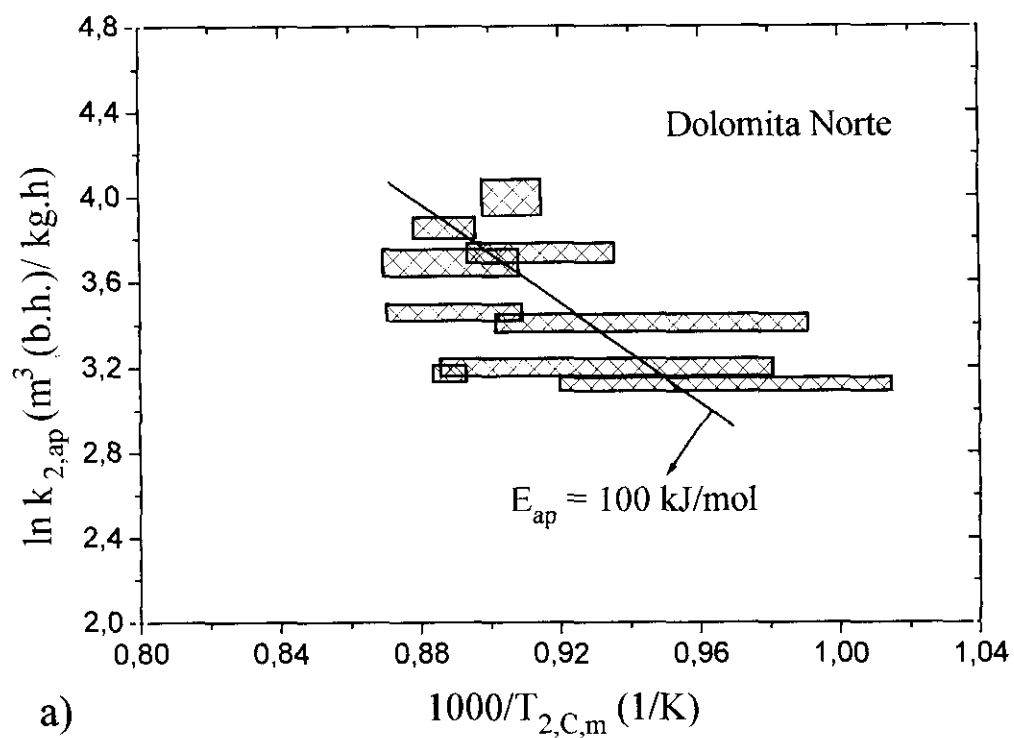


Figura 7.15.- Gráficas de Arrhenius para las dolomitas Norte (a) y Chilches (b).

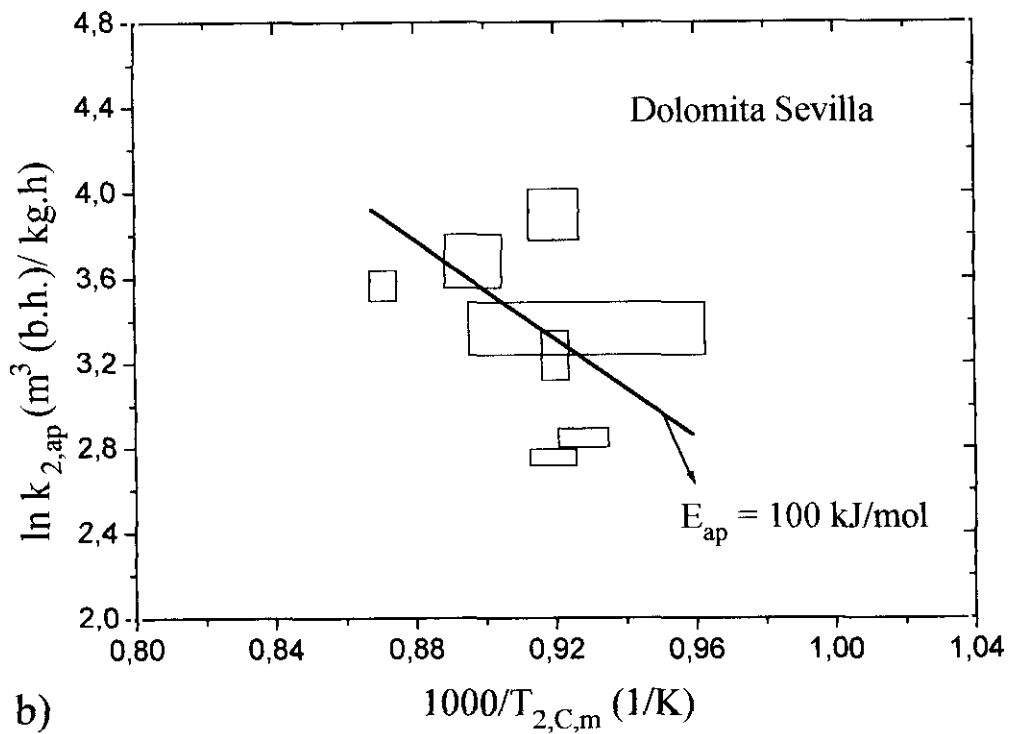
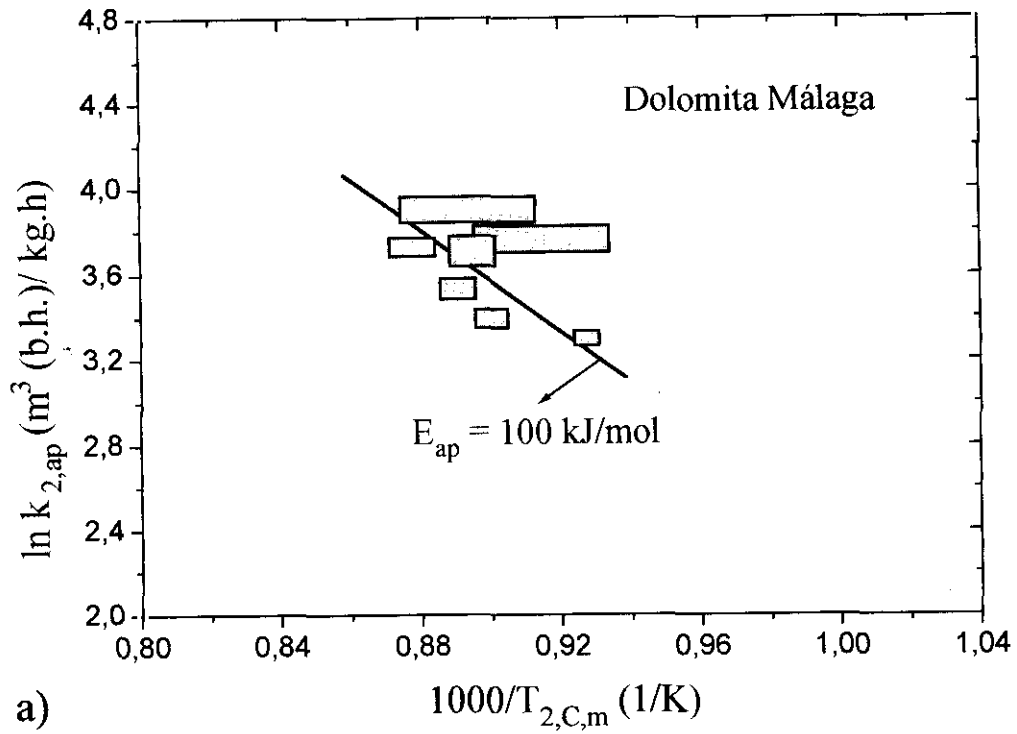


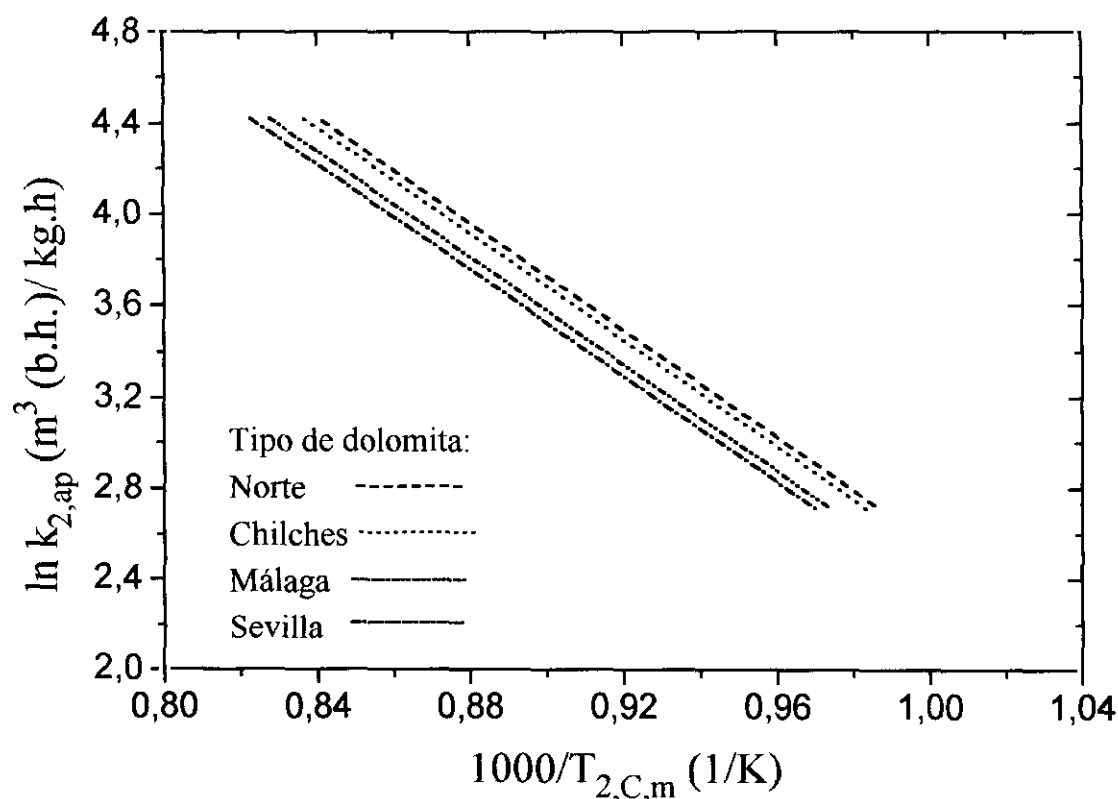
Figura 7.16.- Gráficas de Arrhenius para las dolomitas Málaga (a) y Sevilla (b).



En las figuras 7.15 y 7.16 se puede trazar una línea que se ajuste lo mejor posible a los rectángulos. La relación  $\ln k_{2,app}-1/T_{2,c,av}$  para las cuatro dolomitas se muestra conjuntamente en la figura 7.17. A partir de ella, se obtienen los valores de la energía aparente de activación y factor preexponencial que se muestran en la tabla 7.4. Como la  $E_{ap}$  es prácticamente la misma para todas las dolomitas, el factor preexponencial es un buen índice de la actividad de la dolomita.

**Table 7.4.-** Valores obtenidos de energía de activación y factor preexponencial para cuatro dolomitas

Dolomita	$E_{ap}$ kJ/mol	$k_{0,2,ap} \cdot 10^{-6}$ $m^3 (b.h.), T_{2,C,m}/kg h$	↑ Incremento de actividad
Norte	$100 \pm 20$	$1.51 \pm 0.80$	
Chilches	$100 \pm 20$	$1.45 \pm 0.76$	
Málaga	$100 \pm 20$	$1.30 \pm 0.54$	
Sevilla	$100 \pm 20$	$1.24 \pm 0.77$	



**Figura 7.17.-** Gráfico comparativo de Arrhenius de las cuatro dolomitas usadas.

Los resultados mostrados en la figura 7.17 y en la tabla 7.4 indican que la actividad de las dolomitas en la eliminación de alquitranes es similar para todas las dolomitas, pero no igual. La diferencia en valores de  $k_{0,2,ap}$ , es de sólo un 20%. Este valor es del mismo orden de magnitud que el error experimental debido sobre todo a la no isothermicidad del lecho. Por tanto, la posible diferencia en actividad de las cuatro dolomitas usadas tiene el mismo orden de magnitud que el posible error experimental. Entonces, se puede concluir que el tipo u origen de dolomita (por supuesto, dentro del intervalo que aquí se estudia) no afecta mucho en la actividad de la reacción de eliminación de alquitranes. Pudiera ser que las dolomitas probadas no presenten diferencias suficientemente grandes para poder observar variaciones de actividad química entre ellas. Sin embargo, de las tablas de composición química y estructura porosa de las dolomitas (capítulo 4) se puede observar que según aumentan el contenido de  $Fe_2O_3$ , el diámetro y el volumen de poro, el valor de  $k_{2,ap,0}$  también aumenta.

## VIII

# **EFFECTO DE UNA CORRIENTE DE AIRE SECUNDARIO EN EL LECHO DE DOLOMITA**

*En el año 1988 Mudge y colaboradores dieron a conocer el efecto positivo de una inyección de aire en el lecho de catalizador de níquel (Mudge et al., 1988). Beenackers propuso que la introducción de esta corriente en la zona inferior de un lecho de dolomita debería producir también un efecto positivo para la eliminación de alquitranes (aumento de la temperatura del lecho con las consiguientes mejoras en la actividad del sólido catalítico), aunque pudiera disminuir el poder calorífico del gas resultante (Beenackers et al., 1995).*

En este capítulo se estudia el efecto que tiene la introducción de esta pequeña corriente de aire (llamado aire secundario) en el lecho de dolomita, sobre la actividad de ésta en la eliminación de alquitranes y sobre la composición final de los gases. Se observa una importante mejora en la conversión de alquitranes y no se nota una importante disminución del poder calorífico del gas.

## 8.1. MÉTODO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS OBTENIDOS

Para estudiar el efecto del aire secundario sobre la composición del gas y sobre la conversión de alquitranes, se han realizado los experimentos 25, 29, 32, 39 y 42, introduciendo una corriente de aire por la sonda central de presión, que llega al fondo del segundo reactor (figura 7.1). En la tabla 8.1 se muestran algunas variables importantes obtenidas en la realización de estos experimentos. Se añaden además los resultados obtenidos en experimentos realizados en las mismas condiciones que los anteriores pero sin la corriente de aire secundario, para poder estudiar mejor los efectos de dicha corriente (experimentos 28, 31, 38 y 41).

Las relaciones equivalentes en el lecho del gasificador de los experimentos 28 y 29 tienen el mismo valor ( $ER_1=0,34$ ), ya que los caudales de biomasa y de aire alimentados son iguales. Lo mismo ocurre con los experimentos 31 y 32 en los que para ambos  $ER_1=0,30$ . Entre ellos varía únicamente la relación equivalente del segundo reactor al introducir un caudal de aire,  $Q_{air,2}$ , a la altura del lecho de piedras, constituyendo a partir de ese momento un experimento nuevo y diferente.

El experimento 39 (con aire secundario) es continuación del 38 (sin aire secundario). Durante la realización del experimento 38, parte del aire que se introducía al gasificador se desvió hacia la zona inferior del lecho de dolomita. Por ello, aunque la relación equivalente en el lecho del gasificador sea diferente en uno y otro experimento, la relación equivalente global ( $ER_{global} = ER_1 + ER_2$ ) es la misma para ambos. Lo mismo ocurre para los experimentos 41 y 42, aunque aquí se experimentara con lecho inerte en vez de dolomita.

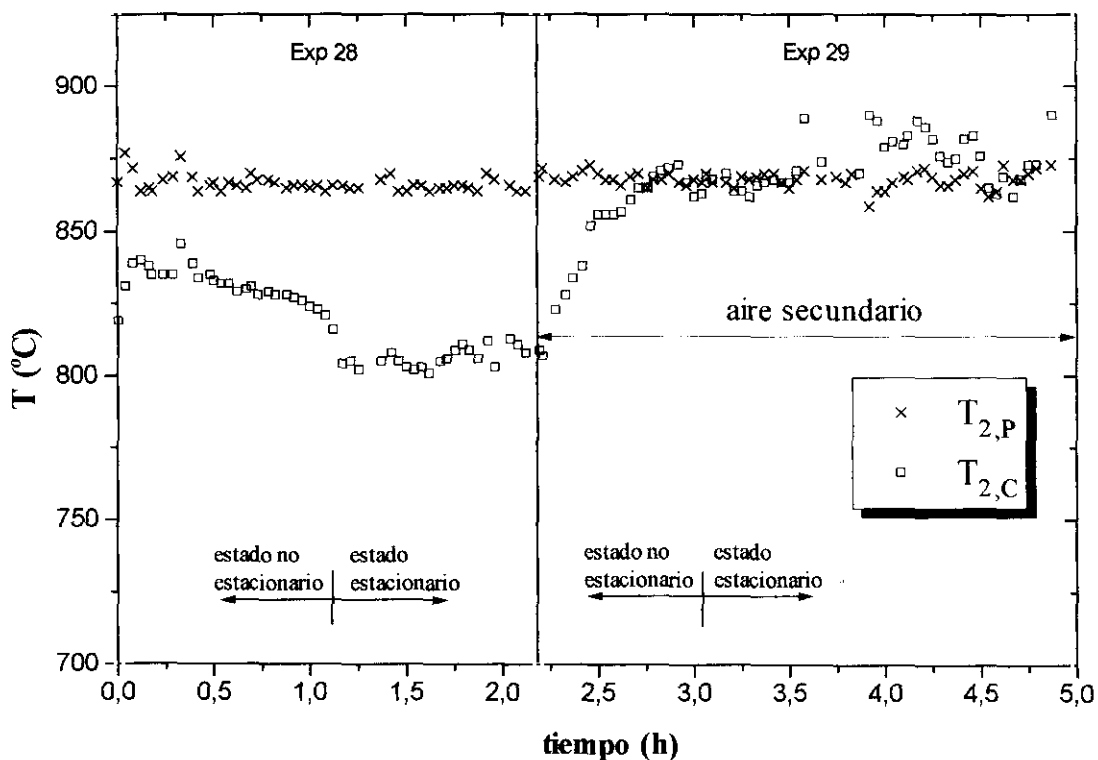
**Tabla 8.1.** - Comparación de resultados obtenidos en experimentos realizados con y sin aire secundario en la zona inferior del lecho de dolomita.

EXPERIMENTO	25	28	29	31	32	38	39	41	42
<b>ETAPA DE GASIFICACIÓN</b>									
ER <sub>1</sub> (lecho)	0,33	0,34	0,34	0,30	0,30	0,28	0,23	0,31	0,26
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>1,h</sub>									
H <sub>2</sub>	6,6	8,6	8,6	6,5	6,5	4,6	5,6	3,8	4,5
CO	14,2	14,5	14,5	14,6	14,6	13,4	15,0	12,4	13,6
CO <sub>2</sub>	11,1	12,0	12,0	10,9	10,9	11,4	9,5	11,1	11,0
CH <sub>4</sub>	2,6	2,7	2,7	3,6	3,6	3,5	4,6	2,9	3,5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,1	1,3	1,3	1,9	1,9	1,4	1,8	0,9	1,1
N <sub>2</sub>	43,4	41,7	41,7	43,3	43,3	43,1	40,8	42,2	38,5
H <sub>2</sub> O	20,9	19,2	19,2	19,2	19,2	22,6	22,7	26,8	27,8
C <sub>alq,1</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	10100	5302	5302	7200	7200	16500	27400	9800	13500
P.C.I. <sub>1,S</sub> MJ/Nm <sup>3</sup>	5,3	5,6	5,6	6,2	6,2	5,6	6,8	4,9	5,8
Y <sub>gas,1,h</sub> Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2,46	2,60	2,60	2,30	2,30	2,15	1,84	2,32	2,07
Y <sub>alq,1</sub> g/kg <sub>daf</sub>	24,8	13,8	13,8	16,5	16,5	35,4	50,5	22,8	28,0
<b>LECHO DE DOLOMITA</b>									
sólido	DN	DN	DN	DN	DN	DM	DM	Inerte	Inerte
Q <sub>air,2</sub> NI/min	1,83	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	2,20	0,00	2,47
ER <sub>2</sub>	0,053	0,00	0,026	0,00	0,023	0,00	0,047	0,00	0,058
T <sub>2,C,m</sub> °C	870	810	880	840	850	820	860	850	850
u <sub>2,o</sub> cm/s	49	55	60	55	56	54	50	57	53
u <sub>2,s</sub> cm/s	49	56	60	61	61	57	56	58	55
τ <sub>2</sub> s	0,30	0,27	0,25	0,25	0,25	0,27	0,28	0,35	0,37
τ' <sub>2</sub> kg/(m <sup>3</sup> /h)	0,060	0,053	0,049	0,051	0,050	0,053	0,055	0,11	0,11
Composición del gas a la salida en base húmeda (% vol) <sub>2,h</sub>									
H <sub>2</sub>	10,4	17,0	15,7	16,2	14,6	11,0	11,2	5,5	5,9
CO	12,0	12,9	11,3	15,8	14,0	13,5	13,2	11,7	11,9
CO <sub>2</sub>	11,4	14,0	14,3	16,7	17,1	12,9	14,4	12,5	13,0
CH <sub>4</sub>	2,4	2,8	2,6	3,3	3,1	3,7	3,8	3,0	3,4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,7	1,1	1,1	1,9	1,9	1,0	1,0	0,8	0,9
N <sub>2</sub>	43,3	41,1	41,7	38,9	39,5	41,1	36,7	41,4	37,4
H <sub>2</sub> O	19,7	11,1	13,4	7,1	9,8	16,8	19,7	25,0	27,6
C <sub>alq,2</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	180	870	150	850	405	3700	1000	5020	2100
P.C.I. <sub>2,S</sub> MJ/Nm <sup>3</sup>	4,9	5,8	5,5	6,5	6,2	5,9	6,1	4,9	5,5
Y <sub>gas,2,h</sub> Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	2,47	2,65	2,60	2,59	2,55	2,26	2,08	2,37	2,15
Y <sub>alq,2</sub> g/kg <sub>daf</sub>	0,4	2,3	0,4	2,2	1,0	8,4	2,1	11,9	4,5
X <sub>alq,2</sub> %	98,2	83,6	97,2	88,2	94,4	77,6	96,4	48,8	84,4

