



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



"CARBONIZACION DE MATERIALES
LIGNOCELULOSICOS, CARACTERIZACION
DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS"

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
Horacio Tovar Velázquez

Director de Tesis; M. C. Luis Cedeño Caero



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Página
Capitulo I INTRODUCCION	1
1.1 .- Obtención de Carbón Activado	2
1.2 .- Aplicaciones del Carbón Activado	5
1.3 .- Resumen	7
1.3 .- Objetivos	9
Capitulo II ANTECEDENTES	10
2.1 .- Reacciones Sólido - Fluido	11
2.1.1 .- Reactores de Lecho Fluidizado	11
2.1.2 .- Mezclas Binarias	12
2.2 .- Fenómenos superficiales	14
2.3 .- Formación de los Productos Volátiles	17
2.3.1 .- Composición Química en la Madera	17
2.3.2 .- Carbonización de Materiales Lignocelulósicos	18
2.3.3 .- Formación de Productos Volátiles en la Celulosa	20
2.4 .- Combustión del Carbón	23
2.5 .- Cinética de Carbonización	26

Indice (cont.)

	Página
Capítulo III .- CARBONIZACION: TRABAJO EXPERIMENTAL	30
3.1 .- Desarrollo Experimental	31
3.2 .- Descripción del Trabajo Experimental	32
Capítulo IV .- RESULTADOS Y SU ANALISIS	38
Parte I .- Lecho Biométrico	39
Parte II .- Lecho Vertical	58
Parte III .- Caracterización de Volátiles	66
Parte IV .- Cinética de Carbonización	69
 CONCLUSIONES	 75
BIBLIOGRAFIA	78
APENDICE	80

CAPITULO I

INTRODUCCION

En este capitulo se desarrollan los siguientes puntos sobre el carbon activado:

Fuentes de obtención, los principales métodos de activación, aplicaciones industriales y los objetivos planteados para el desarrollo de este trabajo.

1.1 OBTENCION DE CARBON ACTIVADO

En principio toda sustancia orgánica puede carbonizarse, por lo tanto existe un sinfín de materias primas, así el carbón activado puede obtenerse a partir de cualquier material carbonizable, pero solo algunas materias primas han sido consideradas como económicas y técnicamente aprovechables en la siguiente lista se da algunas materias primas importantes⁽¹⁾.

- | | |
|-----------------------------|--------------------|
| •-Algas y vegetales marinos | •-Aserrín |
| •-Cáscara de coco | •-Bagazo |
| •-Cáscara de nuez | •-Paja |
| •-Cascarilla de algodón | •-Maderas |
| •-Cascarilla de arroz | •-Huesos de frutas |

Cuando se carboniza un material, el carbón que resulta es poco adsorbente, para aumentar la capacidad de adsorción del carbón se logra en parte calentándolo a temperaturas elevadas para expulsar las impurezas volátiles y por métodos de activación. La activación consiste en un cambio físico por el cual la superficie del carbón es aumentada (300 a 1500 m²/g), esta área se obtiene por la formación de una estructura porosa, para lograr esto se utilizan agentes activantes que se pueden clasificar en dos grupos, en función del proceso en el que se emplean y además por el estado de agregación del agente activante.

Grupo I .- Agentes activantes quimicos (liquidos y solidos), los principales son:

- | | |
|------------------------|------------------------|
| *-Acido Borico | *-Cloruro de Zinc |
| *-Acido Fosfórico | *-Cloruro de Calcio |
| *-Acido Nítrico | *-Cloruro Ferrico |
| *-Acido Sulfúrico | *-Dióxido de Manganeso |
| *-Carbonato de Potasio | *-Fosfato de Calcio |
| *-Cianuros | *-Fosfato de Sodio |

El uso de agentes quimicos permite la fabricacion de carbones activados en una sola etapa, la materia prima carbonizable se mezcla con el agente quimico adecuado, la mezcla se carboniza entre 400 y 1000^oC (2).

Grupo II .- Agentes activantes gaseosos, los principales gases oxidantes son:

- *-Vapor de Agua
- *-Cloro
- *-Dióxido de Carbono
- *-Dióxido de Azufre

La utilización de gases oxidantes requiere de procesos de dos etapas las cuales son las siguientes:

Primera etapa.- carbonización de la materia prima (obtención del carbón primario) en el cual el carbón obtenido se caracteriza por su bajo poder adsorbente (Poder de adsorción 10-20 %) y pequeña Área superficial ($20-50 \text{ m}^2/\text{g}$)^(3,4), por lo tanto su estructura porosa está dada por macroporos.

Segunda etapa.- la activación, los gases mas empleados son: vapor de agua y dióxido de carbono, la activación se lleva a cabo a temperaturas superiores a 700°C , el tiempo requerido para la activación varía entre 30 min. y 24 hrs. dependiendo de las condiciones de oxidación y de la calidad deseada en el carbón activado, un tiempo largo de activación produce mayor poder adsorbente.

El carbón activado está constituido de una red compleja de poros los cuales se clasifican en:

Nombre	Diámetro de Poro \AA
MICROPOROS	0 - 50
MESOPOROS	50 - 1000
MACROPOROS	1000 - 10000

El carbón activado son útiles y versátiles adsorbentes debido a características tales como su extensa Área superficial, efecto de adsorción universal y alto grado de superficie reactiva.

1.2 APLICACIONES DEL CARBÓN ACTIVADO

Los carbonos activados se pueden dividir en dos clases principales, según su uso.

Clase I .- Los usados para la adsorción de gases y vapores: Donde generalmente se emplea un carbón granular, el cual tiene una gran area superficial interna y poros pequeños, el carbón esta constituido principalmente por microporos y en pequeña proporción por mesoporos.

Clase II .- Los usados para la adsorción de líquidos: se emplea un carbón pulverizado, el cual tiene un gran diámetro de poro, pero una pequeña superficie interna, constituido principalmente por macroporos teniendo un alto porcentaje de mesoporos que le confieren al carbón una estructura más porosa.

Algunas de las aplicaciones más importantes son las siguientes^(3,6,7):

- El mayor empleo se encuentra en la purificación de soluciones, como las aplicadas en la refinación de azúcar.
- Purificación de aguas municipales e industriales.

- En la industria alimenticia.- Los aceites y grasas son decoloradas además se eliminan sabores indeseables. Para mejorar sabor y olor, el uso del carbón no causa en los productos alimenticios otra variación que la desaparición de impurezas adsorbidas, siendo insoluble el carbón no deja compuestos de reacción en el producto alimenticio.
- Purificación de productos químicos y farmacéuticos, el carbón activado con alto grado de pureza es utilizado en la producción de sustancias químicamente puras.
- En la industria del refresco y en la elaboración de bebidas alcohólicas.
- Purificación del aire y protección contra gases tóxicos.
- Aplicaciones como catalizador, o soportes para catalizadores en diversas reacciones químicas.
- En la industria del petróleo para la separación de hidrocarburos por adsorción fraccionada.

El crecimiento de la industria del carbón activado avanza paralelamente a la curva de crecimiento de los procesos industriales, el país produce una importante cantidad de el que cubren las necesidades del mercado nacional e inclusive para la exportación, sin embargo los carbones de mayor calidad que se utilizan en la industria son de importación, en el apéndice A se proporcionan las curvas de importación y exportación durante los últimos 5 años⁽⁸⁾.

1.3 RESUMEN

El presente trabajo esta directamente relacionado al proyecto de la Republica de Cuba "Aprovechamiento de los residuales de la industria azucarera y sus derivados" y el proyecto en colaboracion UNAM - CONACYT - CUBA - MES, "Obtencion de carbon activado en lechos fluidizados a partir de materiales celulosicos".

En esta parte del proyecto se continua el trabajo realizado por Martinez y Villagomez³. El desarrollo de ese trabajo consistio basicamente en tres etapas. El estudio fluidodinamico del aserrin en distintos lechos (verticales, conicos y bigeometricos), la carbonizacion de este en un lecho fluidizado y la caracterizacion del producto obtenido. Para determinar las mejores condiciones fluido-dinamicas del proceso, se intento fluidizar en columnas cilindricas pero no se logro, debido a la forma de la particula. En vista de que no se pudo fluidizar, se disenaron lechos conicos con distintos angulos de conicidad y se determino entre que rango se obtenia la mejor fluidizacion, utilizando distintos tamanos de aserrin. Posteriormente se implementaron modificaciones al lecho obteniendose como resultado los lechos bigeometricos (conformados por una parte conica y otra cilindrica), estos se probaron con diferentes angulos de conicidad, se determino las caracteristicas de la fluidizacion en funcion del tamaño de particula y el angulo de conicidad, se observe que con tamanos grandes de particula la fluidizacion es mejor empleando angulos grandes, mientras que con tamanos pequenos de particula el angulo debe ser pequeno para una mejor fluidizacion, se eligio trabajar con uno de ellos, el casi

se utilizó para el estudio y evaluación de las condiciones recomendables (Temperatura, Masa, Flujo) para la producción de carbón.

Condiciones de Operación y Resultados de la Carbonización de Aserrín

FLUIDO		T _i	T _f	Tiempo de residencia min.	S _g m ² /g	Rendimiento %
composición % mol						
N ₂	O ₂					
95	5	90	313	111	23.4	33.33
90	10	90	313	95	50.3	43.33
79	21	90	341	155	20.1	56.66

T_i - Temperatura de inicio de la carbonización °C

T_f - Temperatura final de carbonización °C

El poder de adsorción en el rango de 15 al 20%

El desarrollo de este trabajo, como segunda parte del proyecto, es que se lleve a cabo en tres etapas: Describir un método para la obtención de carbón primario a partir de materiales lignocelulósicos, obtención y caracterización de los subproductos, y como última etapa el estudio de la cinética de carbonización.

En una etapa subsiguiente del proyecto se hará el estudio de la activación del carbón primario.

1.4 OBJETIVOS

El desarrollo de este trabajo se llevo a cabo en base a los siguientes objetivos:

- Analizar las condiciones de operación de un reactor de lecho fluidizado para la obtención del carbón primario.
- Caracterizar el producto obtenido por determinación de los siguientes parámetros: Poder de adsorción, Volumen total de poros por adsorción de Benceno y area superficial por adsorción de Nitrogeno.
- Caracterizar los subproductos líquidos obtenidos durante el proceso de carbonización por Espectrometria de masas.
- Determinar las condiciones óptimas de operación para obtener carbón primario para su posterior activación.
- Aportar la información necesaria para un escalonamiento del proceso

CAPITULO II

ANTECEDENTES

En este capítulo se proporciona la información básica para este trabajo, mencionando los principales conceptos como son: Reacciones sólido - fluido, fenómenos superficiales, formación de los subproductos volátiles durante la carbonización de los materiales lignocelulésicos y la cinética de carbonización.

2.1 REACCIONES SOLIDO - FLUIDO

En el estudio de las reacciones heterogéneas en las que un gas ó un fluido se ponen en contacto con un sólido, en el cual el sólido lo transforman en productos, para nuestro estudio nos interesa la reacción del tipo sólido - fluido.



Este tipo de reacción se puede llevar a cabo en tres tipos de reactores: Reactores de lecho fijo, de lecho móvil y de lecho fluidizado.

