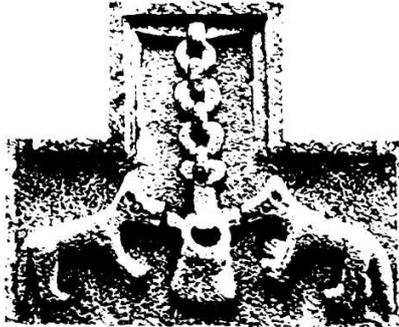


UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto Presidencial
del 3 de Abril de 1981



LA VERDAD NOS HARÁ LIBRES

**“ESTUDIO DE GASIFICACIÓN MEDIANTE UN PROTOTIPO
EXPERIMENTAL PARA EL TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO
DE RESIDUOS ORGÁNICOS”.**

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta

ALDO HERAZ SEGURA

Director

Dr. Ciro Humberto Ortiz Estrada

Lectores

Dr. Alberto Salinas Franco

Mtra. Mónica Lomelí Rodríguez

México, D. F.

2012

RESUMEN

El presente trabajo tiene por objeto buscar alternativas que permitan aprovechar residuos orgánicos como fuente de productos de valor agregado. Específicamente se intenta aprovechar el estiércol de ganado vacuno productor de leche mediante el proceso termoquímico de gasificación para el cual se llevó a cabo un estudio experimental con el objetivo de comprender el efecto de diversos parámetros en la composición, el poder calorífico superior y la relación H_2/CO del gas combustible. El estiércol previamente fue caracterizado fisicoquímicamente, y a partir de los resultados obtenidos se eligió utilizar un gasificador de lecho fijo en flujo ascendente o updraft para efectuar el estudio experimental de gasificación, en el cual se ejecutaron pruebas variando la temperatura de operación del reactor en un rango de 750-1000 °C. El agente gasificante utilizado fue aire, en varias relaciones de equivalencia menores de 0.3. También se estudió el efecto de la humedad del estiércol en el proceso de gasificación, para lo cual se corrieron pruebas con tres diferentes contenidos de agua. El flujo de alimentación del estiércol al reactor fue de 2.4 kg/h, y el tamaño de partícula fue de 425 a 500 μm , ambas variables se mantuvieron constantes a lo largo del estudio experimental.

El principal producto de la gasificación fue una mezcla de gases combustibles compuesta por hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2), propano (C_3H_8), isobutano (C_4H_{10}), pentano (C_5H_{12}) y dióxido de carbono (CO_2), además de pequeñas cantidades de algunos productos condensables y cenizas. Del estudio experimental de gasificación se puede inferir que la temperatura de operación del reactor, la relación de equivalencia y el contenido de humedad de la muestra, influyeron de manera importante en la composición, el poder calorífico superior y la proporción H_2/CO de la mezcla de gases. La mayor producción de la mezcla de gases combustibles sin la fracción de nitrógeno y otros gases que se obtuvo del estudio experimental fue de 60.22 % volumen. Así mismo se deduce que las diferentes mezclas de gases combustibles que se obtuvieron en el presente trabajo se encuentran en la clasificación de un gas con un alto poder calorífico superior, debido a la composición del mismo, principalmente a los gases C_2H_4 y CH_4 .

La mezcla de gases con el mayor poder calorífico superior (PCS) obtenida en el estudio experimental de gasificación de estiércol fue de 28.89 MJ/m³, este valor representa un 71 % respecto al valor promedio del poder calorífico superior para el gas natural de acuerdo con la NOM-001-SECRE-2010. La mayoría de las mezclas de gases obtenidas en el estudio experimental de gasificación de estiércol de ganado bovino presentan una relación H₂/CO adecuada para ser usada como precursor de metanol e hidrocarburos como gasolina y diesel.

Para el presente trabajo también se efectuó un balance de materia y energía del proceso de gasificación, alcanzándose una recuperación de materia de 97 %. Por otra parte, aproximadamente 60 % de la biomasa alimentada al gasificador fue convertida en gases combustibles, 15 % a productos condensables y 25 % a cenizas. Del proceso de gasificación se obtuvo una eficiencia térmica neta de 68.1 % para un flujo de alimentación de estiércol de 2.4 kg/h. Por otro lado para un flujo de alimentación de estiércol de 4.6 kg/h se alcanzó una eficiencia térmica de 75.6 %.

ABSTRACT

In this study, an experimental approach was conducted to understand the effect of various parameters on the composition, high heating value and H₂/CO ratio of the fuel gas, obtained from the gasification of dairy manure. Various tests were performed by varying the gasification temperature from 750 to 1000 °C. The gasifying agent used was air at different equivalence ratios below 0.3. We also studied the effect of moisture from manure, for which tests were performed with three different water contents. The manure feed stream to the reactor was 2.4 kg/h, and the particle size was 425 to 500 µm.

The product of the gasification of this type of biomass was a combustible mixture of gases composed by hydrogen (H₂), carbon monoxide (CO), methane (CH₄), ethylene (C₂H₄), ethane (C₂H₆), acetylene (C₂H₂), propane (C₃H₈), isobutane (C₄H₁₀), pentane (C₅H₁₂), and carbon dioxide (CO₂), besides small amounts of some condensable products and ashes. The experimental study showed that gasification temperature, equivalence ratio and moisture content of the sample, significantly influenced the composition, high heating value and the H₂/CO proportion of the fuel gas. The major production achieved was 60.22% volume for the fuel gas mixture without the nitrogen fraction and unidentified gases. In the same experimental study it was concluded that different mixtures of combustible gases were obtained; which may be classified as a high calorific value gas due to its composition mainly C₂H₄ and CH₄ gases. The mixture of gases with the highest heating value (HHV) obtained was 28.89 MJ/m³.

Both mass and energy balances were carried out as well for the gasification process, yielding a recovery of 97%. Moreover, approximately 60% of the biomass fed to the gasifier was converted into fuel gases, 15% condensable products and 25% ash. For the energy balance a net thermal efficiency of 68.1 % was reported for a manure feed stream of 2.4 kg/h. In addition, for a manure feed stream of 4.6 kg/h a thermal efficiency of 75.6 % was achieved.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	ii
ABSTRACT.....	iv
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
INTRODUCCIÓN	
RESIDUOS SÓLIDOS ORGÁNICOS.....	2
RESIDUOS DE ORIGEN ANIMAL.....	3
TRATAMIENTOS DEL ESTIÉRCOL.....	4
PROCESOS BIOLÓGICOS O BIOQUÍMICOS.....	6
PROCESOS TERMOQUÍMICOS.....	8
I. GASIFICACIÓN	
1.1 BIOMASA.....	12
1.2 PROPIEDADES DE LA BIOMASA A CONSIDERAR EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN.....	13
1.2.1 Contenido de humedad.....	13
1.2.2 Contenido de cenizas.....	14
1.2.3 Proporciones de material volátil y carbono fijo.....	14
1.2.4 Contenido energético.....	15
1.2.5 Composición elemental.....	16
1.3 PROCESO DE GASIFICACIÓN.....	17
1.4 ALGUNOS FACTORES IMPORTANTES EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN.....	18

1.5 TIPOS DE REACTORES DE GASIFICACIÓN.....	19
1.5.1 Gasificadores de lecho fijo o cama móvil.....	19
1.5.2 Gasificadores de lecho fluidizado.....	20
1.5.3 Gasificadores de flujo arrastrado.....	21
1.6 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN EN UN GASIFICADOR DE LECHO FIJO.....	22
1.6.1 Zona de Secado.....	22
1.6.2 Zona de descomposición térmica o pirólisis.....	22
1.6.3 Zona de reducción o gasificación.....	23
1.6.4 Zona de combustión u oxidación.....	23
1.7 REACCIONES QUÍMICAS INVOLUCRADAS EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN.....	24
1.8 PROCESO DE GASIFICACIÓN EN UN REACTOR DE LECHO FIJO EN FLUJO ASCENDENTE O UPDRAFT.....	26
OBJETIVOS.....	30
II. METODOLOGÍA	
2.1 FUENTE DE ABASTECIMIENTO DE LA BIOMASA.....	32
2.2 CARACTERIZACIÓN DEL ESTIÉRCOL.....	33
2.2.1 Contenido de humedad.....	33
2.2.2 Contenido de cenizas y metales presentes en el estiércol.....	34
2.2.3 Contenido de material volátil y carbono fijo.....	34
2.2.4 Contenido energético.....	35
2.2.5 Composición elemental.....	35
2.3 DISEÑO DEL SISTEMA DE GASIFICACIÓN.....	37
2.3.1 Descripción global del proceso de gasificación.....	37
2.3.2 Diseño del reactor de gasificación.....	39
2.4 ESTABLECIMIENTO DE LA TECNICA ANALÍTICA.....	40
2.4.1 Procedimiento para determinar los componentes de la mezcla de gases obtenidos en la gasificación de estiércol de ganado bovino.....	44