## 8.2. EFECTO DEL AIRE SECUNDARIO SOBRE LA TEMPERATURA DEL LECHO DE DOLOMITA

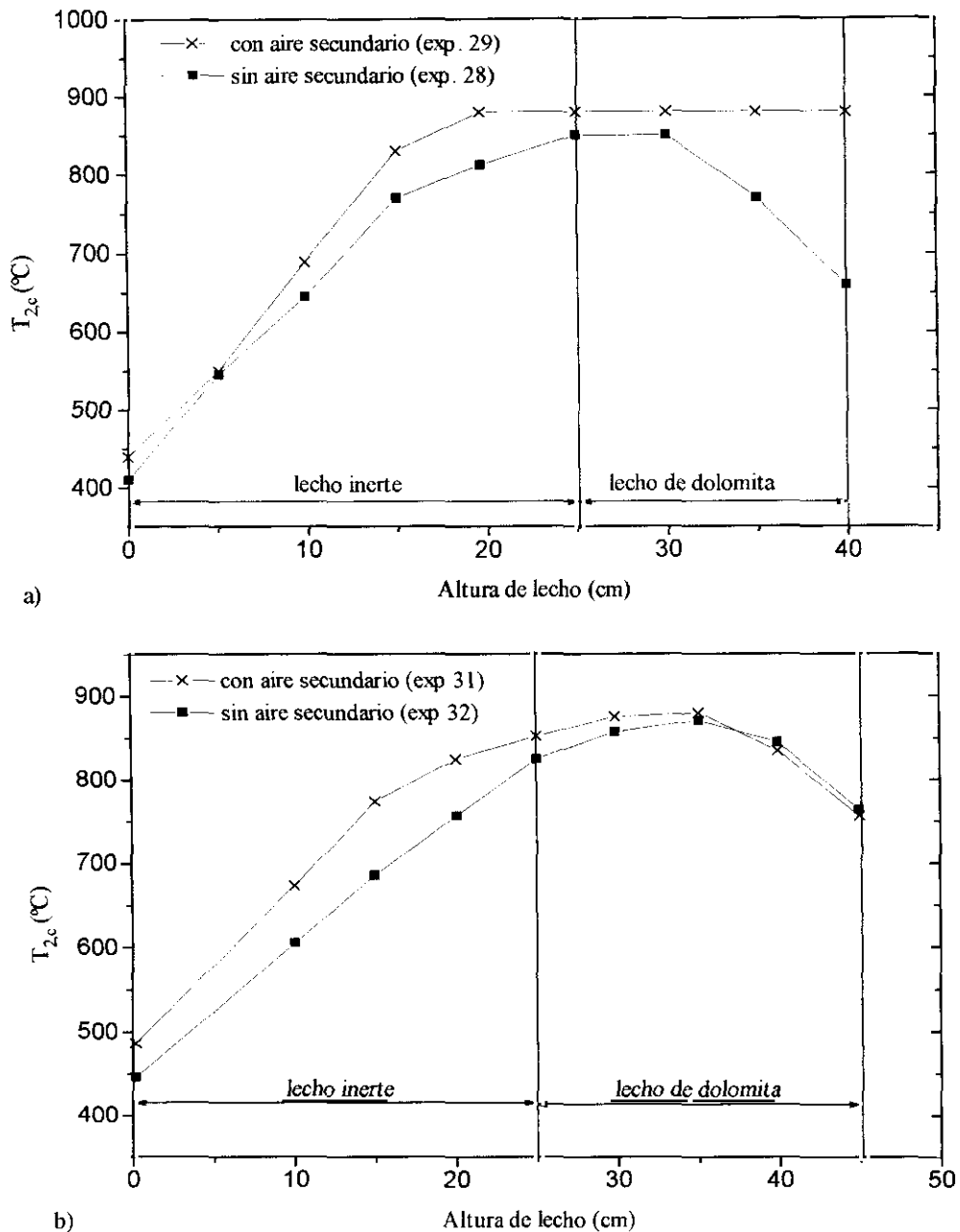
En la figura 8.1 se muestra la evolución de la temperatura del lecho y pared, medidas a una altura media del lecho, a lo largo de los experimentos 28 (sin aire secundario y 29 (con aire secundario). Se observa el incremento casi instantáneo de la temperatura del lecho, hasta igualarse con la de la pared, que también aumenta ligeramente.

A pesar del sistema de control del horno eléctrico, que mantiene su punto de consigna respecto a la temperatura del centro del lecho en  $850^{\circ}\text{C}$ , ésta se mantiene en un valor superior o incluso sigue aumentando con el tiempo. Esto sólo se puede explicar, asumiendo que el segundo reactor se autosostiene térmicamente, lo cual es una mejora muy buena del proceso. (Hay que tener en cuenta que el estado estacionario se alcanza aproximadamente una hora después de haber introducido el último cambio).



**Figura 8.1.-** Efecto del aire secundario sobre el perfil de temperaturas en el centro y pared del segundo reactor ( $L_2=8$ ), a lo largo del tiempo de experimentación.

En las figuras 8.2 a y b se muestran los perfiles longitudinales de temperatura para varios experimentos con y sin aire secundario. El perfil a) se realizó durante los experimentos 28-29 y el perfil b) para los experimentos 31-32. En ambos casos se observa el incremento de temperatura esperado al introducir la corriente de aire secundario, provocado por las reacciones exotérmicas del oxígeno con los gases combustibles presentes.



**Figura 8.2 a,b.-** Efecto del aire secundario sobre los perfiles longitudinales de temperatura.

En el primer caso (a), al introducir el aire secundario, la temperatura se hace constante a lo largo de todo el lecho. Esto se explica suponiendo que el lecho ha alcanzado un régimen de fluidización incipiente al aumentar algo el caudal de gas. En la tabla 8.1 se puede ver el aumento en la velocidad superficial del lecho, superando ligeramente la velocidad mínima de fluidización de la dolomita del norte ( $d_p=1,6-2,0$  mm). Además en la figura 8.1 se ve que el gradiente transversal centro-pared prácticamente desaparece. En el segundo caso (b), debido a la acción del sistema de control, que mantiene el punto de consigna del principio, el horno ya no introduce toda la potencia que era necesaria cuando no existía el aire secundario y por eso el perfil de temperatura cae hasta igualarse con el perfil que se obtenía sin aire secundario. En ambos casos se observa que al comienzo del lecho la temperatura es mayor con aire secundario ya que éste al atravesar el lecho, entra precalentado a  $800^\circ\text{C}$ .

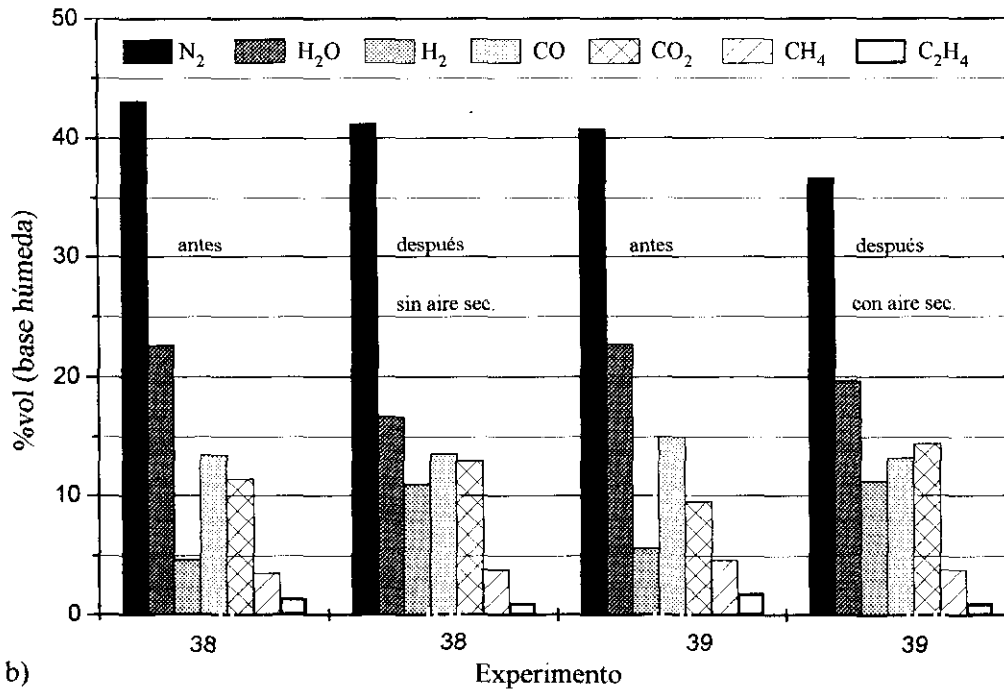
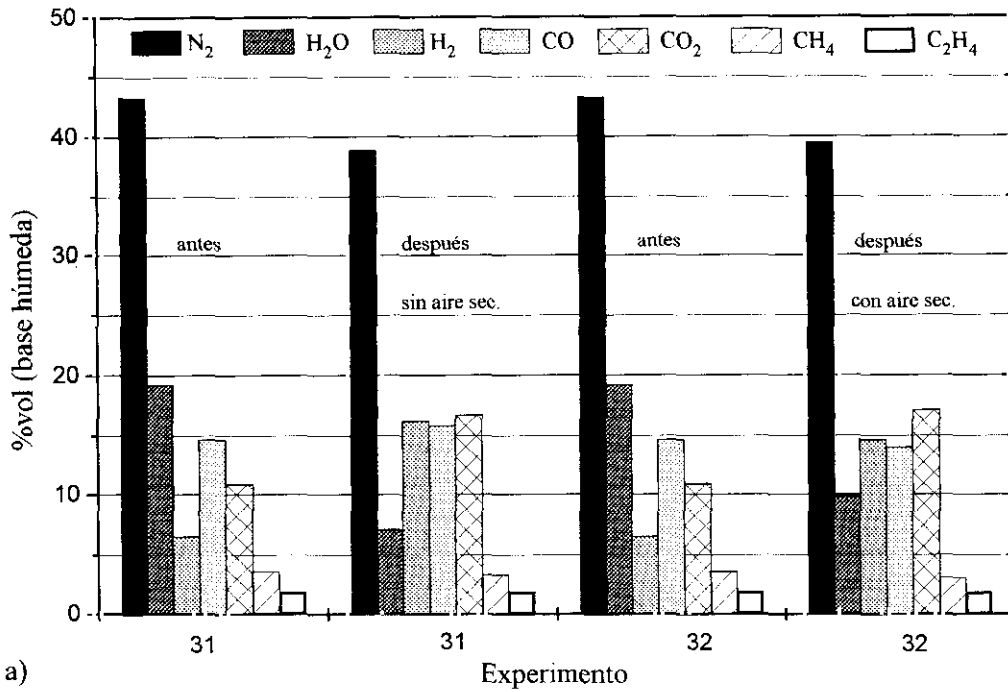
### 8.3. EFECTO SOBRE LA COMPOSICIÓN DEL GAS Y EL PODER CALORÍFICO.

En la figura 8.3a se muestra la composición del gas antes y después del lecho de dolomita para dos experimentos (31 y 32) realizados en las mismas condiciones de gasificación (igual relación equivalente en el lecho del gasificador,  $ER_1=0,30$ ), pero con la diferencia de que en el experimento 32 se introdujo un caudal de aire al lecho de dolomita de  $1$  l/min, lo que equivale a una  $ER_2 = 0,023$ . Por tanto sus relaciones equivalentes globales son diferentes. En la figura 8.3b se muestra un caso parecido pero en el que parte del gas que se introducía al gasificador es desviado hacia el lecho de dolomita. Por tanto, la relación equivalente en el gasificador es diferente, pero la global es la misma para ambos casos.

En el caso a) es evidente que la concentración de gases antes del lecho de dolomita es exactamente igual para ambos experimentos. Después del lecho, en el experimento 31 se producen las variaciones esperadas en los diferentes componentes: el  $H_2$  aumenta, el  $CO$  y  $CO_2$  evolucionan hacia el equilibrio de la reacción water-gas shift ( $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ) y el  $H_2O$  y  $N_2$  disminuyen. La introducción de aire secundario hace que las concentraciones finales de  $H_2$  y  $CO$  no sean tan altas, que el contenido de  $H_2O$  y  $N_2$  decrezca notablemente menos y que el  $CO_2$  aumente aún más. Estos resultados del efecto del aire secundario sobre la composición del gas son negativos,



puesto que el poder calorífico obtenido al final es menor que sin el aire secundario (columnas 1 y 2 de la figura 8.5).

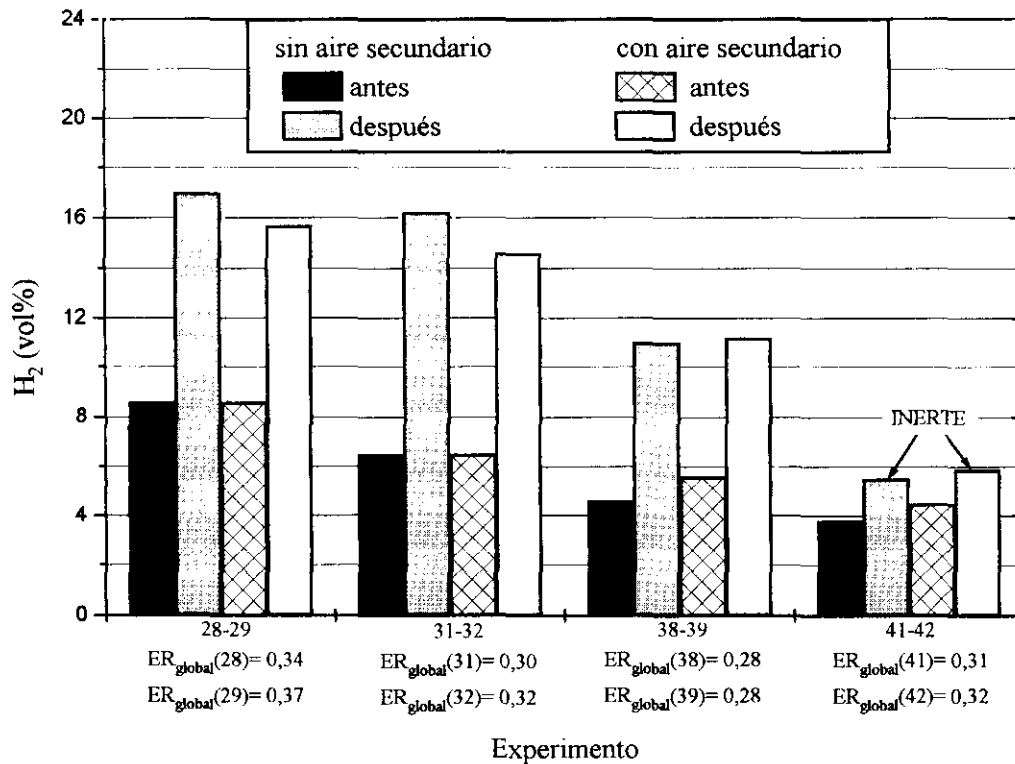


Figuras 8.3 a, b.- Composición del gas antes y después del lecho de dolomita, comparando resultados con y sin aire secundario: a)  $ER_1(31)=ER_1(32)$ ,  $ER_{global}(31)\neq ER_{global}(32)$ ; b)  $ER_1(38)\neq ER_1(39)$ ,  $ER_{global}(38)=ER_{global}(39)$ .

Esta conclusión no es la definitiva, puesto que los resultados obtenidos en la figura 8.3a no son totalmente comparables al ser diferentes las relaciones equivalentes globales. En cambio, de los experimentos representados en la figura 8.3b, que sí presentan la misma  $ER_{global}$ , comparando su composición del gas a la salida del lecho de dolomita, se puede deducir que:

- 1- el contenido en metano y etileno no se ve modificado por el uso de aire secundario ya que, aunque en la etapa de la dolomita su conversión sea mayor con aire secundario, su concentración a la salida de la etapa de gasificación era mayor.
- 2- al CO le ocurre algo similar, obteniéndose la misma concentración con y sin aire sec.
- 3- aunque el incremento de hidrógeno producido en el lecho de dolomita sea menor con aire secundario, su concentración a la salida es igual o superior a la que se obtuvo sin aire secundario, porque se produjo más en el gasificador.

Esta última conclusión se observa claramente en la figura 8.4, donde se comparan estos resultados con otros obtenidos en los otros experimentos a diferentes valores de  $ER_{global}$  e incluso en experimentos realizados con lecho inerte.

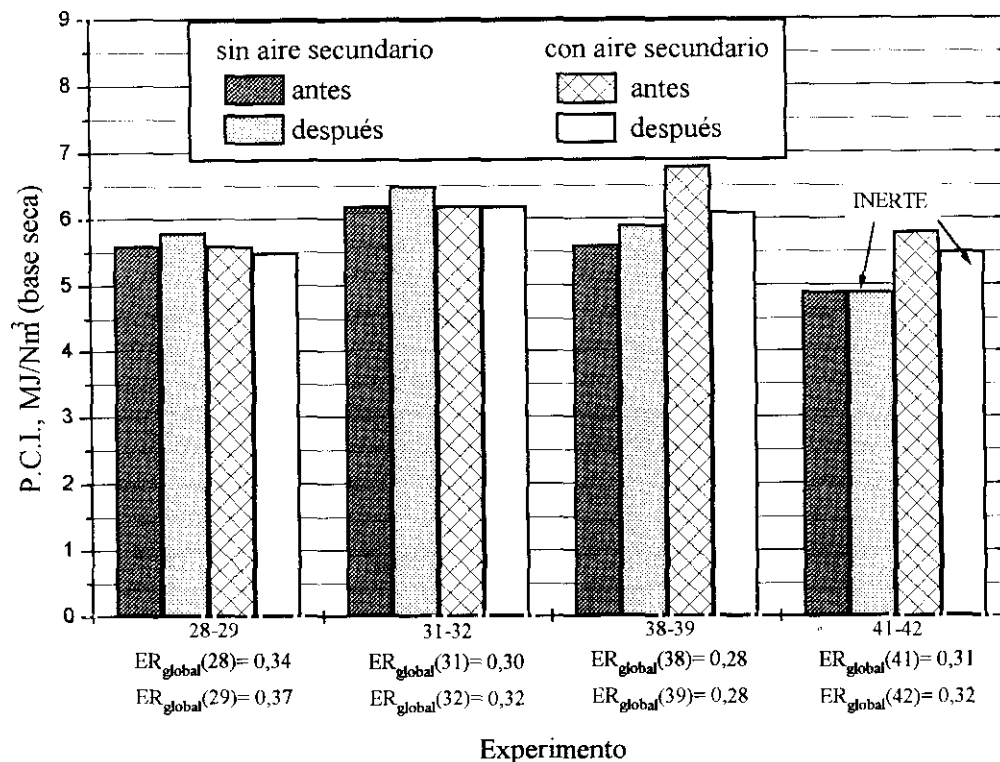


**Figura 8.4.-** Comparación del efecto del lecho de dolomita con y sin aire secundario en la concentración del hidrógeno presente en el gas.

A partir de las tres conclusiones anteriores se puede deducir que el contenido energético del gas no se reduce con la introducción de aire secundario sino que, como se muestra en la figura 8.5, aumenta ligeramente.

Otra conclusión que se deduce de la figura 8.3b y de la tabla 8.1 es que el descenso del contenido en  $H_2O$  no es tan grande cuando se introduce aire secundario. Esto se debe en principio a la competencia que aparece ahora entre el  $O_2$  y el  $H_2O$  para destruir o reformar los alquitranes y para oxidar o gasificar el coque formado durante el craqueo térmico de los hidrocarburos.

También y por último, se observa que el rendimiento a gas se incrementa considerablemente (tabla 8.1) con el simple hecho de introducir parte del aire primario al lecho de dolomita. En cifras, para el experimento 38 (sin aire secundario) el rendimiento a gas era de  $2,26 \text{ Nm}^3$  por kg de biomasa daf alimentado y en el 39 (con aire secundario) fue de  $2,57$  en las mismas unidades. Es decir, un 12% de incremento, lo cual es bastante, considerando que la relación equivalente global era la misma.



**Figura 8.5.-** Comparación del efecto del lecho de dolomita con y sin aire secundario sobre el poder calorífico del gas calculado en base seca.

#### 8.4. EFECTO SOBRE EL RENDIMIENTO O CONVERSIÓN DE ALQUITRANES.

Tanto en la tabla 8.1 como con la figura 8.6 se comprueba que la conversión de los alquitranes con dolomita es mucho mayor si además se introduce aire en su lecho. En la figura 8.6 se ha graficado el rendimiento a alquitranes para varios experimentos antes y después del lecho de dolomita. El rendimiento a alquitranes se define como los gramos de alquitranes producidos por kilogramo de biomasa introducida al gasificador.

Para experimentos con igual rendimiento de alquitranes en el gasificador (exp. 28-29 o 31-32), la inyección en el lecho de dolomita de una cantidad equivalente al 10-15% del aire primario, redundó en un importante descenso del rendimiento a alquitranes del proceso.

