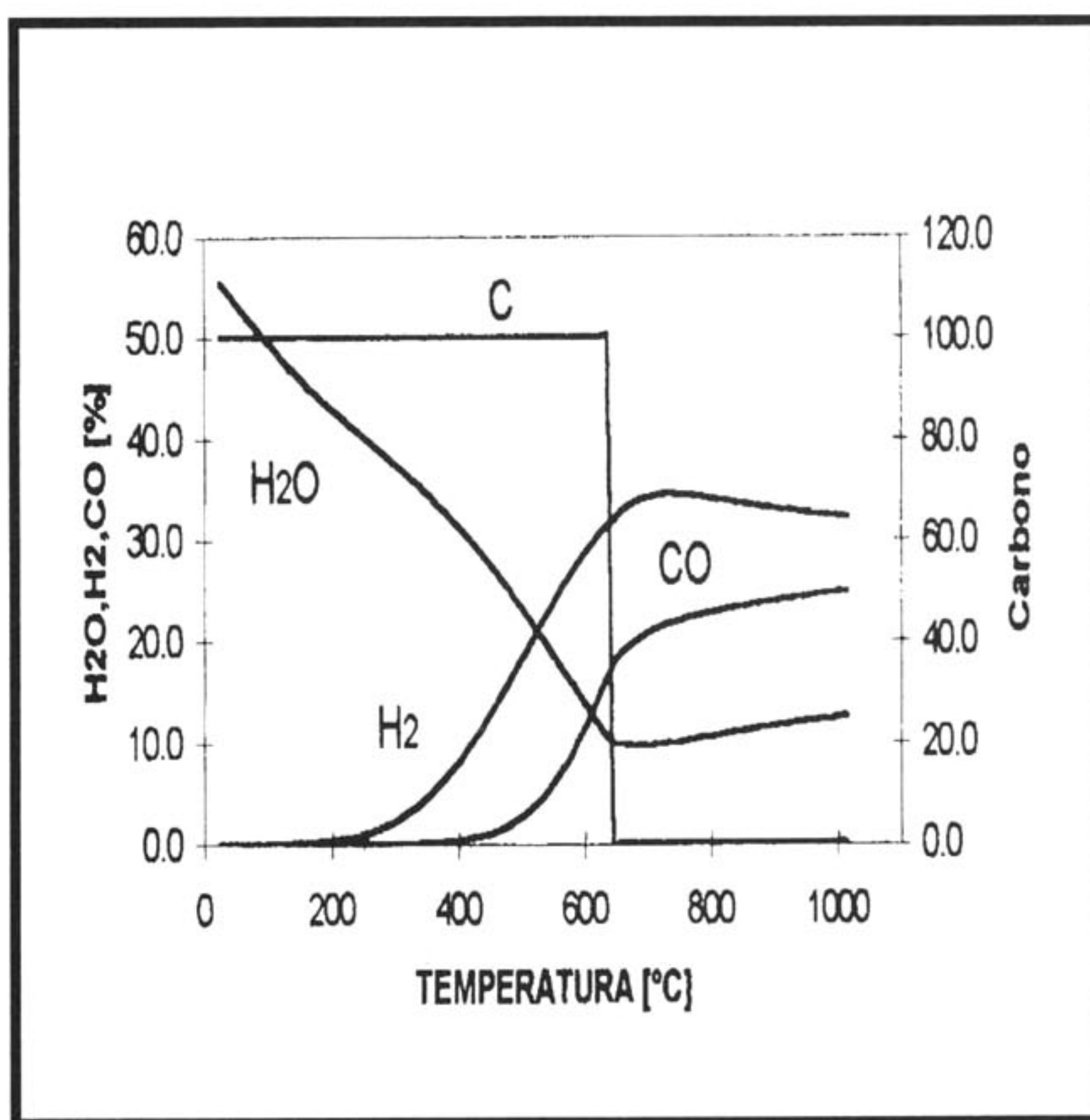


Predicción de los principales productos de la gasificación del carbón



RESUMEN

En este trabajo se ha elaborado un modelo de cálculo de los balances de masa y energía en un gasificador basado en composiciones de equilibrio. Estas composiciones han sido calculadas para un sistema conformado por carbono, vapor, oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y metano, mediante el uso del software HSC Outokumpu, el cual se basa en la minimización de la energía libre de Gibbs para calcular las concentraciones en el equilibrio químico.