2.5 PRUEBAS PREELIMINARES Y ELECCIÓN DE LAS VARIABLES EN EL ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	48
2.6 BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN.....	50
III. RESULTADOS Y ANÁLISIS	
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA.....	54
3.1.1 Análisis próximo y poder calorífico.....	54
3.1.2 Contenido de cenizas y análisis elemental.....	56
3.2 RESULTADOS DEL ESTUDIO EXPERIMENTAL DE GASIFICACIÓN...	59
3.2.1 Producción porcentual del gas.....	59
3.2.2. Contenido energético de la mezcla de gases combustibles....	66
3.2.3. Relación hidrógeno/monóxido de carbono.....	73
3.3 BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN.....	80
3.3.1 Balance de materia en el proceso de gasificación.....	81
3.3.2 Balance energético del proceso de gasificación.....	83
CONCLUSIONES.....	88
RECOMENDACIONES.....	91
REFERENCIAS.....	93
ANEXOS	
A. CURVAS PATRÓN PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE LOS GASES OBTENIDOS DE LA GASIFICACIÓN DE ESTIÉRCOL BOVINO.....	100
B. CROMATOGRAMAS PARA LAS CONDICIONES DE EXPERIMENTACIÓN MÁS FAVORABLES, PARA LA PRODUCCIÓN PORCENTUAL DE LA MEZCLA DE GASES.....	110
C. COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE GASES COMBUSTIBLE (% VOLUMEN) OBTENIDAS CON LOS DIFERENTES PARÁMETROS DEL ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	114
D. CONCENTRADO DE PCS Y RELACIONES DE H ₂ /CO DEL GAS.....	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción de leche de ganado bovino en México.....	4
Figura 2. Dos rutas, biológica o bioquímica y termoquímica para la conversión de biomasa en combustible, gases, o químicos.....	6
Figura 1.1. Reactor de gasificación en de lecho fijo en corriente ascendente o updraft.....	26
Figura 2.1. Diagrama de proceso en la gestión del estiércol del rancho San Fernando.....	32
Figura 2.2. Diagrama esquemático del proceso de gasificación de estiércol de ganado bovino.....	37
Figura 2.3. Sistema de gasificación de estiércol de ganado bovino.....	38
Figura 2.4. Diagrama esquemático del reactor de gasificación utilizado en la gasificación de estiércol de ganado bovino.....	40
Figura 2.5. Elementos de un cromatógrafo de gases.....	42
Figura 2.6. Cromatograma de una mezcla de ocho componentes.....	43
Figura 2.7. Curva estándar de metano.....	44
Figura 2.8. Diagrama del flujo de materia en el proceso de gasificación.....	50
Figura 2.9. Diagrama del flujo de energía para el proceso de gasificación.....	51
Figura 3.1. Termograma de una muestra de estiércol de ganado bovino.....	55
Figura 3.2. Producción de la mezcla de gases con 5 % de humedad.....	60
Figura 3.3. Producción de la mezcla de gases con 10 % de humedad.....	61
Figura 3.4. Producción de la mezcla de gases con 15 % de humedad.....	62
Figura 3.5. PCS de gas combustible (línea continua) y relación del PCS del gas combustible respecto al PCS del gas natural (línea punteada) para una temperatura de 800 °C.....	67
Figura 3.6. PCS de gas combustible (línea continua) y relación del PCS del gas combustible respecto al PCS del gas natural (línea punteada) para una temperatura de 850 °C.....	66

Figura 3.7. PCS de gas combustible (línea continua) y relación del PCS del gas combustible respecto al PCS del gas natural (línea punteada) para una temperatura de 900 °C.....	70
Figura 3.8. Relación H ₂ /CO con un contenido de 5 % de humedad.....	74
Figura 3.9. Relación H ₂ /CO con un contenido de 10 % de humedad.....	75
Figura 3.10. Relación H ₂ /CO con un contenido de 15 % de humedad.....	76
Figura 3.11 Perfil de temperaturas de las diferentes zonas del reactor de gasificación.....	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Composición típica del gas combustible a partir de biomasa.....	17
Tabla 1.2. Algunas características de los gasificadores de lecho fijo.....	20
Tabla 2.1. Determinación del contenido elemental de tres diferentes trabajos y promedio utilizado en el presente trabajo.....	36
Tabla 2.2. Composición de la mezcla estándar de gases.....	41
Tabla 2.3. Número de moles de cada componente de la mezcla estándar presentes dentro del recipiente de vidrio en el que se colectan las muestras.....	46
Tabla 2.4. Matriz de experimentos realizados durante el presente estudio de gasificación.....	49
Tabla 3.1. Análisis aproximado del estiércol de ganado vacuno y contenido energético.....	54
Tabla 3.2. Contenido de metales en el estiércol de ganado bovino.....	57
Tabla 3.3. Determinación del contenido elemental de C, H, O, N y S.....	58
Tabla 3.4. Relaciones equivalentes o fracciones de aire teórico estequiométrico utilizados en el estudio experimental.....	58
Tabla 3.5. Comparación de la composición (% volumen) de la mezcla de gases obtenida a partir de la gasificación de estiércol de ganado bovino con las condiciones más favorables del estudio experimental con otros trabajos reportados en la literatura.....	64
Tabla 3.6. Poder calorífico superior (PCS) de algunos gases combustibles generados en la gasificación de biomasa.....	66
Tabla 3.7. Balance de materia del reactor de gasificación.....	81
Tabla 3.8. Composición en % volumen, % masa y gramos de la mezcla de gases obtenida a partir de las variables más adecuadas del estudio experimental de gasificación de estiércol.....	82
Tabla 3.9. Balance energético del proceso de gasificación.....	83
Tabla 3.10. Balance energético del proceso de gasificación para un tiempo de 3.5 horas.....	85

INTRODUCCIÓN

RESIDUOS SÓLIDOS ORGÁNICOS

El aumento poblacional no solo presiona al medio ambiente en el sentido de la necesidad de producir más alimentos, sino también por las secuelas de contaminación del agua, aire y suelos. Por mencionar un ejemplo, cada año se generan en México alrededor de 35.3 millones de residuos sólidos urbanos (RSU) definidos por la SEMARNAT como “desperdicios que provienen de casas habitación, sitios de servicios privados y públicos, demoliciones, construcciones y de establecimientos comerciales y de servicios”. Las consecuencias ambientales de la inadecuada disposición de los residuos pueden ser negativas en la salud de la población y de los ecosistemas naturales (SEMARNAT, 2009).

En tiraderos a cielo abierto, la contaminación atmosférica se manifiesta por la presencia de malos olores, la generación de humos, gases como el CO₂ y el CH₄ que además de alterar la calidad del aire, favorecen como gases de efecto invernadero el calentamiento global, las partículas en suspensión debido a la quema provocada o espontánea de la basura y por el arrastre de los vientos. La contaminación atmosférica derivada de la quema en estos tiraderos y del uso de incineradores sin sistemas de control de la contaminación, representa un serio riesgo a la salud por la presencia de plásticos, compuestos organoclorados y otros productos químicos de significativa peligrosidad.

El contacto del agua con los residuos puede generar lixiviados, es decir, líquidos que se forman por la reacción, arrastre o filtrado de los materiales. Los lixiviados pueden contaminar los suelos y los cuerpos de agua, provocando su deterioro y la reducción de su productividad, así como representar un riesgo para la salud humana y de los demás organismos.

Las afectaciones en la salud humana debidas a agentes físicos, químicos y biológicos contenidos en los RSU son el efecto principal de una deficiente gestión de los residuos. En México la estructura insuficiente para el manejo de los residuos sólidos urbanos y peligrosos, debido al creciente volumen de residuos generados, la dificultad para su recolección, el agotamiento rápido de la vida de los rellenos sanitarios y el desperdicio de materiales dotados de valor, han hecho necesario el establecimiento de mecanismos para el diseño y construcción de infraestructura apropiada que permita la recolección, separación, reciclaje y disposición final de estos.

La gestión integral de los RSU constituye una fuente de oportunidades para generar mercados y cadenas productivas formales, mismas que requerirán de criterios de desempeño ambiental para aprovechar **los materiales y/o el contenido energético de los residuos**. Un ejemplo es el aprovechamiento de los desechos orgánicos para la producción de gas de síntesis para abastecer servicios de calentamiento, generar electricidad o como precursor de productos químicos.

Por otro lado, la estrategia 12.1 del Plan Nacional de Desarrollo 2007-2012 promueve el manejo adecuado y el aprovechamiento de residuos sólidos con la participación del sector privado y la sociedad. El manejo apropiado de los residuos sólidos representa un gran reto y una gran área de oportunidad para la realización de actividades económicas, sobre todo en las zonas urbanas. Bajo la perspectiva de que en muchos lugares del mundo se ha logrado un alto aprovechamiento de estos residuos

Una de las empresas que ha atendido el llamado del gobierno a través del plan nacional de desarrollo 2007-2012 es la empresa GRUPO ALPURA, una de las más grandes productoras de lácteos en México. Esta empresa produce con 172,000 vacas en 150 establos, casi 3 millones de litros de leche al día para sus dos plantas pasteurizadoras. Los ranchos están distribuidos en cinco regiones: Cuautitlán, Querétaro, Irapuato, Torreón y Delicias.

RESIDUOS DE ORIGEN ANIMAL

Las actividades pecuarias mantienen una gran importancia en el contexto socioeconómico del país y, al igual que el resto del sector primario, han servido de base al desarrollo de la industria nacional, ya que proporcionan alimentos, materias primas y empleos.

Los ranchos dedicados a la producción de leche de ganado bovino, en el año 2009 en México tuvieron una producción de 10,549 miles de litros (ver Figura 1). Esta industria genera grandes cantidades de residuos particularmente estiércol, el cual es una mezcla de residuos no digeridos de la dieta, microflora intestinal y productos finales del metabolismo de los rumiantes, además de algunos materiales provenientes de las camas de las vacas principalmente paja.