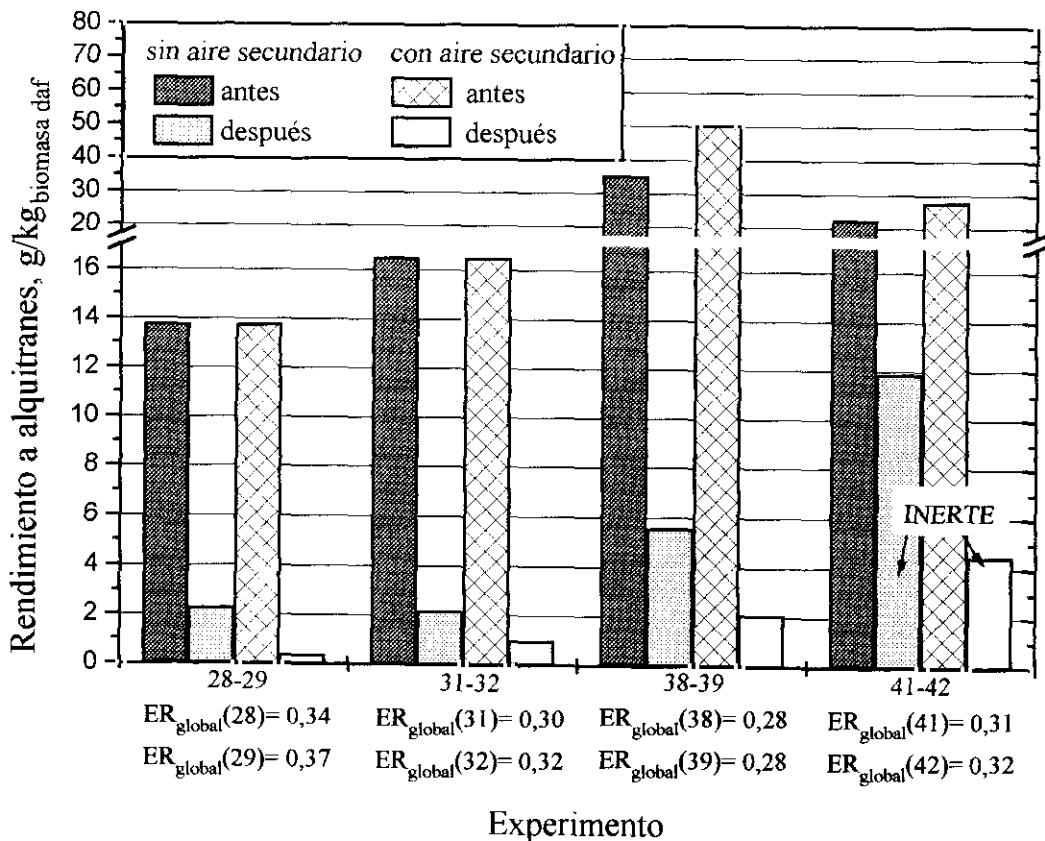
La 3ª serie de la figura 8.6 muestra los rendimientos a alquitranes de dos experimentos realizados con igual  $ER_{global}$  pero diferente concentración de alquitranes a la entrada. En este caso se había desviado un 17% del caudal primario hacia el lecho de dolomita. Se redujo desde 50 hasta  $2 \text{ g}_{alq}/\text{kg}_{biomasa}$  el rendimiento a alquitranes, mientras que sin aire secundario, este valor se redujo “sólo” desde 35,4 hasta  $8,4 \text{ g}_{alq}/\text{kg}_{biomasa}$ .

Según la gráfica anterior, un lecho de sólido inerte trabajando con aire secundario en él, sería más eficaz que la dolomita sin aire secundario. Esto no es cierto, ya que el tiempo espacial (en  $\text{kg}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ ) para el lecho inerte fue más del doble que para el lecho de dolomita. Sería necesario pues tener en cuenta todas las variables conjuntamente para poder realizar una comparación leal. Esto se consigue calculando la constante cinética como se verá a continuación.

En la tabla 8.2 se han calculado los valores de la constante cinética para la eliminación de alquitranes, a partir de los valores de conversión y tiempo espacial, suponiendo orden de reacción igual a 1.

**Tabla 8.2.-** Cálculo de la constante cinética de eliminación de alquitranes sobre dolomita para diferentes experimentos realizados con y sin aire secundario.

Experimento	$T_{2,C,m}$	$ER_2$	$\tau'_2$	$X_{alq,2}$	$k_{2,ap}$
n°	°C		kg/(m <sup>3</sup> /h)	%	m <sup>3</sup> (T <sub>2,c,m</sub> , wet)/kgh
25	870	0,05	0,060	98,2	67,3
28	810	0,00	0,053	83,6	34,2
29	880	0,03	0,049	97,2	72,0
31	840	0,00	0,051	88,2	41,9
32	850	0,02	0,050	94,4	57,1
38	820	0,00	0,053	77,6	28,1
39	860	0,05	0,055	96,4	59,8
41	850	0,00	0,108	48,8	6,2
42	850	0,06	0,115	84,4	16,2



**Figura 8.6.-** Efecto del lecho de dolomita con aire secundario sobre el rendimiento a alquitranes.

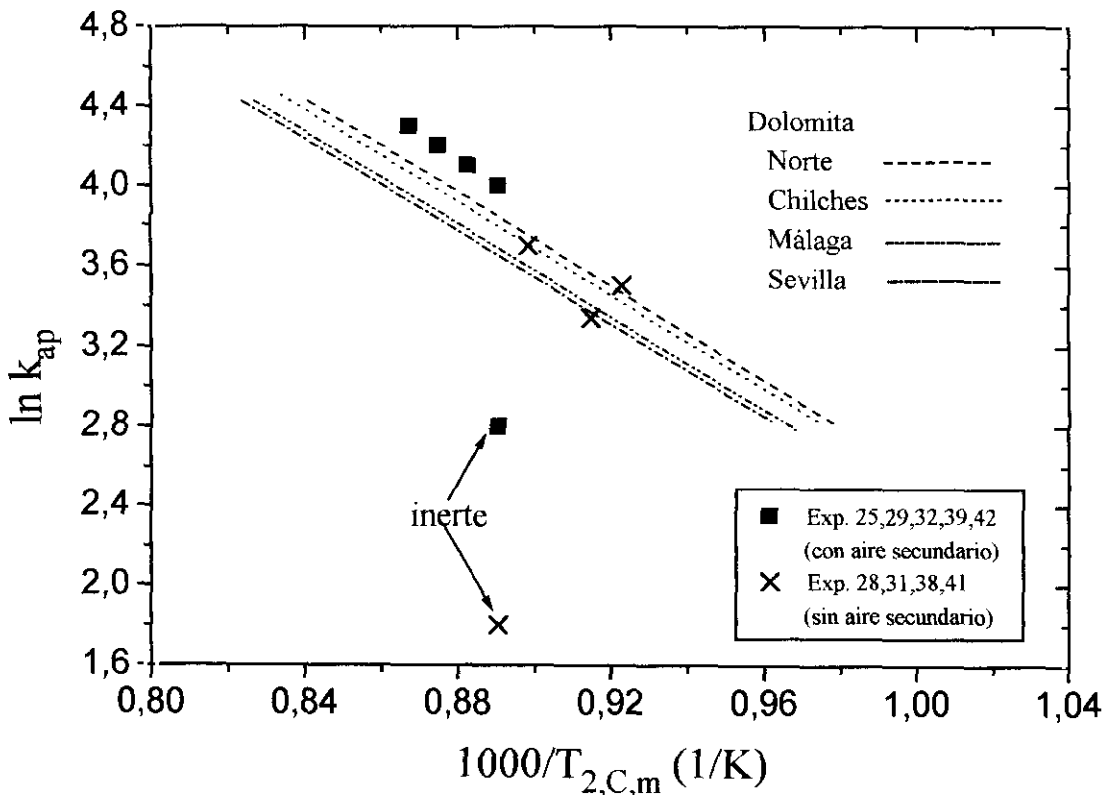
Llevando los valores de la tabla 8.5 a una gráfica de Arrhenius, se crea la figura 8.7. Sobre ella se han trazado las cuatro líneas que corresponden a los ajustes obtenidos para las cuatro dolomitas estudiadas en el capítulo anterior, para el mismo proceso de gasificación de biomasa con aire.

Ajustando a una línea recta los cuatro puntos obtenidos con el lecho de dolomita con aire secundario (figura 8.8), se obtienen los siguientes valores para la energía de activación y el factor preexponencial aparentes de la ecuación de Arrhenius:

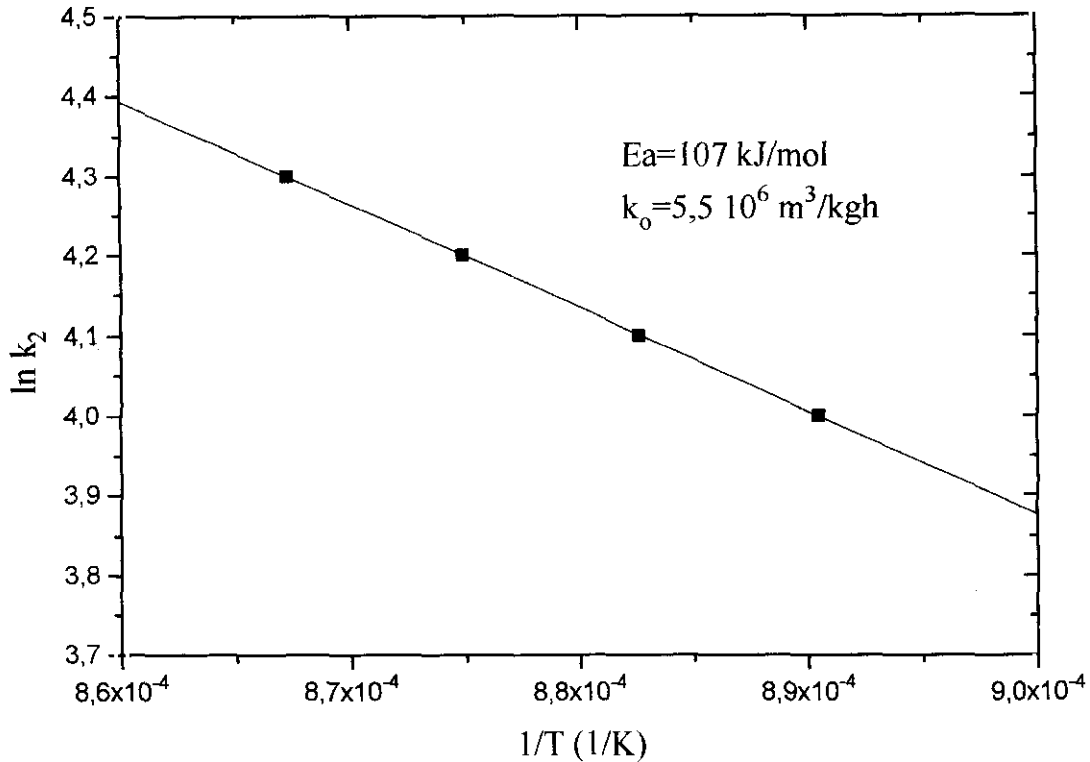
$$E_{a,ap} = 107 \text{ kJ/mol};$$

$$k_{0,2,ap} = 5,5 \cdot 10^6 \text{ m}^3(\text{b.h.}), T_{2c,m} / \text{kg.h}$$

Recalculando  $k_0$  para una  $E_{a,ap} = 100$ , que es el valor correspondiente a las otras cuatro líneas de la figura 8.7, se obtiene que  $k_0 = 1,70 \cdot 10^6 \text{ m}^3(\text{b.h.}), T_{2c,m} / \text{kg.h}$ . Este valor se compara en la tabla 8.3 con los valores de  $k_0$  obtenidos hasta ahora para un mismo valor de  $E_{a,ap}$ .



**Figura 8.7.-** Representación en gráfico de Arrhenius de los experimentos realizados con aire secundario en comparación con otros resultados obtenidos con diferentes tipos de dolomitas (Orío et al., 1997).



**Figura 8.8.-** Representación y cálculo de los parámetros de Arrhenius para los cuatro experimentos realizados con dolomitas con aire secundario.

**Tabla 8.6.-** Parámetros de la ecuación de Arrhenius para dolomitas con y sin aire secundario.

	$E_a$ (kJ/mol)	$k_0 \cdot 10^{-6}$ $\text{m}^3(\text{b.h.}), T_{2,c,m} / \text{kg}\cdot\text{h}$
Dolomitas con aire secundario	100	$1,80 \pm 0,10$
Dolomitas sin aire secundario:		
Norte	100	$1,51 \pm 0,80$
Chilches	100	$1,45 \pm 0,76$
Málaga	100	$1,30 \pm 0,54$
Sevilla	100	$1,24 \pm 0,77$

## IX

### **EMPLEO DE CATALIZADORES DE Ni PARA LA DEPURACIÓN TOTAL DEL GAS**

En la introducción a esta memoria se hizo referencia a la aplicación de catalizadores comerciales de reformado de hidrocarburos, basados en Ni, a la depuración y mejora de la calidad de gases provenientes de gasificadores de biomasa. En el capítulo IV se analizaron los ocho catalizadores comerciales diferentes que se han probado en este trabajo y las diferencias existentes entre ellos. Al caracterizarlos se observó cómo los ocho catalizadores se pueden dividir en dos grupos bien diferenciados: 1º) catalizadores de reformado de hidrocarburos ligeros y 2º) catalizadores de reformado de hidrocarburos de alto peso molecular. En este capítulo se estudiará a fondo las diferencias existentes en actividad no sólo entre estos dos grupos, sino de cada catalizador en particular. Se hará más énfasis en los catalizadores del segundo grupo ya que, como aquí se demuestra, son más efectivos en la destrucción de alquitranes.

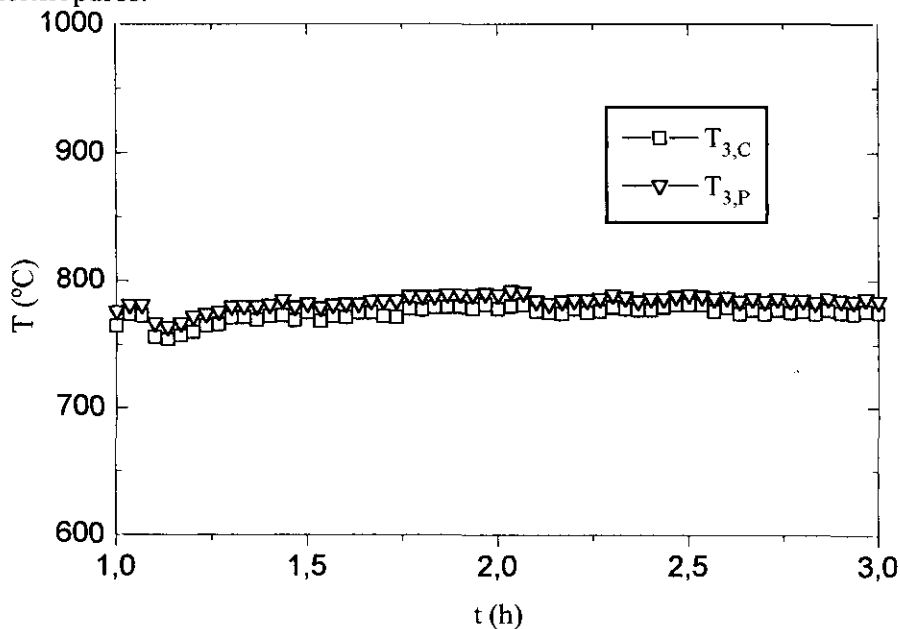
Se evalúa el rendimiento y la calidad del gas que se obtiene, el rendimiento a alquitranes y las condiciones operacionales (tiempo de contacto y temperatura) necesarias y óptimas para su mayor conversión. Al estudiar el efecto de la temperatura se calculan los dos parámetros de la ecuación de Arrhenius para comparar entre sí los cuatro catalizadores más activos.

En un trabajo anterior a éste (realizado por el mismo grupo de investigación dirigido por el Prof. J. Corella, y que sirvió de base para la tesis doctoral de Ian Narváez), se estudió a fondo la aplicación a este proceso del catalizador BASF G1-25 S. Por ello este catalizador cae ahora fuera del presente trabajo. Sólo se le mencionará a efectos comparativos.



Los diferentes tipos de catalizadores que se han probado se han usado en un reactor de 4 cm de diámetro interno. La corriente de gas generada en el gasificador, con alto contenido en alquitranes y purificada parcialmente en el reactor de dolomita, entra por la zona inferior del reactor catalítico. En su zona inferior se coloca un lecho inerte de piedras silíceas de  $d_p = 5-10$  mm. Este lecho inerte precalienta el gas hasta una temperatura de aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ , a partir de la cual el catalizador comienza a ser activo (Ellig et al., 1985; Narváez et al., 1996). El reactor se calienta externamente con un horno eléctrico que abarca todo el lecho, desde la campana borboteadora hasta el final del lecho-comienzo del freeboard.

Como se puede observar comparando los valores de  $u_{mf,3}$  y  $u_{3,S}$  (tablas de condiciones experimentales, capítulo VI), en casi todos los experimentos se ha trabajado a velocidades superficiales ligeramente superiores a la de mínima fluidización. La experiencia obtenida durante los primeros experimentos con el catalizador BASF G1-25 S (Narváez el al, 1996), indicó que no existían problemas operacionales ni de erosión del catalizador a regímenes de fluidización incipiente y que de esta manera se reducían o eliminaban los enormes gradientes de temperatura que se producían en el lecho. La [figura 9.1](#) muestra la evolución de la temperatura del centro y pared del reactor a lo largo del experimento 63. Se observa una muy pequeña diferencia de temperatura, de  $5-8^\circ\text{C}$ , que se puede deber a errores en medida o en el calibrado de los termopares.



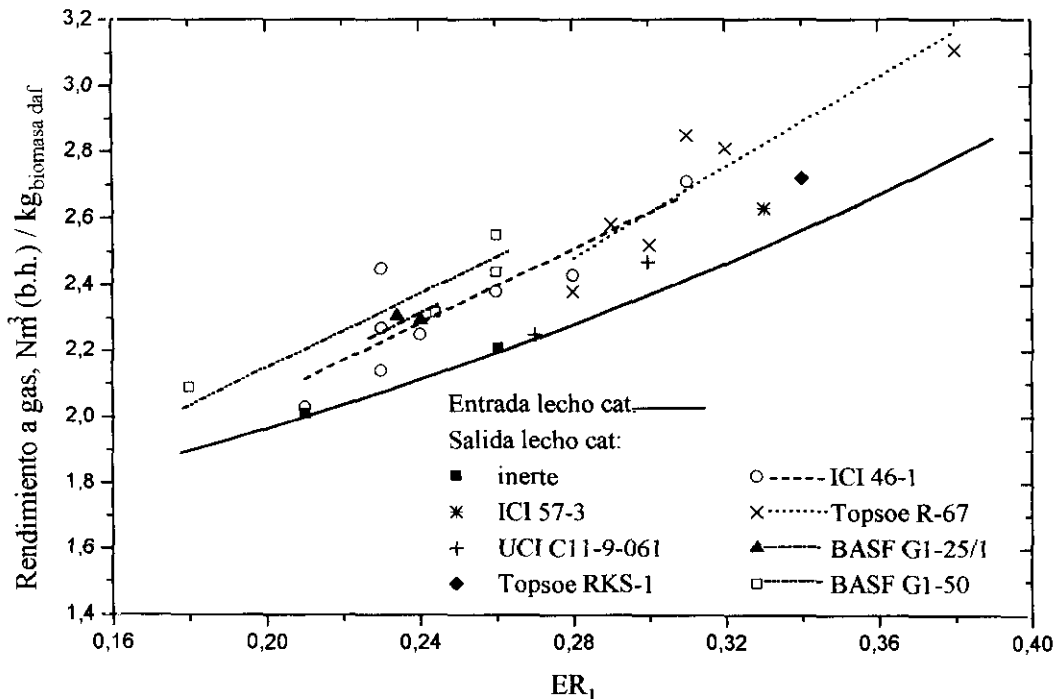
**Figura 9.1.** - Temperaturas del centro y pared ( $L_3=0$ ) durante el experimento 63 .

## 9.1. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

El gas que entra en el lecho del catalizador de Ni se modifica tanto en volúmen como en composición.

### 9.1.1. Rendimiento a gas

La figura 9.2 muestra el efecto sobre el rendimiento a gas de los siete catalizadores de Ni estudiados. El rendimiento a gas se expresa como los metros cúbicos de gas producidos (base húmeda y en condiciones normales) por kilogramo de serrín seco y libre de cenizas que se alimenta al gasificador. La línea continua es un ajuste polinómico de 2º grado de los valores a la entrada del lecho catalítico (o lo que es lo mismo, a la salida del lecho de dolomita anterior). Se observa un incremento del rendimiento a gas bastante más alto para los catalizadores de reformado de naftas (representados con líneas discontinuas además de puntos), que con los catalizadores de reformado de hidrocarburos ligeros (Topsoe RKS-1) o metano (UCI C11-9-061 y ICI 57-3). También se comprueba que el lecho de arena silícea o “inerte” apenas modifica el rendimiento a gas.



**Figura 9.2.-** Rendimiento a gas a la entrada y salida del lecho catalítico para diferentes tipos de catalizador y en función de la relación equivalente en el gasificador.

### 9.1.2. Composición del gas

La composición del gas a la entrada y salida del lecho catalítico se representa en las figuras 9.3 a y b respectivamente, en función de la ER usada en el gasificador.