2.1.1 REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO

Cuando un gas se desplaza verticalmente hacia arriba através de un lecho de partículas finas, a velocidades bajas del fluido las partículas no se perturban (Reactor de lecho fijo), al aumentar la velocidad se llega a un punto tal que las partículas se mantienen en suspensión en la corriente gaseosa (resistencia del lecho se iguala a su peso). se dice que el lecho esta fluidizado, la velocidad a la cual se logra esto se denomina velocidad de mínima fluidización (U_{mf}). Para velocidades superficiales (U_0) mayores a la U_{mf} el fluido toma el aspecto de un líquido en ebullición.

Para el estudio de los reactores de lecho fluidizado estos se basan en el modelo de dos fases⁽¹⁾.

2.1.2 MEZCLAS BINARIAS

ESTUDIO REALIZADO EN LA UNIVERSIDAD DE CAMAGUEY - CUBA

Debido a que las partículas con alto factor de esfericidad fluidizan perfectamente bien en un lecho vertical, conforme el factor de esfericidad disminuye no se logra una fluidización homogénea¹⁰. Para materiales con bajo factor de esfericidad, para lograr la fluidización en un lecho vertical es necesario crear una capa fluidizada multidispersa con inerte¹¹.

El inerte es un material que independiente de la temperatura a que se encuentre la capa no reacciona, la fracción de inerte, así como su densidad, se escoge de tal forma que se pueda trabajar con velocidades del gas fluidizante, que este en el rango de velocidades de fluidización del inerte y a la vez en el orden ó superior de la de arrastre del material carbonizado.

Cuando se introduce el material a carbonizar, la capa de inerte se encuentra en estado fluidizado, esto garantiza que ocurra un rápido e intenso mezclado, y debido a que se aumenta la superficie de intercambio de la partícula con el gas fluidizante, se logra un rápido aumento de la temperatura de la partícula, por lo que se desprenden rápidamente volátiles, acorde a la temperatura en la que se realice el proceso.

ϕ = Factor de esfericidad

$$\phi = \frac{\left[\begin{array}{l} \text{Superficie de} \\ \text{una esfera} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{l} \text{Superficie de} \\ \text{una partícula} \end{array} \right]} \text{ambos del mismo vol.}$$

Las características de la capa fluidizada multidispersa ^(12,13,14) son las siguientes:

- Existencia de un régimen de transición entre la operación de un lecho fijo y el estado de fluidización.
- Existencia de dos velocidades características, velocidad de comienzo de fluidización (U_{cf}), se obtiene cuando el inerte comienza a fluidizar sin que el material lignocelulósico fluidice, y la velocidad de mínima fluidización (U_{mf}) velocidad a la cual mezcla fluidiza.

2.2 FEROMENOS SUPERFICIALES

ADSORCION

El fenomeno de adsorcion^{15,16} se origina cuando la superficie de un liquido se encuentra en un estado de tension o no saturacion o cuando un solido tiene (similarmente) un campo residual de fuerzas (las superficies irregulares son susceptibles a los campos de fuerzas residuales), habra por consiguiente una tendencia a la disminucion de la energia libre en cualquier superficie y esta tendencia sera la responsable de dicho fenomeno. El solido se le denomina adsorbente, el gas o liquido se le denomina adsorbato.

Con base a las fuerzas que operan en la adsorcion, esta se divide en FISISORCION y QUIMISORCION.

FISISORCION: Las fuerzas que atraen a las moleculas del fluido al solido son débiles y facilmente reversible, hay formacion de multicapas, su importancia es en la determinacion del area superficial y del tamaño de poros.

QUIMISORCION: Las fuerzas que atraen a las moleculas del fluido a la superficie solida son fuertes, como las que forman enlaces quimicos, solo es posible la formacion de monocapas y por ser un proceso especifico puede requerir de una alta energia de activacion y por lo tanto no facilmente reversible, su importancia es en la determinacion del area de centros activos y la evaluacion de la cinetica de las reacciones superficiales.

ISOTERMAS DE ADSORCION

Si a temperatura constante se correlaciona la cantidad adsorbida del gas (v) como función de la presión de equilibrio (P), se obtiene una isotérma de adsorción.

Desarrollando expresiones matemáticas que ajusten a las distintas curvas isotérmicas experimentales, las ecuaciones que se usan con mayor frecuencia son las de: LANGMUIR, FREUNDLICH y BRUNAUER, EMMETT y TELLER (B.E.T), esta última es la que más se usa y su expresión matemática es la siguiente:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \frac{P}{P_0}$$

- donde:
- P = Presión de saturación del adsorbato
 - P_0 = Presión de equilibrio
 - C = Constante para cada sistema gas - sólido
 - v_m = Volumen de una monocapa
 - v = Volumen de gas adsorbido

DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL

Generalmente se determina la cantidad de Nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (565 mm de Hg) -197.9 °C, para poder determinar el área superficial (S_g) es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una monocapa molecular (v_m) la cual se obtiene de la ecuación de E.E.T.

Para Nitrógeno a condiciones estandar de presión y temperatura:

$$S_g = 4.35 (v_m)$$

$$S_g [=] m^2/g$$

$$v_m [=] cc/g$$

PODER DE ADSORCION Y VOLUMEN TOTAL DE POROS

Es un fenómeno físico que depende del volúmen de los poros y del área superficial, la estructura del poro limita el tamaño de las moléculas que pueden ser adsorbidas, y las áreas superficiales desarrolladas limitan la cantidad de material que puede ser adsorbido, la determinación del poder de adsorción (AX) y volúmen total de poros (Vtp) se hizo por el método de adsorción con benceno^(*). Consiste en poner una muestra en base seca en una cámara con Benceno para que adsorba los vapores. El poder de adsorción y el volúmen total de poros se calculan a partir de las siguientes expresiones:

$$AX = \frac{\text{g. de benceno adsorbido}}{\text{g. de muestra en base seca.}} \cdot 100$$

$$Vtp = \frac{\text{g. de benceno adsorbido}}{\text{g. de muestra en base seca.}} \cdot \frac{1}{\rho}$$

$$\rho = \text{densidad del benceno}$$

(*) Norma para Adsorbentes del Centro de Investigación Química de la Habana, Cuba.

2.3 FORMACION DE LOS PRODUCTOS VOLATILES

Para entender como se lleva a cabo la formacion de volatiles en la carbonizacion de los materiales lignocelulosicos, primero vamos a mencionar los principales componentes presentes, para esto haremos referencia a la madera¹⁷.

2.3.1 COMPOSICION QUIMICA EN LA MADERA

En terminos generales la madera tiene dos componentes principales Lignina (14-35%) y Carbohidratos (65-78%) y en menor proporcion otros componentes como Alkaloides, Proteinas, Resinas etc. y componentes minerales inorganicos.

LIGNINA: $(C_9H_7.20O_2.53(OCH_3)_{1.31})_x$ Esta Constituida de unidades de fenilpropano unidas por sustituyentes metoxi e hidroxilo.

CARBOHIDRATOS: Nombre que se utiliza para caracterizar un grupo general de productos naturales relacionado con los azucares simples. se divide en dos grupos: CELULOSA y HEMICELULOSA.

CELULOSA (40-50%) $(C_6H_{10}O_5)_x$ Es el principal componente estructural de la madera:

HEMICELULOSA (25-35%) Son mezclas de polisacaridos es parecida a la celulosa y facilmente transformable en esta.

Un analisis elemental en la madera revela lo siguiente:

C	...50 %
H ₂	...6 %
O ₂	...44 %

v trazas de varios iones metalicos.

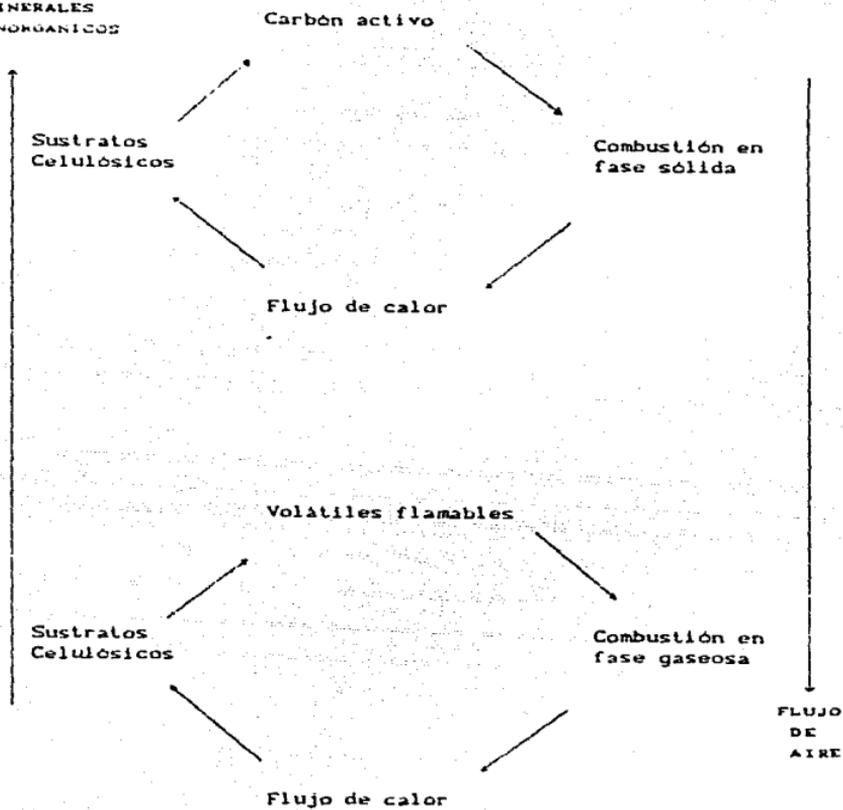
2.3.2 CARBONIZACION DE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

Debido al carácter heterogéneo de estos materiales, la carbonización involucra una serie de transformaciones físicas y reacciones químicas muy complejas. Los materiales lignocelulósicos en general no se queman directamente sino que desprenden una serie de mezclas volátiles y compuestos alquitranados. Dependiendo de la composición del sustrato así como de sus propiedades físicas la combustión se lleva a cabo en las siguientes dos fases¹⁸:

FASE GASEOSA: Se produce una combustión llameante debido a la oxidación de los volátiles inflamables. La celulosa es el principal componente en los materiales lignocelulósicos y por tal es la principal fuente de la formación de los volátiles (esquema 2.1).

FASE SOLIDA: Dependiendo de la velocidad de la oxidación y de presencia de componentes inorgánicos, la oxidación de los residuos carbonosos produce una combustión lenta sin llama y con mucho humo (esquema 2.1).

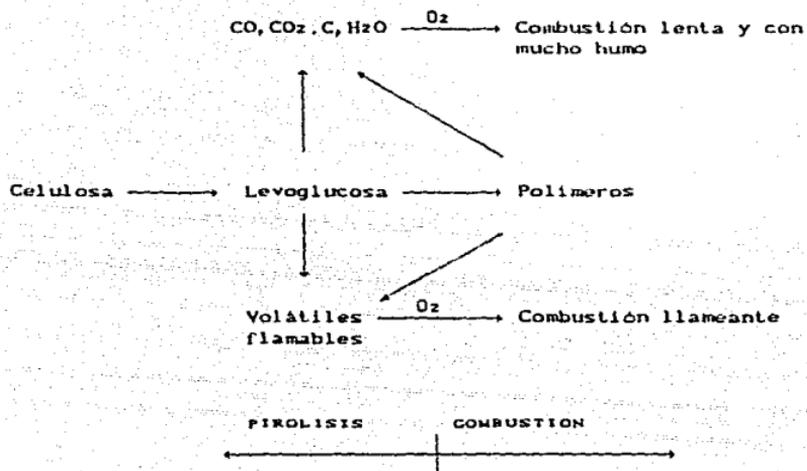
COMPONENTES
MINERALES
INORGANICOS



ESQUEMA 2.1

2.3.3 FORMACION DE PRODUCTOS VOLATILES DE LA CELULOSA

Una trayectoria general para la pirólisis de la celulosa es la siguiente (esquema 2.2)



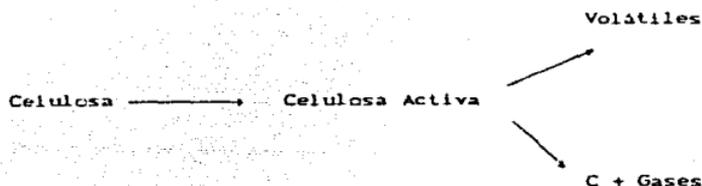
ESQUEMA 2.2

La degradación térmica de la celulosa se lleva a cabo en dos trayectorias a bajas temperaturas y altas temperaturas.