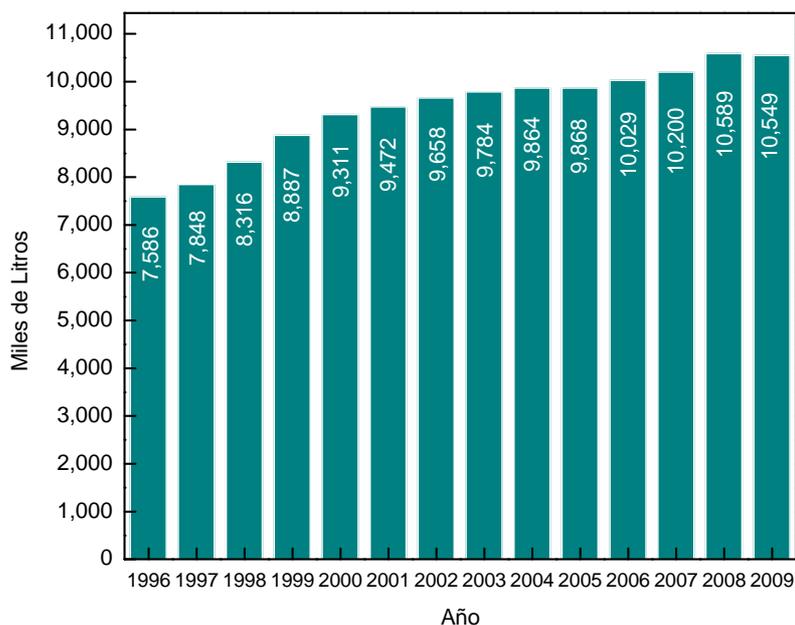


Figura 1. Producción de leche de ganado bovino en México (SAGARPA, 2010).

Estos residuos representan un riesgo de contaminación constante como la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) y la lixiviación de nutrientes y materia orgánica al medio ambiente natural, si no se manejan de manera adecuada (Wilkie, 2005; SAGARPA, 2010).

TRATAMIENTOS DEL ESTIÉRCOL

Los residuos de las operaciones de explotación animal, conforman una parte de lo que conocemos como biomasa. La biomasa puede definirse genéricamente como cualquier tipo de materia orgánica que haya tenido su origen inmediato como consecuencia de un proceso biológico. De esta definición genérica pueden emanar otras definiciones como las de **biomasa energética**, que es aquella materia orgánica de origen vegetal o animal incluyendo los materiales procedentes de su transformación como puede ser el caso de los residuos de las industrias del sector agroalimentario.

La biomasa es una potencial fuente de energía renovable, que puede ser utilizada *para reducir el impacto de la producción y uso de la energía en el medio ambiente* (Balat, et al., 2009; García-Morales, 2008; Klass, 1998). La utilización de la materia orgánica proveniente del sector agroalimentario en particular del estiércol de ganado vacuno como *fuentes de energía renovable* es de gran importancia en la actualidad debido al interés de reducir

la dependencia en el uso del petróleo, carbón y gas natural como fuente de combustibles, y el calentamiento global causado por las emisiones de GEI provenientes de la quema de estos combustibles.

En México existen varias razones para incrementar el uso de la bioenergía. Por un lado la creciente dependencia de los combustibles fósiles, es problemática. En 2010, las reservas nacionales probadas de petróleo se situaron en 13.976 millones de barriles de petróleo, cifra inferior al 1.4 % respecto a los barriles reportados en el año 2009. El 30 de marzo de 2011 Pemex indicó en un comunicado que las reservas totales de hidrocarburos suman 43.074 millones de barriles, de las cuales 15.013 millones de barriles son "probables" y los otros 14.265 millones se califican como "posibles" (Los tiempos.com, 2011).

Por otro lado, en México la tasa anual de emisiones de CO₂ de origen no biogénico es de 4.3 % una de las más altas en el mundo (OECD, 2006). Sin embargo el uso de biomasa como combustible ayuda a mitigar el calentamiento global, ya que este dióxido de carbono liberado a la atmosfera es tomado por las plantas para su crecimiento.

Los métodos disponibles para generar energía de la biomasa (Figura 2), pueden ser divididos en dos principales categorías la *ruta termoquímica* y la *ruta biológica o bioquímica*. Existen diferentes rutas para la conversión termoquímica de la biomasa en las que destacan la pirólisis, gasificación, licuefacción y combustión. Por otro lado los procesos biológicos o bioquímicos pueden ser a través de digestión aerobia, anaerobia, fermentación e hidrólisis enzimática o ácida.

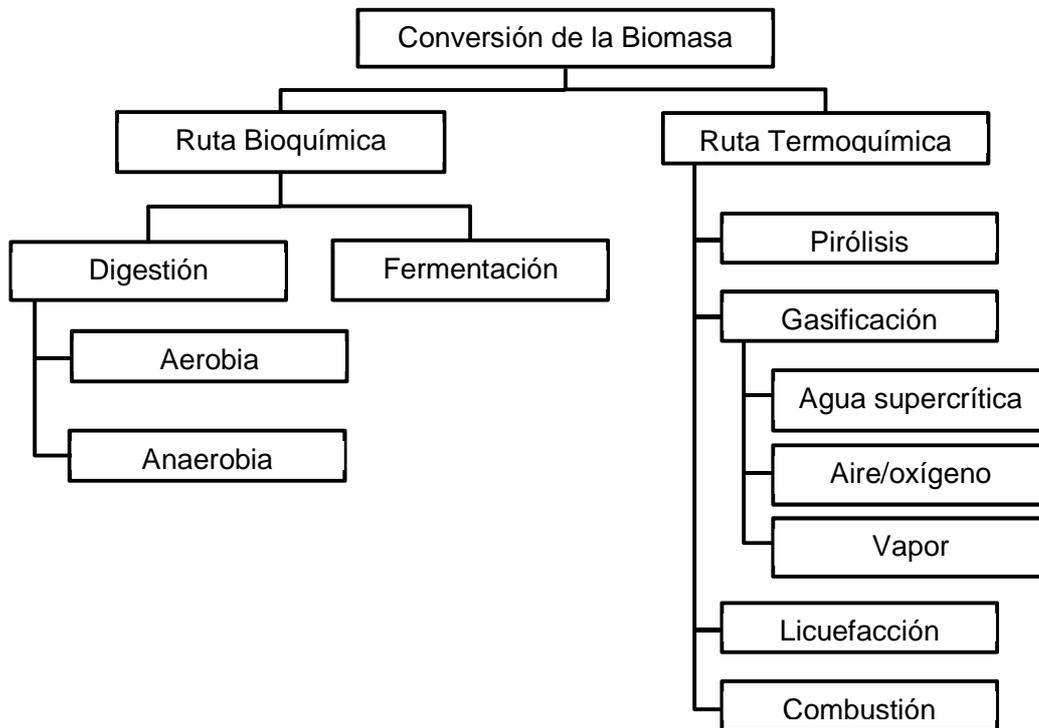


Figura 2. Dos rutas, biológica o bioquímica y termoquímica para la conversión de biomasa en combustible, gases, o químicos.

La biomasa es una fuente de energía “limpia” por su bajo contenido de azufre, nitrógeno y cenizas, lo cual trae más bajas emisiones de dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), y partículas que los combustibles fósiles. Las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) que se alcanzan con el uso de la biomasa son iguales a cero, debido a que el CO_2 liberado de la biomasa es reciclado por las plantas a través del proceso de fotosíntesis (Basu, 2010; Zhang, 2007; McKendry, 2002).

PROCESOS BIOLÓGICOS O BIOQUÍMICOS

En este tipo de tratamientos, las moléculas de la biomasa son transformadas a moléculas de menor tamaño con la ayuda de bacterias o enzimas. Estos tipos de procesos son mucho más lentos que los de origen termoquímico, pero no requieren del suministro de mucha energía externa. Existen tres principales rutas para la conversión bioquímica:

- Digestión (anaerobia y aerobia)
- Fermentación
- Hidrólisis enzimática o ácida

Digestión aerobia

Este proceso también es denominado como compostaje. Es el tratamiento más simple y tradicional de la biomasa. Este tratamiento es una descomposición bioquímica de la materia orgánica, se realiza en presencia de oxígeno. Utiliza diferentes tipos de microorganismos que tienen acceso al oxígeno del aire, produciendo dióxido de carbono, calor y un sólido digerido que puede ser aplicado directamente al suelo para reciclar los nutrientes que contiene (Basu, 2010; Klass, 1998).

Digestión anaerobia

En este proceso bioquímico el material orgánico es convertido directamente a gas, denominado biogás, el cual consiste en una mezcla principalmente de metano y dióxido de carbono con pequeñas cantidades de otros gases como sulfuro de hidrógeno además de un residuo sólido. El proceso de digestión anaerobia se realiza en un ambiente anaerobio, es decir las bacterias acceden al oxígeno de la propia biomasa en lugar del oxígeno del ambiente (Cantrel, 2008; McKendry, 2002; Klass, 1998).