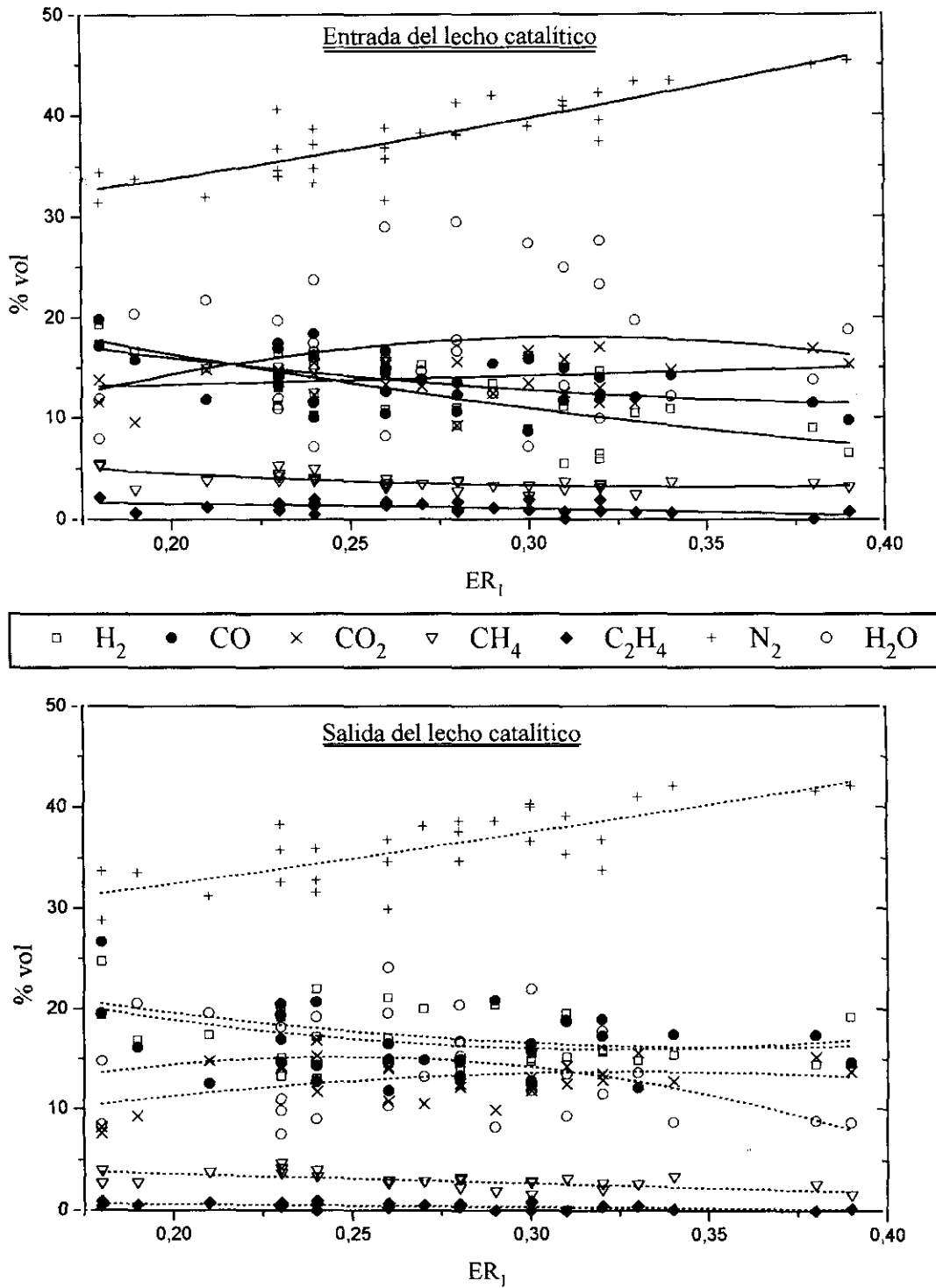


Figura 9.3 a y b.- Composición del gas en función de la relación equivalente a la entrada (a) y salida (b) del lecho catalítico.

La composición del gas sufre modificaciones muy importantes que merecen ser estudiadas componente a componente.

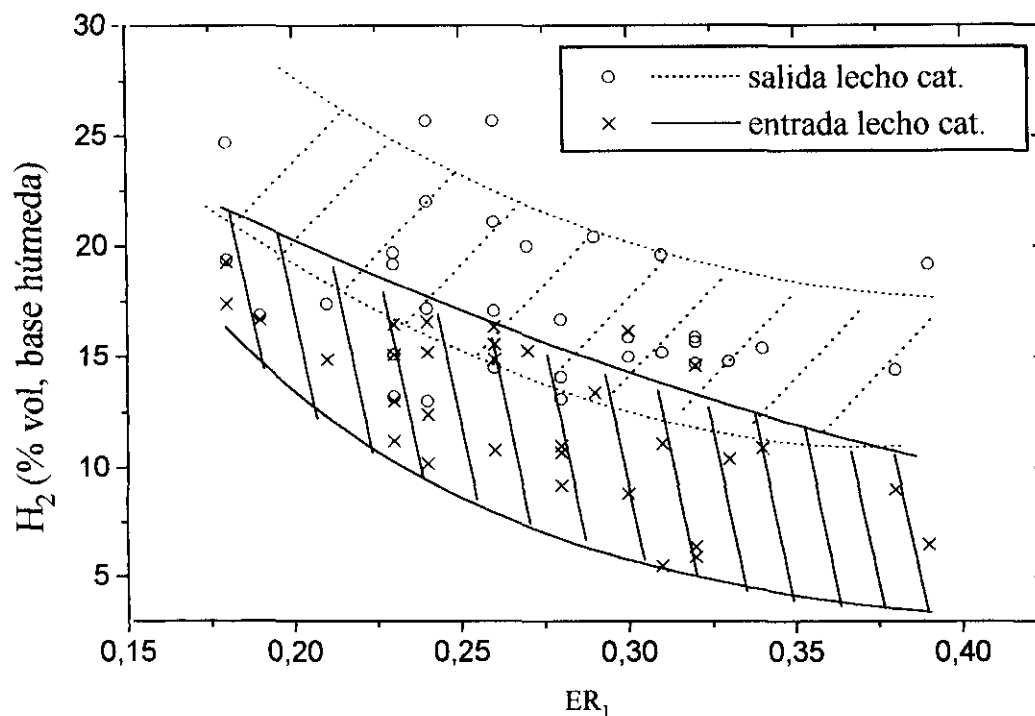
### 9.1.2.1 Contenido en $H_2$

El incremento producido en la concentración de hidrógeno se muestra en la figura 9.4 en función de la relación equivalente. Este aumento se debe a las reacciones de reformado de los hidrocarburos presentes en el gas: metano, etileno, etano, acetileno, naftaleno y benceno principalmente.

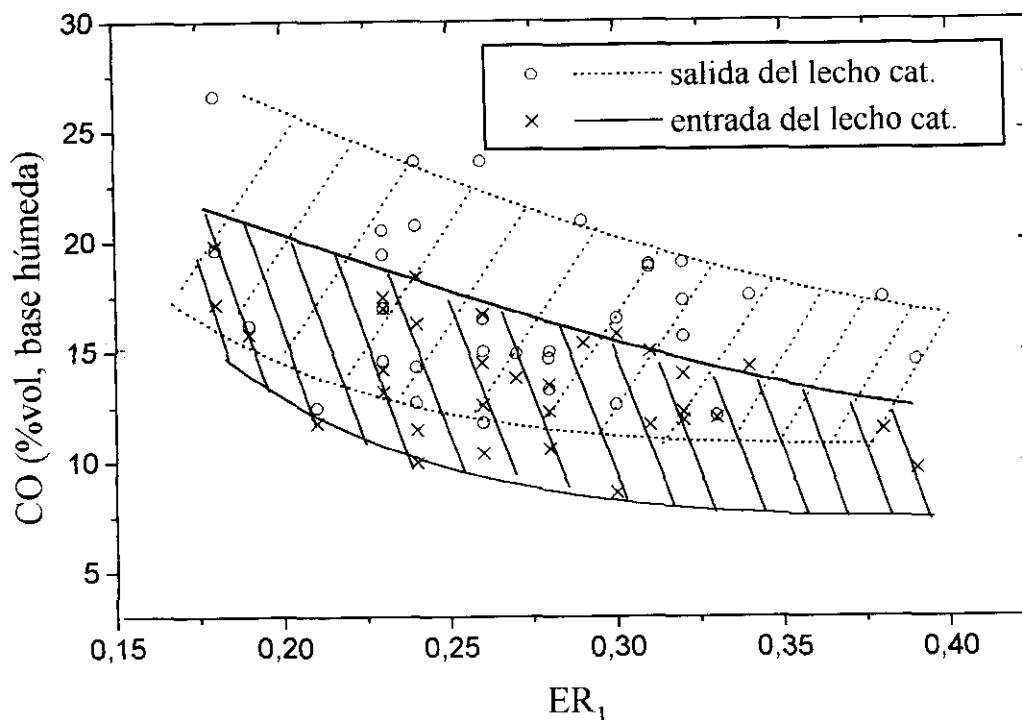
El reformado ocurre principalmente con vapor de agua, aunque también es muy importante el reformado seco (con dióxido de carbono).

### 9.1.2.2 Contenido en $CO$ y $CO_2$

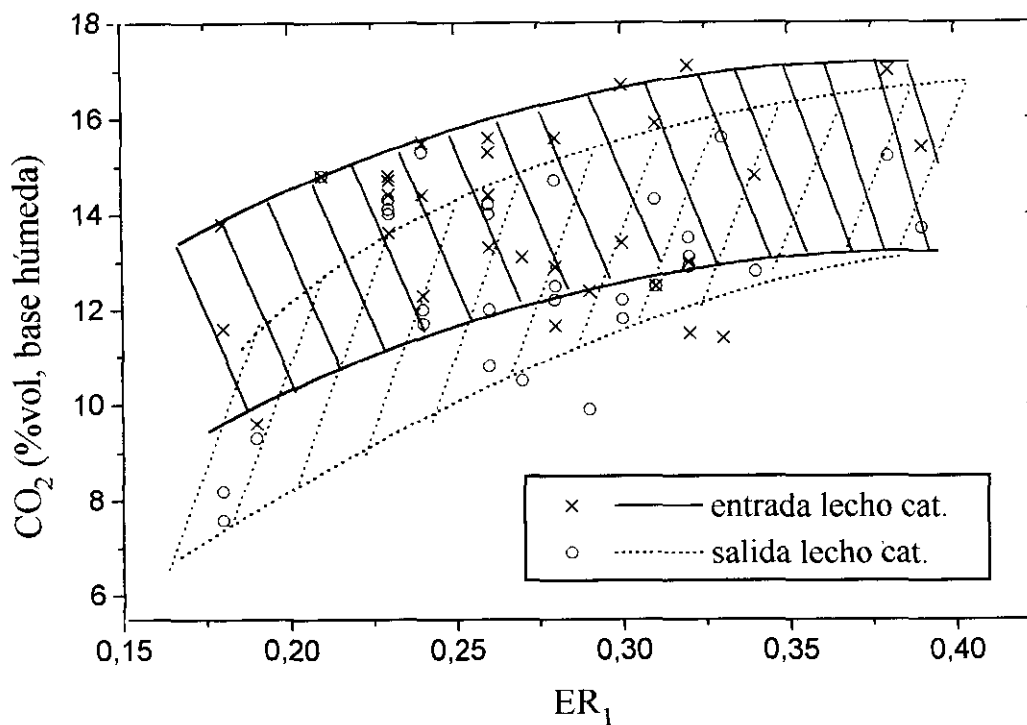
La variación de  $CO$  y  $CO_2$  se muestra en las figuras 9.5 y 9.6 respectivamente.



**Figura 9.4.-** Efecto del lecho catalítico sobre la concentración de hidrógeno (b.h.), en función de la relación equivalente en el gasificador.



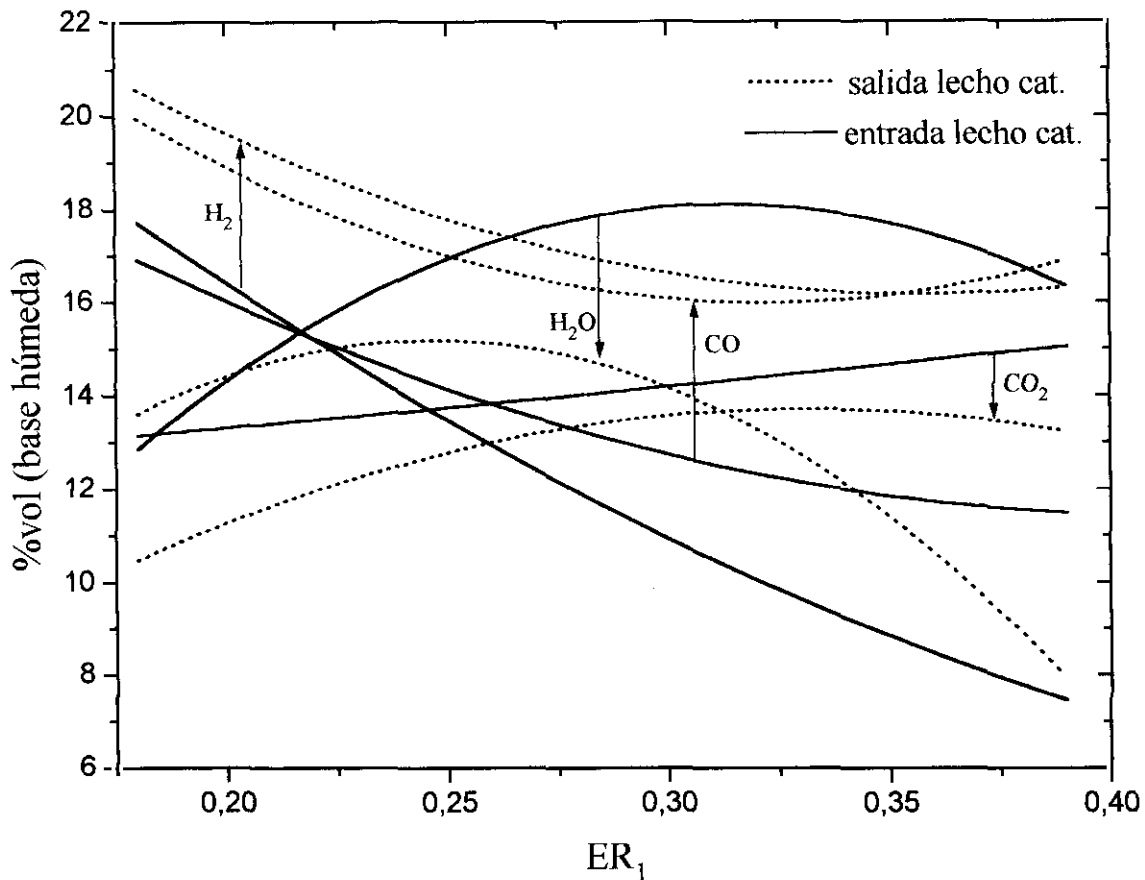
**Figura 9.5.-** Concentración de CO a la entrada y salida del lecho catalítico en función de la relación equivalente del gasificador.



**Figura 9.6.-** Concentración de  $CO_2$  a la entrada y salida del lecho catalítico en función de la relación equivalente del gasificador.

En las figuras 9.5 y 9.6 se observa que el contenido en CO aumenta y que la concentración del  $\text{CO}_2$  disminuye. Estas variaciones se deben principalmente a la reacción de reformado seco ( $\text{CO}_2$ ) de los hidrocarburos y a la reacción de Boudouart, ya que ambas consumen dióxido de carbono y producen monóxido. Se observa que el aumento en monóxido es bastante mayor que la disminución de dióxido, lo cual concuerda con la estequiometría de las reacciones anteriores.

En la figura 9.7, en la que se ha representado el efecto medio del catalizador de níquel sobre cada uno de los componentes del gas para diferentes relaciones equivalentes, se observa la simetría que existe entre el CO y el  $\text{CO}_2$ .



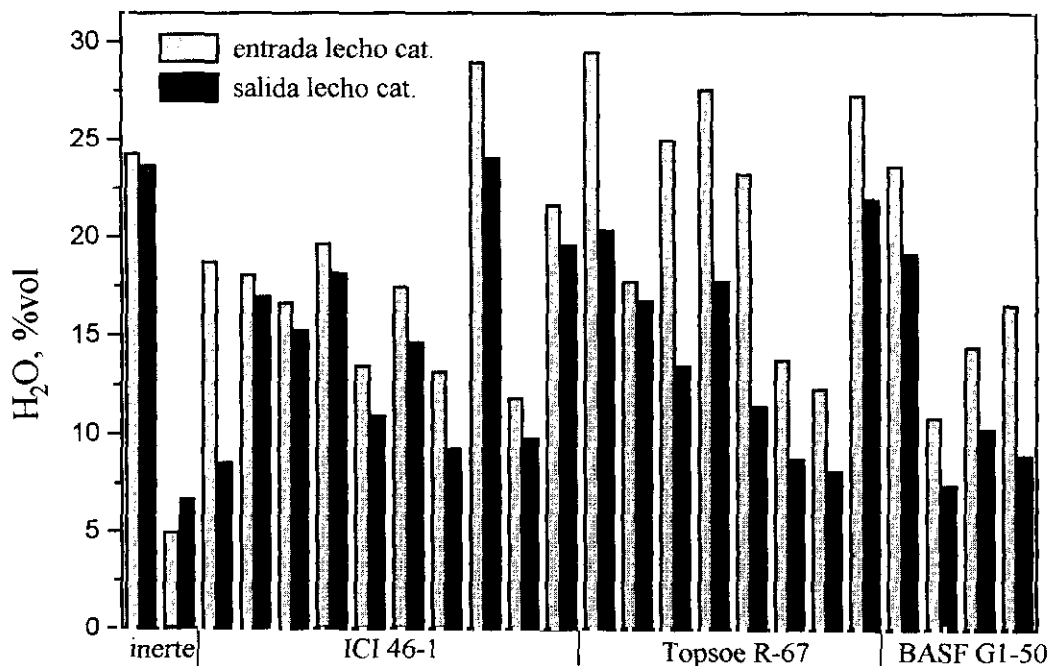
**Figura 9.7.-** Variación producida en el lecho catalítico de la concentración de cuatro componentes del gas tomando ajustes polinómicos de los puntos experimentales, en función de la relación equivalente en el gasificador.

Condiciones experimentales medias:  $h_s=18\%$ ,  $T_1=800^\circ\text{C}$ ,  $T_{2,c,m}=830^\circ\text{C}$ ,  $T_{3,c,m}=790^\circ\text{C}$ .

### 9.1.2.3 Efecto del vapor de agua y del equilibrio shift en la composición del gas

En la figura 9.7 se observa que el contenido en vapor de agua disminuye mucho en el lecho de catalizador de Ni debido a la reacción de reformado de los hidrocarburos. Esto no ocurre cuando se coloca un lecho inerte (figura 9.8). Tampoco disminuye su concentración cuando ésta ya es muy baja y la concentración de hidrógeno es elevada. Esto se da sobre todo a bajas relaciones equivalentes. De esto último se deduce la importancia de la reacción water-gas shift en presencia del catalizador de Ni.

A la salida del lecho guarda, la constante de equilibrio de la reacción shift a 800°C y a una  $ER_1=0.30$ , es ya muy próxima a su valor teórico, que es  $K_p=1$  como se ha visto en el capítulo 7. Este valor, a la salida del reactor catalítico, es de 1.06 para 790°C y  $ER_1=0.30$ . Coincide exactamente con el valor teórico de equilibrio. Es decir, a pesar de ocurrir innumerables reacciones en el lecho catalítico, la concentración de los gases se sigue aproximando al equilibrio de la reacción shift. Es por tanto esta reacción la que domina todo el entramado reaccionante.

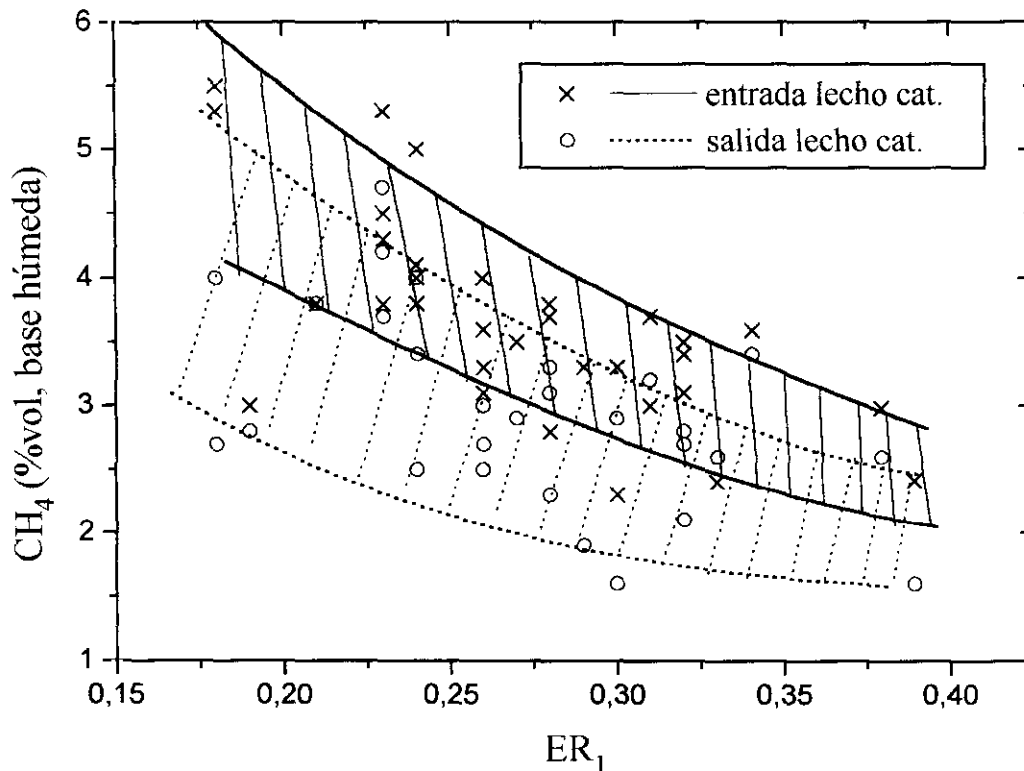


**Figura 9.8.-** Efecto de tres catalizadores diferentes sobre el vapor de agua, en comparación con el efecto de un lecho inerte.

### 9.1.2.4 Contenido en CH<sub>4</sub>

La variación de concentración de metano se muestra en la [figura 9.9](#). El reformado de metano es claramente superior a su formación por reformado de otros hidrocarburos más pesados.

