

TRATAMIENTO DEL ALQUITRAN RESULTANTE DE LA PIROLISIS TERMICA DE MADERA PARA PRODUCIR UN GAS COMBUSTIBLE

Ing. Quím. Soledad Terra - Ing. Quím. Gaspar Vivó
 Dr. Jorge Castiglioni - Dr. Juan Bussi - Dr. Washington Diano
 LAFIDESU - Facultad de Química

INTRODUCCION

La biomasa representa una fuente de energía renovable que, para muchos fines, constituye una alternativa viable frente al empleo de recursos fósiles tales como petróleo, carbón y gas natural.

Además de su tradicional uso como fuente de energía por combustión directa, la madera presenta la alternativa de su transformación en productos químicos de mayor valor mediante su descomposición térmica en atmósfera pobre en oxígeno (pirólisis).

La pirólisis da lugar a una mezcla de gases de considerable poder calorífico, a productos líquidos (tar) y a productos sólidos (char), cuya distribución relativa depende del método de pirólisis y de los parámetros de reacción.

El residuo líquido está compuesto por una compleja mezcla de sustancias viscosas, más o menos

fácilmente condensables, que se conoce genéricamente con el término alquitrán. Dicho alquitrán constituye una sustancia potencialmente combustible; sin embargo, es difícilmente aprovechable debido a la excesiva temperatura (del orden de 1100 °C) que requiere su conversión en gas. Sin embargo, recurriendo a una gasificación catalítica, a temperaturas entre 800 y 900 °C se logra obtener una mezcla gaseosa de buen poder calorífico. (1, 5)

GASIFICACION CATALITICA DE ALQUITRAN

Sistema montado-

Para llevar a cabo la gasificación catalítica de alquitrán se puso en funcionamiento, a nivel de laboratorio, un sistema continuo representado en la siguiente figura.

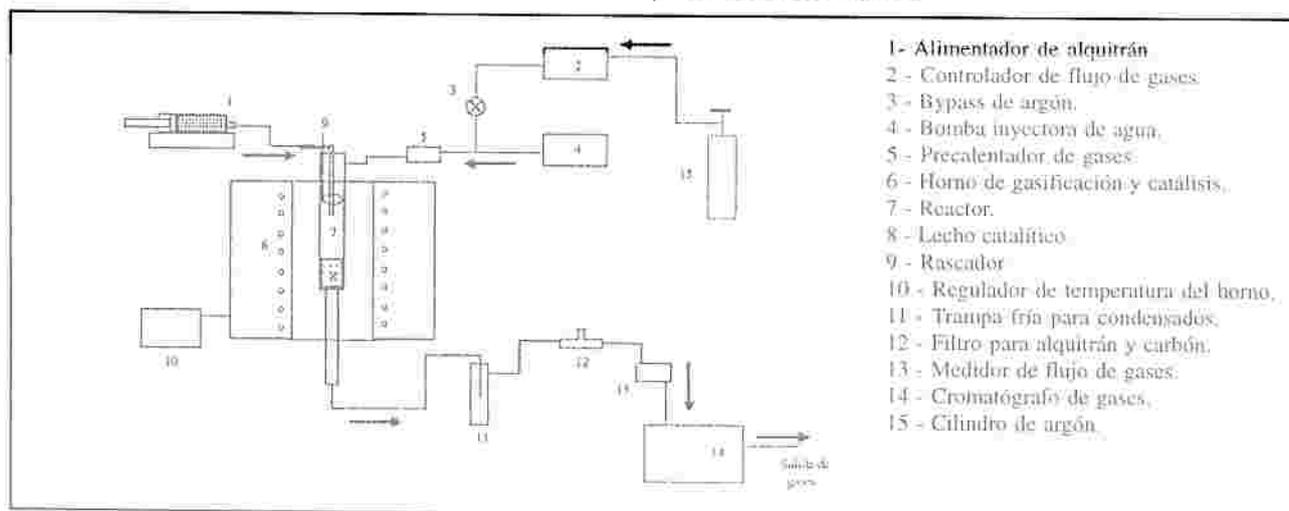


Figura 1- Diagrama de flujo.



Descripción de equipos:

* Alimentador continuo de alquitrán (1)- Jeringa de vidrio de 40 ml, accionada por bomba de infusión, y recubierta por camisa por donde circula agua mantenida a 70°C en un termostato con recirculación. De esta forma el alquitrán es alimentado a 70°C, reduciendo apreciablemente su viscosidad sin producir su polimerización.