Fermentación

Es uno de los tratamientos bioquímicos usados a gran escala en varios países para producir etanol a partir de cultivos de azúcar (por ejemplo de la caña de azúcar, y la remolacha). En este proceso los sustratos complejos de la biomasa son descompuestos a azúcares usando enzimas o ácidos. Después el azúcar es descompuesto a etanol u otros compuestos químicos con la ayuda de levaduras (Basu, 2010; McKendry, 2002; Klass, 1998).

Hidrólisis enzimática o ácida

Esta ruta de conversión bioquímica es usada para el tratamiento de la biomasa lignocelulósica (madera y pasto), este proceso es muy costoso y complejo, debido a la presencia de grandes cadenas de moléculas de polisacáridos y su dificultad para romperlas (hidrolizarlas) en azúcares fermentables. La materia prima lignocelulósica, requiere de un tratamiento previo de hidrólisis (ácida, enzimática o hidrotérmica) para descomponer la celulosa y hemicelulosa en azúcares simples que necesitan las levaduras y las bacterias para poder fermentarlas a etanol (Basu, 2010; McKendry, 2002).

PROCESOS TERMOQUÍMICOS

En el tratamiento de la materia orgánica por la ruta termoquímica la energía que contiene la biomasa es transformada en energía térmica y otros productos como gases que pueden ser sintetizados en algún producto deseado (por ejemplo metanol o gas de síntesis) o ser usado directamente en servicios de calentamiento, generación de energía mecánica o energía eléctrica, usando diferentes equipos como hornos, calderas, turbinas de gas, motores de gas, turbinas de vapor, etc. El tratamiento termoquímico de la biomasa puede realizarse con cuatro principales procesos:

- Combustión
- Pirólisis
- Licuefacción
- Gasificación

Combustión

Los objetivos de la combustión son destruir térmicamente la biomasa y generar calor. Este proceso consiste en la reacción química (oxidación) de la biomasa con oxígeno, liberando energía, es decir es una reacción de origen exotérmico, y la formación de una mezcla de gases calientes con una temperatura alrededor de 800–1000 °C. Los principales compuestos de esta mezcla de gases son: dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O).

La generación de calor por medio de este proceso termoquímico es en la actualidad la mayor fuente de consumo humano de energía, lo que representa más del 90 % de la energía de la biomasa. Servicios de calentamiento y electricidad, son dos de las principales formas de energía derivada de la biomasa (Basu, 2010; Rezaiyan, 2005; McKendry, 2002; Klass, 1998)

Pirólisis

Esta ruta de tratamiento consiste en la descomposición termoquímica directa de los componentes orgánicos de la biomasa en ausencia de oxígeno en diferentes productos: sólidos (carbón y cenizas), líquidos (alquitranes, hidrocarburos pesados y agua) y gases que pueden ser (CO_2 , H_2O , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , entre otros). La pirólisis de la biomasa típicamente se lleva a cabo en un rango de temperaturas de 300 a 650 °C. Este rango es menor comparado con el rango de temperaturas usado en gasificación de 700–1000°C. Los productos líquidos y gaseosos obtenidos en la pirolisis pueden ser usados en motores y turbinas para la generación de energía (Basu, 2010; Balat, *et al.*, 2009; Cantrell, 2007; Klass, 1998). El proceso de pirolisis puede ser representado de manera general con la siguiente reacción:



Dependiendo de las condiciones de operación este tratamiento termoquímico puede ser dividido en:

- **Torrefacción o pirolisis ligera**

En este tipo de pirolisis la biomasa es calentada de 230 a 300 °C sin contacto con oxígeno. En este tratamiento la estructura de la biomasa es alterada produciendo dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, ácido acético y metanol (Basu, 2010; Balat, *et al.*, 2009).

- **Pirólisis lenta**

Este proceso se realiza con una lenta velocidad de calentamiento, esta condición permite la producción de productos líquidos, sólidos y gaseosos en porciones significantes. Con la pirolisis lenta se obtienen grandes proporciones de carbón a temperatura alrededor de 675 K y gases a altas temperaturas. El tiempo de residencia de los productos es en el orden de minutos (Balat, 2009; Cantrell, 2007).

▪ Pirólisis rápida

Esta variación del proceso de pirólisis puede ser definida como una termólisis. Es un proceso en el cual la biomasa es rápidamente calentada a altas temperaturas, alrededor de 775 K con tiempos de residencia que oscilan de 10–20 segundos en ausencia de oxígeno. En el proceso de pirólisis rápida se producen de un 60–75 % en peso de combustible líquido (biocombustible, una mezcla de hidrocarburos oxigenados), 12–25 % en peso de carbón, y de 10–20 % en peso de gases no condensables dependiendo de la biomasa alimentada (Balat, 2009; Cantrell, 2007).

Licuefacción

La licuefacción es un tratamiento termoquímico que envuelve la reacción de biomasa-agua con carbonato de sodio, hidrógeno o monóxido de carbono a elevadas temperaturas y presiones altas. El producto de esas reacciones químicas es una mezcla de hidrocarburos que al enfriarse se condensan en un combustible líquido. En la licuefacción la biomasa se calienta con vapor y monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas entre 250 a 425 °C y presiones de (10 a 28 MPa) en la presencia de un catalizador como el carbonato de sodio (Moragues y Rapallini, 2003; McKendry, 2002; Klass, 1998).

Gasificación

El proceso de gasificación es una tecnología de origen termoquímico, en la cual un material rico en carbono es transformado en un combustible gaseoso, pequeñas cantidades de algunos productos condensables como alquitranes y cenizas. Este proceso se efectúa con calentamiento del material a gasificar en presencia de un medio gaseoso que puede ser aire, oxígeno, vapor de agua, hidrógeno o una combinación de estos (Balat, 2009; Higman y van der Burgt, 2008).

En el presente trabajo se propuso tratar los residuos generados en los ranchos dedicados a la producción de leche de ganado bovino de la empresa mexicana de lácteos Alpura usando la ruta termoquímica empleando el proceso de *gasificación*. En el siguiente apartado se abordará de manera más detallada el proceso de gasificación enfocado al tratamiento de la biomasa.

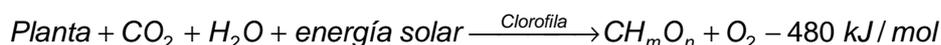
I. GASIFICACIÓN

1.1 BIOMASA

Para iniciar con la descripción del proceso de gasificación es importante definir el concepto de biomasa, de manera general se refiere a todo el material de origen orgánico. Una definición más precisa de la biomasa es la siguiente: *un material orgánico biodegradable y no fosilizado que procede de plantas, animales y microorganismos. También se incluyen algunos subproductos como residuos y desechos de la agricultura, ganadería e industrias relacionadas, así como las fracciones orgánicas biodegradables de los residuos industriales y municipales* (UNFCCC, 2005).

Formación de la biomasa

La biomasa es formada a través de la conversión de dióxido de carbono (CO₂) presente en la atmósfera en carbohidratos por la energía solar en presencia de clorofila y agua. Las plantas absorben la energía solar en el proceso llamado fotosíntesis. En presencia de las particulares longitudes de onda de la energía solar las plantas verdes descomponen las moléculas de agua para obtener electrones y protones y usarlos para convertir el CO₂ en glucosa, representado por la fórmula CH_mO_n, liberando O₂ (Basu, 2010; Demirbas, 2009; Klass, 1998). El proceso puede ser representado mediante la siguiente ecuación:



De acuerdo a su fuente de origen la biomasa se clasifica en:

- **Biomasa virgen.** Es producida por la actividad fotosintética de las plantas, es decir materia orgánica formada por las plantas. En esta clasificación se incluye la madera, plantas herbáceas, plantas acuáticas, cultivos de sorgo y cardo, entre otros.
- **Biomasa residual.** Incluye la biomasa secundaria (animal), originada en el proceso de alimentación y la producida por la actividad humana, por ejemplo: residuos sólidos urbanos, paja, restos de cultivos, estiércol, etc.

En este proyecto la biomasa a tratar mediante el proceso termoquímico de gasificación es de origen residual, en nuestro caso es estiércol proveniente de los ranchos dedicados a la producción de leche de ganado bovino pertenecientes a la empresa mexicana de lácteos Alpura.

1.2 PROPIEDADES DE LA BIOMASA A CONSIDERAR EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN

Entre las propiedades más importantes de la biomasa que se deben considerar en el tratamiento termoquímico, en nuestro caso a través del proceso de gasificación se encuentran las siguientes:

- Contenido de humedad
- Contenido de cenizas
- Proporciones de material volátil y carbono fijo
- Contenido energético
- Composición elemental

1.2.1 Contenido de humedad

La humedad es la cantidad de agua que contiene la biomasa, existen dos principales formas para determinar el contenido de la humedad en la materia orgánica:

- Humedad inherente: se refiere al contenido de agua en el material sin la influencia de los efectos del ambiente, es la humedad que reside dentro de las paredes de las células.
- Humedad libre: en esta determinación de contenido de humedad las condiciones del ambiente, influyen de manera importante en el material, es decir la humedad se aloja afuera de las paredes celulares. Es mayor que la humedad inherente.