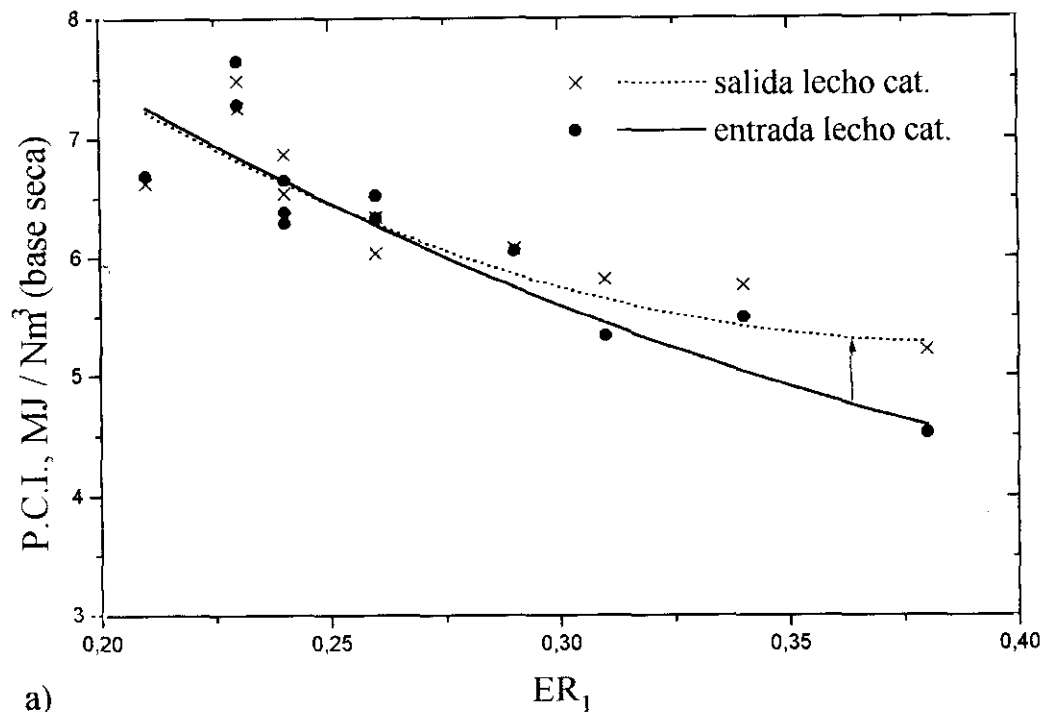
Se esperaba una mayor eficacia en la eliminación de este compuesto debido a la alta actividad de los catalizadores de níquel. Se ha demostrado, sin embargo, que los tiempos espaciales utilizados no son suficientemente altos para reformarlo completamente, aunque sí los sean para la destrucción casi total de los alquitranes. Se observó que un ligero aumento en el tiempo de residencia del gas provoca un considerable aumento en la conversión del metano. Esto es evidente, ya que su formación a partir del reformado de otros hidrocarburos más pesados disminuye rápidamente al descender la concentración de éstos con el aumento del tiempo espacial.



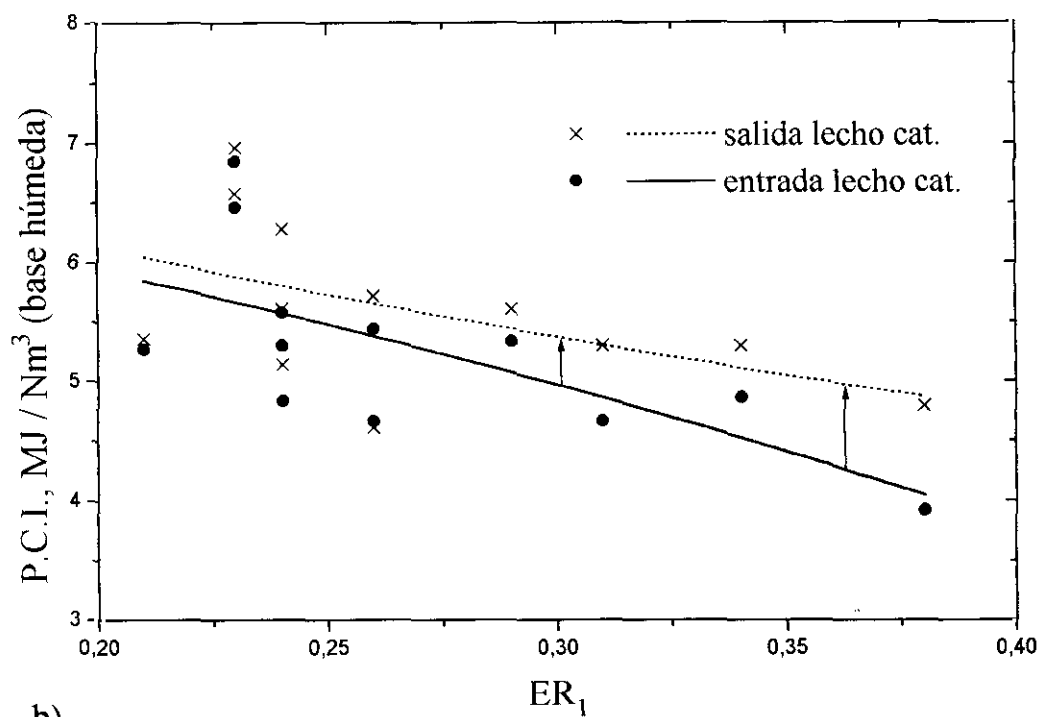
**Figura 9.9.-** Concentración de CH<sub>4</sub> a la entrada y salida del lecho catalítico, en función de la relación equivalente del gasificador.



## 9.1.2.5 Poder calorífico del gas en base seca y en base húmeda



a)



b)

Figura 9.10.- Poder calorífico inferior del gas calculado en base seca (a) y en base húmeda (b).

En la gráfica anterior se observa el error que se comete en los cálculos y en algunos resultados finales cuando se trabaja en base seca. Según la figura 9.10 a, el poder calorífico del gas a la salida del catalizador para ER bajas disminuye respecto a la entrada. Esto es imposible. El error está en que no se ha tenido en cuenta que la humedad del gas disminuye mucho en el lecho catalítico a costa de un aumento en la concentración de los otros gases.

Teniendo en cuenta la figura 9.10 b, se observan incrementos del poder calorífico de un 3 a un 16% dependiendo de la relación equivalente.

### 9.1.2.6 Aproximación de la composición del gas al equilibrio.

La tabla 9.1 compara la composición del gas de gasificación en base húmeda obtenido a lo largo de toda la instalación para unas condiciones experimentales concretas (ER=0,30;  $T_1=800^\circ\text{C}$ ;  $T_{2,c,m}=830^\circ\text{C}$ ;  $T_{3,c,m}=790^\circ\text{C}$ ;  $h_s=18\%$ ), con la composición de equilibrio teórica obtenida con el programa ASPEN<sup>plus</sup> (ER=0,30;  $T=800^\circ\text{C}$ ;  $h_s=20\%$ ). Se observa la tendencia continua de la composición del gas al equilibrio.

**Tabla 9.1.-** Composición teórica de equilibrio del gas de gasificación, comparada con la composición del gas obtenido experimentalmente en condiciones similares.

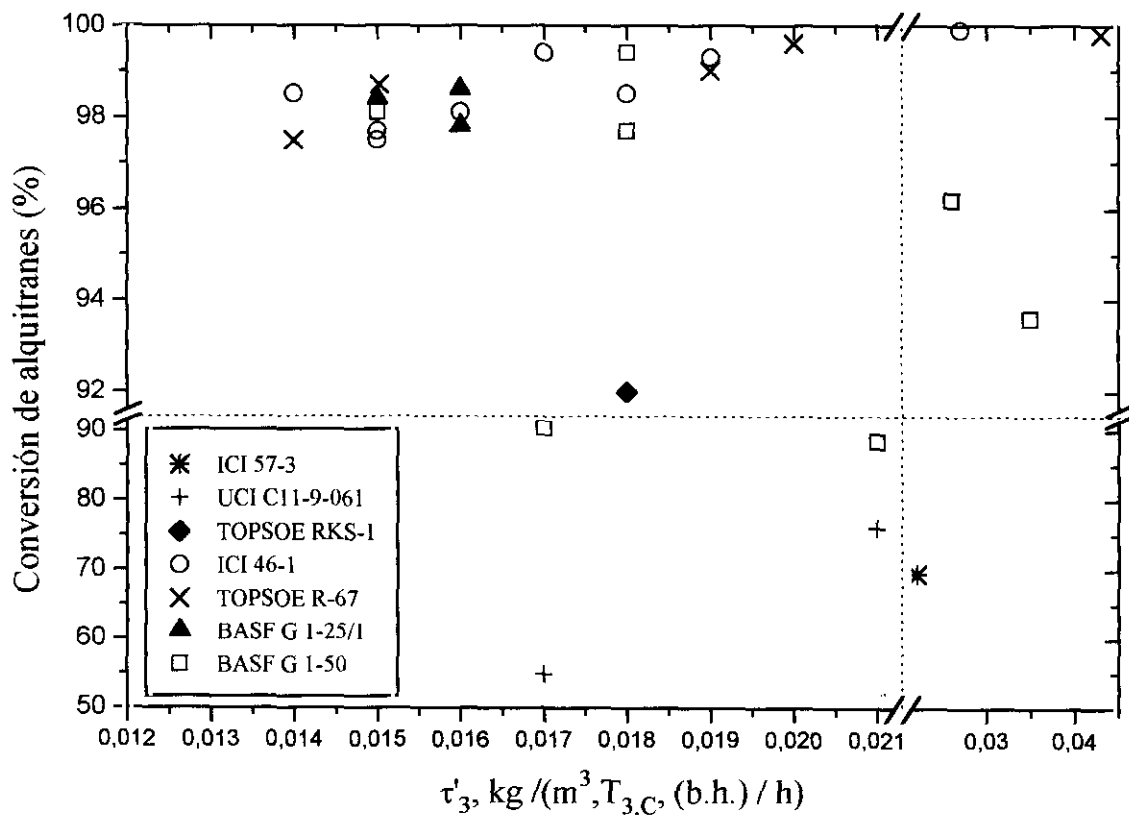
%vol (base húmeda)	EXPERIMENTAL A LA SALIDA DEL			TEÓRICA (ASPEN <sup>plus</sup> )
	gasificador	lecho de dolomita	lecho de catalizador	
<b>H<sub>2</sub></b>	6,4	13,0	16,6	16,0
<b>CO</b>	12,7	13,0	16,1	15,6
<b>CO<sub>2</sub></b>	12,2	13,7	13,6	12,9
<b>CH<sub>4</sub></b>	3,0	3,0	2,7	1,9
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	1,4	1,1	0,43	0,41
<b>N<sub>2</sub></b>	43,4	41,8	37,6	40,7
<b>H<sub>2</sub>O</b>	20,8	14,0	13,2	12,0

## 9.2. CONVERSION DE ALQUITRANES

En el estudio de la conversión de alquitranes, las variables más influyentes aparte del tipo de catalizador empleado, han sido el tiempo espacial y la temperatura del lecho.

### 9.2.1. Efecto del tiempo espacial

La conversión de alquitranes en función del tiempo espacial para los diferentes catalizadores usados se representa en la figura 9.11. La relativa dispersión de puntos que se observa, incluso para los catalizadores de características similares, se debe a las distintas condiciones operacionales que corresponden a cada punto. Efectivamente, el intervalo de temperatura que recoge esta figura oscila desde 660 a 850°C.

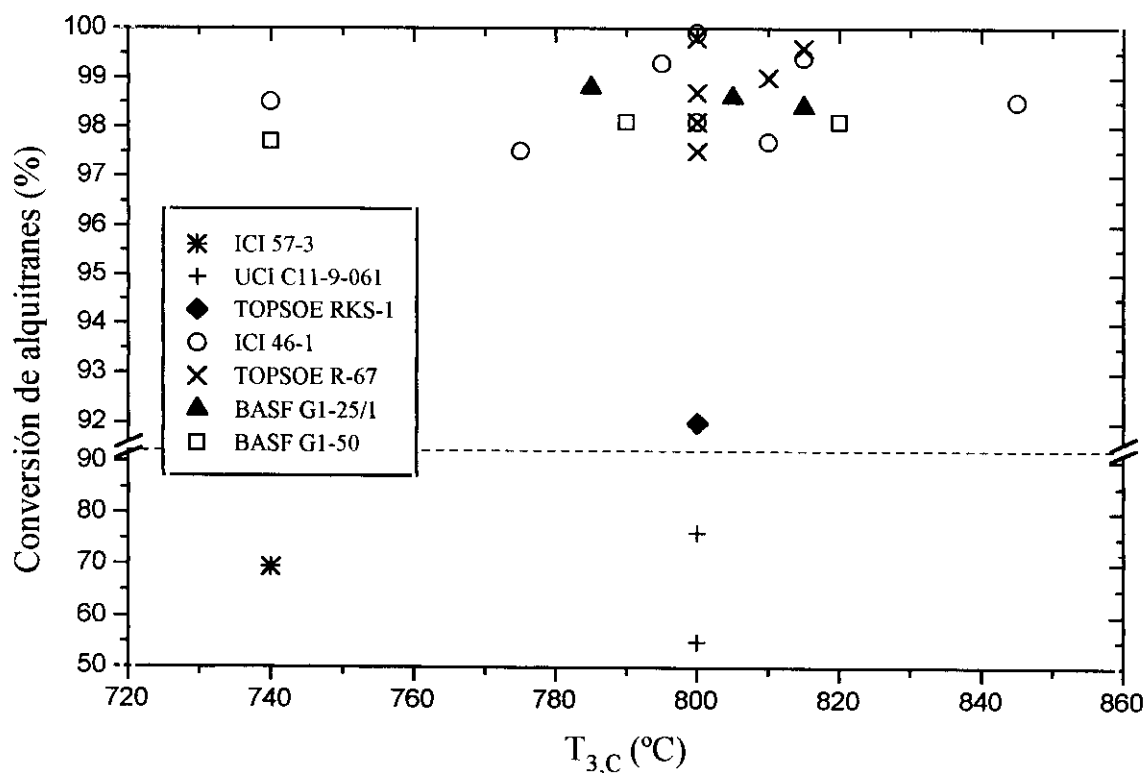


**Figura 9.11.-** Efecto del tiempo espacial en la conversión de alquitranes sobre diversos catalizadores de níquel usados a diferentes temperaturas ( $T_{3,C}=660-850^{\circ}\text{C}$ ) y relaciones  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  (0'8-6'1).

Los puntos del catalizador BASF G 1-50 que presentan una conversión parecida a los catalizadores de reformado de gas natural (es decir, muy baja) han sido realizados en unas condiciones de operación totalmente diferentes al resto de experimentos. En estos experimentos, la concentración de vapor de agua en el gas era tan baja que su relación  $H_2O/C$  era muy inferior a la necesaria para su buen funcionamiento. Para estos experimentos se trabajó con una relación  $H_2O/C < 1'1$ , mientras que para el resto, la misma relación oscilaba entre 2'0 y 6'1. Como se indicó en el capítulo 4, sobre la caracterización de los catalizadores, el valor requerido para su buen funcionamiento es de 2 a 3'5. Valores por encima de 3'5 no mejoran necesariamente el rendimiento del catalizador.

### 9.2.3. Efecto de la temperatura del lecho

El efecto de la temperatura del lecho sobre la conversión de alquitranes para diferentes tiempos espaciales y relaciones  $H_2O/C$ , se muestra en la [figura 9.12](#).



**Figura 9.12.-** Efecto de la temperatura del lecho en la conversión de alquitranes sobre diversos catalizadores de níquel usados a diferentes tiempos espaciales (0'014-0'040  $kg/(m^3/h)$ ) y relaciones  $H_2O/C$  (0'8-6'1).

### 9.3.- CINÉTICA DE ELIMINACIÓN DE ALQUITRANES

#### 9.3.1. Cálculo de la constante cinética

Los valores de las constantes cinéticas aparentes para la eliminación de alquitranes se muestran en la tabla 9.2, con tres unidades diferentes.

**Tabla 9.2.-** Constantes cinéticas de eliminación de alquitranes.

Exp	Cataliz.	T <sub>3,C,m</sub>	$\tau'_3$	SV <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/C	X <sub>tar,3</sub>	k <sub>app,3</sub>	k' <sub>app,3</sub>	k'' <sub>app,3</sub>
		°C	kg/(m <sup>3</sup> /h)	h <sup>-1</sup>	%vol	mol/át-g	%	m <sup>3</sup> /kgh	Nm <sup>3</sup> ,wet/kgh	Nm <sup>3</sup> ,dry/kgh
25	ICI 57-3	740	0.022	61600	19.7	5.2	69.4	55	15	12
26	UCI	800	0.020	67000	10.1	2.4	76.0	72	18	17
27	UCI	800	0.019	70300	14.6	2.2	87.2	109	28	24
31	UCI	800	0.017	79000	9.8	1.0	93.5	163	41	37
32	UCI	800	0.017	79500	7.1	1.4	86.4	120	30	28
50	RKS - 1	800	0.018	73000	12.2	2.3	92.0	139	35	31
33	ICI 46-1	740	0.018	57800	18.8	3.7	98.5	230	62	50
34	ICI 46-1	800	0.027	38600	18.1	4.8	99.9	253	64	53
38	ICI 46-1	800	0.014	78400	16.7	2.6	97.3	267	68	57
39	ICI 46-1	800	0.014	73600	19.7	3.3	94.5	201	51	41
40	ICI 46-1	800	0.016	67700	13.5	2.1	98.1	252	64	55
47	ICI 46-1	815	0.017	71800	17.5	3.3	99.4	300	75	62
52	ICI 46-1	795	0.019	68500	13.2	3.0	99.3	255	65	57
59	ICI 46-1	810	0.015	89700	29.0	4.2	97.7	255	64	46
62	ICI 46-1	845	0.014	92200	11.9	2.3	98.5	294	72	63
63	ICI 46-1	775	0.015	89900	21.7	3.2	97.5	250	65	51
35	R - 67	800	0.014	73800	29.5	6.1	97.5	257	65	46
36	R - 67	800	0.015	70700	17.8	2.4	98.7	290	74	61
41	R - 67	800	0.043	28900	25.0	4.6	99.8	146	37	28
42	R - 67	800	0.047	26600	27.6	4.9	98.1	85	22	16
43	R - 67	800	0.051	24100	23.3	4.3	98.1	77	20	15
51	R - 67	785	0.018	74400	13.8	3.2	97.5	221	57	49
53	R - 67	815	0.020	67000	12.4	2.1	99.6	278	70	61
54	R - 67	810	0.019	69900	27.3	6.2	99.0	243	61	45
44	G1-50	660	0.035	34900	7.1	0.7	93.6	78	23	21
45	G1-50	800	0.026	44500	8.2	1.1	96.2	123	31	29
46	G1-50	729	0.021	58200	7.9	0.8	88.5	102	28	25
55	G1-50	820	0.018	68800	14.5	2.1	99.4	285	71	61
56	G1-50	790	0.015	79200	16.6	2.1	98.1	257	66	55
61	G1-50	815	0.017	73000	11.9	1.1	90.4	140	35	31
64	G1-50	740	0.018	73500	14.5	2.1	97.7	212	57	49
57	G 1-25/1	815	0.015	88400	23.7	3.5	98.4	275	69	53
58	G 1-25/1	805	0.016	81600	10.9	2.0	98.6	262	66	59
65	G 1-25/1	785	0.016	82300	13.1	2.6	97.8	235	61	53

Las constantes cinéticas indicadas en la tabla 9.2 se calcularon con el mismo método utilizado en el capítulo 7 para las dolomitas. Se han tabulado los valores de la constante en base seca y en base húmeda. Se observan diferencias notables entre estas dos bases de cálculo que pueden inducir a errores importantes en cálculos posteriores. *Utilizar datos de constantes calculados en base seca es un error, ya que no se tiene en cuenta el caudal de gas real que atraviesa el lecho catalítico.* El valor de la constante cinética que se obtiene puede ser bastante menor si el contenido en vapor de agua es elevado. Por ejemplo, en el experimento 36, con un contenido de agua del 17.8% en volúmen, se obtiene un valor de la constante en base húmeda de 74 y de 61 en base seca.

Para evitar errores de este tipo se decidió estandarizar, entre los socios del proyecto europeo en que se engloba este trabajo, el cálculo de la constante cinética a las condiciones reales del reactor (temperatura y presión del lecho) y en base húmeda.

### **9.3.2. Relación de la superficie específica con la actividad del catalizador**

De las figuras 9.11 y 9.12 se deduce que los tres catalizadores usados de reformado de metano (ICI 57-3, UCI C-11-9-061 y TOPSOE RKS-1) son mucho menos activos que los cuatro restantes.

Teniendo en cuenta la caracterización de catalizadores presentada en el capítulo 4, los catalizadores TOPSOE RKS-1 y TOPSOE R-67 presentan igual composición y distinta estructura porosa. Por tanto, la diferencia de actividad tan grande entre estos dos catalizadores radica en la estructura porosa. Esta conclusión se saca también con el resto de los catalizadores, dividiéndolos definitivamente en dos grupos bien diferenciados:

- catalizadores buenos: ICI 46-1, BASF G1-50, TOPSOE R-67 y BASF G1-25/1
- catalizadores “peores”: ICI 57-3, UCI C11-9-061 y TOPSOE RKS-1

Según la tabla 4.5, los mejores catalizadores tienen una superficie B.E.T. mucho mayor ( $16.2\text{--}19.9\text{ m}^2/\text{g}$ ) que los catalizadores “malos” ( $2.9\text{--}6.8\text{ m}^2/\text{g}$ ). El diámetro de poro para los primeros es mucho menor ( $200\text{--}490\text{Å}$ ) que para los segundos ( $1000\text{--}3200\text{Å}$ ). El volúmen total de poro es similar para ambos grupos. Por tanto, la actividad

de estos catalizadores es mayor cuando su superficie específica es más grande, lo que se consigue por tener tamaños de poro más pequeños.

De las figuras 9.11 y 9.12 se deduce también que el TOPSOE RKS-1 es el más activo de los tres catalizadores “malos”. Esto concuerda de nuevo con las estructuras porosas de los tres catalizadores: el RKS-1 presenta tamaños de poro menores generando una superficie específica que es más del doble que la de los otros catalizadores “malos”.

### **9.3.3. Estudio comparativo de la actividad de los catalizadores de reformado de naftas.**

Centrando la atención en el grupo de catalizadores que han dado mejores resultados, se observa que en la tabla aparecen valores de la constante cinética (ya siempre referida a las condiciones reales del reactor) muy dispares. Éstos oscilan desde 74 hasta 300 m<sup>3</sup>/kg.h, aunque la mayoría de las constantes se sitúan en valores entre 200 y 300 m<sup>3</sup>/kg.h.

Los valores de constantes cinéticas por debajo de 200 m<sup>3</sup>/kg.h son pocos y corresponden a experimentos realizados en condiciones especiales (sobre todo en las etapas anteriores al reactor catalítico).