Con el modelo de cálculo desarrollado es posible ensayar diferentes relaciones O_2/C y H_2O/C , con el propósito de encontrar valores en los cuales sea posible obtener la mayor cantidad de CO y H_2 en los gases producidos y la mínima cantidad de energía adicional para llevar a cabo el proceso.

ABSTRACT

In this research a model based on equilibrium composition for mass and energy balance has been done. Compositions has been calculated for system of C, H_2O , O_2 , N, CO, CO_2 , H_2 and CH_4 using the commercial software HSC Outokumpu which makes the calculations of the equilibrium composition based on the minimization of Gibbs free energy.

□ Erika Arenas Castiblanco
Ingeniera Química

□ Farid. Chejne, Ph.D.
Ingeniero Mecánico

□ Alan F. Hill Betancourt
Ingeniero Químico

□ Juan Carlos Rojas
Ingeniero Mecánico

□ Jorge Alberto Restrepo
Ingeniero Mecánico

Grupo de Energía y Termodinámica.
Universidad Pontificia Bolivariana.
Medellín, Colombia

With this model it is possible to try different O_2/C , H_2O/C relations to find the values that correspond to maximum CO and H_2 and the minimum additional energy from other sources different to combustion reaction.

PALABRAS CLAVES

Gasificación de carbón, equilibrio químico, energía de Gibbs.

KEYWORDS

Coal gasification, chemical equilibrium, Gibbs free energy.

1. INTRODUCCIÓN

El carbón es una de las principales fuentes de energía utilizada por el hombre. Debido a la necesidad de usar los recursos energéticos en forma más eficiente y con tecnologías más limpias se han desarrollado diversos procesos para hacer un uso óptimo de este energético.

Aunque Colombia cuenta con grandes reservas de carbón, nuestro país presenta más de un siglo de atraso en materia de tecnologías para el carbón¹; por lo tanto, otros procesos diferentes a la combustión también deben ser estudiados con el propósito de adaptarlos en el futuro a nuestro medio.

Dentro de estos procesos se encuentra la gasificación del carbón. Éste consiste en la reacción de un combustible sólido, en este caso carbón, con aire, oxígeno, vapor, dióxido de carbono o una mezcla de éstos para producir un gas apropiado para ser utilizado como fuente de energía o como materia prima para la obtención de productos químicos. Con el propósito de evaluar la influencia que tiene las relaciones carbono/vapor/oxígeno y la temperatura sobre la composición de los productos gaseosos y calcular los balances de materia y energía de un gasificador,

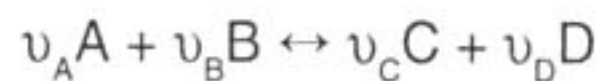
se ha elaborado una hoja de cálculo con la cual se puede obtener los balances con base en un software que calcula las composiciones de equilibrio de los gases.

2. EQUILIBRIO QUÍMICO

Se dice que un sistema está en equilibrio con sus alrededores a una temperatura y presión dadas, cuando no existe posibilidad de que ejecute algún trabajo, es decir si la energía de Gibbs alcanza su valor más bajo posible. Por lo tanto para cualquier alejamiento del equilibrio $(\Delta G)_{T,P} > 0$.

Cinéticamente, un sistema está en equilibrio si son iguales las velocidades directas e inversas de todas las reacciones elementales que ocurren en el sistema.

Considérese la siguiente reacción:



para un sistema cerrado, es decir un sistema sobre el cual los alrededores no ejercen influencia alguna, con varios componentes en el cual ocurre una reacción química, el cambio en el número de moles de la especie i está definido como $dn_i = \nu_i d\xi$ donde ξ es el grado de avance de la reacción y ν_i es el coeficiente estequiométrico de i en la reacción.

El cambio en la función de Gibbs, asociado con la reacción química anterior viene dado por

$$dG_{T,P} = \bar{G}_C dn_C + \bar{G}_D dn_D - \bar{G}_A dn_A - \bar{G}_B dn_B$$

donde $\bar{G}_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P}$. Sustituyendo dn_i se obtiene

$$dG_{T,P} = (\nu_C \bar{G}_C + \nu_D \bar{G}_D - \nu_A \bar{G}_A - \nu_B \bar{G}_B) d\xi$$

La función de Gibbs para un componente viene dada por

$$G_i = \bar{g}_i^\circ + \bar{R} T \ln a_i$$

donde $\bar{g}_i^\circ$ es la función de Gibbs del componente puro en el estado normal y a_i es la actividad del componente. Sustituyendo para cada componente y definiendo $\Delta G^\circ = \nu_C \bar{g}_C^\circ + \nu_D \bar{g}_D^\circ - \nu_A \bar{g}_A^\circ - \nu_B \bar{g}_B^\circ$, se obtiene la siguiente expresión:

$$dG_{T,P} = \left[\Delta G^\circ + \bar{R} T \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \right]$$

Para una reacción química, a temperatura y presión constante, la función de Gibbs de la mezcla decrece hasta un valor mínimo (figura 1) que corresponde a la composición de equilibrio, esto es, la pendiente de la curva en el punto de equilibrio, $dG_{T,P} = 0$.