Para el propósito de este trabajo solo se determinó el contenido de humedad libre. El alto contenido de humedad de la biomasa es una de sus características más particulares. De manera frecuente el contenido de agua es expresado en una base seca o húmeda. Para un kilogramo de muestra húmeda (W_{hum}) se elimina el contenido de agua y se convierte en

(W_{seca}), el contenido de humedad en base seca (M_{seca}) puede expresarse de la siguiente manera:

$$M_{seca} = \frac{W_{hum} - W_{seca}}{W_{seca}}$$

Esta expresión puede arrojar porcentajes de humedad mayores al 100 para muestras muy húmedas. El contenido de humedad en una base húmeda ($M_{húmeda}$) se expresa de la siguiente forma:

$$M_{húmeda} = \frac{W_{hum} - W_{seca}}{W_{hum}}$$

1.2.2 Contenido de cenizas

La descomposición química de la biomasa a través de un proceso termoquímico produce un residuo sólido cuando este es oxidado completamente, el residuo representa la fracción inorgánica de la biomasa en su mayoría formada por sales de calcio, potasio, silicio, aluminio, hierro y algunas sales de elementos como potasio, magnesio y titanio pero en menores cantidades. El contenido inorgánico puede ser expresado de la misma forma que el contenido de cenizas en una base húmeda, base seca (Basu, 2010; Demirbas, 2009).

El contenido de cenizas afecta la manipulación y los costos globales del proceso. Dependiendo de la cantidad de cenizas en la biomasa a tratar, la energía del combustible se reduce significativamente. En un proceso de conversión termoquímica, la composición química de las cenizas puede presentar serios problemas operacionales especialmente para los proceso de combustión, donde la ceniza puede reaccionar y derivar a una forma de escoria la cual es formada a elevadas temperaturas la cual puede reducir el rendimiento y suponer un aumento en los costos de operación del sistema (Carlin, 2005; McKendry, 2002).

1.2.3 Proporciones de material volátil y carbono fijo

El contenido de material volátil en un combustible es la porción de gases condensable y no condensable cuando el combustible es calentado a una temperatura de 950 °C durante un periodo de siete minutos. La biomasa típicamente tiene un alto contenido de material volátil.

El contenido del material volátil para la biomasa se encuentra arriba de un 80 %, mientras que para el carbón el contenido de materia volátil es menor al 20 % (Quaak *et al.*, 1999; McKendry, 2002).

Por otra parte, el contenido de carbono fijo (CF) representa el carbono sólido en la biomasa que queda en las cenizas producidas en el proceso de pirólisis después de haber llevado la pérdida de material volátil o devolatilización. De otra manera, el contenido de CF es el material que queda después de la liberación del material volátil (MV), el contenido de cenizas (Cenizas) y humedad (M) (Basu, 2010; McKendry, 2002). El CF se puede expresar mediante la siguiente formula:

$$CF=1 - M - MV - Cenizas$$

1.2.4 Contenido energético

El contenido energético es un parámetro muy importante que afecta la utilización de un material como combustible, representa el contenido de energía o poder calorífico, liberado cuando es quemado con aire. El contenido energético de la muestra puede ser medido en términos de su contenido de energía por unidad de masa o volumen, de ahí que para un sólido puede ser medido en MJ/kg, para una muestra en estado líquido en MJ/L y para un gas puede medirse en MJ/Nm³. El contenido calorífico puede ser expresado de dos maneras, el poder calorífico entero (PCE) o el poder calorífico superior (PCS) y el poder calorífico neto (PCN), o poder calorífico inferior (PCI) (Demirbas, 2009; McKendry, 2002).

El poder calorífico superior (PCS) representa el contenido de energía liberada cuando la muestra es incinerada en presencia de aire, en esta determinación se incluye el calor latente contenido en el vapor de agua y, por tanto representa la máxima cantidad de energía potencialmente recuperable de un material combustible. En términos prácticos, el calor latente contenido en el vapor de agua no puede ser usado de manera efectiva, por esta razón, el poder calorífico inferior o PCI es un valor apropiado para ser usado como la energía disponible en una muestra combustible (Higman y van der Burgt, 2008; McKendry, 2002).

1.2.5 Composición elemental

La composición de la materia orgánica libre de cenizas en la biomasa es relativamente uniforme. En estos análisis se determinan los elementos químicos presentes en la biomasa en porciento en peso. Los componentes principales son el carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. La mayoría de la biomasa también contiene una pequeña proporción de azufre (Quaak *et al.*, 1999).

La biomasa puede ser caracterizada mediante un **análisis aproximado** el cual determina de manera general algunos factores importantes en la biomasa tales como la humedad (*M*), contenido de material volátil (*MV*), cenizas (*Cenizas*) y contenido de carbono fijo (*CF*). Este análisis es relativamente sencillo y económico. Otro análisis utilizado para caracterizar la biomasa es el **análisis fundamental** en esta determinación se reporta la composición de la biomasa en términos de sus elementos químicos (*C*, *H*, *O*, *N* y *S*), excepto para su humedad (*M*), y sus componente inorgánicos (*Cenizas*). Un análisis fundamental está representado por:

$$C + H + O + N + S + \text{Cenizas} + M = 100 \%$$

Es importante señalar que en este análisis no se incluye el hidrógeno y oxígeno presente en la humedad de la muestra, solo el oxígeno e hidrógeno presente en sus componentes orgánicos. Es decir la humedad (*M*) de la muestra se expresa por separado. Este análisis es más costoso y complejo de realizar comparado con el análisis aproximado.

El análisis aproximado puede ser determinado de manera más práctica mediante termogravimetría (TG) y termogravimetría diferencial (DTG). En estas técnicas, una pequeña muestra de la biomasa es calentada en una atmósfera especificada a una razón de calentamiento deseada en una microbalanza electrónica. Esto proporciona un registro de la pérdida de peso en la muestra en un dispositivo de TG. Por otra parte el aparato de DTG proporciona la pérdida de peso en forma continua. Así se puede medir la pérdida de peso vs el tiempo o la temperatura. De esta manera se puede determinar la humedad (*M*), el contenido de material volátil (*MV*), las cenizas (*Cenizas*) y contenido de carbono fijo (*CF*).

En el capítulo de resultados y discusión del presente trabajo se reportan los datos obtenidos en la caracterización del estiércol proveniente de un rancho de empresa Alpura y el cual posteriormente fue tratado con el proceso de gasificación. Ya teniendo un panorama más claro de la biomasa y las propiedades que se deben tomar en cuenta cuando es usada como combustible en un tratamiento termoquímico vamos a detallar el proceso termoquímico utilizado en el presente trabajo la *gasificación*.

1.3 PROCESO DE GASIFICACIÓN

La gasificación es un proceso termoquímico, en el cual la biomasa es convertida principalmente en una mezcla de gases combustibles o un gas de síntesis que puede ser oxidado para generar energía o ser usado como precursor de productos químicos como metanol. En el proceso de gasificación también se generan cenizas y compuestos condensables como alquitrán, que es una mezcla compleja de hidrocarburos condensables que incluye compuestos con 1 a 5 anillos aromáticos junto con oxígeno e hidrocarburos aromáticos policíclicos. Estos dos productos se generan en menor cantidad en relación a la mezcla de gases (Balat , 2009; Devi, *et al.*,2002).

El gas obtenido en la gasificación de biomasa es una mezcla principalmente de hidrógeno (H_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), vapor de agua (H_2O) y nitrógeno (N_2) y otros hidrocarburos gaseosos en menor proporción. En la Tabla 1.1 se presenta la composición típica del gas combustible, producto del tratamiento de la biomasa mediante gasificación en un reactor de gasificación de lecho fijo en flujo ascendente o updraft.

Tabla 1.1. Composición típica del gas combustible a partir de biomasa (Bridgwater, 1995).

Gas	% en volumen
Hidrógeno (H_2)	11
Monóxido de carbono (CO)	24
Dióxido de carbono (CO_2)	9
Metano (CH_4)	3
Nitrógeno (N_2)	53

1.4 ALGUNOS FACTORES IMPORTANTES EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN

A diferencia de los tratamientos termoquímicos de combustión ó pirólisis, los cuales se efectúan bajo un exceso y ausencia de aire u oxígeno respectivamente, la gasificación se lleva a cabo bajo condiciones subestequiométricas, con un suministro controlado de aire u oxígeno. Rezaiyan (2005) menciona el uso de 35 % o menos de la cantidad de oxígeno teóricamente necesario para la combustión completa. En este tratamiento lo que se pretende es evitar la completa oxidación de la muestra y fomentar la producción de un gas combustible o de síntesis.

La química de la gasificación de la biomasa es muy similar a la del carbón, en el sentido de la descomposición térmica de ambos combustibles, en esencia en ambos casos se produce una mezcla con los mismos gases, pero la biomasa es mucho más reactiva que todos los tipos de carbón debido a su alto contenido de compuestos volátiles, por esta razón la gasificación de la biomasa ocurre bajo condiciones menos severas que la gasificación del carbón, es decir se necesitan temperaturas de operación del reactor de gasificación menores (Klass, 1998). Por otro lado, las concentraciones específicas de los gases en el equilibrio termodinámico dependen de la cantidad de carbono, hidrógeno y oxígeno, además de la temperatura y presión de operación del reactor. Demirbas, (2009) menciona el uso de temperaturas de operación del reactor de gasificación de biomasa entre 500-1300 °C con presiones iguales o mayores a 100 kPa.