A bajas temperaturas (menores a 300 °C) involucra mecanismos de radicales libres, la formación de radicales libres se facilita por la presencia de oxígeno e impurezas inorgánicas. La pirólisis involucra tres etapas: Iniciación, Propagación y Formación de productos, en esta etapa se elimina agua, formación de grupos carbonilos, carboxilos e hidroperóxidos (especialmente cuando se tiene una atmosfera de aire), desprendimiento de CO y CO₂ por descarboxilación y descarbonilación respectivamente, y finalmente producción de residuos alquitranosos.

A altas temperaturas (arriba de 300 °C), en esta trayectoria involucra reacciones principalmente de pirólisis, despolimerización, deshidratación, desacetilación etc.

La iniciación de las reacciones involucra la formación de una celulosa activa la cual subsecuentemente se descompone en dos trayectorias (esquema 2.3)



ESQUEMA 2.3

En esta travesía se produce la mayor cantidad de volátiles, entre los principales se encuentran los siguientes¹⁰:

Acetaldehído	Acido acético	Ciclopentanol
Furfural	Acido fórmico	Lactonas
Acetona	Propanol	Acido pentanoico
Propanaldehído	Isopropanol	Hidroxiopropanonas
Metil acetatos	Metil Furanos	Etil acetatos
metanol	CO	Alcoholes butílicos
furano	CO ₂	Ciclohexadienos

2.4 COMBUSTION DEL CARBON

Cuando se lleva a cabo la combustión, esta puede realizarse en dos formas: En atmósfera de inerte y en atmósfera de Aire.

ATMOSFERA DE INERTE

Usando una atmósfera de N_2 o Ar ($700^\circ C$), se lleva a cabo principalmente el desprendimiento de volátiles y la deposición de alquitranes^{20,21}, para la representación de un modelo cinético para predicción del desprendimiento de volátiles, SLIEK y FOELJE²², proponen un modelo en el cual la reacción es tratada como una mezcla binaria de gases y especies alquitranadas, donde la energía de activación de la ecuación de Arrhenius tiene una distribución Gaussiana, la reacción global y la ecuación cinética son las siguientes:



Reacción Global

$$\frac{dV}{dt} = k_0 \exp(-E/RT)(V_s - V)$$

Ecuación Cinética

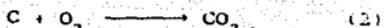
$$f(E) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2} \right]$$

Energía de Activación

- E = Energía de activación media.
- σ = Desviación estándar de la energía de activación.
- V_s = Concentración de volátiles en la superficie.
- V = Concentración de volátiles en la corriente del fluido.
- C = Carbon.
- V = Volátiles.
- S = Especies Alquitranadas

ATMOSFERA DE AIRE

Se tiene un proceso en el cual provoca que el carbon se oxide de acuerdo a las siguientes reacciones²³:



Para una reacción heterogénea, la ecuación cinética ha de tener en cuenta más de un proceso para incorporar a una cinética global.

Los distintos procesos implican etapas de transporte físico como etapas de reacción. Para predecir el proceso cinético se consideran dos modelos idealizados: El de conversión progresiva y el núcleo sin reaccionar.

MODELO DE CONVERSION PROGRESIVA.- El gas reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida.

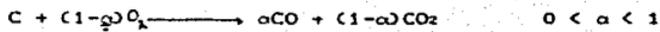
MODELO DE NUCLEO SIN REACCIONAR.- Representa con mayor aproximación el comportamiento real en una reacción heterogénea y se divide en base al tamaño de la partícula sólida durante la reacción, que puede ser de dos tipos: de tamaño constante o decreciente.

Las reacciones 1 y 2 son ejemplos en la cual varía el tamaño partícula durante la reacción. Para una reacción irreversible de este tipo se considerarán 3 etapas^{15,24}, en la cuales se lleva a cabo la reacción. Las etapas son las siguientes:

- ETAPA 1.- Difusión del reactivo a través de la película gaseosa hasta la superficie sólida.
- ETAPA 2.- Difusión del reactivo a través de los poros.
- ETAPA 3.- Reacción Química.

De la definición de etapas predominan dos procesos el de transporte de masa (Difusión) y el de la reacción química.

Un modelo propuesto^(25,26) para predecir la eficiencia global (η) de la gasificación del carbon, es dada de acuerdo a la siguiente reacción.



la eficiencia global es dada de la siguiente forma:

$$\eta = 1 - \frac{1}{W_c} \int_0^t E_c dt$$

E_c = Velocidad de gasificación del Carbon g/min.

W_c = Masa de Carbon g.

t = minutos.

de experimentos, obtienen modelos matemáticos para la velocidad de gasificación (E_c).

²⁵.- El desarrollo matemático para la etapa de Difusión está dada en: J. R. Velty, Fundamentals of Momentum Heat and Mass Transfer, John Wiley, 1976

2.5 CINETICA DE CARBONIZACION

VELOCIDAD DE REACCION

La velocidad de reaccion (R) representa la variacion del numero de moles del reactivo limitante con respecto al tiempo, y es proporcional al producto de las concentraciones de productos y reactivos.

$$R = kf(\text{Concentracion de reactivos y productos})$$

k es una constante de proporcionalidad

$$k = A \exp(-E_A/RT) \quad \text{donde:}$$

E_A = Energia de Activacion

A = Factor preexponencial de la ecuacion de Arrhenius

R = Constante de los gases

Los valores de A y E_A se obtienen a partir de una serie de experimentos a diferentes, pero constantes temperaturas.

REACCIONES HETEROGENEAS

En reacciones heterogeneas, el progreso de la reaccion se sigue en terminos del cambio de masa del componente solido. Se define la conversion fraccional x .

$$X = \frac{\text{Masa que ha reaccionado en el instante } t}{\text{Masa total que puede reaccionar}} = \frac{M_0 - M}{M_0 - M_f}$$

M_0 = Masa inicial

M_f = Masa al final de reacción

M = Masa en cualquier tiempo

Para determinar X , es necesario determinar α , la medición se lleva cabo por los siguientes métodos:

Método Isotérmico: α a temperatura constante en función del tiempo.

Método Dinámico: α en función de la temperatura.

Donde la medición de α en función de la temperatura es la base del análisis térmico y se hace mediante un calentamiento programado, usualmente lineal

$$\alpha = \frac{dT}{dt} \quad \text{donde } T = \text{Temperatura}$$

$$t = \text{Tiempo}$$

Las expresiones derivadas de los modelos cinéticos pueden ser representada, por ejemplo para la forma diferencial,

$$X = \frac{d\alpha}{dt} = k g(\alpha)$$

Donde $g(\alpha)$, representa la ecuación cinética en función de α , en la tabla 2.1 se representan diferentes expresiones de velocidad de reacción.

TABLA 2.1⁽²⁷⁾

Expresiones de Velocidad de Reacción para Reacciones Sólido - Fluido

MODELO	$f(a)$	$g(a) = 1/k \frac{da}{dt}$
P1 Ley de Potencia	$a^{1/n}$	$n(a)^{(n-1)/n}$
E2 Ley Exponencial	$\ln a$	a
A2 Avrami-Erofe'ev	$(-\ln(1-a))^{1/2}$	$2(1-a)(-\ln(1-a))^{1/2}$
A3 Avrami-Erofe'ev	$(-\ln(1-a))^{1/3}$	$3(1-a)(-\ln(1-a))^{2/3}$
A4 Avrami-Erofe'ev	$(-\ln(1-a))^{1/4}$	$4(1-a)(-\ln(1-a))^{3/4}$
B1 Prout-Tompkins	$\ln(a/(1-a))$	$a(1-a)$
R2 Contracción de área	$1-(1-a)^{1/2}$	$2(1-a)^{1/2}$
R3 Contracción de vol.	$1-(1-a)^{1/3}$	$3(1-a)^{1/3}$
D1 Unidimensional	a^2	$1/2a$
D2 Bidimensional	$(1-a)\ln(1-a)+a$	$(-\ln(1-a))^{-1}$
D3 Tridimensional	$(1-(1-a)^{1/3})^2$	$2/3(1-a)^{2/3}(1-a)^{1/3-1}$
D4 Ginstling-Brounshtein	$(1-2a/3)-(1-a)^{2/3}$	$2/3(1-a)^{-1/3}-1-1$
F1 Primer orden	$-\ln(1-a)$	$1-a$
F2 Segundo orden	$1/(1-a)$	$(1-a)^2$
F3 Tercer orden	$(1/(1-a))^2$	$(1-a)^3$

Por ejemplo para una cinética de primer orden (F1)

$$g(a) = 1-a$$

entonces

$$\frac{da}{dt} = k(1-a)$$

Para el método dinámico se puede hacer la siguiente aproximación

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] \left[\frac{dt}{dT} \right] = \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] \left[\frac{1}{\beta} \right]$$

entonces
$$\frac{d\alpha}{dT} = k/\beta g(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha/dT}{g(\alpha)} = k/\beta = A/\beta \exp(-E_A/RT)$$

Linearizando:
$$\ln \left[\frac{d\alpha/dT}{g(\alpha)} \right] = \ln (A/\beta) - E_A/(RT)$$

Para una velocidad de calentamiento (β) constante, los datos exper-

les $\ln \left[\frac{d\alpha/dT}{g(\alpha)} \right] = f(1/T)$ si se ajustan a una línea recta, es la $g(\alpha)$ adecuada, sino se tiene que probar otro modelo.

CAPITULO III

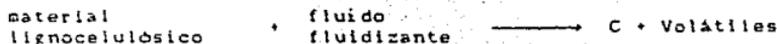
CARBONIZACION: TRABAJO EXPERIMENTAL.

En este capitulo se describe la metodologia y las técnicas aplicadas para la realización de la parte experimental.

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la obtención del carbón se utilizaron los siguientes materiales lignocelulósicos: aserrín, cascarilla de arroz y médula de la caña de azúcar. A este proceso se le llama carbonización; entendiéndose por él como un conjunto de transformaciones físicas y químicas mediante las cuales la materia vegetal se transforma en carbón.

Para su estudio es necesario establecer una reacción general que represente el proceso de carbonización, la cual es la siguiente:



donde el fluido es Aire, Argón o Nitrógeno.