* Alimentador continuo de agua (4) con posterior calefactor (5) donde se lleva a vapor de agua a 150 °C, aproximadamente.

* Reactor tubular de acero inoxidable 316 de 1 pulgada de diámetro exterior (7), recubierto por un aislante y calentado con horno eléctrico marca Carbolite, modelo 808P.

* Medidor electrónico del caudal de gas (2).

* Instrumento de análisis de productos gaseosos (14)- Cromatógrafo de gases SRI 8610 con detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de llama (FID) en serie.

Características principales del proceso-

El alquitrán a gasificar presenta las siguientes características:

composición elemental:

65% C, 28% O₂, 6% H₂, 1% N₂.

humedad: 10%

densidad: 1,2 g/ml

cenizas: 2%

carbón en suspensión: 33%

El alquitrán es alimentado a 70°C por la parte superior del reactor, pasando sucesivamente por una zona de pirólisis y una de catálisis (8).

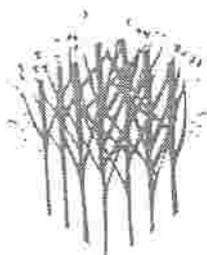
La zona catalítica se encuentra a 900°C y consiste en un lecho de dolomita descarbonatada y reducida a un tamaño de partícula entre 25 y 45 mesh.

La dolomita es un mineral obtenido de yacimientos existentes en el país (Mina Valencia y Zanja del Tigre) que consiste en carbonato de calcio y magnesio, con una relación molar Ca/Mg de 0,8. Descarbonatada presenta un área específica de 20 m²/g. (6, 8)

Como producto de reacción se obtiene una mezcla gaseosa compuesta principalmente por: H₂, CO, CH₄, CO₂ e hidrocarburos de cadena corta.

Para favorecer el flujo de gases se utiliza argón como gas de arrastre. El argón es introducido (también por la parte superior del reactor) por una segunda boca de alimentación, junto con vapor de agua. El vapor de agua interviene en las reacciones químicas de pirólisis y ayuda a la eliminación del carbón formado, mediante su gasificación.

A partir de la composición y del caudal de la mezcla gaseosa obtenida, se calcula el rendimiento



FONDO FORESTAL
FOREST FUND

*Recuerde este nombre
si quiere asegurar
su futuro invirtiendo
en forestación.
Inversión mínima:
U\$S 15.000.*

Ellauri 448.

Tels.: 70 22 98 - 71 93 12.

Internet: <http://www.ciu.com.uy/forest/>

Préstamos personales

ABN-AMRO Bank

to energético del proceso: Kcal/kg de alquitrán (Qpm), Kcal/m³ de gas (Qpv).

Estudio de las condiciones operativas- Resultados.

Con el montaje anteriormente descrito se estudió la influencia de las siguientes variables sobre la gasificación catalítica: relación agua en gas de alimentación/alquitrán, cantidad de catalizador, flujo de alimentación de alquitrán, temperatura del lecho catalítico.(4)

Optimizando las condiciones operativas, se llegó a la obtención de buenos valores de rendimiento (del orden de 5000 Kcal/kg de alquitrán). Sin embargo, no se logró obtener reproducibilidad en los resultados: experiencias repetidas en iguales condiciones presentaron valores de volumen de gases producidos y poder calorífico, por unidad de masa de alquitrán, muy variables. A pesar de ello, se logró constancia en la composición promedio de la mezcla gaseosa, y por ende, en el poder calorífico por unidad de volumen.

Por otro lado, se determinó la cantidad de carbón que queda como residuo al final de la corrida, expresando el resultado como gramos de C/gramos de alquitrán alimentados x 100. Frente a igual alimentación y tiempo de corrida se obtuvieron valores de porcentaje de carbón muy diferentes.

A medida que transcurre la corrida, se va acumulando carbón dentro del reactor, producto de su introducción como carbón en suspensión y de su formación durante la pirólisis catalítica del alquitrán. Por otra parte, al introducir agua a 900 °C, se da la reacción de gas de agua:

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$, reacción lenta que disminuye la velocidad de acumulación de carbón. El carbón se va depositando, entonces, sobre el catalizador formando una capa que va disminuyendo la capacidad catalítica del mismo. Se estudió, pues, la velocidad de formación de carbón (carbón generado/unidad de tiempo) debido a la importancia de este parámetro en la vida útil del catalizador. Sin embargo, la variabilidad mencionada en los porcentajes de carbón obtenidos no permitió obtener un valor del parámetro en estudio. (7)