El contenido de humedad en la muestra a tratar mediante este tratamiento termoquímico es otro factor que se debe tomar en cuenta al operar el reactor, ya que un material con un alto contenido genera una reducción en el poder calorífico del gas, porque el aumento en la concentración de hidrógeno en el gas producido con un contenido alto contenido de agua en la biomasa no es suficiente para compensar la pérdida de gran cantidad de monóxido de carbono con mayor contenido de humedad. Basu, (2010) recomienda el uso de la biomasa con un contenido de agua de 10 a 20 % para obtener una mezcla de gases combustibles o de síntesis con un poder calorífico superior razonable. Por otra parte Landeene, (1982) recomienda alimentar el estiércol de ganado bovino con un contenido de agua menor al 30 % por que este tiende a aglomerarse y causar problemas al alimentarse al reactor.

1.5 TIPOS DE REACTORES DE GASIFICACIÓN

Los reactores usados en la gasificación de biomasa de acuerdo a su forma de contacto sólido-gas se pueden dividir en tres principales categorías:

1. Lecho fijo o cama móvil
2. Lecho fluidizado
3. Flujo arrastrado

Knoef, (2000) realizó una revisión de los fabricantes de gasificadores en Europa, Estados Unidos y Canadá, identificando 50 fabricantes que ofrecen plantas comerciales de gasificación de los cuales 75 % de los diseños fueron de lecho fijo en corriente descendente o downdraft, 20 % eran de lecho fluidizado, 2.5 % fueron gasificadores de lecho fijo en corriente ascendente o updraft, y 2.5 % incluían varios de otros diseños. A continuación se describirá de manera general el principio de cada tipo de gasificadores.

1.5.1 Gasificadores de lecho fijo o cama móvil

En este tipo de reactores el medio de gasificación (aire, oxígeno y vapor de agua o una combinación) transporta lentamente las partículas de biomasa hacia abajo del reactor por gravedad en un lecho fijo generando de esta manera el gas. Estos reactores también son denominados de cama móvil, debido a que el combustible se mueve hacia abajo del gasificador como un tapón. Una ventaja de estos equipos es que son construidos a bajos costos debido a sus pequeñas dimensiones. La capacidad de estos equipos se encuentra entre 10 kWh–10 MWh. Entre estos gasificadores se encuentran los de lecho en flujo descendente (downdraft) y ascendente (updraft) y flujo entrecruzado o crossdraft (Basu, 2010; Higman y van der Burgt, 2008). En la Tabla 1.2, se presenta un resumen de las principales características de estos equipos comparando la gasificación de madera y que de acuerdo a la revisión de Knoef, (2000) son los más usados en varias partes del mundo.

Para la ejecución de este proyecto se usó un reactor de gasificación de lecho fijo en flujo ascendente o tipo updraft, debido a las características encontradas en la biomasa a tratar. Más adelante se abordara de manera más detallada las características de este tipo de gasificador.

Tabla 1.2. Algunas características de los gasificadores de lecho fijo (Basu, 2010).

Combustible (madera)	Flujo descendente (downdraft)	Flujo ascendente (updraft)	Flujo entrecruzado (crossdraft)
Contenido de humedad (% en base húmeda)	25 máximo	60 máximo	10–20
Contenido de cenizas (% en base seca)	6 máximo	25 máximo	0.5–1.0
Temperatura de fusión de las cenizas (°C)	>1250	>1000	
Tamaño de partícula (mm)	20–1000	5–100	5–20
Rango de aplicación (MW)	1–2	2–30	
Temperatura de salida del gas (°C).	700	200–400	1250
Alquitranes (g/N m ³)	0.015–3.0	30–150	0.01–0.1
Poder calorífico inferior del gas LHV (MJ/N m ³)	4.5–5.0	5–6	4.0–4.5
Eficiencia térmica del gas (%)	85–90	90–95	75–90
Turn-down ratio (–)	3–4	5–10	2–3
Carga de la chimenea (MW/²)		<2.8	

1.5.2 Gasificadores de lecho fluidizado

Un lecho fluidizado está compuesto de sólidos granulares, los cuales se mantienen en un estado semi-suspendido (estado fluidizado) por los cuales pasa el agente gasificante a velocidades controladas. Los gasificadores de lecho fluidizado ofrecen una excelente mezcla de la biomasa a gasificar y el agente gasificante, promoviendo la transferencia de calor y masa en el sistema. Esto asegura una distribución uniforme del material en lecho y solo una pequeña cantidad del material alimentado es eliminado junto con las cenizas producidas. Basu, (2006) explica que estos tipos de gasificadores no se ven afectados por la calidad del combustible debido a la excelente mezcla sólido-gas y la gran inercia térmica del lecho, esto propicia que el material alimentado no se aglomere (Higman y van der Burgt, 2008).

Los gasificadores de lecho fluidizado son apropiados para unidades de tamaño medio, es decir con capacidades de 5 MWh–100 MWh. Son apropiados para la gasificación de biomasa ya que la producción de alquitranes son bajas (10 g/N m^3) pero tienen el inconveniente que el gas obtenido sale con una gran cantidad de polvo y los costos de energía que se requieren para su operación son muy altos (Basu, 2006).

Por otro lado, la temperatura de operación de estos gasificadores está restringida a ser menor del punto de fusión de las cenizas ya que estas se convierten en escorias y pueden perturbar la fluidización del lecho. Otro inconveniente se encuentra relacionado con el tamaño de partícula del combustible, si este es demasiado fino este será arrastrado por el gas de síntesis y sacado del lecho por la parte superior. Existen diferentes tipos de gasificadores de lecho fluidizado entre ellos se encuentran los de tipo burbujeo, circulación y de dos lechos (Basu, 2010).

1.5.3 Gasificadores de flujo arrastrado

Este tipo de reactores de gasificación la alimentación y el agente gasificante son alimentados en contracorriente. El tiempo de residencia de estos reactores es corto, alrededor de segundos, el combustible se debe alimentar en un tamaño igual o menor a 100 micras para promover la transferencia de masa y el permitir el transporte del gas. Un inconveniente es el manejo de temperaturas muy altas (mayores a $1900 \text{ }^\circ\text{C}$) para evitar una mala conversión debido al corto tiempo de residencia. Este aumento en la temperatura trae un aumento en los costos de operación. Todos los gasificadores de flujo arrastrado operan en un rango de temperaturas propicio para convertir las cenizas en escorias, las altas temperaturas también demandan una gran cantidad de oxígeno. Estos gasificadores son adecuados para todo tipo de carbón excepto para el de bajo rango como el lignito y la biomasa por su alto contenido de humedad. Los gasificadores de lecho arrastrado son usados para grandes operaciones ya que pueden abastecer una demandas de energía mayores a 50 MWh (Basu, 2010; Higman y van der Burgt, 2008).

1.6 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN EN UN GASIFICADOR DE LECHO FIJO

En el presente proyecto se diseñó un reactor de lecho fijo en flujo ascendente o updraft para tratar el estiércol de ganado bovino que se genera en los ranchos de la empresa de lácteos Alpura. Así que nos enfocaremos a describir el proceso termoquímico de gasificación para un reactor de lecho fijo ya que el reactor utilizado en este trabajo se encuentra dentro de esta clasificación. El proceso termoquímico de gasificación en un reactor de lecho fijo se lleva a cabo en cuatro diferentes zonas:

1. Secado
2. Descomposición térmica o pirólisis
3. Reducción o gasificación
4. Combustión u oxidación

1.6.1 Zona de Secado

Es la primera zona del proceso gasificación, en esta zona la biomasa recién alimentada recibe calor que fue liberado de la zona de oxidación por las reacciones de origen exotérmico que se llevan a cabo en esta parte del reactor, en la etapa de secado la biomasa pierde su contenido de agua que es liberada en forma de vapor. La zona de secado es de origen endotérmico, la temperatura en esta zona está en un rango de 100 a 200 °C. En esta zona se inicia la pérdida del contenido volátil de la biomasa (Basu, 2010; Gordillo, *et al.*, 2009).

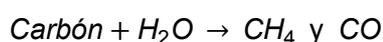
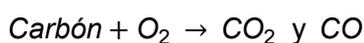
1.6.2 Zona de descomposición térmica o pirólisis

Es la segunda zona de un gasificador de lecho fijo. En esta la biomasa inicia un proceso de descomposición bajo condiciones de oxígeno muy bajas o en ausencia total. La temperatura en esta parte del reactor puede estar entre 180 a 650 °C. En esta zona las moléculas grandes de la biomasa son descompuestas en productos sólidos (carbón y cenizas), líquidos (alquitranes, hidrocarburos pesados y agua) y gases que pueden ser CO₂, H₂O, CO, C₂H₂, C₂H₄, etc. Estos productos dependerán de la naturaleza de la biomasa alimentada en el reactor. (Basu, 2010; Gordillo, *et al.*, 2009; Rezaiyan, 2005).

1.6.3 Zona de reducción o gasificación

Esta zona es la tercera zona de un reactor de lecho fijo, es seguida de la zona de pirólisis esta etapa es el resultado de una serie de reacciones de tipo heterogéneo entre el carbón de la biomasa, vapor de agua, dióxido de carbono, oxígeno e hidrógeno contenidos en el reactor. De todas estas reacciones la de gasificación del carbón es la más importante, el carbón producido en la zona de pirólisis no es carbono puro, contiene hidrógeno y oxígeno. Esta zona es termodinámicamente inerte ya que las reacciones ocurridas son de tipo exotérmico y endotérmico y la temperatura en el reactor puede estar entre 650 y 1000 °C (Basu, 2010; Rezaiyan, 2005).