Durante la carbonización se recuperaron los volátiles condensables para su caracterización éstos están formados principalmente por H_2O , CO , CO_2 e hidrocarburos ligeros

Para la carbonización del aserrín y el médula de la caña de azúcar se utilizó un lecho bigeométrico, el diseño de este equipo fue realizado por Martínez y Villagómez⁽³⁾ y este se muestra en la figura 3.1a. Mientras que para la cascarilla de arroz y el aserrín sin tamizar debido a su factor de esfericidad muy bajo fue necesario utilizar un lecho vertical para formar una mezcla binaria figura 3.1b.

Después de la obtención del carbón se llevo a cabo su caracterización; que consiste en determinar el Area superficial (S_g en m^2/g) por adsorción de nitrógeno usando el siguiente equipo THE PULSE CHEMISORB 2700 MICROMERITICS. figura 3.2.

El poder de adsorción ($A\%$) y el volumen total de poros (V_{tp} en cc/g) se hizo por el método de adsorción con benceno.

3.2 DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

Para la carbonización se utilizó una estufa (con una ventanilla para poder observar el proceso de carbonización) que garantiza un calentamiento uniforme, dentro de la cual se tenía un serpentín de cobre para precalentar el fluido, el serpentín se conectó a la columna de vidrio (reactor), el flujo se controla mediante la presión obtenida de una válvula reguladora, la temperatura se controla mediante un reóstato y con un termopar se toman las lecturas de temperaturas dentro del reactor (seno de reacción) y de la estufa figura 3.3

A la temperatura deseada de trabajo se introduce el material a carbonizar inmediatamente se hace pasar por el reactor al fluido a un flujo tal que se garantice la fluidización homogénea, al final de la carbonización se coloca un ciclón para recolectar el carbón, para lograr esto se aumenta el flujo para realizar un transporte neumático.

Para la recuperación de volátiles condensables se conecta un refrigerante a la columna de vidrio (figura 3.4) se utiliza agua fría como fluido de enfriamiento. A los condensables obtenidos se les hizo una destilación por lotes obteniéndose muestras de destilado en diferentes cortes y la identificación se hizo mediante espectrometría de masas.

Para el mejor desarrollo de este trabajo, éste se dividió en cuatro partes:

PARTE I Se presentan los resultados obtenidos de la carbonización utilizando un reactor de lecho bígometrico.

PARTE II Se presentan los resultados de la carbonización en un lecho vertical, formando una mezcla binaria con arena.

PARTE III Comprende el estudio de la obtención y caracterización de volátiles.

PARTE IV Se presentan los resultados obtenidos de la cinética de carbonización para los diferentes materiales.

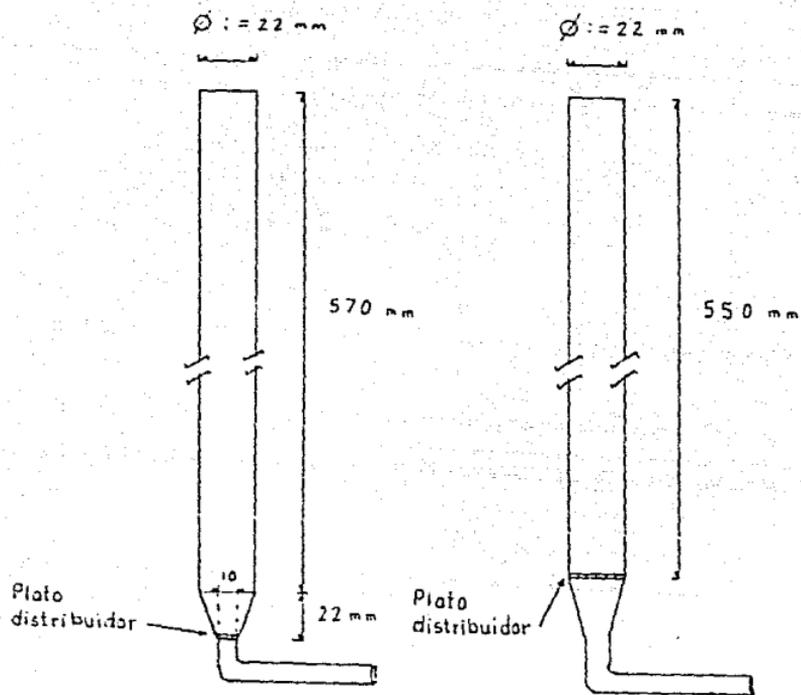


Fig. 3.1 a Lecho Bigeométrico Fig. 3.1 b Lecho vertical

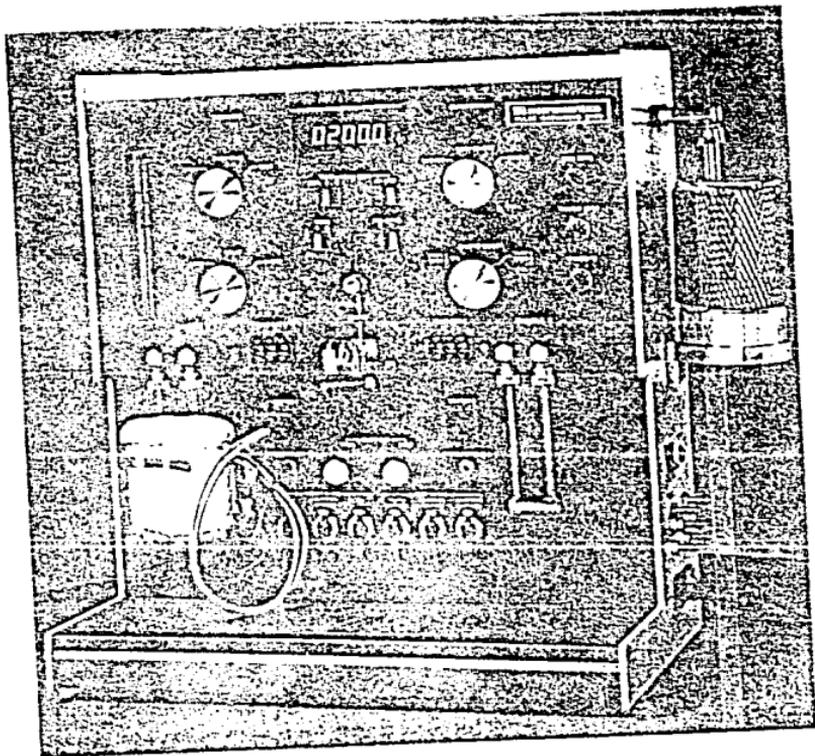


FIGURA 3.2 THE PULSE CHEMISORB 2700

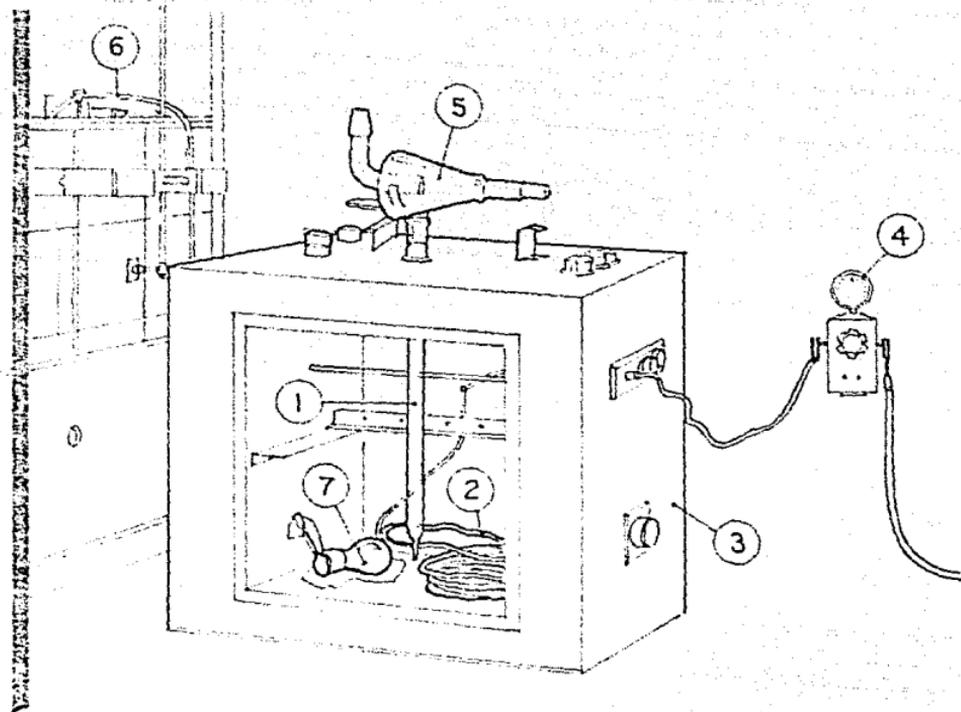


Figura 3.3

- 1. Columna (Reactor)
- 2. Serpentin de Cobre
- 3. Estufa
- 4. Válvula reguladora
- 5. Trampa de sólidos
- 6. Termopar
- 7. Foco

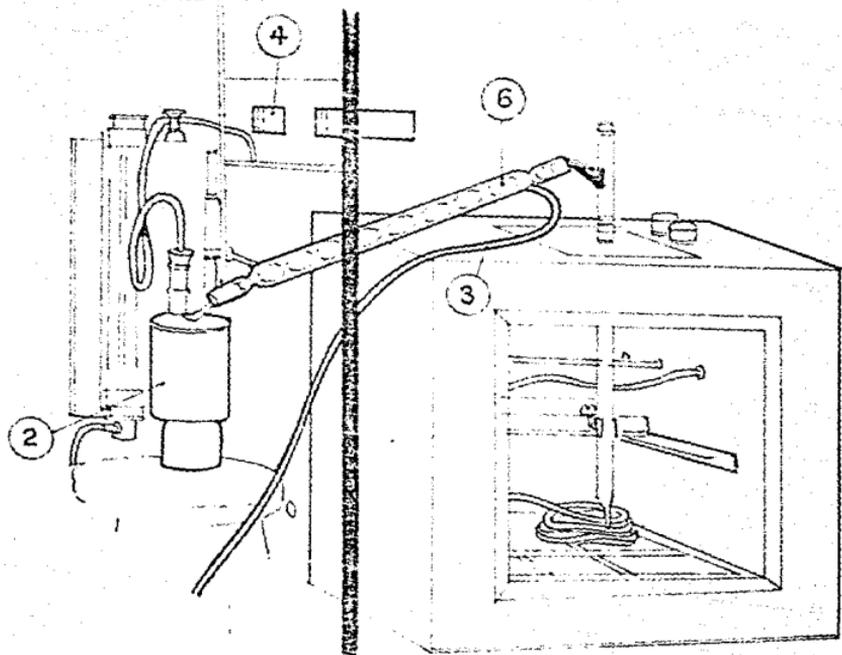


Figura 3.4

- 1.- Refrigerante
- 2.- Vaso de hielo
- 3.- Agua de enfriamiento
- 4.- Termopar

CAPITULO IV

RESULTADOS Y SU ANALISIS

En este capitulo se presenta en la Parte I y II los resultados obtenidos de la carbonizacion para obtención de carbón primario y su caracterización para cada carbón obtenido. En la parte III, se dan los resultados de la caracterización e identificación de volátiles y en la parte IV, la cinética de carbonización.

LECHO BIGEOMETRICO

En esta parte del trabajo se manejaron las siguientes variables; temperatura, Tiempo de residencia, Flujo másico y tipo de fluido (Aire, Nitrógeno y Argón) para así poder determinar la dependencia entre ellas, se realizaron 5 experiencias (tabla 4.1) en la cual se menciona el tipo de material a carbonizar (masa, % de Humedad, etc.)