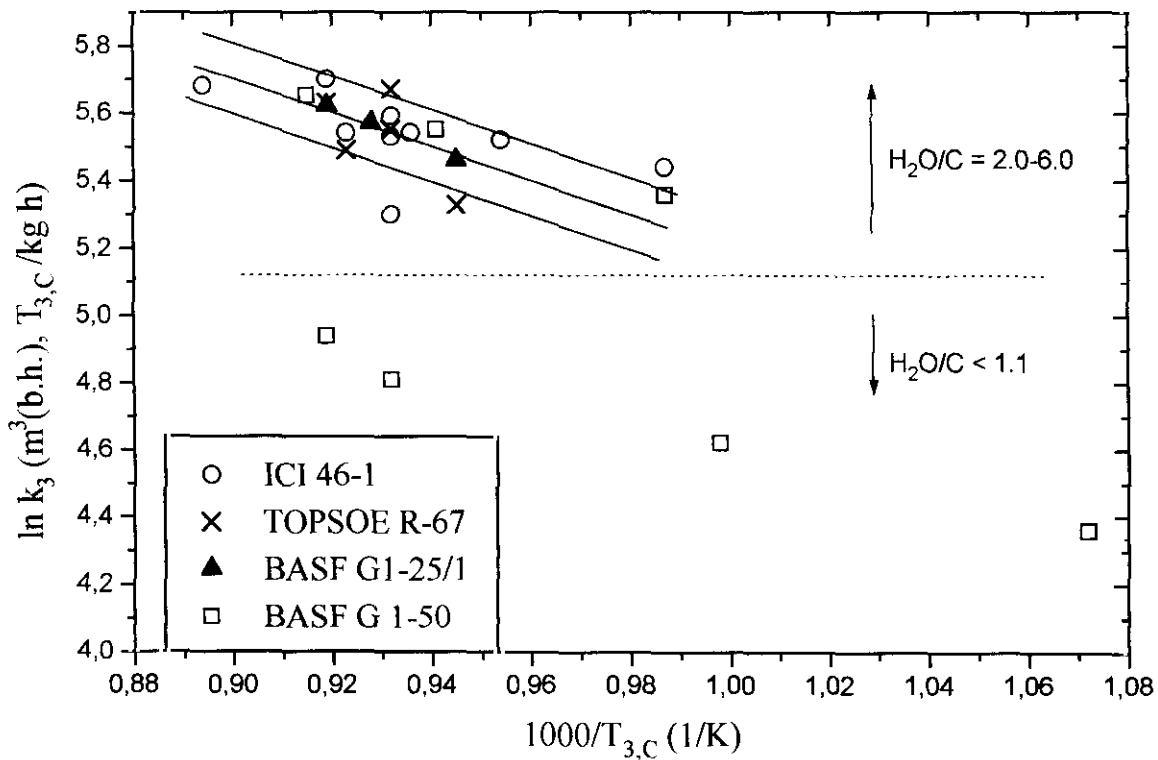
Por ejemplo, el experimento 39 se realizó introduciendo aire secundario en el lecho de dolomita anterior al catalítico, obteniéndose allí una alta conversión de hidrocarburos. Esto hace que los alquitranes que entran al reactor catalítico son los más estables y difíciles de convertir. Por ello, la conversión y por tanto la constante cinética de este experimento es más baja de lo normal.

En los experimentos 41, 42 y 43, al no existir lecho guarda con dolomita, se preveía una concentración de alquitranes muy alta y se empleó mucha más cantidad de catalizador del normal, trabajando el reactor catalítico con tiempos espaciales demasiado altos (0'043-0'053 kgh/m<sup>3</sup>).

Por último, los experimentos 44, 45, 46 y 61 se hicieron con relaciones  $H_2O/C$  a la entrada del reactor catalítico menores de 1'1, cuando los catalizadores de reformado de hidrocarburos han de trabajar con relaciones  $H_2O/C$  entre 2'5 y 4.

Todos estos factores se han tenido en cuenta en el estudio cinético que sigue a continuación, graficando conjuntamente sólo aquellos experimentos realizados en condiciones similares.

En la figura 9.13 se muestra la representación de Arrhenius para los cuatro catalizadores comparados. Se observa claramente el efecto de la relación  $H_2O/C$  mencionado anteriormente. De esta figura se deduce ya una tendencia u orientación de los puntos situados en el intervalo superior de  $H_2O/C$ . Esta "tendencia" daría un valor de energía de activación de 40 kJ/mol.



**Figura 9.13.-** Representación de Arrhenius para la reacción de eliminación de alquitranes sobre catalizadores comerciales de reformado de naftas, para dos intervalos de la relación  $H_2O/C$



### 9.3.3.1 Cálculo de los parámetros de Arrhenius para cada catalizador

Mostrando por separado, en diversas representaciones de Arrhenius, los puntos correspondientes a cada catalizador, se obtienen las figuras 9.14, 9.15, 9.16, 9.17 y 9.18. En ellas se ha dibujado en vez de puntos unos cuadrados, cuya base es el error cometido al dar un valor de temperatura al lecho catalítico y la altura es el error cometido en el cálculo de la constante cinética. Los rectángulos con una base muy estrecha corresponden a experimentos realizados en régimen de lecho fluidizado. El resto son experimentos realizados en lecho fijo. El rectángulo tendrá una altura mayor o menor dependiendo principalmente del número de toma de muestras de alquitranes recogidas y analizadas en cada experimento y de si el resultado de los análisis de las mismas es más o menos coincidente.

La figura 9.14 corresponde al catalizador ICI 46-1, con el que se hizo una mayor cantidad de experimentos y a temperaturas bastante dispares. Se pueden trazar muchas líneas para calcular la energía de activación, pero la línea que mejor se ajusta a los puntos corresponde a valor de Energía de Activación de 30 kJ/mol y a un factor preexponencial de 8000 m<sup>3</sup>/kg h. De igual manera el resto de los catalizadores.

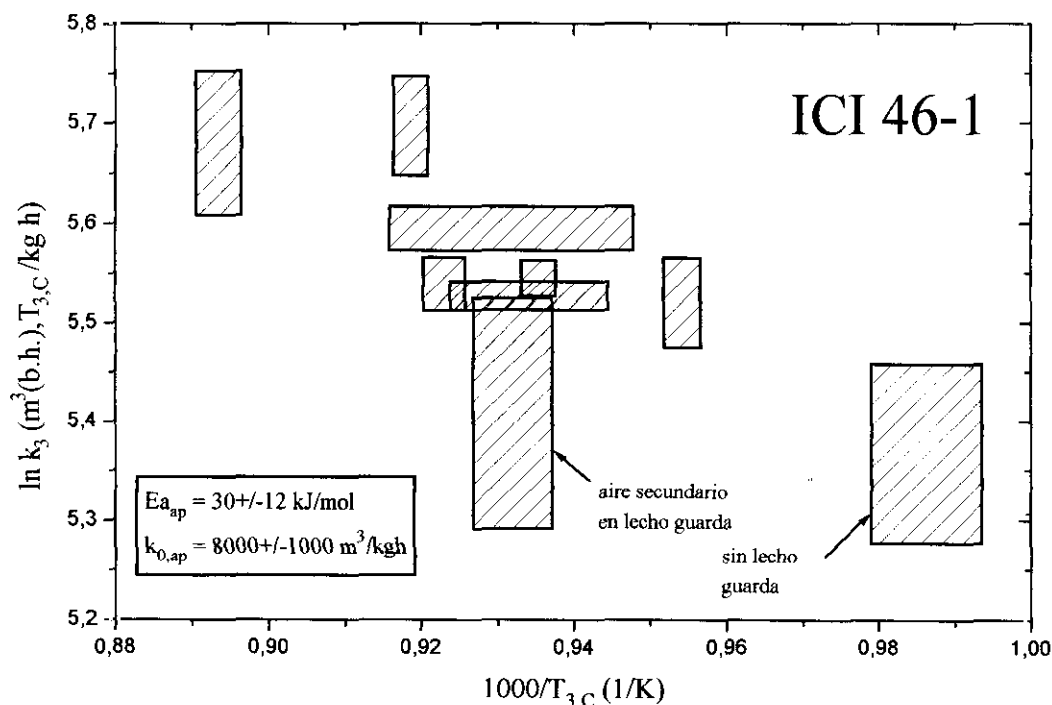
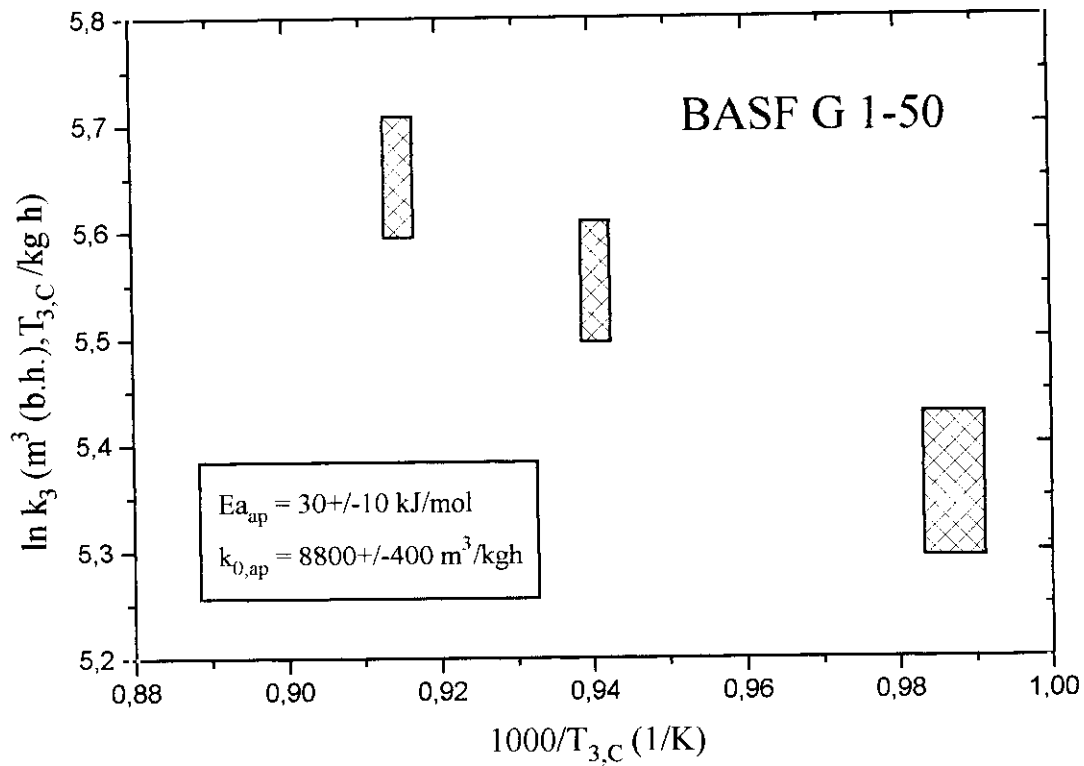
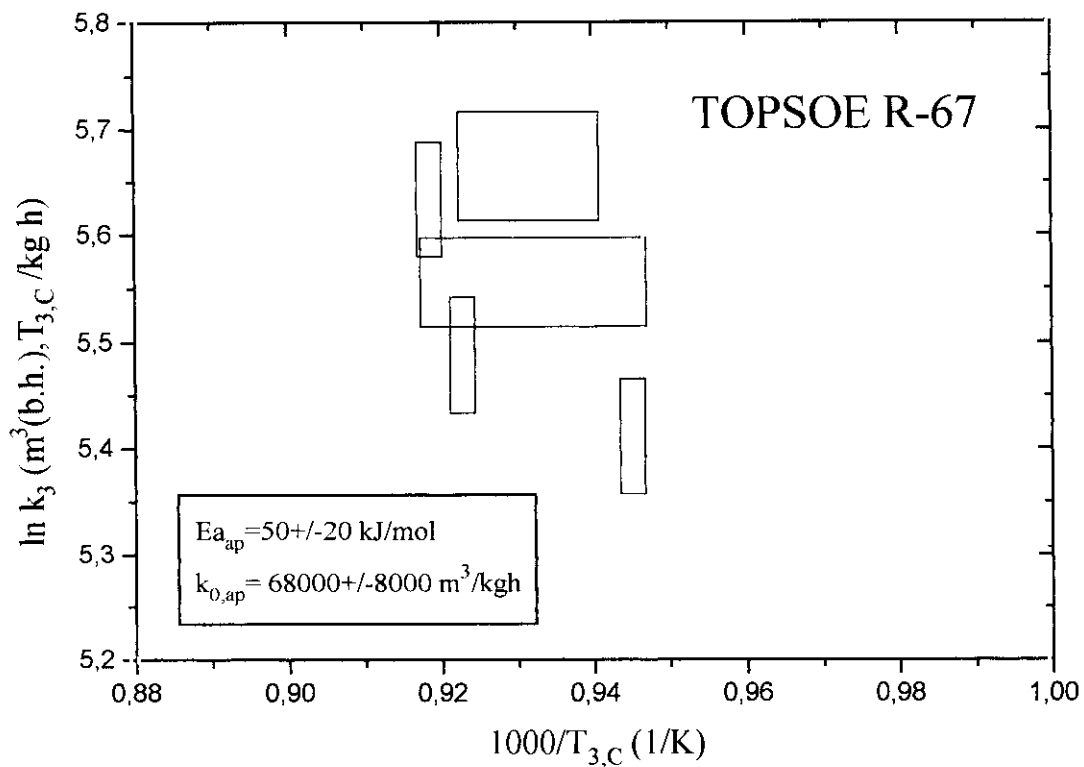


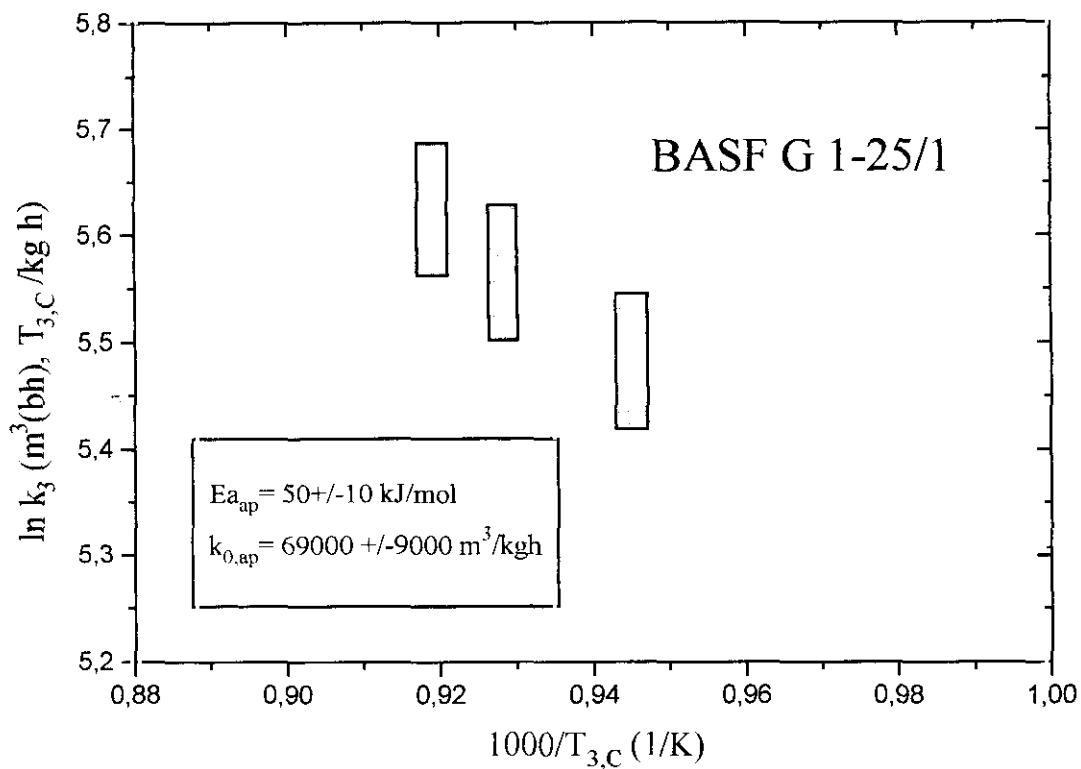
Figura 9.14.- Representación de Arrhenius para el catalizador ICI 46-1.



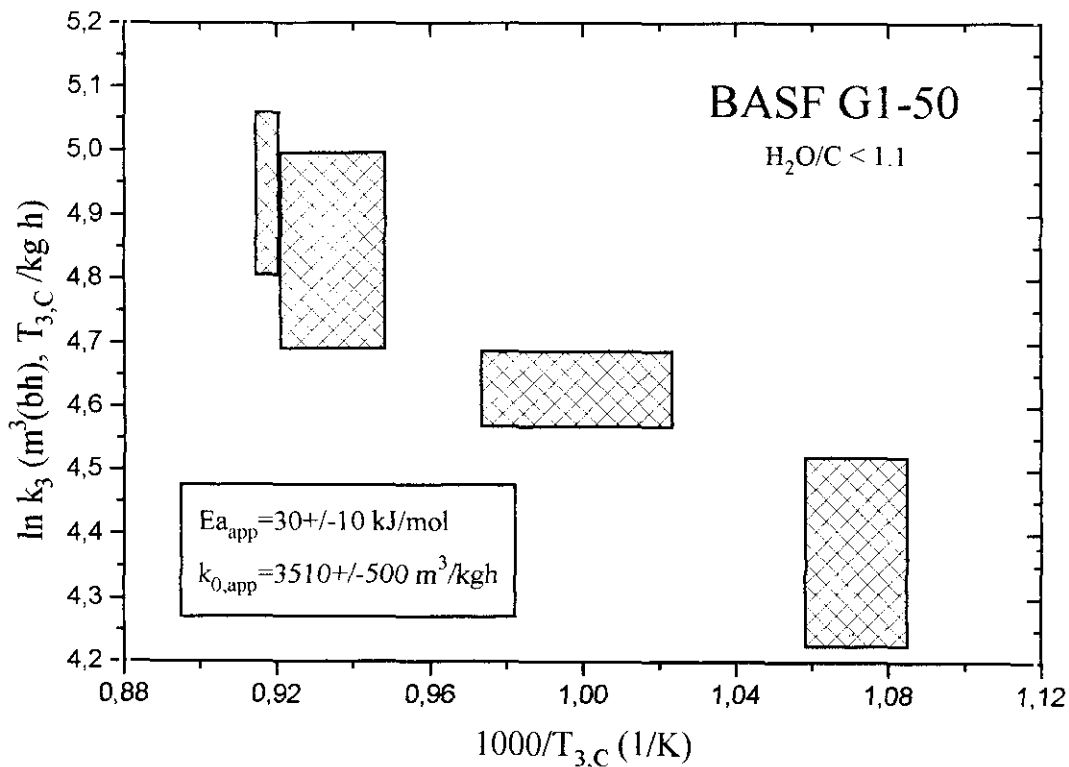
**Figura 9.15.-** Representación de Arrhenius para el catalizador BASF G1-50



**Figura 9.16.-** Representación de Arrhenius para el catalizador TOPSOE R-67.



**Figura 9.17.-** Representación de Arrhenius para el catalizador BASF G1-25/1.

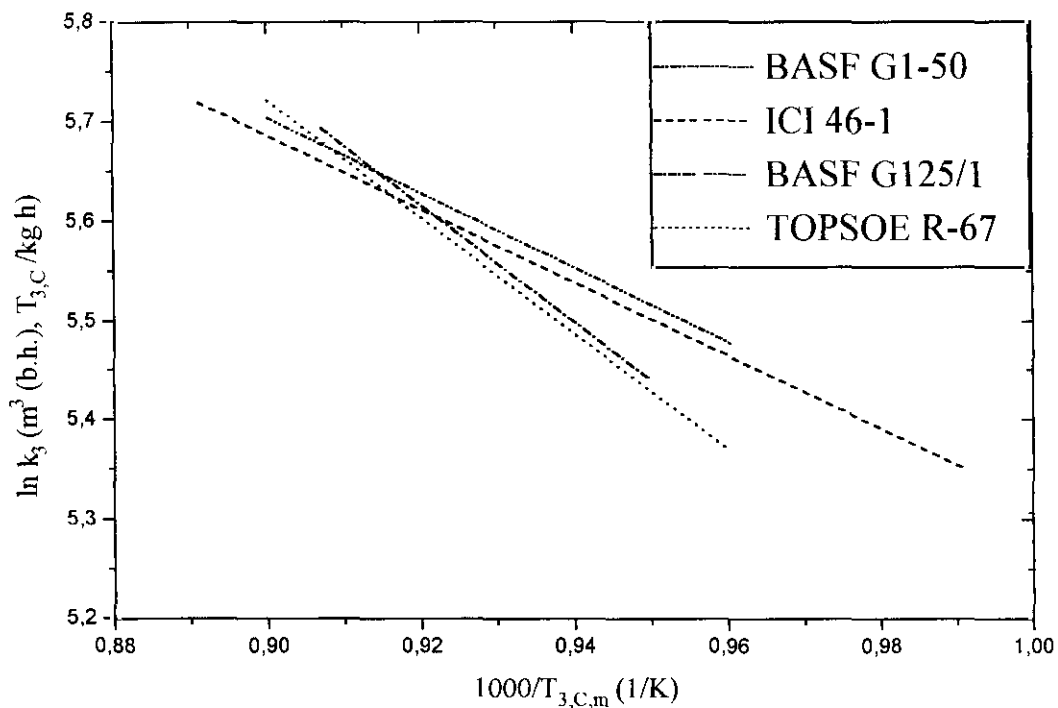


**Figura 9.18.-** Representación de Arrhenius para el catalizador BASF G1-50 a  $H_2O/C < 1.1$ .

En la tabla 9.3 se muestran los parámetros de la ecuación de Arrhenius que se calculan a partir de las rectas que mejor se ajustaron a los puntos de las figuras anteriores. Estas líneas se grafican conjuntamente obteniéndose la figura 9.19. Se observa que los catalizadores ICI 46-1 y BASF G 1-50 actúan de manera muy parecida disminuyendo la energía de activación de la reacción de eliminación de alquitranes hasta un valor aproximado de 30 kJ/mol.