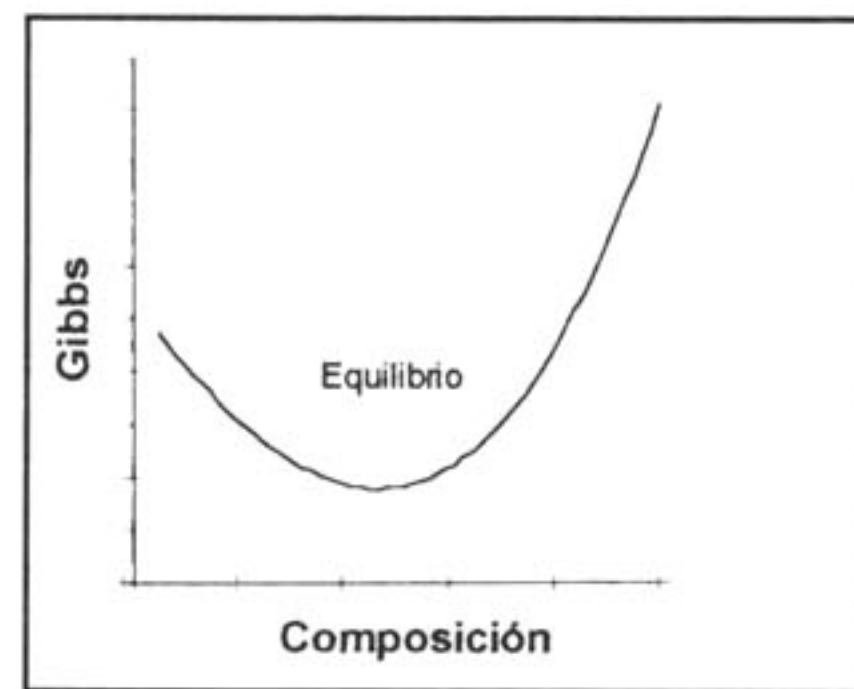


Figura 1. Comportamiento de la función de Gibbs vs Composición.

Reemplazando $dG_{T,P} = 0$ en la ecuación anterior se obtiene:

$$\ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} = \ln K = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

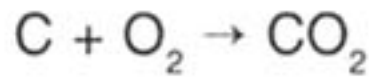
donde K se conoce como la constante de equilibrio y depende solo de la temperatura.

3. REACCIONES DE GASIFICACIÓN

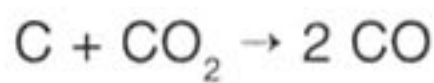
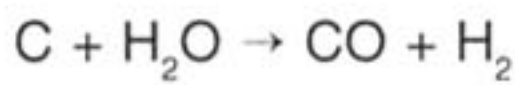
En el caso de la gasificación de combustibles sólidos con oxígeno y vapor y/o hidrógeno, los principales productos gaseosos son CO , H_2 , CO_2 , H_2O , pequeñas cantidades de metano, nitrógeno y algunas trazas de compuestos de azufre.

Los principales compuestos del gas se forman mediante una combinación de las siguientes reacciones:

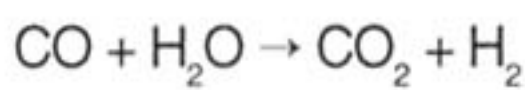
1. Oxidación



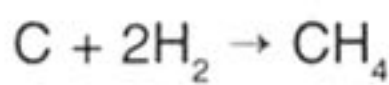
2. Gasificación con vapor y dióxido de carbono



3. Reacción Shift



4. Hidrogenación



4. BALANCES DE MASA Y ENERGÍA EN UN GASIFICADOR

El modelo de cálculo de los balances de un gasificador se ha elaborado con base en las composiciones de equilibrio para un sistema conformado por C, O₂, N₂, H₂O, CO, CO₂, H₂ y CH₄, las cuales son calculadas mediante el software HSC Outokumpu. Estas composiciones se calcularon para los valores de entrada de moles de carbono, hidrógeno, vapor, oxígeno y nitrógeno presentados en la tabla 1.

