

GASIFICACIÓN DE CAROZOS DE ACEITUNA PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS.

G. Horowitz, G Lombardi, M. Cassanello, A. L. Cukierman.
PINMATE, Departamento de Industrias, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria,
gabriel@di.fcen.uba.ar

RESUMEN

Se estudió la gasificación de carozos de aceituna previamente devolatilizados, para la producción de carbón activado en un reactor diferencial escala laboratorio. Los carbones activados obtenidos se caracterizaron mediante sortometría utilizando N_2 a 77K como adsorbato. Se llevó a cabo el modelado de la reacción a partir del ajuste de los resultados conversión - tiempo mediante una solución analítica aproximada de las ecuaciones que describen la difusión con reacción química de un gas en un sólido.

INTRODUCCIÓN

La producción de carbón activado por conversión térmica de materiales biomásicos permite transformar materias primas de escaso valor económico que, en algunos casos, son desechos agroindustriales (carozos de aceituna, carozos de durazno, aserrín) en un producto comercializable y de utilidad en el control ambiental [1,2].

La misma involucra dos etapas, pirólisis y activación. La primera es una descomposición térmica, en un medio no oxidante, que se lleva a cabo a temperaturas entre 400 y 900 °C. En esta etapa se liberan volátiles, productos de pirólisis de bajo peso molecular y queda un residuo carbonoso devolatilizado que se denomina "char". La segunda es una reacción de gasificación entre el sólido carbonoso y un gas poco oxidante, usualmente vapor de agua o dióxido de carbono, a temperaturas entre 700 y 1100 °C.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la etapa de activación utilizando CO_2 como oxidante y char de carozos de aceitunas como precursor. Se enfatiza el análisis en la influencia de las condiciones de operación sobre el régimen controlante de la reacción y la calidad del producto obtenido.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó como precursor carozos de aceituna previamente pirolizados a 900 °C en atmósfera de nitrógeno durante una hora. Las experiencias de activación realizadas se llevaron a cabo en un reactor diferencial en escala laboratorio, utilizando CO_2 como gas reactivo. A la parte inferior del reactor llega una línea de N_2 y a la parte superior otra de CO_2 , provenientes de sendos tubos con manoreductores. La unión a la línea de CO_2 se puede reemplazar por un ciclón o por una línea de N_2 para proveer una atmósfera inerte mientras se calienta el sólido recién ingresado al reactor.

Operación del equipo : Para medir la masa inicial de char en las mismas condiciones en que se determinan las masas de sólido durante la reacción, se calienta el reactor a la temperatura de trabajo y se carga con la muestra manteniendo la misma en atmósfera inerte por medio de una corriente de N_2 que desplaza el aire dentro del reactor. Se deja el char dentro del reactor hasta que alcance el equilibrio térmico. Luego se lo saca haciendo pasar un caudal ascendente de N_2 que arrastra el lecho hacia arriba. El sólido se recoge con un ciclón y se deja enfriar pesándolo periódicamente.

Para activar el sólido se lo ingresa al reactor por el mismo procedimiento y una vez que se alcanza una temperatura estable dentro del mismo, se hace circular una corriente de CO_2 , por la parte superior del lecho, durante el tiempo de reacción. Para verificar el grado de avance de la reacción y tomar una fracción de sólido (aproximadamente 0,3 gr) para medir el área específica, se arrastra el lecho con una corriente de N_2 , como se explicó anteriormente, y se pesa el sólido periódicamente. Las masas de sólido utilizadas para los cálculos se toman siempre al mismo tiempo. La conversión de cada subetapa, x_i , se calcula teniendo en cuenta la masa retirada para medir el área específica. Para continuar estudiando la reacción, se vuelve a ingresar el sólido remanente y se repite el procedimiento hasta lograr la conversión deseada.

Condiciones de operación: Se estudió el comportamiento de la reacción empleando tres fracciones de diámetro de partícula: 0,42 mm-0,5 mm , 0,5 mm-0,6 mm y 0,71 mm-0,8 mm. Particularmente, se analizó la influencia de la temperatura sobre la reacción para partículas de char en el rango de 0,42 mm-0,5 mm realizándose experiencias entre 688 °C y 779 °C; el caudal de CO_2 utilizado fue de 3/lmin.

Evaluación del área específica (Aesp): Se determinaron las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K sobre los carbones activados preparados en las distintas condiciones de operación. Se utilizó un sortómetro

Micromeritics Accusorb 2100E. El área específica se calculó a partir de las isotermas de adsorción aplicando la ecuación de BET.