La gasificación del carbón de la biomasa envuelve diversas reacciones entre el carbón y los medios de gasificación. Algunas de estas reacciones con el carbón, dióxido de carbono (CO₂), hidrógeno (H₂), vapor de agua (H₂O) y metano (CH₄) son las siguientes:



1.6.4 Zona de combustión u oxidación

La energía que demanda el proceso de gasificación a través de las zonas de secado y pirólisis puede ser suministrada con la energía térmica que se libera en la zona de combustión, debido a la gran cantidad de reacciones de tipo exotérmico que se llevan ahí. En esta zona el carbón proveniente de la zona de gasificación se pone en contacto con el oxígeno suministrado en el reactor, si la presión del oxígeno es suficientemente alta reacciona con el carbón para formar dióxido de carbono, esta reacción es altamente exotérmica. Otras reacciones que se presentan en esta zona se llevan a cabo entre el combustible que no ha reaccionado, y la combustión de algunos compuestos volátiles. La temperatura en esta zona del reactor generalmente está arriba de 800–1100 °C (Basu, 2010; Rezaiyan, 2005).

1.7 REACCIONES QUÍMICAS INVOLUCRADAS EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN

El proceso de gasificación es muy complejo porque involucra un gran número de reacciones, algunas de las reacciones que pueden tomar lugar entre el carbón, el oxígeno, vapor de agua, hidrógeno y metano son las siguientes:

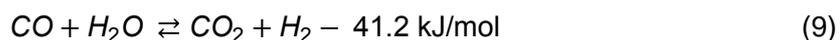
Reacciones de gasificación



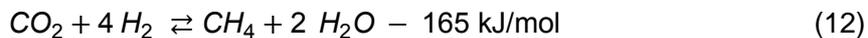
Reacciones de oxidación



Reacción de desplazamiento vapor-gas



Reacciones de metanación



Reacciones de reformación de vapor



El valor numérico al final de la reacción indica el valor del ΔH_R a una temperatura de 25 °C como referencia, presentando un valor negativo en el caso de una reacción exotérmica y un valor positivo para una reacción de tipo endotérmico. A continuación, se describe de manera general algunas de las reacciones listadas anteriormente que tienen lugar en el gasificador.

Las reacciones (1) a (4) son de tipo heterogéneo, las dos primeras son endotérmicas y las reacciones (3) y (4) son exotérmicas. La reacción (1) es conocida como *Boudouard*, la reacción (2) es conocida como *vapor-carbono* es la más importante reacción de gasificación y se ve favorecida por las altas temperaturas y las bajas presiones. La reacción (3) es conocida como reacción de *hidrogasificación* la cual es muy lenta excepto a altas presiones (Basu, 2010; Rezaiyan, 2005).

La mayoría del oxígeno inyectado al reactor, ya sea como oxígeno puro o aire es consumido por las reacciones (4), (5) y (6). De las reacciones de oxidación la número (5) es la más importante ya que es la que libera más energía, 394 kJ/kmol de carbón consumido. Otra reacción que proporciona energía a las zonas de secado y pirólisis es la (4) con 111 kJ/mol, además de producir gran cantidad de CO esta reacción es relativamente lenta (Rezaiyan, 2005).

La reacción (8) se llama de conversión húmeda es ligeramente exotérmica e importante si se desea la producción de hidrógeno. Esta reacción tiene gran dependencia con la temperatura y a 1000 °C alcanza el equilibrio rápidamente pero a temperaturas bajas necesita la presencia de un catalizador. El rendimiento óptimo se obtiene a bajas temperaturas hasta 500 °F (260 °C) en presencia de un catalizador y la presión no tiene ningún efecto sobre la conversión de hidrógeno (Petersen y Werther, 2005). Por otro lado la reacción más importante de metanación es la (11), es una reacción de tipo exotérmica, se desarrolla muy lentamente a bajas temperaturas en ausencia de un catalizador (Rezaiyan, 2005).

Algunas reacciones ocurren simultáneamente en el reactor de gasificación y es muy difícil tener un control del proceso. Por esta razón se debe tener cuidado al momento de seleccionar la presión y temperatura de operación del reactor así como la relación de agente gasificante para disminuir cierta cantidad de algunos productos no deseados.

1.8 PROCESO DE GASIFICACIÓN EN UN REACTOR DE LECHO FIJO EN FLUJO ASCENDENTE O UPDRAFT

En un reactor de gasificación de lecho fijo en flujo ascendente o updraft (Figura 1.1) la biomasa es alimentada por la parte superior del equipo y fluye hacia abajo mientras va reaccionando. Por otra parte el agente gasificante que puede ser aire, oxígeno y vapor o una mezcla de estos es alimentado por la parte inferior y el gas combustible producido sale por la parte de arriba. La biomasa se mueve a contracorriente del flujo de gas y las cenizas caen al fondo del reactor. El proceso de gasificación ocurre en cuatro diferentes zonas: secado, pirólisis, reducción o gasificación y combustión u oxidación.

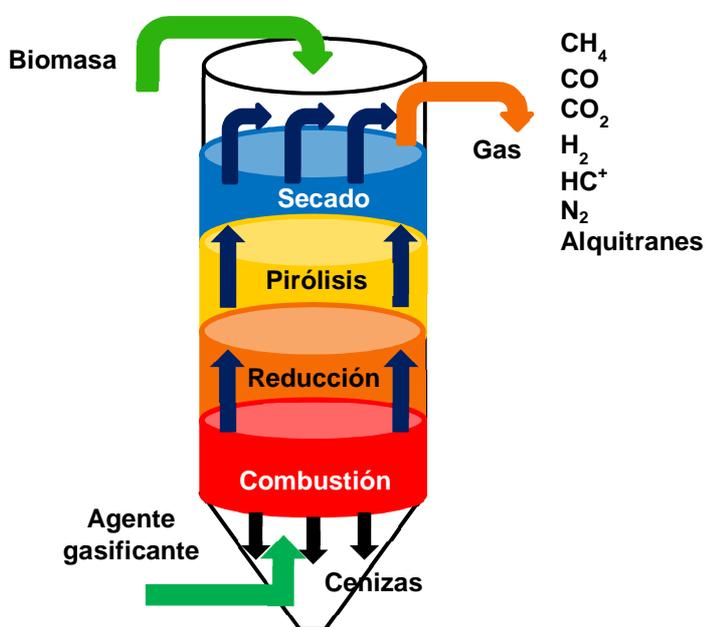
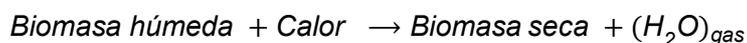


Figura 1.1. Reactor de gasificación en de lecho fijo en corriente ascendente o updraft.

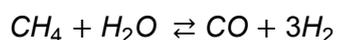
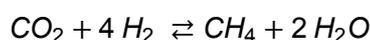
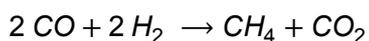
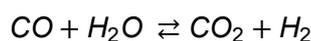
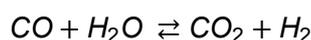
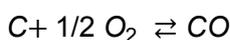
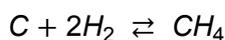
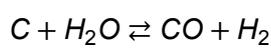
La zona de secado es la primera etapa del proceso de gasificación, la biomasa alimentada recibe calor que fue liberado de la zona de oxidación por las reacciones de origen exotérmico. La biomasa pierde su contenido de agua que es liberada en forma de vapor. Por cada kg de humedad en la muestra se necesitan cerca de 2260 kJ de energía extra para vaporizar el agua. La zona de secado está representada por la siguiente reacción:



La biomasa seca después pasa a la zona de pirólisis o devolatilización en la cual inicia un proceso de descomposición bajo una atmosfera muy pobre de oxígeno o en ausencia de este gas debido a un incremento de la temperatura en el reactor. La biomasa es transformada en productos sólidos (carbón y cenizas), líquidos (alquitranes, hidrocarburos pesados y agua) y gases que pueden ser CO₂, H₂O, CO, C₂H₂, C₂H₄, etc. El proceso de pirólisis puede estar representado con la siguiente reacción:

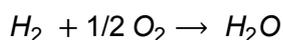
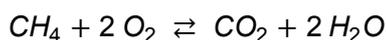
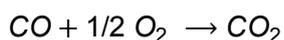
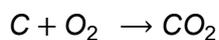


En la tercera zona de un gasificador updraft ocurren una serie de reacciones de tipo heterogéneo entre el carbón de la biomasa, vapor de agua, dióxido de carbono, oxígeno e hidrógeno. Esta zona es termodinámicamente inerte, ya que las reacciones ocurridas son de tipo exotérmico y endotérmico. Algunas de las reacciones que toman lugar en esta parte del gasificador son las siguientes:



La última zona dentro de un reactor de lecho fijo tipo updraft es la zona de combustión, en esta etapa del proceso el oxígeno y el vapor de agua reaccionan con el carbón restante para producir CO₂, CO, H₂ y energía en forma de calor.

El calor producido en esta zona es transportado por convección y difusión a las zonas altas del reactor para proporcionar la energía requerida en las zonas de gasificación, pirólisis y secado. Esta etapa del proceso de gasificación puede estar ejemplificada mediante las siguientes reacciones:



Algunas ventajas e inconvenientes del gasificador de lecho fijo updraft

Algunas de las ventajas que tiene este tipo de gasificador es la simplicidad de su diseño, las altas conversiones del combustible en gases y la eficiencia calórica del reactor ya que el gas que se produce en el proceso deja su calor sensible a lo largo del cuerpo del reactor saliendo con una temperatura relativamente baja de 200 a 400 °C. Otra de las ventajas sobre otros equipos de gasificación es que se puede alimentar combustibles con una humedad arriba del 60 % y con un alto contenido de cenizas (arriba de 25 %).