Los valores de la tabla 1 fueron tomados con base en una recopilación realizada por Gururajan et al,1992² sobre experimentos realizados en gasificadores de carbón y *char* en lecho fluidizado a nivel piloto.

Tabla 1. Relaciones molares carbono/vapor/oxígeno.

	Carbono	Hidrog.	Oxígeno	Nitrógeno	Vapor
Ensayo 1	1	0,45	0,30	0,79	0,50
Ensayo 2	1	0,45	0,30	0,79	1,00
Ensayo 3	1	0,45	0,30	0,79	1,50
Ensayo 4	1	0,45	0,40	1,16	0,50
Ensayo 5	1	0,45	0,40	1,16	1,00
Ensayo 6	1	0,45	0,40	1,16	1,50
Ensayo 7	1	0,45	0,50	1,53	0,50
Ensayo 8	1	0,45	0,50	1,53	1,00
Ensayo 9	1	0,45	0,50	1,53	1,50

Con estos valores el HSC Outokumpu calcula las composiciones en el equilibrio para diferentes temperaturas a una presión determinada, en este caso 1 atm.

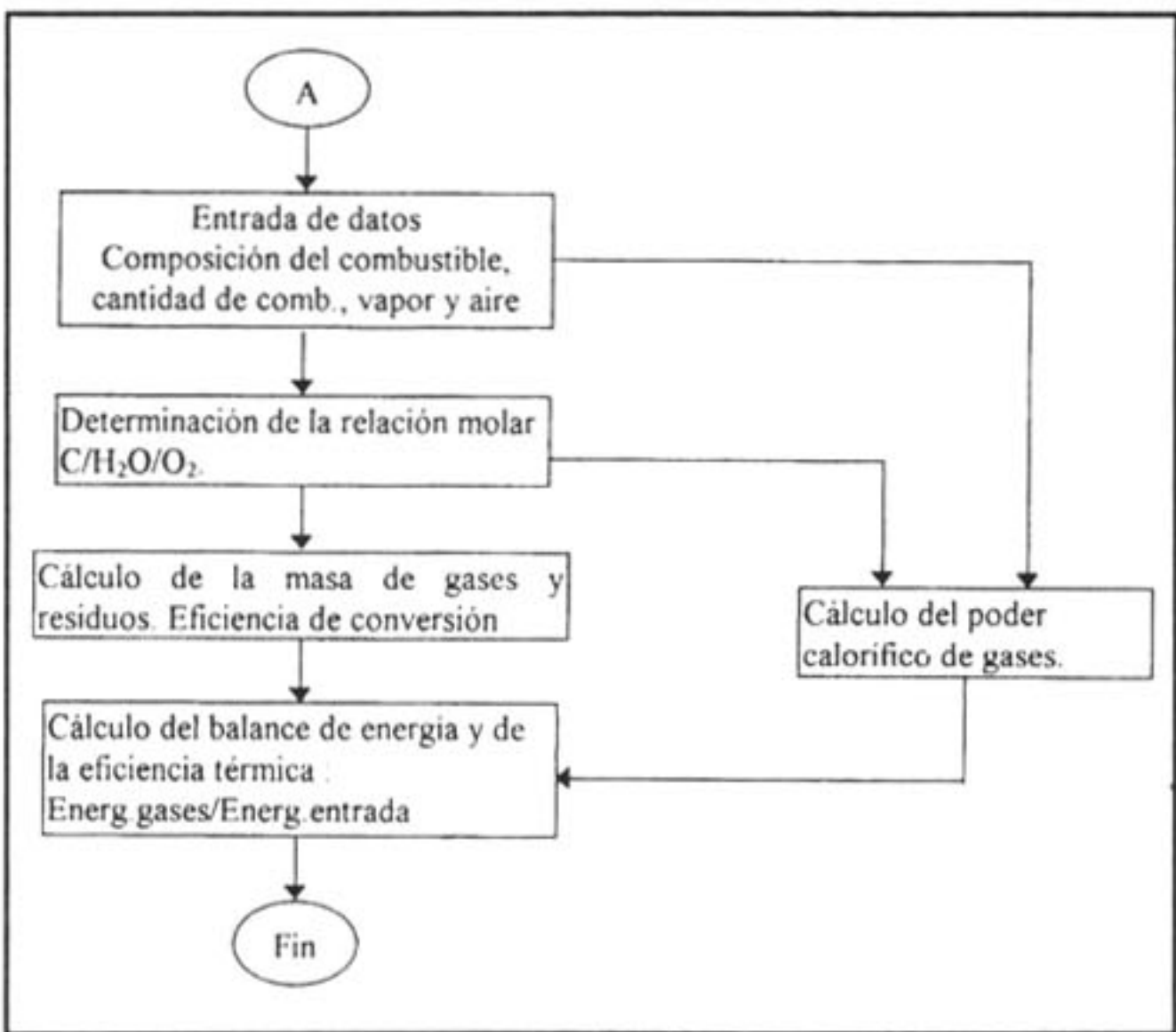


Figura 2. Diagrama de Flujo. Cálculo de balances de masa y energía.