Tabla 1- Ejemplo de la variación de la composición de los gases producidos a diferentes tiempos desde el comienzo de la corrida. Tamaño de dolomita: 35-45 mesh; cantidad de dolomita sin descarbonatar: 32 g; flujo alquitrán: 54 mg/min; R (g H₂O/g alq): 1,04; flujo argón: 45 ml/min; T: 900 °C.

| Tiempo(min) | %H2 | %CO | %CH4 | %CO2 |
|-------------|-----|-----|------|------|
| 15 | 144 | 4,8 | 89 | 7,8 |
| 95 | 170 | 8,1 | 75 | 6,2 |
| 175 | 194 | 9,8 | 34 | 4,8 |

La mezcla de productos del alquitrán con agua y carbón es inestable: los sólidos decantan y se separa agua dentro de la jeringa. Esto hace que la mezcla inyectada en el reactor varíe de composición con el tiempo: a medida que avanza la corrida la proporción de alquitrán alimentada disminuye mientras que la de agua aumenta. Como consecuencia de esto, el metano obviamente disminuye, en tanto el hidrógeno y el monóxido aumentan, como puede observarse en la tabla 1. Dicho aumento se explica a través de la reacción de gas de agua antes mencionada.

Como resultado de lo antes expuesto, también se observa una clara disminución del flujo al final de la corrida, para los cálculos se elimina el flujo del gas de arrastre.

Durante las experiencias realizadas surgieron, además, problemas debidos a la alta viscosidad del alquitrán y a la presencia de carbón en suspensión: dificultad en el llenado de la jeringa, problemas en el bombeo y continuas obstrucciones del tubo de alimentación del reactor producto de la polimerización del alquitrán.

Teniendo en cuenta todo esto, la etapa siguiente consistió en idear un método que solucionara estos problemas y permitiera implementar el proceso a mayor escala.

GASIFICACION CATALITICA DE ALQUITRAN EMULSIONADO

Estudio de emulsiones.

Según la distribución de las fases, las emulsiones se clasifican en : a) emulsiones de aceite en agua (O/W) y b) emulsiones de agua en aceite (W/O). Se llama *aceite* a cualquier líquido no miscible con el agua y *agua* a cualquier líquido miscible con el agua y no miscible con el aceite. En las emulsiones O/W, el aceite es la fase interna o dispersa y el agua es la fase externa o medio de dispersión; en las emulsiones W/O las fases se invierten.

El tipo de emulsión depende de la naturaleza del agente emulsificante: los jabones de sodio dan, en general, emulsiones O/W mientras que los de calcio dan emulsiones W/O.

El método general para la preparación de emulsiones consiste en agregar gradualmente la fase interna a la fase externa (más el agente emulsificante), que se mantiene agitada. Sin embargo, en el caso de emulsiones estabilizadas por jabones, la bibliografía recomienda aplicar el método del jabón naciente. En este caso, el ácido graso se agrega al alquitrán y la parte alcalina al agua, mezclándose luego ambas partes para formar el jabón. (2)

Se prepararon emulsiones variando los siguientes parámetros:

- 1- Método de preparación.
- 2- Relación agua/alquitrán.
- 3- Tipo y porcentaje de jabón.

1- Método de preparación.

En base a lo expuesto, para el caso de los jabones de sodio, el método general no podría aplicarse a escala industrial debido a que habría que agregar el alquitrán sobre el agua, cosa difícil de implementar en la práctica. Las emulsiones con oleato y estearato de sodio se prepararon, entonces, aplicando el método del jabón naciente.

En el caso de las emulsiones con oleato y estearato de calcio, el método del jabón naciente no pudo aplicarse debido a la baja solubilidad del hidróxi-

do de calcio en agua. Dichas emulsiones se prepararon, entonces, siguiendo el método general, aunque con una modificación en el orden de agregado de reactivos. Mediante ensayos se vio que se obtenían emulsiones más estables agregando primero el agua y luego el ácido y la base: hay que tener en cuenta que a 70°C - temperatura a que se prepara la emulsión- el agua es parcialmente miscible con el alquitrán.

2- Relación agua/alquitrán.