**Tabla 9.3.-** Parámetros de la ecuación de Arrhenius para la reacción de eliminación de alquitranes sobre cuatro catalizadores de Ni.

	$E_{a,ap}$ (kJ/mol)	$k_{ap,0}$ ( $m^3, bh, T_{3,C} / kg h$ )
BASF G1-50	30±10	8800±400
ICI 46-1	30±12	8000±1000
BASF G1-25/1	50±10	69000±9000
TOPSOE R-67	50±20	68000±8000



**Figura 9.19.-** Representación de Arrhenius de la reacción de eliminación de alquitranes para cuatro catalizadores de Ni.

En cuanto al factor preexponencial, el catalizador BASF G 1-50 resulta algo más activo que el ICI 46-1. En el capítulo 4, al caracterizar estos sólidos, se observó que tanto su composición química como las gráficas de su estructura porosa eran tan parecidas que podría haber sido el mismo catalizador. La única diferencia aparentemente importante entre ellos es que el ICI es un catalizador impregnado y el BASF homogéneo. Por otro lado, el porcentaje en peso de Ni del catalizador de ICI es algo mayor (22%) que el de BASF (20%), lo cual le favorece, ya que aumenta el número de choques y por tanto el valor de  $k_{ap,0}$  debería ser mayor. En cambio hay un detalle de procesado que hay que tener en cuenta. Ambos catalizadores han sido usados después de ser triturados hasta un tamaño entre 1 y 1'6 mm. Esto favorece como veremos a continuación al catalizador homogéneo, en este caso al BASF G 1-50.

Como se vio en el Capítulo 4, un catalizador homogéneo mantiene la misma concentración de metal activo en toda su superficie (externa e interna). En cambio, en un catalizador impregnado, esta concentración que en su superficie externa puede ser muy alta, va disminuyendo al profundizar en su interior. Entonces, la concentración de metal activo para el ICI 46-1 no es de 22% en la superficie externa que expone después de ser triturado, sino que oscila entre valores que pueden ser de 35 y 10% aproximadamente.

Además, la actividad de un catalizador no es proporcional al contenido en Ni. Por tanto, aunque haya parte de superficie que ofrezca un contenido superior al 30% en Ni, su actividad no es 1'5 veces mayor que la del catalizador BASF que presenta homogéneamente un 20%. Pero en cambio, la actividad de una superficie con 10% en Ni, sí puede ser dos veces inferior a una superficie con un 20% en el mismo metal. Esto se ve claramente en la tabla 9.4 en la cual se presenta la conversión frente al contenido en Ni del catalizador (Twig, 1989).

**Tabla 9.4.** Conversión de metano en función del contenido en níquel

%Ni	Conversión de metano, %
10'6	10'3
13'9	13'4
17'9	19'8
20'8	20'1
25'8	20'6

Alimentación : metano y vapor de agua ( $H_2O/C = 3'0$ )

Temperatura : entrada 450°C, salida 600°C

Presión : 26 bar

Velocidad espacial (metano + vapor) : 35000h<sup>-1</sup>

Respecto a los otros dos catalizadores, también se asemeja su comportamiento aunque no se encuentra ningún parecido en su estructura porosa (el volumen total de poro es muy diferente) y menos en su composición química. El catalizador TOPSOE tiene un 15% de Ni soportado en  $MgAl_2O_4$  y el BASF un 25% soportado en alúmina con algo de óxido de calcio y de silicio. En cambio se sabe que ambos catalizadores se comercializan para el mismo proceso: reformado de hidrocarburos ligeros con bajo contenido en hidrocarburos pesados (datos de catálogo BASF y TOPSOE).

Para comparar la actividad de los cuatro catalizadores, la [figura 9.20](#) muestra un ajuste de los datos para un valor común de  $E_{a,ap} = 40$  kJ/mol. Los resultados de  $k_{0,ap}$  se muestran en la [tabla 9.5](#).

**Tabla 9.5.-** Valores del factor preexponencial para un mismo valor de la energía de activación.

	$E_{a,ap}$ (kJ/mol)	$k_{0,ap}$ (m <sup>3</sup> ,bh, T <sub>3,C</sub> /kg h)
BASF G1-50	40	23460
ICI 46-1	40	23100
BASF G1-25/1	40	22800
TOPSOE R-67	40	22300

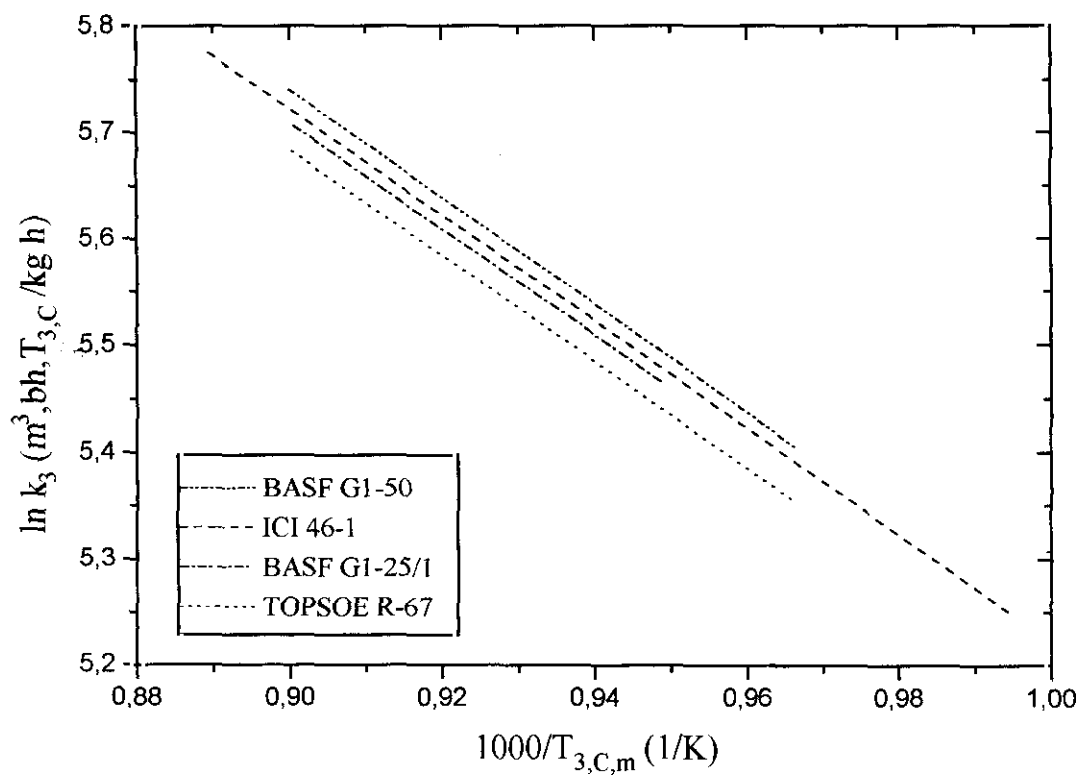


Figura 9.20.- Gráfica de Arrhenius comparando la actividad de los catalizadores.

# X

## CONCLUSIONES

1.- Los sistemas de depuración catalítica de gases de salida en caliente usando dolomitas y catalizadores de reformado con vapor, aplicados a la gasificación de biomasa, hacen que esta gasificación sea

- factible para la producción eléctrica
- más eficaz desde el punto de vista energético
- favorable desde el punto de vista medioambiental

### X.1 Respecto al uso de dolomitas:

2.- Un lecho de dolomita calcinada operando a altas temperaturas (800-900°C) modifica favorablemente la composición y calidad del gas, su poder calorífico y el rendimiento a gas. Esto se debe tanto al efecto catalítico de la dolomita, como también a un efecto térmico. A 850°C, las variaciones en el gas, producido a una  $ER=0'30$  y  $T_{\text{gasificación}}=800^\circ\text{C}$ , son las siguientes:

variable (base húmeda)	lecho de dolomita calcinada (efecto térmico y catalítico)	lecho "inerte" (arena silícea) (efecto térmico)
contenido de H <sub>2</sub>	aumenta 7 %vol	aumenta 1'6 %vol
" CO	aumenta 0'3 "	disminuye 0'7 "
" CO <sub>2</sub>	aumenta 1'5 "	aumenta 1'3 "
" CH <sub>4</sub>	disminuye 0'1 "	disminuye 0'2 "
" C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	disminuye 0'3 "	disminuye 0'6 "
" H <sub>2</sub> O	disminuye 7 "	disminuye 0'5-1'5 "
poder calorífico inf.	aumenta 0'8 MJ/Nm <sup>3</sup>	aumenta 0'2 MJ/Nm <sup>3</sup>
rendimiento a gas	aumenta 0'3 Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>	aumenta 0'1 Nm <sup>3</sup> /kg <sub>daf</sub>



3.-La dolomita calcinada (CaO-MgO) interviene principalmente en las siguientes reacciones:

- reformado con vapor de los alquitranes.
- gasificación con vapor del coque depositado sobre la superficie de la dolomita y generado en el craqueo térmico de los hidrocarburos. Esta reacción regenera la superficie del sólido.
- water-gas shift, en la dirección de formación de hidrógeno y dióxido de carbono. Se alcanza una concentración de gases muy próxima a la del equilibrio, que no se consigue con el efecto térmico de un sólido catalíticamente inerte como la arena silícea.

4.-En la conversión (eliminación) de alquitranes en este proceso, el efecto térmico es casi tan importante como el efecto catalítico de la dolomita. Con  $ER=0'30$  y una temperatura del lecho de  $850^{\circ}\text{C}$ , la concentración de alquitranes se modifica:

- desde  $7\text{ g/Nm}^3$  hasta  $3\text{ g/Nm}^3$  por efecto térmico con arena silícea y
- “  $7\text{ g/Nm}^3$  ”  $0'7\text{ g/Nm}^3$  “ “ “y efecto catalítico conjunto de la dolomita.

5.-Las variables que afectan principalmente a la conversión de alquitranes con dolomita son la temperatura y el tiempo de contacto gas-sólido. Los valores aconsejados para estas variables son:

- tiempo espacial =  $0'070\text{ kg.h / m}^3$
- temperatura del lecho =  $850^{\circ}\text{C}$

6.- Los valores de la constante cinética aparente de eliminación de alquitranes para estos valores oscilan entre  $35$  y  $45\text{ m}^3(\text{b.h.}), T_{2,0}/\text{kg.h}$ , (dependiendo del tipo de dolomita).

7.-Existen pequeñas diferencias de actividad entre las cuatro dolomitas estudiadas. Estas diferencias son del mismo orden de magnitud que el error experimental.

El orden de actividad de las dolomitas calcinadas es:

Norte > Chilches > Málaga > Sevilla

8.-El valor de energía de activación aparente para las cuatro dolomitas usadas es de 100 ± 20 kJ/mol. Los factores preexponenciales de la ecuación de Arrhenius oscilan entre 1'24 y 1'51.10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/kg.h. Este factor preexponencial, índice de la actividad catalítica de la dolomita calcinada, parece aumentar ligeramente con el contenido en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la dolomita y con su tamaño de poro.

### X.2 Respecto a la introducción de aire secundario en el lecho de dolomita:

9.-La introducción de un aire secundario (aprox. el 10% del aire primario) en la base del lecho de dolomita produce un aumento de temperatura en dicho lecho tal, que en algunos casos es posible alcanzar un estado térmicamente autosostenido. Es decir, un estado en el que no es necesario suministrar externamente energía al reactor para lograr mantener una temperatura de 850°C en el lecho.

10.- Comparando experimentos realizados a igual relación equivalente global, se observa que el poder calorífico del gas no se reduce a pesar de introducir aire secundario, sino que se mantiene o incluso aumenta.

11.-El rendimiento a gas aumenta notablemente.

12.-Se produce un importante aumento en la conversión de alquitranes, alcanzándose valores de concentración tan bajos como 150 mg/Nm<sup>3</sup>. Este aumento en la conversión de los alquitranes es la causa del aumento en el rendimiento y en el poder calorífico del gas.

13.-La actividad del lecho de dolomita se ve incrementada de un 20 a un 35% aproximadamente. Con aire secundario  $k_{2,ap}(T_{2,c}=850^{\circ}\text{C})= 55 \text{ m}^3/\text{kg.h}$ .

### X.3 Respecto al uso de catalizadores comerciales de reformado con vapor:

14.-Un lecho con un catalizador comercial de reformado con vapor basado en níquel a 790°C, modifica la composición de un gas (obtenido a una ER=0'30 y después de atravesar un lecho guarda con dolomita a 850°C), de la siguiente manera:

• contenido en H <sub>2</sub>	aumenta	de 13	a 16'6 %vol (b.h.)
• “ “ CO	aumenta	de 13	a 16'1 “ “
• “ “ CO <sub>2</sub>	disminuye	de 13'7	a 13'6 “ “
• “ “ CH <sub>4</sub>	disminuye	de 3'0	a 2'7 “ “
• “ “ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	disminuye	de 1'1	a 0'43 “ “
• “ “ H <sub>2</sub> O	disminuye	de 14'0	a 13'2 “ “
• el poder calorífico	aumenta	de 5'0	a 5'3 MJ/Nm <sup>3</sup> “
• el rendimiento a gas	aumenta	de 2'4	a 2'6 Nm <sup>3</sup> /kg “

15.- El catalizador de níquel participa principalmente acelerando las reacciones de:

- reformado de hidrocarburos con vapor de agua
- reformado de hidrocarburos con CO<sub>2</sub> (reformado seco)
- water-gas shift en la dirección de formación de vapor de agua y monóxido de carbono, a no ser que la concentración de vapor de agua en el gas a la entrada del lecho catalítico sea muy alta (superior al 20%vol).

16.- Existen diferencias muy importantes de actividad entre los catalizadores de Ni comerciales estudiados en este trabajo:

Para el proceso de eliminación de alquitranes, los catalizadores de reformado de gas natural (ICI 57-3, UCI C11-9-061, TØPSOE RKS-1) son mucho menos activos que los de reformado de naftas (BASF G1-50, BASF G1-25/1, ICI 46-1 y TØPSOE R-67).

La constante cinética aparente de eliminación de alquitranes obtenida a 800°C oscila entre:

- 70 y 120 m<sup>3</sup>(b.h.),T<sub>3,0</sub>/kg.h para los catalizadores de reformado de metano
- 250 y 300 “ para los catalizadores de reformado de naftas.

17.- La distinta actividad entre los dos grupos de catalizadores se debe sobre todo a las diferencias en su estructura porosa:

- S<sub>BET</sub> = 2'5-3 m<sup>2</sup>/g ; diámetro medio de poro = 2300-3200 Å Cat. ref. metano
- S<sub>BET</sub> = 16-20 m<sup>2</sup>/g ; diámetro medio de poro = 200-500 Å Cat. ref. naftas

El catalizador TØPSOE RKS-1 presenta una actividad intermedia entre los dos grupos anteriores, lo cual concuerda con su estructura porosa:

- $S_{\text{BET}} = 6.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ;    diámetro medio de poro =  $1000 \text{ \AA}$ .

18.- Entre los cuatro catalizadores más activos también existen diferencias de actividad, aunque éstas son del mismo orden de magnitud que el error experimental. El orden de actividad de los cuatro mejores catalizadores es:

$$\text{BASF G 1-50} > \text{ICI 46-1} > \text{BASF G 1-25/1} > \text{TØPSOE R-67}$$

19.- Los cuatro catalizadores acabados de mencionar se pueden sub-dividir en dos grupos de naturaleza diferente y que actúan por tanto de manera diferente en el proceso de eliminación de alquitranes:

- El BASF G1-50 y el ICI 46-1 son de reformado de naftas de alto peso molecular, por lo que su contenido en potasio es alto (7 %peso). Su porosidad viene determinada principalmente por espacios interparticulares y ambos consiguen disminuir la energía de activación de la reacción de eliminación de alquitranes hasta un valor de 30 kJ/mol.

Los valores del factor preexponencial son:

$$8800 \pm 400 \text{ m}^3/\text{kg.h} \text{ para el BASF G1-50 y}$$

$$8000 \pm 1000 \text{ m}^3/\text{kg.h} \text{ para el ICI 46-1.}$$

Esta diferencia de actividad no es real, ya que los catalizadores fueron triturados previamente a su uso, lo que favorece al catalizador homogéneo BASF G1-50 ( $S_{\text{BET}} = 19.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) frente al impregnado ICI 46-1 ( $S_{\text{BET}} = 16.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

- El BASF G1-25/1 y el TØPSOE R-67 se comercializan para reformar naftas de peso molecular medio (contenido en potasio de 1% y 0.5% respectivamente). Ambos presentan poros cilíndricos en su estructura y la energía de activación que se obtiene es de 50 kJ/mol.

Los valores del factor preexponencial son:

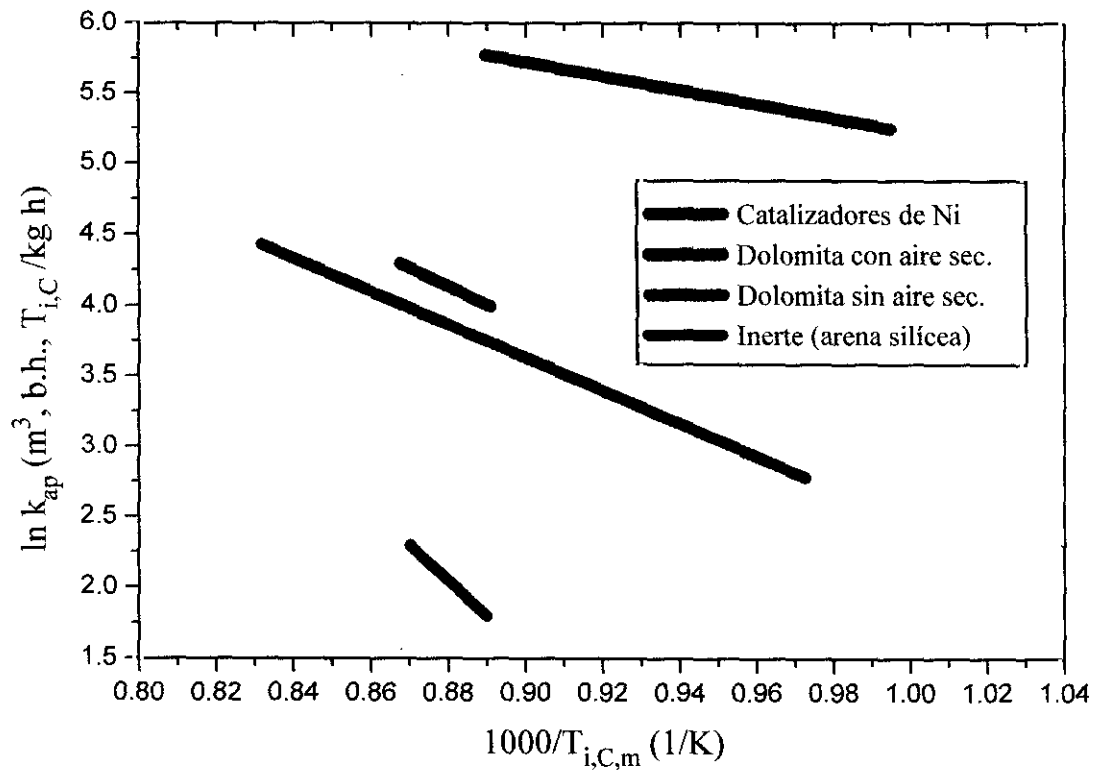
$$69000 \pm 9000 \text{ m}^3/\text{kg.h} \text{ para el BASF G1-25/1 y}$$

$$68000 \pm 8000 \text{ m}^3/\text{kg.h} \text{ para el TØPSOE R-67.}$$

El primero es algo más activo que el segundo por su mayor contenido en Ni: 25% y 15% respectivamente. El triturado también favorece al catalizador

homogéneo BASF G1-25/1 frente al impregnado TØPSOE R-67. Aunque el primero tenga un volumen de poros mucho menor ( $0'080$  frente a  $0'20 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), su superficie específica es sólo un poco menor ( $16'4$  frente a  $17'0 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

20.- La diferencia de actividad de los diferentes sólidos estudiados para la reacción de eliminación de alquitranes, presentes en el gas proveniente del gasificador de biomasa, se resume en la siguiente figura:



# XI

## NOMENCLATURA

<b>Símbolo</b>	<b>Definición</b>	<b>Unidades</b>
b.h.	base húmeda	
b.s.	base seca	
$C_{atq}$	concentración de alquitranes en el gas	mg/Nm <sup>3</sup>
dp	diámetro de partícula del sólido en el lecho	mm
$Ea_{ap}$	energía de activación aparente	kJ/mol
ER	relación equivalente del proceso (sin aire secundario)	adim.
ER <sub>1</sub>	relación equivalente en el gasificador	adim.
ER <sub>2</sub>	relación equivalente en el segundo lecho	adim.
ER <sub>global</sub>	relación equivalente global del proceso (ER <sub>1</sub> + ER <sub>2</sub> )	adim.
f <sub>d</sub>	frecuencia del tornillo dosificador	rpm
h <sub>s</sub>	humedad del serrín	% peso
H/C	relación át-g entre hidrógeno y carbono en el gas	adim.
(H <sub>2</sub> O/C) <sub>1</sub>	relación molar entre vapor de agua y carbono en la alimentación	adim.
(H <sub>2</sub> O/C) <sub>i,0</sub>	relación molar entre vapor de agua y carbono en el gas a la entrada del lecho i	adim.
k <sub>ap</sub>	constante cinética aparente para el craqueo de alquitranes a las condiciones del reactor	m <sup>3</sup> /kg.h
k' <sub>ap</sub>	constante cinética aparente para el craqueo de alquitranes en condiciones normales y base húmeda	Nm <sup>3</sup> /kg.h
k'' <sub>ap</sub>	constante cinética aparente para el craqueo de alquitranes en condiciones normales y base seca	Nm <sup>3</sup> /kg.h
k <sub>0,ap</sub>	factor preexponencial aparente (ecuación de Arrhenius)	m <sup>3</sup> /kg.h
L <sub>i</sub>	altura de lecho fijo aflojado de sólido a t = 0	cm