TABLA 4.1

Experiencia.	Material	Masa (g)	% Humedad promedio	Fluido	Regimen Termico
1	Aserrin	3.0	8.5	Aire	Isotermico*
2	Aserrin	3.0	8.5	Aire	No Isotermico
3	Aserrin	3.0	8.5	Argón	Isotermico*
4	Aserrin	3.0	8.5	N ₂	Isotermico*
5	Meollo	1.5	8.3	Aire	Isotermico*

TAMARO DE PARTICULA

Aserrin Malla 40 50

Meollo Malla 40

* Isotermico: Temperatura de la estufa a la cual se carga el material lignoceluloso al reactor

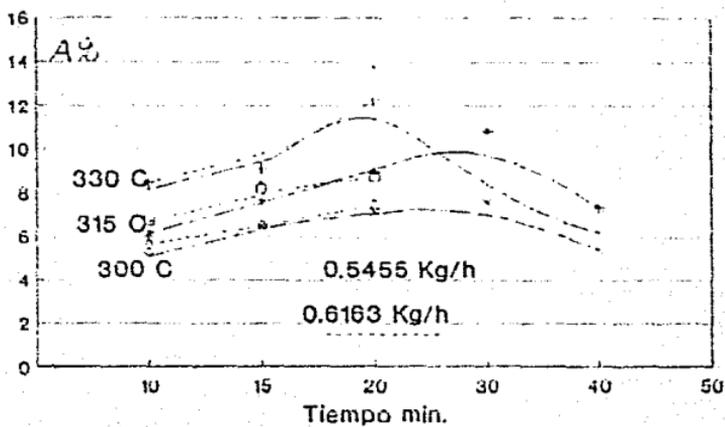
EXPERIENCIA 1

La carbonización se realizó en atmósfera de aire manejando las siguientes variables: Tiempo de residencia, flujo másico y Temperatura. El trabajo consistió en fijar dos variables y variar la tercera, los resultados de A_N y V_{tp} para cada carbón obtenido se presentan en la tabla 4.2 y en gráficas 4.1 y 4.2

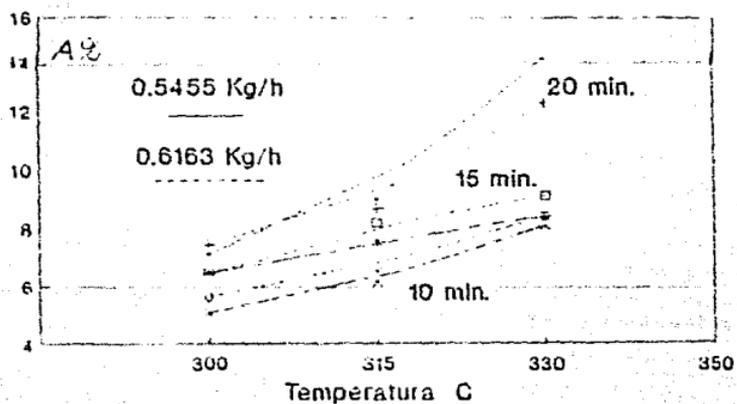
TABLA 4.2
 RESULTADOS DE LA EXPERIENCIA 1

Tiempo imin	Kg/h	300 °C	315 °C	330 °C
10	0.762	AN= 4.625 Vtp= 0.053	AN= 4.298 Vtp= 0.049	AN= xxxxxx Vtp= xxxxxx
	0.616	AN= 5.664 Vtp= 0.064	AN= 6.692 Vtp= 0.076	AN= 8.439 Vtp= 0.096
	0.545	AN= 5.100 Vtp= 0.058	AN= 6.157 Vtp= 0.070	AN= 8.130 Vtp= 0.092
15	0.762	AN= 7.416 Vtp= 0.084	AN= 7.43 Vtp= 0.085	AN= xxxxxx Vtp= xxxxxx
	0.616	AN= 6.479 Vtp= 0.074	AN= 8.192 Vtp= 0.093	AN= 9.129 Vtp= 0.104
	0.545	AN= 6.500 Vtp= 0.074	AN= 7.580 Vtp= 0.086	AN= 8.444 Vtp= 0.096
20	0.762	AN= 7.385 Vtp= 0.084	AN= xxxxxx Vtp= xxxxxx	AN= xxxxxx Vtp= xxxxxx
	0.616	AN= 7.462 Vtp= 0.085	AN= 8.687 Vtp= 0.099	AN= 12.254 Vtp= 0.139
	0.545	AN= 7.13 Vtp= 0.081	AN= 8.966 Vtp= 0.102	AN= 13.711 Vtp= 0.156
30	0.545	AN= 7.550 Vtp= 0.086	AN= 10.855 Vtp= 0.123	AN= 14.727 VTP= 0.168
40	0.545	AN= 5.416 Vtp= 0.062	AN= 7.35 Vtp= 0.084	AN= 6.21 Vtp= 0.071

Grafica 4.1
A% - Tiempo



Grafica 4.2
A% - Temperatura



OBSERVACIONES

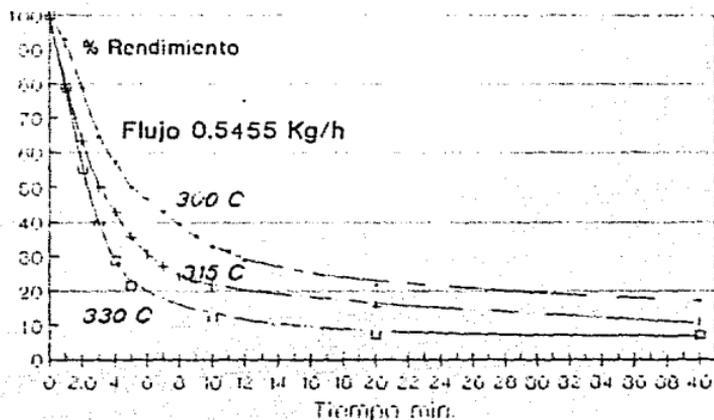
Al inicio del proceso de carbonización cuando se carga el aserrín al reactor, a flujos mássicos bajos (0.545 kg/h) se forma un tapón, éste se rompe aumentando el flujo (0.69 kg/h) durante un minuto, de no hacer esto el aserrín se incendia dejando una capa de residuos (alquitranes) y obstruyendo el plato distribuidor.

Al aumentar el tiempo de residencia el rendimiento disminuye debido principalmente al efecto de elutriación. Los resultados de rendimiento para un flujo mássico de 0.545 kg/h, a temperaturas de 300 °C, 315 °C y 330 °C se muestran en la gráfica 4.3

Al agregar el aserrín a carbonizar, la temperatura en el seno de la reacción disminuye debido al flasho del agua y a partir de ese momento se observa el desprendimiento mássimo de volátiles que concluye al llegar a un mássimo en el perfil de temperatura (gráfica 4.4), a partir de ese momento la salida de volátiles disminuye, la temperatura baja hasta igualarse a la temperatura de la estufa y el desprendimiento de volátiles disminuye a su mínimo valor.

Para el flujo de 0.752 Kg/h se obtienen rendimientos muy bajos muy difícil de trabajar por esta razón no se hicieron todas las corridas.

GRAFICA 4.3
Rendimiento - Tiempo



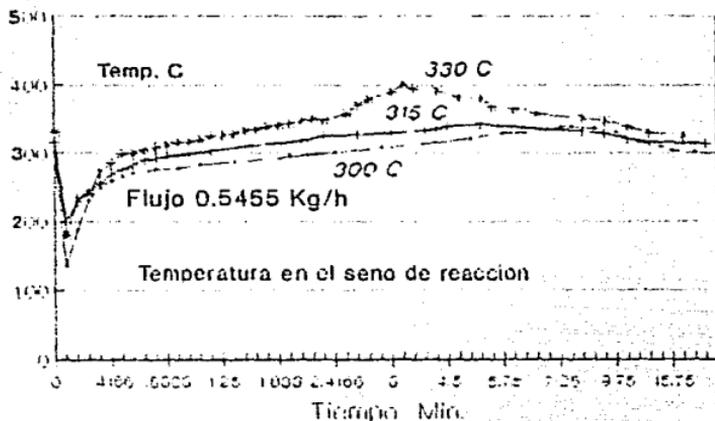
$$\text{Rendimiento} = \frac{W_c}{W_a} \cdot 100$$

donde

W_c = Peso del Carbón obtenido

W_a = Peso del material lignocelulósico.

GRAFICA 4.4
Temperatura- Tiempo



ANALISIS DE RESULTADOS

El poder de adsorción (AX) es proporcional al volumen total de poros (Vtp) por lo tanto las conclusiones a las que se llegen para AX son equivalentes a Vtp.

En la gráfica 4.1 se observa que que AX presenta un máximo alrededor de los 30 minutos de reacción, para explicar esto en la gráfica 4.4 se observa lo siguiente: Para una temperatura de 330°C la salida máxima de volátiles se alcanza en un tiempo de 3 minutos mientras que para una temperatura de 315 y 300°C la salida máxima de volátiles se alcanza en 5 y 8 minutos respectivamente, entre mayor es el tiempo de reacción mayor es la salida de volátiles y mayor es el poder de adsorción, esto explica la variación del poder de adsorción con el tiempo.

Al aumentar el tiempo (de 30 a 40 min), el poder de adsorción disminuye debido principalmente a la ignición desmedida del carbón ya formado. En la gráfica 4.2 se observa que el poder de adsorción aumenta con la temperatura, a temperaturas moderadas donde no se alcance la ignición del producto.

En la gráfica 4.3 se observa que en los primeros 5 minutos de operación el material más ligero y fácilmente carbonizable es arrastrado fuera del lecho y posteriormente la elutriación es prácticamente independiente del tiempo. Para un proceso con tiempo de residencia pequeño (menor de 5 min.), se obtendrá un alto rendimiento pero un producto de muy baja calidad debido principalmente a una carbonización incompleta.

En conclusión para obtener carbones con alto poder de adsorción se debe trabajar a la temperatura de 330°C con un tiempo de residencia de 20-30 minutos.