Para la elección del valor de este parámetro se manejaron dos criterios:

a) En experiencias anteriores con alquitrán sin emulsionar, se estudió la influencia de la cantidad de agua trabajando con dos valores de R =gramos de H_2O /gramos de alquitrán (base seca): $R=0,5$ y $R=1$. El resultado fue que para $R=0,5$ se obtuvo una mayor cantidad de carbón: la reacción de gas de agua ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) se dio en menor extensión debido a la falta de H_2O . A partir de entonces, se trabajó con $R=1,04$ ($gH_2O/galq.bs$), consumiéndose en las reacciones químicas de gasificación entre el 60 y el 70% del agua total alimentada. En base a esto, si se define R' como gramos de agua consumida/gramos de alquitrán, el rango de trabajo para las experiencias con alquitrán emulsionado sería entre 0,62 y 0,72, respectivamente. La idea de alimentar el agua mínima teóricamente necesaria, consiste simplemente en disminuir los gastos de calefacción del exceso hasta 900 °C.

b) En bibliografía (2) se define la variable volumen de fase interna/volumen total como una medida de la estabilidad de una emulsión, siendo ésta máxima cuando $\phi = 50\%$ (siendo ϕ la concentración en volúmenes de la fase dispersa). Tomando este valor se obtiene, mediante cálculos, un valor de R de 0,8.

Por lo tanto el rango manejado experimentalmente para R fue 0,6-0,8.

3- Tipo y porcentaje de jabón.

Se trabajó con los siguientes reactivos: ácido oleico(líq), ácido esteárico(sól), hidróxido de cal-



cio e hidróxido de sodio, preparándose emulsiones con las 4 combinaciones posibles. Estos ensayos se realizaron con dos tipos de alquitranes, uno con varios años de haber sido producido (viejo) y el otro con seis meses (estacionado).

En cuanto al porcentaje de jabón utilizado, se manejó un 2%, un 4% y un 8%, definiéndose el porcentaje como gramos de jabón/gramos de alquitrán (base seca).

Comparando las diferentes emulsiones preparadas se observó lo siguiente:

- * En las emulsiones con jabones de calcio el agua sobrenadante a temperatura ambiente es sensiblemente menor que en las emulsiones con jabones de sodio: la emulsión es más homogénea.
- * A temperatura ambiente, las emulsiones con ácido esteárico no fluyen como las prepara-

das con ácido oleico, aunque la diferencia entre ambas disminuye al aumentar la temperatura: a 70°C las viscosidades son prácticamente iguales.

Cuando se trabajó con 2% de jabón, la disminución de la viscosidad no fue suficiente; para un 8% de jabón no se vio una mejora sensible respecto a un 4%..

A partir de estas observaciones se optó por trabajar -en un principio - con emulsiones de estearato y oleato de calcio, con un 4% de jabón.

Ensayos de gasificación con las emulsiones preparadas.

Se realizaron corridas con emulsiones de oleato de calcio y estearato de calcio, R=0,8 y 4% de jabón, las cuales son descriptas en la Tabla 2.

Tabla 2- Reactivos y cantidades utilizadas en la preparación de las emulsiones.

| Emulsión | Alquitrán bh (ml) | Alquitrán bs (g) | H ₂ O agreg. (ml) | Ac. Oleico (ml) | Ac. Esteárico (g) | Ca(OH) ₂ (g) |
|----------|-------------------|------------------|------------------------------|-----------------|-------------------|-------------------------|
| 1 | 100 | 108 | 76 | 3,9 | - | 0,91 |
| 2 | 100 | 108 | 76 | - | 3,49 | 0,91 |

Teniendo en cuenta que el alquitrán presenta una humedad de un 10% y una densidad de 1,2 g/ml, en 100 ml de alquitrán (base húmeda) tenemos 108 g de alquitrán en base seca y 12 gramos de agua. Si a ello se suma el agua agregada, la emulsión contiene 88 g de agua y por tanto R'=88/108=0,8.

La emulsificación del alquitrán permitió realizar una corrida sin argón, sin que surgiera ninguna dificultad práctica. Los resultados promedio obtenidos en las dos experiencias independientes, una con argón como gas de arrastre y otra sin gas, se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3- Catalizador: dolomita descarbonatada; Temperatura: 900°C; Masa de dolomita sin descarbonatar: 32g; Flujo de emulsión: 0,09ml/min*; Tiempo: 240 min.

| Ar (ml/min) | V (l/kg alq bs) | Qpv (kcal/m ³) | Qpm (kcal/kg alq bs) | %H ₂ | %CO | %CO ₂ | %CH ₄ |
|-------------|-----------------|----------------------------|----------------------|-----------------|-----|------------------|------------------|
| 45 | 1700 ± 3% | 2925 ± 2% | 4975 ± 4% | 60 | 34 | 0,5 | 5,4 |
| 0 | 1680 | 2960 | 4976 | 56 | 35 | 1,8 | 7,2 |

* Un flujo de emulsión de 0,09 ml/min corresponde a un flujo de alquitrán de 56 mg/min

Eliminando el gas de arrastre se obtiene una mezcla gaseosa más concentrada y los resultados, como se ve en la Tabla 3, caen dentro de los rangos de

valores para la gasificación del alquitrán emulsionado realizado con argón.