RESULTADOS

En la figura 1 se presentan algunas curvas típicas de área específica vs tiempo. A partir de la misma, puede apreciarse que se obtienen carbones activados con áreas específicas cercanas a los 1200 m²/gr. Algunos de los resultados conversión - tiempo, obtenidos para distintas temperaturas de reacción, se presentan en la figura 2.

Figura 1: Área específica vs tiempo.

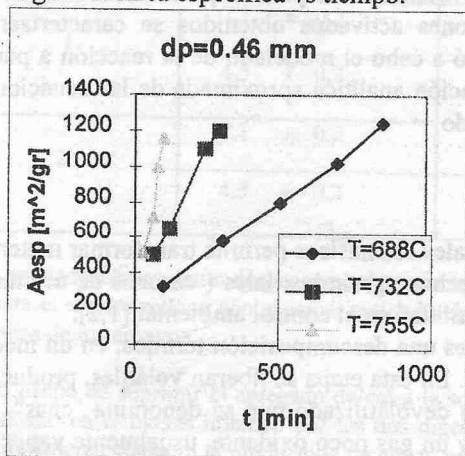
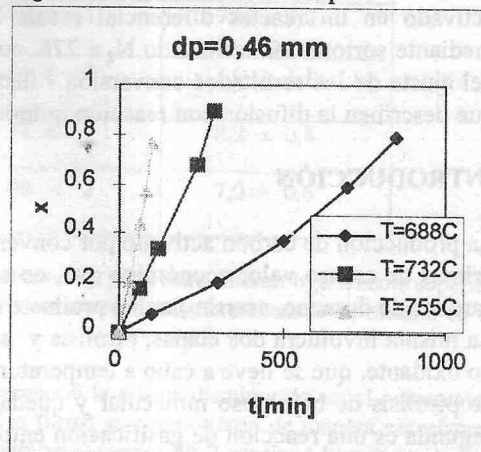


Figura 2: Conversión vs tiempo.



ANÁLISIS DE RESULTADOS MODELADO DE LA REACCIÓN

Asumiendo que la reacción de gasificación por CO₂ es de primer orden con respecto al reactivo gaseoso y de orden desconocido con respecto al reactivo sólido, se plantearon los balances de materia para ambos reactivos considerando geometría esférica:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \left[\frac{d}{dr} \left[r^2 \cdot \left(\frac{d}{dr} a \right) \right] \right] = a \cdot \phi^2 \cdot s^p \quad (1)$$

$$-\left(\frac{d}{d\tau} s \right) = a \cdot s^p \quad (2)$$

donde s representa la concentración adimensional de sólido, p , el orden de reacción con respecto al sólido, r , la posición radial adimensional en el sólido, a , la concentración adimensional de reactivo gaseoso, τ , el tiempo adimensional y ϕ el módulo de Thiele al comienzo de la reacción.

Las condiciones inicial y de contorno en este caso son:

$$\tau=0 \quad s=1$$

$$r=0 \quad \frac{d}{dr}(a)=0$$

$$r=1 \quad a=1$$

Se verificó experimentalmente que la resistencia externa a la transferencia de materia es despreciable. Luego, la concentración en la superficie de las partículas es constante e igual a la del seno del gas. Se supone además que no hay cambios estructurales significativos en el sólido. En consecuencia, se considera que tanto la reactividad del sólido como el coeficiente de difusión no varían durante la reacción. Si bien esta suposición es grosera considerando el aumento de área, se verá que el ajuste justifica la misma.

Ramachandran [3] propuso una solución analítica aproximada para este sistema de ecuaciones que permite predecir la variación de la conversión del sólido:

$$x = \left[1 - (1 - (1 - p) \cdot \tau)^{\frac{1}{(1-p)}} \right] \cdot \eta_x \quad (3)$$

$$\eta_x = \frac{3}{\phi i} \cdot \left(\coth(\phi i) - \frac{1}{\phi i} \right) \quad (4)$$

$$\phi i = \frac{\phi \cdot \sqrt{\frac{2-p}{2}} \cdot 1 - (1 - (1 - p) \cdot \tau)^{\frac{1}{(1-p)}}}{\left[(2-p) \cdot \tau + (1 - (1 - p) \cdot \tau)^{\frac{2-p}{(1-p)}} - 1 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

siendo x la conversión, τ es igual a t/t_0 , $t_0 = S_0/(C_0 \cdot k)$, donde k es la constante de velocidad de la reacción, S_0 , la concentración inicial de sólido y C_0 , la concentración de gas fuera de la partícula.