Una vez conocidas estas composiciones para una temperatura específica y con la cantidad y composición del carbón, el vapor y el aire alimentados al gasificador se realizan los balances de masa. Para esto se utiliza el nitrógeno como elemento de enlace entre la entrada y los productos. Después de realizado el balance de masa se efectúa el balance de energía, para el cual es necesario conocer además del balance de masa, el poder calorífico del combustible, la entalpía del vapor alimentado, la temperatura de operación del sistema que es la misma temperatura para la cual se realizaron los cálculos de equilibrio químico y las entalpías de los productos. En la figura 2 se presenta el diagrama de flujo del cálculo de los balances de masa y energía.

5. RESULTADOS

Algunos de los resultados de los cálculos de equilibrio químico realizados para los valores de entrada presentados en la tabla 1 se presentan en las figuras 3 a 5.

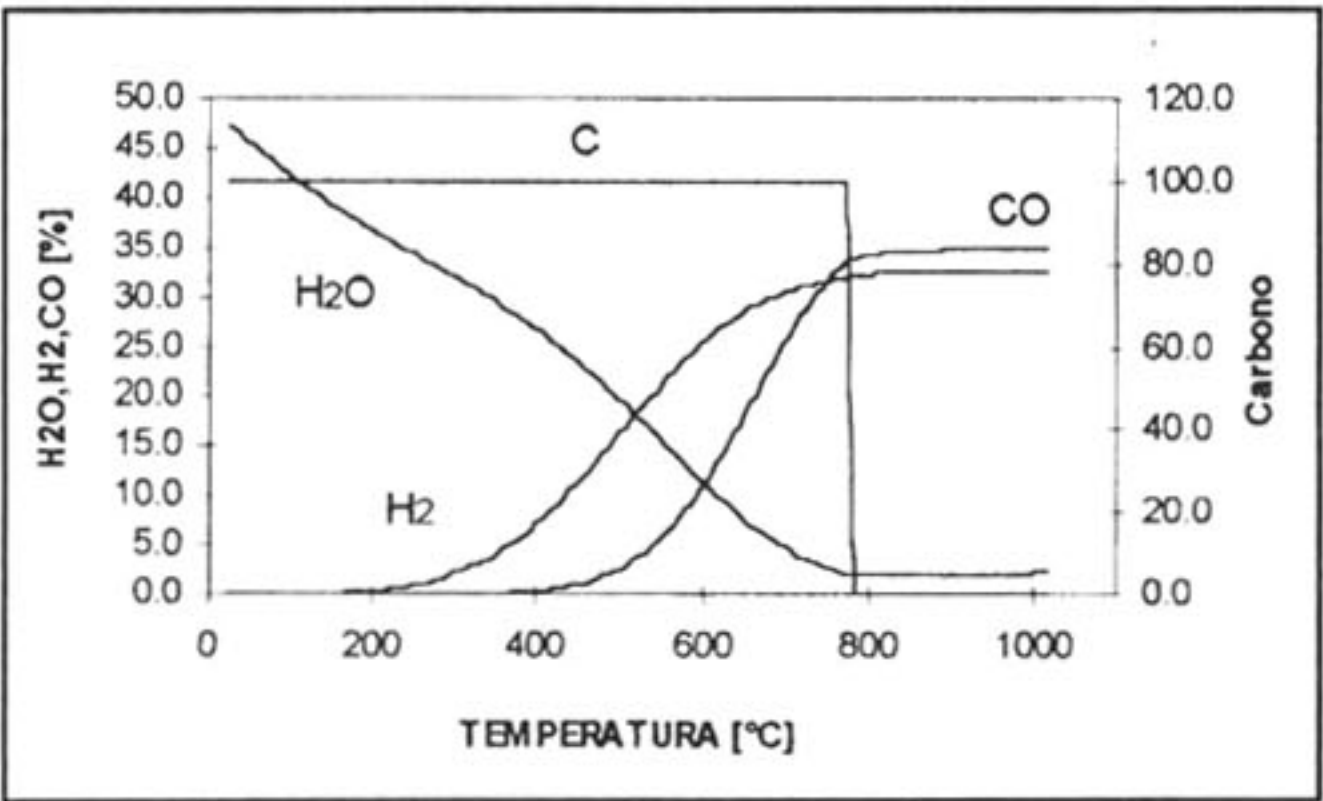


Figura 3. Composición gases respecto a la temperatura para relación O₂/C 0.3 y relación H₂O/C 0.5.