EXPERIENCIA 2

En esta parte, el aserrín se carga a la columna a 90°C hasta una temperatura a la cual se observa la carbonización completa ($\approx 340^{\circ}\text{C}$) y se utilizó un flujo másico de 0.545 kg/h . El perfil de temperatura - tiempo se da en la gráfica 4.5 y el perfil de rendimiento - tiempo se da en la gráfica 4.6, los resultados de caracterización del producto se muestran en la tabla 4.3

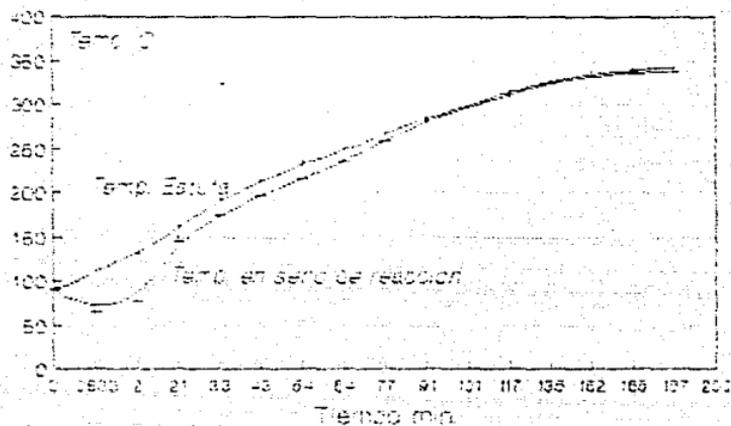
TABLA 4.3

Tiempo de Residencia.....	165 min.
AN	7.815
Vtp	0.089 cc/g
Rendimiento	28.0%

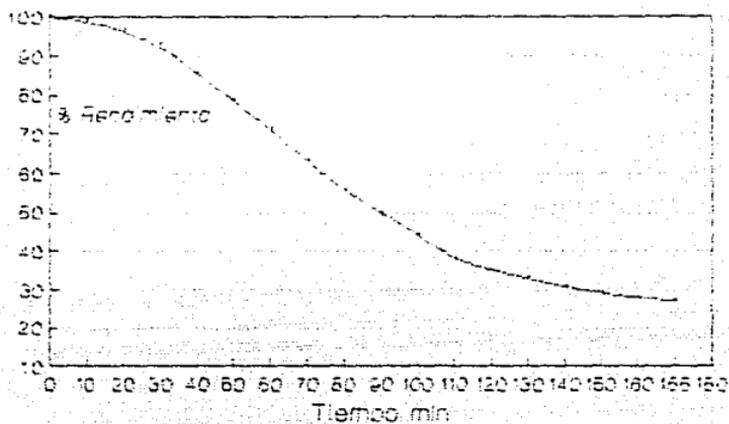
OBSERVACIONES: La disminución de la temperatura del reactor al momento de cargar el aserrín se debe al contenido de humedad (flasheo del agua), después sube hasta seguir un incremento en forma paralela a la temperatura de la estufa (gráfica 4.5).

ANÁLISIS DE RESULTADOS: En esta experiencia se obtiene un bajo poder de adsorción y se utiliza un tiempo de residencia demasiado grande, además el condensado de volátiles es casi nulo. Por lo tanto no es recomendable utilizar este método.

Grafica 4.5
Perfil de Temperatura



Grafica 4.6
Rendimiento - Tiempo



EXPERIENCIA 3

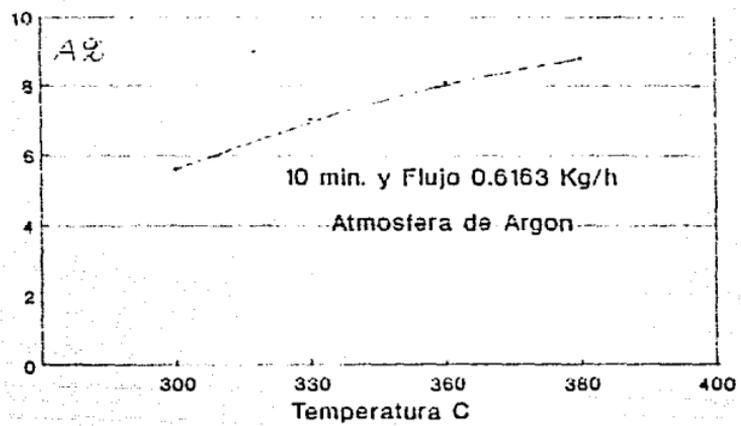
Esta experiencia es similar a la 1 excepto que ahora se tiene atmósfera de Argón, un flujo másico constante de 0.616 kg/h y tiempo de residencia de 10 min. Los resultados se muestran en la tabla 4.4 y en gráfica 4.7

TABLA 4.4

Temperatura °C	A %	Vtp cc/g
300	5.62	0.064
330	7.05	0.0802
360	8.1	0.092
380	8.808	0.100
Rendimiento	38.33 %	

Esta experiencia se realizó para comparar: la composición de volátiles con respecto a la atmósfera de aire y la calidad del producto obtenido.

Grafica 4.7
A% - Temperatura



OBSERVACIONES: Al principio cuando se carga el aserrín al reactor se forma un tapón, el cual es difícil de romper.

La salida de volátiles no es en forma explosiva como cuando se utiliza aire, por lo tanto la velocidad de condensación es lenta.

Debido a la inexistencia de reacciones oxidantes el proceso se puede realizar a temperaturas más altas.

ANÁLISIS DE RESULTADOS: En la gráfica 4.7 se observa que el poder de adsorción aumenta con la temperatura, pero no se alcanza un máximo para poder concluir en que rango de temperatura se obtienen los mejores carbones, es muy probable realizar la activación en esta atmósfera y obtener altas áreas superficiales alrededor de 800 °C

EXPERIENCIA 4

Se utiliza una atmosfera de Nitrogeno, las condiciones de operación y los resultados se dan en la tabla 4.5

TABLA 4.5

Temperatura de carbonización	...	300 °C
Flujo másico	...	0.616 kg/h
Tiempo de residencia	...	10 min.
Carbon obtenido	...	1.15 g.
Rendimiento	...	42.35 %
Ax	...	5.12
Vtp	...	0.058 g/cc

OBSERVACIONES: Similares a la experiencia 3

ANALISIS DE RESULTADOS: No se alcanzo la carbonización completa, esto se pudo observar por la coloración del producto (café oscuro) y por el bajo poder de adsorción. Los resultados son similares a las de las experiencias 3 para una temperatura constante de 300 °C en ambos casos se tiene una atmósfera inerte.

EXPERIENCIA 5

Obtención del carbón a partir del meollo de la caña de azúcar (malla 40) en atmósfera de aire y flujo de 0.618 kg/h.

Los resultados se dan en la tabla 4.6

TABLA 4.6

Temperatura °C	Tiempo min.	A%	Vtp cc/g
320	15	12.27	0.14
325	15	12.04	0.136
330	15	12.50	0.142
310	20	8.82	0.100
Rendimiento		29.8 %	

OBSERVACIONES: Es un material difícil de fluidizar (se forman tapones), debido a un factor de esfericidad bajo (el meollo está constituido principalmente por finas partículas longitudinales) y teniendo como resultado que el meollo se incendie, observándose que el poder de adsorción a un tiempo de residencia de 15 minutos es constante.

CONCLUSIONES PARCIALES

De los resultados obtenidos se puede concluir, que la operación isotérmica es mejor a la no isotérmica esto se basa en la calidad del producto obtenido y a los tiempos de operación utilizados.

Además, operando a temperatura constante se puede realizar una operación continua teniendo una alimentación constante del material a carbonizar o semicontinua como se opera en las experiencias 1,3,4,5 donde se alimenta el material, se mantiene dentro del lecho el tiempo necesario y se extrae del lecho aumentando el flujo y usando un ciclón.

Comparando las experiencias 3 y 4, donde el gas fluidizante es Ar y N₂ respectivamente, con la 1 (aire) a las mismas condiciones de operación se obtiene que: La calidad del producto es ligeramente mejor para la fluidización con aire, pero el rendimiento es mejor cuando se fluidiza con inerte (de 38 a 42% contra 32%) lo cual no justifica el uso de inerte para la obtención de carbón primario.

De los resultados de la experiencia 5 se puede observar, al comparar con las mismas condiciones de operación de la experiencia 1, que el molle de la caña de azúcar proporciona un carbón de mejor calidad que el aserrín.

PARTE II

LECHO VERTICAL

La carbonización se lleva a cabo en un lecho vertical con aire como gas fluidizante usando un material inerte con alto factor de esfericidad que ayude a realizar una fluidización homogénea.

Se utilizó arena de diferentes tamaños de partícula y en diferentes proporciones, se realizaron 3 experiencias las cuales se muestran en la tabla 4.7

TABLA 4.7

Experiencia	Material	Relación en masa Inerte:material	Arena (malla)
6	Cascarilla de arroz	10 : 1	(10-20) (20-30) (30-40)
7	Aserrín sin tamizar	15 : 2.5	(20-30)
8	Aserrín malla 40-60	15 : 1.5	(20-30)

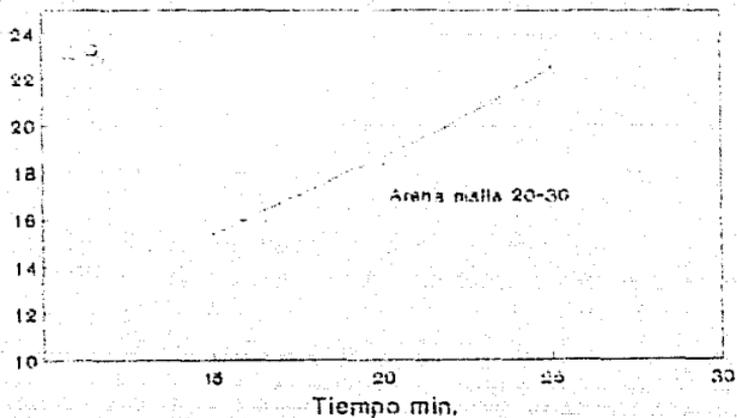
EXPERIENCIA 6

Obtención del carbon a partir de la cascarilla de arroz, usando una relación de arena - cascarilla de arroz 10:1 a una temperatura de carbonización de 350 °C y un flujo másico de 1.104 Kg/h. Los resultados se muestran en la tabla 4.8 y gráfica 4.8

TABLA 4.8

Tiempo min.	Arena malla 10-20	Arena malla 20-30	Arena malla 30-40
15	AX= 13.58 Vtp= 0.154	AX= 15.41 Vtp= 0.175	AX= 14.56 Vtp= 0.166
20	AX= 17.156 Vtp= 0.195	AX= 18.33 Vtp= 0.209	AX= xxxxxx Vtp= xxxxxx
25	AX= 16.34 Vtp= 0.185	AX= 22.435 Vtp= 0.255	AX= xxxxxx Vtp= xxxxxx

Grafica 4.8
A% - Tiempo



OBSERVACIONES: Para todas las corridas se utilizó 2.5g. de cascarilla de arroz con un contenido de humedad de 6.5% . No hay formación de tapones durante la carbonización.

Para los tres tamaños (malla 10-20, 20-30 y 30-40) se puede llevar a cabo la carbonización. El problema se presenta al realizar el transporte neumático; para la arena malla 10-20 hay arrastre, para la arena malla 30-40 se necesitan flujos altos para realizar dicha operación, y para la arena 20-30 no se presentan estos problemas. por esta razón en la gráfica 4.8 solo se presentan estos resultados.

A diferencia de las experiencias anteriores se obtiene un carbón pulverizado aquí se obtiene un carbón en forma de ojuelas.

ANÁLISIS DE RESULTADOS: Para la arena malla 20-30 se obtienen los mejores carbones con poder de adsorción arriba del 20%, Área superficial del orden de $110 \text{ m}^2/\text{g}$. y obteniendo un rendimiento del 21.32 %.

De la gráfica 4.8 se observa que no se alcanza un máximo por lo tanto se pueden obtener mejores carbones aumentando el tiempo de residencia arriba de 25 min. o trabajar a mayores temperaturas (arriba de $400 \text{ }^\circ\text{C}$) para reducir el tiempo de residencia, siempre que no se presente la ignición del carbón.