$L_i$	altura de lecho fijo aflojado de sólido a $t = 0$	cm
$\dot{m}$	caudal de biomasa de entrada al gasificador	kg/h
$\dot{m}'$	caudal de biomasa de entrada al gasificador	g/min
O/C	relación át-g entre oxígeno y carbono en el gas	
$P_i$	presión absoluta en el reactor $i$	bar
P.C.I.(bh)	poder calorífico inferior de un gas en base húmeda	MJ/Nm <sup>3</sup> (bh)
P.C.I.(bs)	poder calorífico inferior de un gas en base seca	MJ/Nm <sup>3</sup> (bs)
$Q_{air,1}$	caudal de aire primario	Nm <sup>3</sup> /h
$Q_{air,freeb}$	caudal de aire en el "freeboard"	Nm <sup>3</sup> /h
$Q_{air,2}$	caudal de aire secundario	Nm <sup>3</sup> /h
$Q_{H_2O(v)}$	caudal de vapor de agua generado por la humedad del serrín	Nm <sup>3</sup> /h
$Q_{gas,i}$	caudal de gas a la salida del lecho en cond. normales	Nm <sup>3</sup> /h
$\bar{Q}_{gas,i}$	caudal medio de gas a través del lecho en cond. reales	m <sup>3</sup> /h
$S_{BET}$	superficie B.E.T.	m <sup>2</sup> /g
SV	velocidad espacial en condiciones normales definida como Nm <sup>3</sup> <sub>gas</sub> / m <sup>3</sup> <sub>cat</sub> .h	h <sup>-1</sup> (n.c.)
SV'	idem en condiciones reales del lecho	h <sup>-1</sup>
$t$	tiempo de experimentación	h
$T_{i,C}$	temperatura en el centro radial del lecho $i$	°C
$T_{i,C,m}$	temperatura media del eje central del lecho $i$	°C
$T_{i,p}$	temperatura en la pared del reactor $i$	°C
$T_{i,freeb}$	temperatura en el "freeboard" del reactor $i$	°C
$T_{air,1}$	temperatura del aire primario precalentado	°C
$T_{air,freeb}$	temperatura de entrada de aire al freeboard	°C
$u_i$	velocidad superficial media del gas en el lecho	cm/s
$u_{i,0}$	velocidad superficial del gas a la entrada	cm/s
$u_{i,s}$	velocidad superficial del gas a la salida	cm/s
$u_{mf}$	velocidad mínima de fluidización	cm/s
$V_{poro}$	volumen total de poro	cm <sup>3</sup> /g
W	peso de sólido del lecho	kg

$W_S$	peso de serrín en la tolva	kg
$X_{alq}$	conversión de alquitranes	%
$Y_{gas}$	rendimiento a gas (base húmeda)	$Nm^3(bh)/kg_{daf}$
$Y_{alq}$	rendimiento a alquitranes	$g/kg_{daf}$

### Símbolos griegos

$\tau$	pseudo-tiempo espacial definido como $L_i/u_i$	s
$\tau'$	pseudo-tiempo espacial definido como $W_{cat} / \bar{Q}_{gas,i}$	$kg/m^3$



## XII

### BIBLIOGRAFÍA

- Aldén, H.; Espenäs, B.G.; Rensfelt, E. Conversion of Tar in Pyrolysis Gas from Wood Using a Fixed Dolomite Bed. En *Research in Thermochemical Biomass Conversion*; A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds), Elsevier Apl. Sci.: London, **1988**, 987-1001.
- Aznar, M.P.; Delgado, J.; Corella, J.; Lahoz, J. Steam Gasification of Biomass in Fluidized Bed with a Secondary Catalytic Bed.- II. Tar Cracking with Dolomite(s) in the Secondary Reactor. En *Pyrolysis and Gasification*; Ferrero, G.L. et al. (Eds), Elsevier Apl. Sci.: London, **1989**, 629-634.
- Aznar, M. P.; Delgado, J.; Corella, J.; Lahoz, J.; Aragues. J.L. Fuel and Useful Gas by Steam Gasification of Biomass in Fluidized Bed with Downstream Methane and Tar Steam Reforming: New Results. En *Biomass for Energy Industry and Environment, 6th EC Conference*; Grassi, G.; Collina, A.; Zibetta, H., Eds.; Elsevier Applied Science: London, 1992, pp 707-713.
- Aznar, M. P.; Corella, J.; Delgado, J.; Lahoz, J. Improved Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidized Bed with Commercial Steam Reforming Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 1-10.
- Baker, E.; Mudge, L.; Wilcox, W. A. Catalysis of Gas Phase Reactions in Steam Gasification of Biomass. En *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*; Overend, R. P., et al., Eds.; Elsevier Applied Science: London, 1985, pp 863-874.
- Baker, E.; Mudge, L.; Brown, M. Steam Gasification of Biomass with Nickel Secondary Catalysts. *Ind Chem Eng. Res.*, **1987**, 26, 1335-1339.
- BASF Catalog. BASF Catalysts, Technical Leaflet for the G1-25 S Catalyst, Nov 1994.
- Beck, S.R.; Wang, M.J. "Wood Gasification in a Fluidized Bed". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1980**, 19, 312-317.

- Blackader, W.; Rensfelt, E. Synthesis Gas from Wood and Peat: The Mino Process. En *Thermochemical Processing of Biomass*; Bridgwater Ed.; Butterworths: London, 1984, pp 137-149
- Boronson, M.L.; Howard, J.B.; Longwell, L.P.; Peters, W.A. Product Yields and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis Tars. *AIChE Journal*. **1989**, 35(1), 120-128.
- Buekens, A.G.; Schoeters, J.G. "Modelling of Biomass Gasification". En *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. Overend, R.P.; Milne, T.A.; Mudge, L.K. (Eds). Elsevier Appl. Science Pub., London, 1985, 619-690.
- Chartier, Ph. ; Beenackers, A.A.C.M. 'Executive Summary Key Issues for Developing a Strategy'. En *Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry, (8th EC Biomass Conference)*; Chartier, Ph. and Beenackers A.A.C.M. (Eds); Pergamon Press, an imprint of Elsevier Science Ltd, Oxford, UK, Vol 1, **1995**, 200-212.
- CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas). "Los residuos como fuente de recursos" 1995.
- Corella, J.; Herguido, J.; Alday, F. J. 'Pyrolysis and Steam Gasification of Biomass in Fluidized Beds: Influenc of the Type and Location of the Biomass Feeding point on the Product Distribution'. En *Research in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgwater, A.V. and Kuester, J.L., Eds.; Elsevier Applied Science: London, 1988a, pp 384-397.
- Corella, J.; Herguido, J.; González-Saiz, J. 'Fluidized Bed Steam Gasification of Biomass with Dolomite and with a Commercial FCC Catalyst'. En *Research In Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgwater A.V. and Kuester J.L., Eds.; Elsevier Applied Science: London, 1988b, pp. 754-765.
- Corella, J.; Aznar, M. P.; Delgado, J.; Martinez, J.; Aragües, J. The Deactivation of Tar Cracking Stones (dolomites, calcites, magnesites) and Commercial Methanes Steam Reforming Catalysts in the Upgrading of the exit gas from Steam Fluidized Bed Gasifier of Biomass and Organic Wastes. En *Catalyst Deactivation*; Bartholomew, C.H. and Butt, J.B., Eds.; Elsevier: London, 1991a, pp 242-252.

- Corella, J.; Aznar, M. P.; Delgado, J. Aldea, E. Steam Gasification of Cellulosic Wastes in a Fluidized Bed with Downstream Vessels. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991b**, 30, 2252-2262.
- Corella, J.; Aznar, M.P.; Delgado, J.; Aldea, E.; Martínez, P. 'Fuel and Useful Gas by Steam Gasification of Biomass in Fluidized Bed Followed by Tar Cracking Fluidized Bed of Dolomite/ Limestone/ Magnesite'. En *Biomass for Energy Industry and Environment (6th EC Conference)*; Grassi, G. et al., Eds.; Elsevier Applied Science: London, 1992, pp. 714-721.
- Corella, J.; Narváez, I.; Orío, A. Criteria for Selection of Dolomites and Catalysts in Biomass Gasification. En *New Catalysts for Clean Environment. VTT Symposium 163*. Maijanen, A. and Hase, A. (eds.), VTT ed., Espoo, Finlandia, **1996a**, 177-183.
- Corella, J.; Narváez, I.; Orío, A. Fresh Tar (from Biomass Gasification) Destruction with Downstream Catalysts: Comparison of their Intrinsic Activity with a Realistic Kinetic Model. En *Power Production from Biomass II. VTT Symposium 164*. Sipillä, K. and Korhonen, M. (eds.), VTT ed., Espoo, Finlandia, **1996b**, 269-275.
- Delgado, J.; Aznar, M.P.; Corella, J. Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot Gas from a Fluidized Bed Biomass Gasifier with Steam: Life and Usefulness. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35 (10), 3637-3643.
- Delgado, J.; Corella, J.; Aznar, M.P. Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36 (5), in press (galley proofs checked and returned to the Editor).
- Donnot, A.; Magne, P.; Deglise, X. Dolomite as Catalyst of Tar Cracking. En *Research in Thermochemical Biomass Conversion*. Bridgwater, A.V. and Kuester, J.L. (Eds), Elsevier: London, **1988**, 2590-2594.
- Ellig, D.; Chiu, K.; David, W.; Longwell, J.; Peters, W.A. Pyrolysis of Volatile Aromatic Hydrocarbons and n-Heptane over Calcium Oxide and Quartz. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1985**, 24 (4), 1080-1087.
- Elliot, D.; Baker, E. Effect of Catalysis on Wood-Gasification Tar Composition. *Biomass*, **1986**, 9, 195-203.
- Gebhard, S. C.; Wang, D.; Overend, R. Catalytic Conditioning of Synthesis Gas Produced by Biomass Gasification. *Biomass and Bioenergy*, **1994**, 6 (1-6), 307-313.

- Hiler, E. A. 'On-site Energy Production from Agricultural Residues' Report no. EDF-074 for the Texas Energy and Natural Resources Advisory Council, USA, April 1982.
- IDAE; Cuadernos de Energías Renovables. Manual de Biomasa. 1993.
- Katofsky, R.E. 'The Production of Fluid Fuels from Biomass', Ms. Sc. Work, Princeton University, Centre for Energy and Environmental Studies, Princeton, NJ, USA, June 1993.
- Kinoshita, C.; Wang, Y.; Zhou, J. 'Tar Formation Under Different Biomass Gasification Conditions'. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1994**, 29, 160-181.
- Kinoshita, C.M.; Wang, Y.; Zhou, J. Effect of Reformer Conditions on Catalytic Reforming of Biomass-Gasification Tars. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 2949-2954.
- Kurkela, E.; Stahlberg, P.; Laatikainen, L.; Simell, P. 'Development of Simplified IGCC-Process for Biofuels Supporting Gasification Research at VTT'. Presentado en el Seminario *Power Production from Biomass*, Espoo, Finlandia, Diciembre 1992.
- Kurkela, E.; Stahlberg P. 'Air Gasification of Peat, Wood and Brown Coal in Pressurised Fluidized Bed Reactor I. Carbon Conversion, Gas Yield, and Tar Formation'. *Fuel Processing Technology*, **1992**, 31, 1-21.
- Leppälähti, J.; Simell, P.; Kurkela, E. Catalytic Conversion of Nitrogen Compounds in Gasification Gas. *Fuel Processing Technology*, **1991**, 29, 43-56.
- Magne, P.; Donnot, A.; Deglise, X. Dolomite as a Catalyst of Tar Cracking: Comparison with Industrial Catalysts. In *Biomass for Energy and Industry*. (5th EC Conference); G. Grassi, G. Gosse, G. Do Santos (Eds), Elsevier: London, **1990**, vol. 2, 2590-2591.
- Maniatis, K.; Vassilatos, V.; Kyritsis, S. 'Design of a Pilot Plant Fluidized Bed Gasifier'. En *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgwater, A.V. Ed.; Blackie Academic and Professional: Glasgow, UK, 1994, vol 1, pp. 403-410.
- Mudge, L. K.; Baker, E. G.; Mitchell, D.H.; Brown, M. D. Catalytic Steam Gasification of Biomass for Methanol and Methane Production. *J. Solar Energy Eng.*, **1985**, 107, 88-92.
- Mudge, L. K.; Baker, E. G.; Brown, M.; Wilcox, W. Catalytic Destruction of Tars in Biomass-Derived Gases. En *Research in Thermochemical Biomass Conversion*;

- Bridgwater, A.V. and Kuester, J. L. Eds.; Elsevier Applied Science: London, 1988, pp 1141-1155.
- Narváez, I.; Corella, J.; Orío, A. Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, *35* (7), 2110-2120.
- Narváez, I.; Corella, J.; Orío, A. 'Fresh Tar (from a Biomass Gasifier) Elimination over a Commercial Steam Reforming Catalyst. Kinetics and Effect of Different Variables of Operation'. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36* (2), 317-327.
- Orío, A.; Corella, J.; Narváez, I. Characterization and Activity of Different Dolomites for Hot Gas Cleaning in Biomass Gasification. En *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Proceedings of the Conference in Banff (Canada). Mayo 1996. Bridgwater, A.V. and Boocock, D.G.B. (Eds), Blackie Academic and Professional: London, U.K. **1997**, vol. 2, 1144-1157.
- Paisley, M. A.; Gebhard, S. C. Gas Cleanup for Combined Cycle Power Generation Using a Hot Gas Conditioning Catalysts. En *Proceedings 2nd Biomass Conference of The Americas*, Portland, Oregon, USA, August 1995, pp 617-625.
- Pedersen, K. Catalytic Hydrocracking of Tar from Gasification of Straw. In *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgwater, A. V., Ed.; Blackie Academic and Professional: London, 1994, vol 1, pp. 246-264.
- Rei, M.-H.; Yang, S.J.; Hong, C.H. Catalytic Gasification of Rice Hull and Other Biomass. The General Effect of Catalyst. *Agricultural Wastes*, **1986**, *18*, 269-281.
- Rensfelt, E.; Lindman N.; Engström, S.; Waldheim, L. Basic Gasification Studies For Development of Biomass Medium-BTU Gasification Process. Symposium on Energy from Biomass and Wastes; Washington, D.C., Aug 1978.
- Rensfelt, E.; Ekström, C. Fuel Gas from Municipal Waste in a Integrated Circulating Fluid-Bed Gasification/Gas-Cleaning Process. En *Energy from Biomass and Wastes*. **1989**, *12*, 891-906.
- Rostrup-Nielsen, J. R. En *Catalytic Steam Reforming*; Anderson, J.R. and Boudart, M., Eds.; Catalysis Science and Technology: Berlin, vol 5, 1984.

- Satterfield, C.N. *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, Cambridge, MA, USA, 1970, p141.
- Simell, P. A.; Bredenberg, J.B.-son Catalytic Purification of Tarry Fuel Gas. *Fuel*, **1990**, *69*, 1219-1225.
- Simell, P.A.; Leppalahti, J.; Bredenberg, J.B.-son 'Catalytic Purification of Tarry Fuel with Carbonate Rocks and Ferrous Materials'. *Fuel*, **1992**, *71*, 211-218.
- Simell, P.; Kurkela, E.; Ståhlberg, P. Formation and Catalytic Decomposition of Tars from Fluidized-Bed Gasification. En *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* Bridgwater, A.V. (Ed), Blackie Academic and Professional, Glasgow, UK, **1993**, vol. I, 265-279.
- Simell, P.; Kurkela, E.; Stahlberg, P. Formation and Catalytic Decomposition of Tar from Fluidized-Bed Gasification. En *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgwater, A. V., Ed.; Blackie Academic and Professional: London, 1994, vol 1, pp. 265-279.
- Simell, P. Catalytic Hot Gas Cleaning. In *New catalysts for clean environment. 2nd symposium of the VTT Research Programme on Chemical Reaction Mechanisms*, Maijanen, A. and Anneli, H. Eds.; Julkaisija and Utgivare Publisher, Finland, 1996, pp 123-129.
- Sipilä, K. 'Research into Thermochemical Conversion of Biomass into Fuels, Chemicals and Fibres'. En *Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry, (8th EC Biomass Conference)*; Chartier, Ph. et al., Eds; Pergamon Press, Vol 1, 1995, 156-167.
- Sjöström, K.; Taralas, G.; Liinanki, L. Sala Dolomite-Catalysed Conversion of Tar from Biomass Pyrolysis. In *Research in Thermochemical Biomass Conversion*; A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds), Elsevier Apl. Sci.: London, **1988**, 974-986.
- Taralas, G.; Vassilatos, V.; Sjöström, K.; Delgado, J. Thermal and Catalytic Cracking of n-Heptane in the Presence of CaO, MgO and Calcined Dolomites. *The Canad. J. of Chem. Eng.* **1991**, *69*, 1413-1419.
- Twigg, M.V. En *Catalysts Handbook*; 2nd edition; Twigg, M.V., Ed.; Wolfe Publishers: London, 1989.

- Van der Aarsen F.G.; Beenackers A.A.C.M.; van Swaaij W.P.M., 'Performance of a Rice Husk Fueled Fluidized Bed Pilot Plant Gasifier', Presentado en la *Intern. Conference on Producer Gas*; Colombo, Noviembre, 1982.
- Vassilatos, V.; Taralas, G.; Sjöström, K.; Björnbom, E. Catalytic Cracking of Tar in Biomass Pyrolysis Gas in the Presence of Calcined Dolomite. *The Canad. J. of Chem. Eng.* **1992**, *70*, 1008-1013.
- Wang, Y.; Kinoshita, C.M. 'Experimental Analysis of Biomass Gasification with Steam and Oxygen', *Solar Energy*, **1992**, *49*, 153-158.
- Yeboah, Y.D.; Longwell, J.P.; Howard, J.B.; Peters, W.A. Effect of Calcined Dolomite on the Fluidized Bed Pyrolysis of Coal. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1980**, *19*, 646-653.

## RESUMEN

El proceso de gasificación de biomásas con aprovechamiento energético, como sistema de gestión y como obtención de energía renovable tendrán una aplicación comercial o industrial más extensa cuando la tecnología de depuración y mejora de la calidad del gas asegure la viabilidad del proceso a gran escala, con una alta eficacia energética y con un impacto medioambiental mínimo.

En este trabajo se compara y mejora la actividad de diferentes dolomitas calcinadas y de catalizadores comerciales de reformado con vapor de hidrocarburos (basados en níquel) en la eliminación de alquitranes y mejora de la calidad del gas obtenido en un gasificador de biomasa de lecho fluidizado.

*En el capítulo 3 se describe la instalación experimental utilizada. Tiene una capacidad de procesado es de 0'3 a 2'4 kg/h de serrín, que corresponde a una planta escala "bench" o planta piloto pequeña. En el capítulo 4 se estudian las características principales de los tres sólidos que han sido usados en el proceso: coque de lignito, dolomitas y catalizadores de níquel. En los distintos apartados de este capítulo se ha intentado responder a las preguntas sobre el origen, composición y caracterización de estos sólidos. Se ha puesto un énfasis especial en conocer las diferencias entre los distintos tipos de dolomitas y catalizadores. Se ha visto que existen diferencias en la composición y estructura entre las distintas dolomitas y entre los catalizadores de níquel, que afectan a su actividad como sólidos catalíticos del proceso de eliminación de alquitranes.*

En el capítulo 5 se muestra en detalle la forma de llevar a cabo los experimentos y la recogida de datos experimentales. También se detalla el cálculo de todas las variables y parámetros que aparecen. El proceso que se estudia tiene un gran número de variables. Aunque hay algunas más importantes que otras, ha sido necesario haber medido,



calculado o "apuntado" cada una de ellas con el mínimo error posible. Hay que decir que a medida que se han ido realizando más experimentos, la experiencia y la fidelidad en la toma de datos ha hecho que los resultados obtenidos fueran cada vez más fiables. En este capítulo se presenta también un programa de cálculo realizado para el cálculo de todas las variables. En el capítulo 6 se presentan en diferentes tablas, las condiciones de operación y los resultados obtenidos de los sesenta y cinco experimentos de gasificación válidos realizados.

En el capítulo 7 se realiza un estudio en profundidad del efecto de las dolomitas calcinadas sobre diferentes variables importantes en el proceso de gasificación de biomasa con aire. Respecto al gas obtenido, se ha estudiado el efecto sobre su rendimiento, su composición y poder calorífico. Respecto a los alquitranes se ha estudiado el efecto sobre su rendimiento, composición y conversión (eliminación). Respecto a la eliminación de alquitranes se analiza con profundidad el efecto que tiene el tiempo de contacto gas-sólido y la temperatura del lecho. Se hace un estudio del efecto de cada una de las dolomitas sobre cada variable estudiada, encontrando pequeñas diferencias entre ellas.

En el capítulo 8 se estudia el efecto que tiene la introducción de una pequeña corriente de aire (llamado aire secundario) en el lecho de dolomita, sobre la actividad de ésta en la eliminación de alquitranes y sobre la composición final de los gases. Se observa una importante mejora en la conversión de alquitranes y no se nota una importante disminución del poder calorífico del gas. En el capítulo 9 se estudian a fondo las diferencias existentes entre estos dos grupos diferentes de catalizadores de reformado de hidrocarburos (ambos basados en níquel): 1º catalizadores de reformado de gas natural y 2º catalizadores de reformado de naftas. Se hace más énfasis en los catalizadores del segundo grupo ya que, como aquí se demuestra, son mucho más efectivos en la destrucción de alquitranes. Se evalúa el rendimiento y la calidad del gas que se obtiene, el rendimiento a alquitranes y las condiciones operacionales (tiempo de contacto y temperatura) necesarias y óptimas para su mayor conversión. Al estudiar el efecto de la temperatura se calculan los parámetros de la ecuación de Arrhenius como método comparativo de los cuatro catalizadores más activos, observándose también diferencias notables entre ellos.