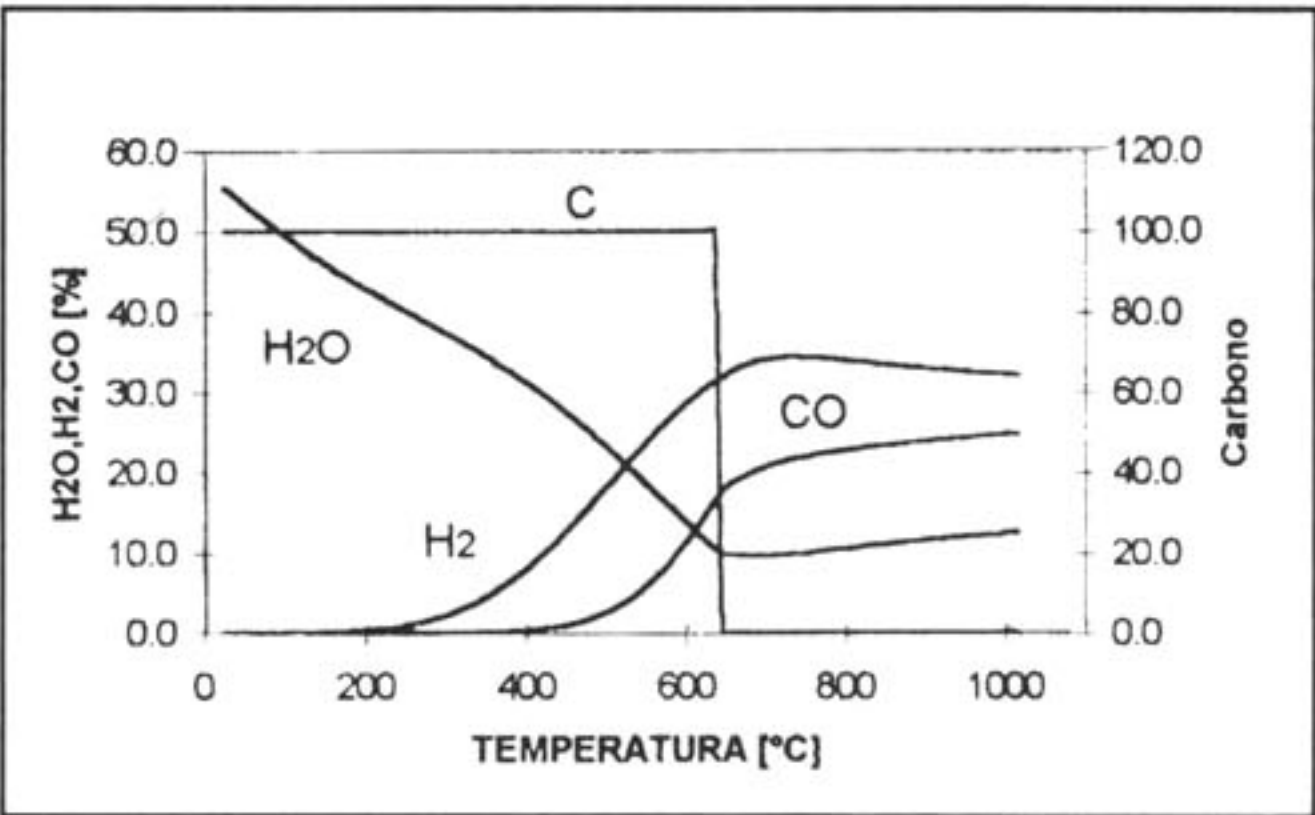


Figura 4. Composición gases respecto a la temperatura para relación O_2/C 0.3 y relación H_2O/C 1.0.