EXPERIENCIA 7

Obtención del carbón a partir de aserrín sin tamizar con un contenido de humedad de 10.0 % a una temperatura de carbonización de 330 °C y un flujo másico de 0.978 kg/h. Los resultados se dan en la tabla 4.9 y gráfica 4.9

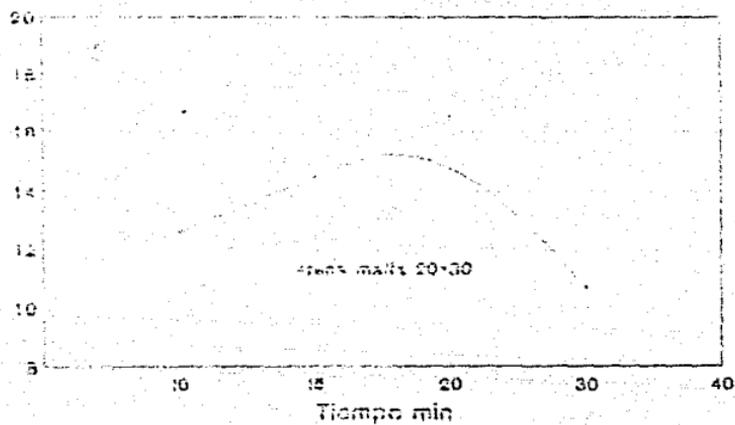
TABLA 4.9

Arena malla 20-30 Relación 15 : 2.5		
Tiempo(min.)	AN	Vt(icc/g)
10	12.615	0.143
15	13.43	0.153
20	16.47	0.187
30	10.67	0.121

OBSERVACIONES: Similares a la experiencia 6

ANALISIS DE RESULTADOS: Se obtiene un rendimiento del 34.0%, de la gráfica 4.9 se observa que los mejores carbones se obtienen alrededor de 20 minutos, para reducir el tiempo de residencia se debe trabajar a temperaturas arriba de 350 °C.

Grafica 4.9
A% - Temperatura



EXPERIENCIA 8

Similar a la 7 pero utilizando aserrin (malla 40-60), a un flujo másico de 0.871 kg/h.

Los resultados se dan en la tabla 4.10

TABLA 4.10

ARENA malla 20-30 Relación 15 : 1.5	
Temperatura de carbonización	... 300 °C
Tiempo de residencia	... 10 min.
A%	... 7.74
Vtp (cc/g)	... 0.088
rendimiento	... 53.3 %

OBSERVACIONES: Similar a la experiencia 6

ANALISIS DE RESULTADOS: Se obtienen el más alto rendimiento que en todas las corridas anteriores, para obtener carbones con mayor poder de adsorción se debe trabajar a mayor temperatura (arriba de 350°C)

CONCLUSIONES PARCIALES

Al comparar los resultados de la experiencia 6 con los demás tenemos que la calidad del carbón obtenido a partir de la cascarilla de arroz es superior a la de aserrín o meollo de bagazo. A pesar de que el rendimiento es más bajo (21%), comparan con las experiencias 7 y 8 que también se realizaron en un lecho vertical (34 y 53%, respectivamente).

Estos rendimientos tan altos para el aserrín (exp. 7 y 8), representan una ventaja importante sobre el lecho bigeométrico (exp. 1 a la 4), tomando en cuenta que en el lecho vertical se tiene un flujo de aire alto del orden de 10 kg/h. Este flujo es necesario para garantizar la fluidización de la arena sin arrastrar considerablemente al material. Además la calidad del carbón obtenido (exp. 7 y 8) es mejor que la obtenida en lecho bigeométrico. Para concluir si el lecho vertical es mejor que el bigeométrico es importante recordar las desventajas principales de éste:

- 1.- Tamaño del lecho más grande o menor cantidad de material a carbonizar, debido al inerte.
- 2.- Gastos de bombeo mayores, debido a la fluidización de un material más pesado.
- 3.- En el arranque; el consumo de energía es mayor debido al calentamiento del inerte y la estabilización del equipo se dificulta, debido a la importancia de los puntos calientes que se generan.

PARTE III

CARACTERIZACION DE VOLATILES

A los condensables obtenidos durante la carbonización se les hizo una destilación por lotes obteniéndose muestra de destilado en diferentes cortes y de éstas se hizo el análisis por Espectrometría de masas*. En la tabla 4.11 (para el aserrín en atmósfera de Aire), se enlistan los principales componentes para cada corte de temperatura así como su composición. En la tabla 4.12 se presentan los resultados para los componentes de mayor proporción obtenidos para el Bagazo de caña, en atmósfera de Aire.

En atmósfera de Nitrógeno los resultados son similares a los obtenidos para atmósfera de Aire por tal razón solo se presentan los resultados para este último.

*- La Espectrometría fue realizada en la división de estudios de posgrado de la facultad de química y la interpretación fue realizada por Guillermo Penares y Francisco Delgado de la sección de Química Orgánica de la FESC- UNAM.

TABLA 4.11
Aserrin Atmosfera de Aire

COMPONENTE	TEMPERATURA			
	90°C	95°C	99°C	140°C
	COMPOSICION (X MOL)			
Furfural	40.7	24.4	7.5
Acido Acetico	24.9	38.9	73.6	62.4
Alcohol Isopropilico	3.3	11.8	26.6
Acetona	3.2	13.0
CO ₂	2.2	1.6	0.64
Acido Fórmico	3.2
Acetato de Metilo	4.8	1.7
Acetato de Etilo	11.7
3 Butanal	2.1
5 Metil Furfural	3.3	3.8
2 Acetil-5 Metil Furano	3.7	2.7	4.0	2.0
Formiato de Metilo	1.8	2.8
Etilen Glicol	1.5
2 Oxo- Butanal	2.7
2 Acetil Furano	1.6
3 Oxo- Butanal	5.5
2 Acetil Metil Furano	5.9

TABLA 4.12
Bagazo Atmósfera de Aire

COMPONENTE	% MOL
Acetaldehído	7.27
Acido Fórmico	26.67
Acetato de Metilo	54.21
Furfural	3.91

PARTE IV

CINETICA DE CARBONIZACION

Para la determinación de las etapas y los parámetros cinéticos se utilizó un equipo DupPont 200 Thermal Analysis--TGA.

El experimento fue realizado en atmósfera de Aire y Nitrógeno con una velocidad de calentamiento (β) de 2.5 °C/min.

El proceso de destrucción térmica es complicado y para propósitos de estudio será dividido en 3 etapas, la separación es convencional (se hace en base a los resultados de los derivatogramas figura 4.1). En la tabla 4.13 se da los rangos de temperatura para cada etapa en cada tipo de material y atmósfera.

TABLA 4.13

MATERIAL	ATMOSFERA	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3
C. de arroz	Aire	20 - 226°C	226 - 383°C	383 - 560°C
Meólllo	Aire	20 - 223°C	223 - 373°C	373 - 514°C
Bagazo	Aire	20 - 220°C	220 - 384°C	384 - 515°C
Aserrin	Aire	20 - 240°C	240 - 374°C	374 - 525°C
C. de arroz	Nitrógeno	20 - 229°C	229 - 389°C	369 - 539°C
Meólllo	Nitrógeno	20 - 236°C	236 - 376°C	376 - 536°C
Bagazo	Nitrógeno	20 - 230°C	230 - 381°C	381 - 501°C
Aserrin	Nitrógeno	20 - 230°C	230 - 400°C	400 - 548°C

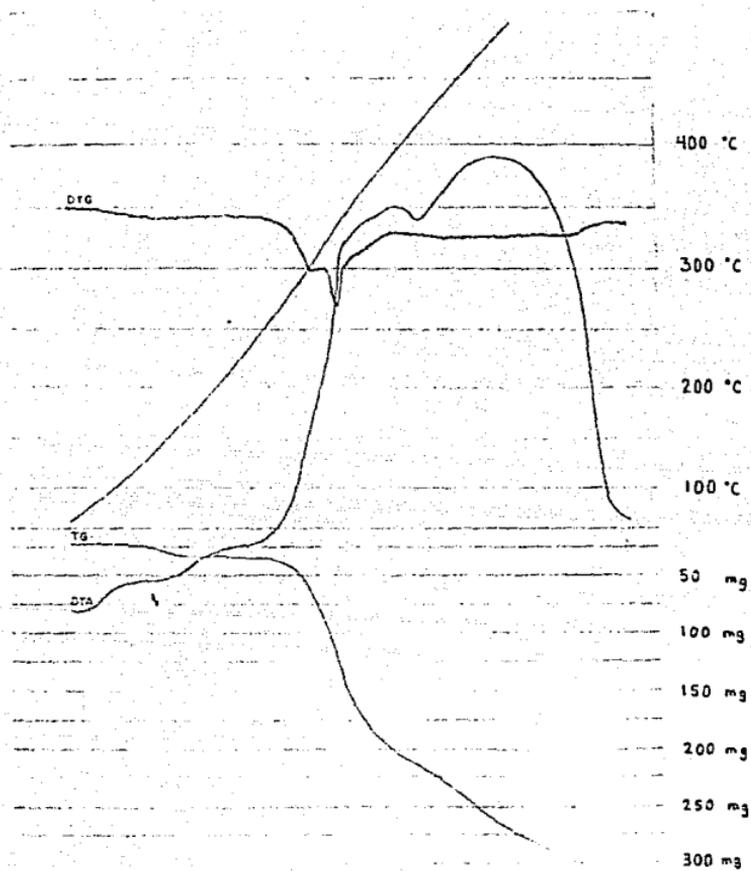


FIGURA 4,1.-DERIVATOGRAMA
Curvas de DTG, TG, DTA

DEFINICION DE ETAPAS

ETAPA 1.- Etapa de secado, la pérdida de masa se debe a la evaporación y desorción de la humedad Higroscópica. Es un proceso físico.

ETAPA 2.- Etapa de salida de volátiles, se caracteriza por un aumento grande en la velocidad de pérdida de masa, el aumento de la temperatura tiene como consecuencia un aumento en la velocidad de degradación del material lignocelulósico.

ETAPA 3. -Ignición y quemado de volátiles, se caracteriza por pequeñas variaciones en la velocidad de pérdida de masa, todas las reacciones que ocurren son altamente exótermicas, lo que a su vez acelera la ignición del coque especialmente cuando se tiene una atmósfera de Aire.

Para el análisis cinético se hizo la representación de la pérdida de la masa (α) en función de la temperatura para la etapa 2 y 3.

Utilizando el Método Diferencial se correlacionó.

$$\ln \left[\left(\frac{-d\alpha}{dt} \right) / g(\alpha) \right] = f(1/T)$$

para diferentes modelos, los mejores valores del coeficiente de correlación se dan en las tablas 4.14 y 4.15 para las etapas 2 y 3 respectivamente y en las tablas 4.16 y 4.17 se dan los parámetros cinéticos para las etapas 2 y 3 respectivamente^(2#).