Se puntualizó que esta solución era satisfactoria para conversiones menores al 70%, por lo tanto, sólo se ajustaron los valores de conversión inferiores a 70%.

Para el ajuste de los datos $x-t$ mediante las ecuaciones (3)-(5) se minimizó la suma de los módulos de las diferencias entre los x calculados y medidos, S.M., para todos los experimentos a la vez. Los parámetros a ajustar fueron el orden respecto del sólido, p , que es único para todas las condiciones de operación, t_0 que es función de la temperatura y ϕ que es diferente para cada condición de reacción.

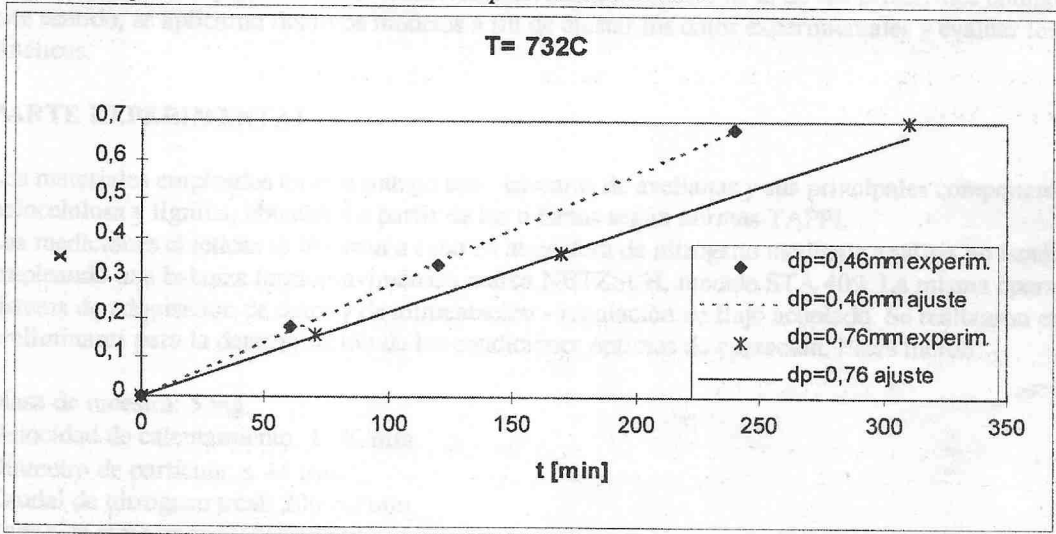
Los parámetros ajustados para las diferentes condiciones de reacción y la sumatoria de los módulos de las diferencias entre los x calculados y los experimentales se presentan en la tabla 1:

Tabla 1. Parámetros característicos estimados para diferentes condiciones.

diam [mm]	0.42-0.5	0.42-0.5	0.42-0.5	0.42-0.5	0.5-0.6	0.71-0.8
temp [°C]	688	732	755	779	732	732
S.M.	0.0906	0.01000	0.01798	0.00772	0.03873	0.00933
p	0	0	0	0	0	0
ϕ	0.049	0.048	1.46	2.19	1.58	2.35
t_0	1328	353	122.	107	353	353

El ajuste de los datos resultó satisfactorio, como se puede apreciar a partir de los bajos valores de las sumatorias de los módulos de las diferencias entre los valores calculados y experimentales presentadas en la tabla 1. En la figura 3 puede apreciarse como predice el modelo los valores experimentales de x vs t para varias experiencias realizadas a $T=732^\circ\text{C}$.

Figura 3: Ajuste del modelo a los valores experimentales x vs. t .



El comportamiento de los parámetros ajustados con respecto a las variaciones de la temperatura y el diámetro de partícula es el esperado. Un aumento de temperatura provoca un aumento de ϕ y una disminución de t_0 ; es importante notar que salvo para el caso de temperatura igual a 779°C , la disminución de t_0 con la temperatura es exponencial, indicando un control químico o químico mixto.

Un aumento en el diámetro de partícula induce un aumento en ϕ , porque los efectos difusionales en el interior del sólido se tornan significativos.

En el rango de condiciones estudiadas, el modelo predice el comportamiento de la reacción con el ajuste de dos parámetros: t_0 , que es constante para una dada temperatura y ϕ , que depende tanto de la temperatura como del diámetro de partícula. El orden con respecto al sólido es independiente de las condiciones de reacción y es igual a cero en todos los casos.