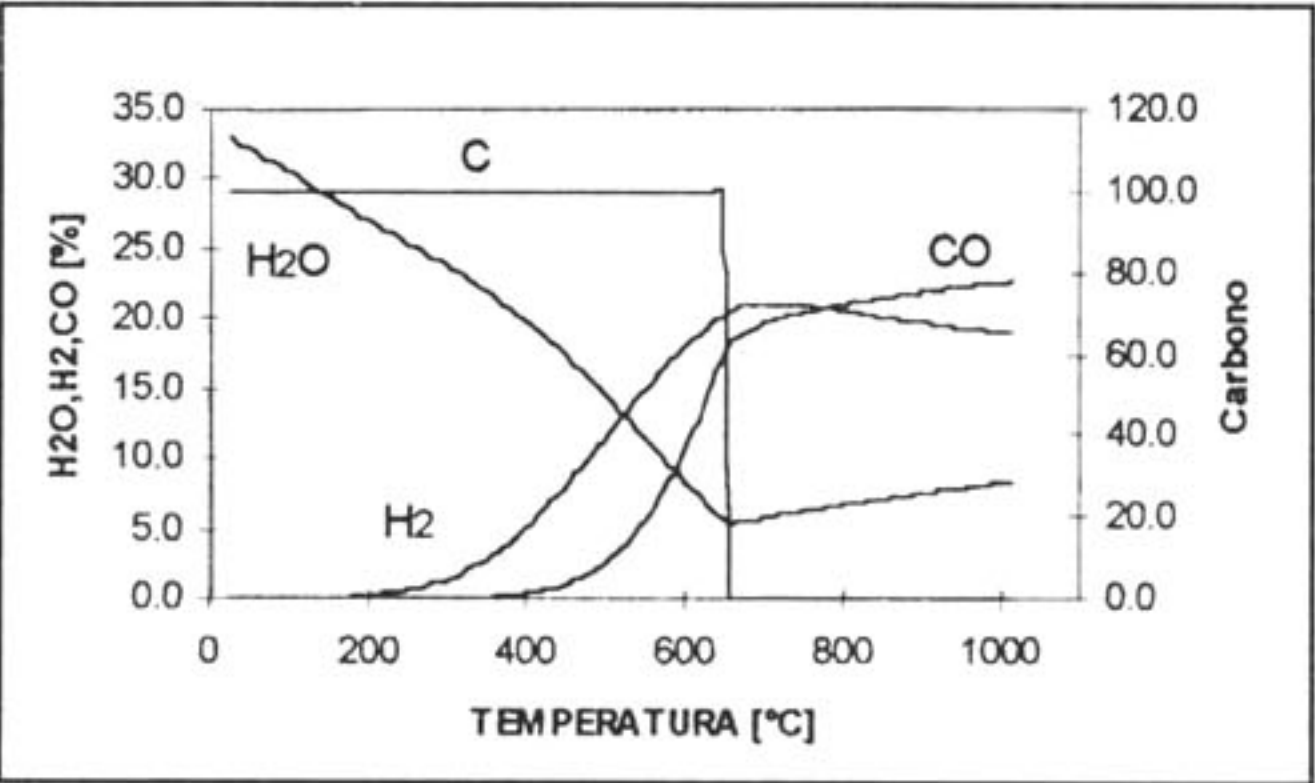


Figura 5. Composición gases respecto a la temperatura para relación O_2/C 0.5 y relación H_2O/C 0.5.

De los resultados obtenidos, después de correr el software para las diferentes relaciones presentadas en la tabla 1, se encontró que para una misma relación O_2/C , a mayores relaciones H_2O/C , la temperatura en la cual reacciona completamente el carbono disminuye.

Igual ocurre en el caso de la variación de la relación O_2/C , a medida que aumenta la cantidad de oxígeno con respecto al carbono, la temperatura en la cual se consume completamente el carbono disminuye.

A continuación se presentan algunos de los resultados obtenidos de los balances de masa y energía para algunas relaciones O_2/C y H_2O/C , para una temperatura de 805°C, la cual es una temperatura apropiada para la gasificación de carbón en lecho fluidizado.

Tabla 2. Composición y poder calorífico de los gases a 805°C para algunas relaciones H_2O/C y O_2/C .

H_2O/C	O_2/C	Composición gas [%]						Poder Caloric kJ/kg	Efic. [%]
		N_2	H_2O	H_2	CO_2	CO	CH_4		
0.5	0.5	43.98	6.75	20.52	7.63	21.10	0.014	5100.5	80.53
0.5	0.4	37.34	4.53	25.94	5.18	26.96	0.055	6972.5	84.73
0.5	0.3	29.03	1.85	32.38	2.16	34.25	0.335	9759.5	88.30
1.0	0.5	38.45	14.53	21.89	10.6	14.50	0.006	4594.8	76.28
1.0	0.4	32.14	12.78	27.36	9.40	18.3	0.016	6159.1	80.39
1.0	0.3	24.4	10.67	34.03	7.91	22.94	0.045	9397.4	84.23

La eficiencia se calcula como potencia calórica de los gases con respecto a la energía total que debe suministrarse al proceso.