CONCLUSIONES

Los rendimientos energéticos obtenidos para las experiencias con alquitrán sin emulsionar y emulsionado son similares y alcanzan valores importantes (del orden de 5000 kcal/kg alquitrán bs). Frente a esto, tenemos que el fuel-oil pesado, por ejemplo, presenta un rendimiento de 11000 kcal/

kg. Es decir que 1 kg de fuel-oil pesado produce igual número de kilocalorías que 2,2 kg de alquitrán. Esta comparación nos da una idea de la rentabilidad del proceso.

Si, por ejemplo, se trata de una emulsión de esteárico y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 4%, tenemos, para la producción de 10000 kcal, los siguientes costos de reactivos:

Tabla 4- Costo de reactivos para la emulsificación de 2 kg de alquitrán bs.

| Reactivo | kg / 2 kg alquitrán bs. | US\$ / kg | US\$ totales |
|--------------------------|-------------------------|-----------|--------------|
| Ac. Esteárico | (3,49 / 108) x 2 | 1,235 | 0,080 |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | (0,91 / 108) x 2 | 0,153 | 0,003 |

Por lo tanto, la producción de 10000 kcal presenta un costo en agente emulsificante de US\$ 0,083, frente a un costo de US\$ 0,142 en fuel-oil pesado. Existe, pues, un margen para incluir otros costos diarios (consumo energético para agitación y calentamiento) e inversiones en equipos necesarias para llevar a cabo el proceso de emulsificación, manteniendo la rentabilidad del proceso.

Si tenemos en cuenta, además, que el alquitrán es un subproducto difícil de reciclar, su gasificación catalítica resulta un método sumamente interesante de aprovechar su potencial combustible y evitar posible contaminación del medio ambiente. (3) La emulsificación del alquitrán permite, básicamente, implementar el proceso a escala industrial. A continuación se enumeran las ventajas logradas al emulsionar:

- Se obtiene una mezcla gaseosa con buen poder calorífico por unidad de volumen (5000 kcal/m³).
- Se obtiene una disminución de la viscosidad tal que la solución es fluida a una temperatura sensiblemente menor (40 °C frente a 70 °C), con el consiguiente ahorro de energía en el calentamiento.
- Se obtiene una mezcla homogénea, con lo que se eliminan los problemas debidos a la falta de constancia en la composición del producto de alimentación.
- El agua se introduce con el alquitrán (formando ambas fases de la emulsión) con lo que se elimina

la necesidad de producir vapor de agua para el proceso de gasificación.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G.L.Ferrero, K.Maniatis, A.Buekens, A.V.Bridgwater; «Pyrolysis and Gasification», Elsevier Applied Science, London and New York, 1989.
- (2) G.E.Villar; «Coloides», Ed.LIGU S.A., Montevideo, 1963, cap.8.
- (3) S.Terra, G.Vivó, J.Castiglioni, J.Bussi, W.Diano; informe de avance sobre «Producción de gases combustibles a partir de alquitrán de madera», Contrato Metzen y Sena S.A.- Fac. de Química, octubre 1996.
- (4) J.Castiglioni, A.Spósito, W.Diano, J.Bussi; informes de avance sobre "Gasificación catalítica de alquitrán proveniente de la gasificación de madera", Contrato Metzen y Sena S.A.- Fac. de Química, junio 1993-diciembre 1994.
- (5) D.O.Hall & R.P.Overend; Biomass, Ed.J.Wiley&Sons Ltd., London, 1987.
- (6) H.Aldén, B.Espenäs, E.Rensfelt; Conversion of tar in pyrolysis gas from wood using a fixed dolomite bed"; Research in Thermochemical Biomass Conversion; Phoenix; Arizona, USA, mayo 1988.
- (7) A.Donnot, P.Magne & X.Deglise; Method of determining catalyst lifetime in the cracking reaction of tar from wood pyrolysis; J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1991, 22, p.47.
- (8) K.Sjöström, G.Taralas, L.Liinanki; Sala dolomite-catalysed conversion of tar from biomass pyrolysis; Research in Thermochemical Biomass Conversion; Phoenix; Arizona, USA, mayo 1988.