TABLA 4.14

ETAPA 2

MATERIAL	MODELO	PUNTOS	AIRE	NITROGENO
			r^2	r^2
C. de Arroz	D4	13	0.990	0.990
	R3		0.990	0.990
Meollo	D4	13	0.986	0.980
	R3		0.984	0.972
Bagazo	D4	13	0.966	0.980
	R3		0.948	0.954
Aserrin	D4	13	0.990	0.990
	R3		0.970	0.980

TABLA 4.15

ETAPA 3

MATERIAL	MODELO	PUNTOS	AIRE	NITROGENO
			r^2	r^2
C. de Arroz	D4	12	0.960	0.977
	R3		0.980	
	D3			
Meollo	D4	11	0.984	0.994
	R3		0.991	
	D3			
Bagazo	D4	11	0.938	0.973
	R3		0.990	
	D3			
Aserrin	D4	13	0.931	0.977
	R3		0.950	
	D3			

TABLA 4.16

ETAPA 2

		A I R E		N I T R O G E N O	
MATERIAL	MODELO	Ea (KJ/mol)	A(1/s)	Ea (KJ/mol)	A(1/s)
C. de Arroz	D4	288.00	2.52E22	205.14	1.01E18
	R3	128.43	2.89E10	92.48	3.52E08
Meollo	D4	260.70	2.74E20	55.10	2.09E09
	R3	121.83	1.02E10	25.38	5.72E05
Bagazo	D4	250.24	4.18E19	54.92	2.84E09
	R3	110.37	1.27E19	25.64	7.46E04
Aserrin	D4	215.74	2.29E19	51.36	2.05E08
	R3	99.64	2.60E09	23.74	1.80E04

TABLA 4.17

ETAPA 3

		A I R E		N I T R O G E N O	
MATERIAL	MODELO	Ea (KJ/mol)	A(1/s)	Ea (KJ/mol)	A(1/s)
C. de arroz	D4	156.93	3.35E11	221.97	1.56E13
	R3	189.69	3.80E13		
	D3				
Meollo	D4	141.74	3.35E10	62.18	5.33E06
	R3	172.99	3.16E12		
	D3				
Bagazo	D4	164.82	1.20E12	82.79	3.17E09
	R3	216.72	3.32E15		
	D3				
Aserrin	D4	141.96	2.60E09	67.03	1.03E07
	R3	104.96	6.19E06		
	D3				

RESULTADOS

Para la etapa 2 el mejor coeficiente de correlación nos dice que el mejor modelo es el de Ginstling - Brunshtein (D4 de la tabla 2.1), para atmósfera de Aire y Nitrógeno, el modelo D4 representa la siguiente ecuación cinética:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3/2 k}{(1-\alpha)^{-1/3} - 1} \quad , \text{ para Aire y Nitrógeno}$$

Para la etapa 3, para atmósfera de Aire el mejor modelo fue el del núcleo sin reaccionar (R3) y para el Nitrógeno el modelo de Difusión (D3).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k}{3(1-\alpha)^{2/3}} \quad \text{modelo R3 (Aire)}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3k}{2(1-\alpha)^{2/3} (1-(1-\alpha)^{1/3})} \quad \text{modelo D3 (N}_2\text{)}$$

CONCLUSIONES

- *.- El lecho vertical y uso de una mezcla binaria (material lignocelulósico y arena) proporciona los mejores carbones (Poder de adsorción) y altos rendimientos, que el lecho bigeométrico.
- *.- Las condiciones de operación obtenidas para el lecho vertical son las siguientes:

CONDICIONES DE OPERACION Y RESULTADOS DE LA CARBONIZACION

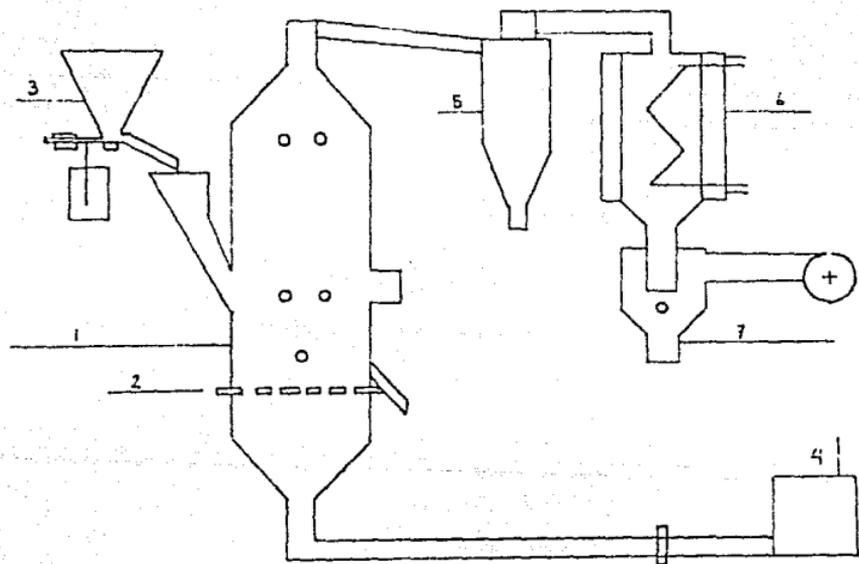
	Cascarilla de Arroz	Aserrín s/tamizar	Aserrín Malla 40-60
Temperatura °C	350	330	300
Tiempo de residencia min.	20-25	20	10
Flujo masico Kg/h.	1.04	0.978	0.871
Relación material/inerte	10 : 1	15 : 2.5	15 : 1.5

CONTINUACION

	Rendimiento	Ax
Cascarilla de Arroz	21.32	18 - 22
Aserrin s/tamizar	34	16.47
Aserrin malla 40-60	53.33	7.74

SUGERENCIAS PARA EL ESCALONAMIENTO DEL PROCESO

De los experimentos realizados la sugerencia para un escalonamiento del proceso se muestra en el siguiente diagrama.⁽¹³⁾



DESCRIPCION DEL PROCESO

El reactor (1) de lecho vertical es un tubo de hierro galvanizado en la parte baja se coloca el plato distribuidor (2), que permite distribuir uniforme el flujo de aire, la alimentación (3) del material se hace por encima del plato distribuidor (8-10 cm), el calentamiento del aire se hace electricamente el cual se hace llegar mediante un compresor (4), el sistema de recolección esta constituido por un ciclón (5) el cual separa el carbón primario de los gases de salida, un condensador (6), y recolección del condensado (7).

VENTAJAS DEL PROCESO

- *- No es necesario suministrar energía al reactor para realizar el proceso de carbonización, ya que una vez comenzado el proceso este es autosuficiente, lo que reduce el costo del carbón obtenido por este procedimiento.
- *- El tiempo del proceso es corto, lográndose de esta forma un proceso continuo (los gases se mezclan con el gas fluidizante y arrastran al material carbonizado), de alta productividad y a la vez, una alta concentración de volátiles.
- *- Las dimensiones del reactor son pequeñas comparadas con las que existen para estos procesos, lo que lleva a menores gastos en concepto de materiales, por las temperaturas a que se trabaja (máximo 450 C), no se requieren de aceros especiales para el reactor, los equipos complementarios son de fácil construcción.

BIBLIOGRAFIA

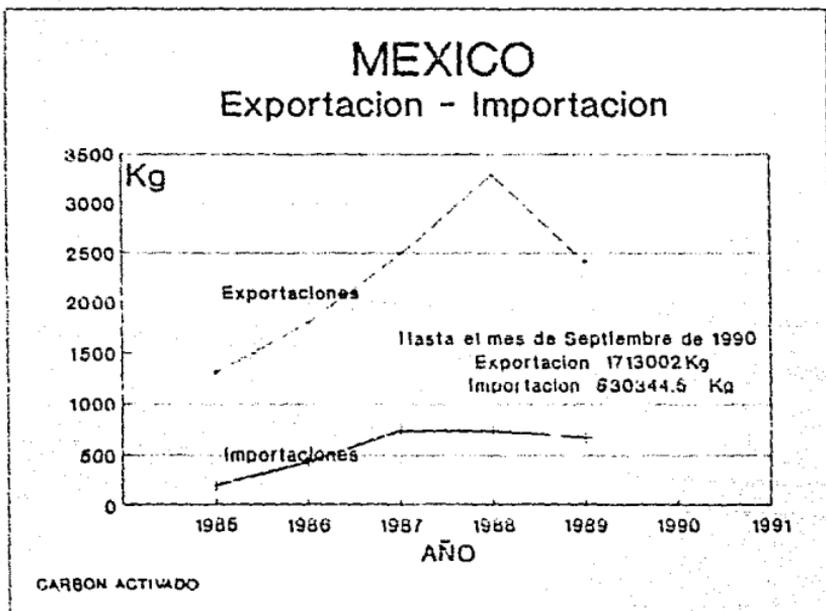
- 1.- Hassler J.W., "Active Carbon", Chemical Publishing Co.
Brooklyn, N.Y. (1951)
- 2.- Carrillo A., "Carbones Activados a Partir de lirio
Acuatico.", Tesis UNAM (1976).
- 3.- Martinez y Villagómez., "Estudio de la carbonización de Aserrín
en Lechos Fluidizados", Tesis UNAM (1989).
- 4.- L. Cedeño y Colab., "Diseño Experimental de la Carbonización
de Aserrín para la Producción de Carbón Activado", Avances en
Ingeniería Química, (1990) AMIDIQ
- 5.- Eksking B., Shulinger G., Chem. Eng. Prog. 67 (11) 41 (1971)
- 6.- Barnebey L., Chem. Eng. Prog. Prog. 67 (11) 45 (1971)
- 7.- Browning., Chem. Eng. 70 (9) 36 (1972)
- 8.- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
Dirección General de Estadística Sectorial e informática
Información de Exportaciones e Importaciones (1985-1990)
- 9.- Cedeño L., Ramírez J., "Modelos Fluidodinámicos para reactores
de lecho fluidizado", UNAM (1990).
- 10.- Kunii and Levespiel, "Fluidization Engineering", Huntington
N.Y. (1977)
- 11.- Garea B., Curbelo A., Cedeño L., Tecnol. Ciencia Ed. (CIMIQ)
5 (1) 30 (1990).
- 12.- Arena U., Massimilla L., AIChE Journal 29 (1) 40 (1983)
- 13.- Kelly J., Rouse J., Chem. Eng. Prog. (1) 35 (1984)
- 14.- Nack H., Lett R., Chem. Eng. Prog. (1) 41 (1984)
- 15.- Smith J.M., "Ingeniería de la Cinética Química", CECSA (1980)

- 16.- Levine N., "Fisicoquímica", Mc Graw-Hill (1981)
- 17.- Sjostrom S., "Wood Chemistry Fundamentals and Applications", Academic Press, Inc. London (1984)
- 18.- Rowel R., "The Chemistry of Solid Wood", American Chemical Society, Washington, D.C. (1984)
- 19.- Alogs D., Pouwels, Anneketom, Unit for Mass Spectrometry of Macromolecular System, FOM - Institute for Atomic and Molecular Physics, Kruislaan 407, 1098 SJ. Amsterdam (The Netherlands) 1989
- 20.- Stubington F., Stephen J., AIChE Journal 36 (1) 75 (1990)
- 21.- Turnbull E., Davison F., AIChE Journal 30 (6) 881 (1984)
- 22.- Bliok A., Poelje W., AIChE Journal 31 (10) 1666 (1985)
- 23.- Overturf W., Reklaitis V., AIChE Journal 29 (5) 820 (1983)
- 24.- Levenspiel O., "Ingenia de las Reacciones Químicas", Ediciones Repla S.A. (1987)
- 25.- Salatino P., Massimilla L., Chem. Eng. Science 40 (10) 1905 (1985)
- 26.- Salatino P., Massimilla L., Chem. Eng. Science 44 (5) 1091 (1989)
- 27.- Brown E., "Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications", Chapman and Hall N.Y. (1988)
- 28.- Colaboración de la Dra. Barbara Garea, de la Universidad de Camagüey República de Cuba, Colaboradora del proyecto.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

APENDICE

APENDICE A



REFERENCIA:

Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
Dirección General de Estadística Sectorial e Informática
Información de Exportaciones e Importaciones (1985-1990)

APENDICE B

DIAMETROS DE PARTICULA

Malla número	Diámetro (mm)
10	3.327
20	0.84
30	0.594
40	0.351
60	0.25

Malla número	Diámetro Promedio (mm)
10 - 20	2.084
20 - 30	0.717
30 - 40	0.4725
40 - 60	0.3005