En la tabla 2 puede observarse que a medida que disminuye la relación O_2/C , aumenta el contenido de H_2 y CO en los gases y por lo tanto su poder calorífico. Al aumentar la relación H_2O/C aumenta el contenido de H_2O pero disminuye la cantidad de CO y aumenta la cantidad de H_2 , lo cual lleva a que el poder calorífico de los gases disminuya.

Una vez realizado el balance de masa, se efectúa el balance de energía con base en las entalpías de formación de los productos gaseosos y el calor sensible de éstos y los residuos. Es importante mencionar que la reacción $C + H_2O = CO + H_2$ es altamente endotérmica, el calor requerido por esta reacción puede ser suministrado, en forma directa mediante la oxidación del carbón, o en forma indirecta usando elementos calentadores como piedras o cenizas calientes o con sistemas de calentamiento eléctrico³. Se ha encontrado que cuando la relación O_2/C es baja, es necesario suministrar energía adicional al reactor para que pueda llevarse a cabo el proceso. De forma similar cuando es alta la relación H_2O/C debe suministrarse energía al reactor.

6. CONCLUSIONES

Al disminuir la relación O_2/C es posible obtener un gas de mayor poder calorífico, sin embargo para que pueda llevarse a cabo el proceso en estas condiciones es necesario suministrar energía adicional tal como energía eléctrica u otras formas de calentamiento. Cuando au-

menta la relación H_2O/C , disminuye el poder calorífico de los gases debido a que existe mas humedad en los gases.

De acuerdo a lo anterior, con esta hoja de cálculo es posible ensayar diferentes relaciones O_2/C y H_2O/C con el propósito de encontrar valores en los cuales sea posible obtener la mayor cantidad de CO y H_2 en los gases producidos y se requiera la mínima cantidad de energía adicional para llevar a cabo el proceso en la forma más eficiente.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1.] VANWYLEN, G.J, SONNTAG, R.E, Fundamentos de Termodinámica. Limusa. México. 1986.
- [2.] ELLIOT, M.A, VONFREDERSDORFF, C.G, Coal Gasification En: Chemistry of Coal Utilization.
- [3.] HOUGEN et al. Principio de los Procesos Químicos, Tomo I: Balances de Materia y Energía. Reverté. Barcelona. 1982.
- [4.] SINGER, J.G, Combustion Fossil Power. Combustion Engineering Inc. Connecticut. 1991.

REFERENCIAS

1. POVEDA. G, La industrialización del gas y el carbón. En: Integral Industrial. No 89.1996. p. 15-24.
2. GURURAJAN et al, Mathematical Modelling of Fluidized Bed Coal Gasifiers. En: Trans IChemE, vol 70.1992. p. 211-238.
3. WEN. C.Y, Optimization of Coal Gasification Processes. Research and Development Report No 66. U.S. Department of the Interior.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a Colciencias y a Ecocarbón (Empresa Colombiana de Carbón Ltda.) por su apoyo financiero 

AUTORES

Erika Arenas Castiblanco

Ingeniera Química de la Universidad Pontificia Bolivariana de Medellín, Colombia, Estudiante de Maestría en Sistemas Energéticos de la misma institución.

CE:erikaa@janua.upb.edu.co



Farid Chejne Janna

Ingeniero Mecánico de la Universidad Pontificia Bolivariana de Medellín. Físico de la Universidad de Antioquia, Ph.D. de la Universidad Politécnica de Madrid. Pasantía Posdoctoral con el Profesor Ilya Prigogine en el Instituto Solvay de Bélgica.



Alan F. Hill Betancourt

Ingeniero Químico de la Universidad Pontificia Bolivariana de Medellín, Colombia, Estudiante de la Maestría en Sistemas Energéticos de la misma institución.

Juan Carlos Rojas Rodríguez

Ingeniero Mecánico de la Universidad Pontificia Bolivariana. Estudiante de la Maestría en Sistemas Energéticos de la misma institución.

Jorge Alberto Restrepo

Ingeniero Mecánico. Estudiante de la Especialización en Gases Combustibles de la Universidad Pontificia Bolivariana.

Los autores del artículo son integrantes del Grupo de Energía y Termodinámica de la Universidad Pontificia Bolivariana.