Entre las desventajas que tiene este tipo de gasificadores está la producción de importantes cantidades de alquitrán y algunos productos condensables generados en la zona de pirólisis, ya que el gas no pasa por la zona de combustión y estos productos no se quema. Esto no es importante si el gas se usa para servicios de calentamiento, pero si es usado para motores requiere de un tratamiento de limpieza para quitarle los alquitranes y polvos.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

- Determinar la caracterización del estiércol de ganado bovino proveniente del rancho San Fernando propiedad del grupo Alpura.
- Desarrollar un prototipo experimental para la gasificación de estiércol de ganado bovino.
- Realizar un estudio experimental de las principales variables involucradas en la gasificación de biomasa.
- Encontrar las condiciones favorables de experimentación para las cuales el gas sintetizado cuente con una composición apropiada para ser usado posiblemente como gas combustible y abastecer servicios de calentamiento o generación de energía eléctrica o en su defecto ser usado como gas de síntesis para la elaboración de productos como metanol.
- Realizar un balance de materia y energía del proceso de gasificación.

II. METODOLOGÍA

La estrategia que se planteó para la ejecución del presente proyecto estuvo integrada de las siguientes etapas:

1. Elección de la fuente de abastecimiento de la biomasa (estiércol de ganado bovino).
2. Caracterización del estiércol de ganado bovino.
3. Diseño del sistema de gasificación.
4. Establecimiento de la técnica analítica.
5. Pruebas preliminares y elección de las variables en el estudio experimental.
6. Balances de materia y energía de las condiciones más apropiadas encontradas en el estudio experimental.

2.1 FUENTE DE ABASTECIMIENTO DE LA BIOMASA

En los ranchos lecheros propiedad de la empresa Alpura se generan grandes cantidades de residuos principalmente estiércol que es una mezcla de residuos de excreta, orina, agua material constituyente de las camas y arena, cada vaca produce aproximadamente 47.2 kg por día. La gestión que se le da al estiércol puede ser mediante arrastre de sólidos o golpe de agua. Los tratamientos que se le dan a estos residuos varían en cada uno de los 150 ranchos, estos pueden ser a través de separación de sólidos, lagunas aerobias o biodigestores y compostaje.

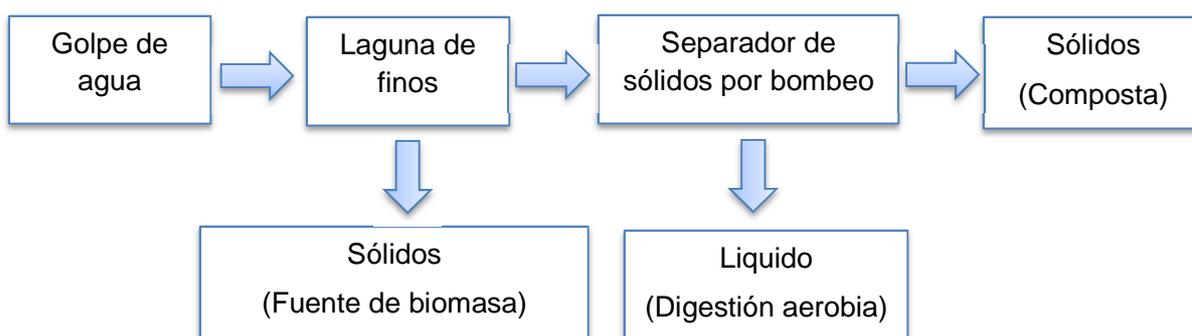


Figura 2.1. Diagrama de proceso en la gestión del estiércol del rancho San Fernando.

Las muestras de estiércol que se utilizaron para la ejecución del presente trabajo provinieron de la laguna de finos del proceso de gestión del estiércol de ganado vacuno del rancho San Fernando perteneciente al grupo Alpura.

2.2 CARACTERIZACIÓN DEL ESTIÉRCOL

La segunda etapa de la estrategia propuesta en la realización del presente proyecto fue la caracterización del estiércol. Los resultados arrojados en estas determinaciones se tomaron en consideración para el diseño del gasificador y del estudio experimental. Las propiedades de la biomasa que se determinaron fueron las siguientes:

- Contenido de humedad
- Contenido de cenizas y metales presentes en el estiércol
- Contenido de material volátil y carbono fijo
- Contenido energético
- Composición elemental

2.2.1 Contenido de humedad

El contenido de humedad que se determinó fue de tipo libre. Para determinar el contenido de humedad libre se tomaron diferentes muestras de estiércol proveniente de la laguna de finos, un gramo de cada muestra fue puesto en charolas previamente llevadas a peso constante. El secado de las muestras se ejecutó bajo una temperatura constante de 80°C durante 8 horas hasta obtener peso constante. La humedad que se reporta en la sección de resultados se encuentra en base húmeda.

Otro método mediante el cual se realizó un análisis próximo del estiércol es decir, se determinó la humedad (M), el contenido de material volátil (MV), las cenizas ($Cenizas$) y contenido de carbono fijo (CF) fue mediante un análisis termogravimétrico diferencial (DGT) el cual se llevó a cabo pesando 0.020 g de muestra de estiércol en una capsula de porcelana y analizada en un calorímetro diferencial de barrido Instrument Specialits Incorporated STA 1500 la muestra fue calentada desde una temperatura de 25 °C a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C por minuto. El termograma obtenido de esta determinación es mostrado en la sección de resultados.

2.2.2 Contenido de cenizas y metales presentes en el estiércol

Para la determinación del contenido de cenizas en la biomasa se pesó 1 g de muestra de estiércol seco fue llevada a calcinar en un crisol previamente puesto a peso constante. La muestra fue calcinada a una temperatura de 700 °C durante un tiempo de 1.5 horas en una mufla Thermolyne 48000 posteriormente la muestra fue llevada a temperatura ambiente para ser pesada.

La concentración algunos metales tales como sodio (Na), magnesio (Mg), aluminio (Al), silicio (Si), potasio (K), calcio (Ca), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), zinc (Zn) presentes en la muestra de estiércol fueron determinadas pesando un gramo de muestra de estiércol seco en un crisol puesto a peso constante y llevados a una mufla Thermolyne 4800 para calcinar la muestra a una temperatura de 700 °C por 3 horas.

Por otro lado una solución 1:1 en volumen de ácido nítrico (HNO₃) con agua desionizada fue preparada. 10 mL de la solución 1:1 en volumen de HNO₃ fue agregada al crisol posteriormente se enjuago con agua desionizada y fueron puestos a ebullición en una parrilla Thermolyne modelo Nuova por 30 minutos, esta solución se llevó a temperatura ambiente y fue filtrada y aforada en un matraz de 100 mL para posteriormente realizar las determinaciones de estos metales mediante la técnica de absorción atómica.

La concentración de los metales se determinó en un espectrofotómetro de absorción atómica Varian Spectro 250 Plus, inyectando una muestra de la solución de 100 mL al espectrofotómetro.

2.2.3 Contenido de material volátil y carbono fijo

Para determinar el contenido de material volátil en la biomasa utilizada en el presente proyecto se utilizó una muestra de estiércol procedente de la laguna de finos del rancho San Fernando. 10 g de muestra fue puesta en un crisol previamente llevado a peso constante. La muestra fue colocada en una mufla Thermolyne 48000 a una temperatura de 950 °C durante un periodo de siete minutos. Posteriormente se llevó a temperatura ambiente y fue pesada.

Por otro lado, el contenido de carbono fijo de la muestra de estiércol fue determinado de manera indirecta con la siguiente ecuación reportada por Basu, (2010):

$$CF = 1 - M - MV - Cenizas$$

En la cual (*MV*) es el contenido de material volátil, (*Cenizas*) es el contenido de cenizas y (*M*) se reporta como el contenido de humedad en la muestra.

El contenido de material volátil y carbono fijo también fue determinado mediante un análisis termogravimétrico diferencial (DGT) el cual nos proporciona un registro del descenso peso de la biomasa en forma continua, en este caso se midió la pérdida de peso de la muestra respecto a la temperatura.

2.2.4 Contenido energético

Para la determinación del contenido energético se mandaron diferentes muestras de estiércol provenientes de la laguna a los laboratorios ABC Química Investigación y Análisis S.A de C. V. para determinar su contenido energético. Los resultados que se reportan en esta investigación son el poder calorífico superior (PCS) y el poder calorífico inferior o (PCI).

2.2.5 Composición elemental

Para tener una referencia del contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre de la biomasa utilizada en este proyecto se tomaron los resultados de tres diferentes fuentes en las cuales se determinó la composición elemental. Tillman, (1978), Landeene, (1982) y Young y Pian, (2003) determinaron el análisis elemental de C, H, O, N y S para el estiércol de ganado vacuno. De estos tres análisis se utilizó un promedio para calcular el aire teórico estequiométrico para la combustión de la biomasa.

El aire teórico o estequiométrico se refiere a la cantidad de oxidante (oxígeno o aire) que es justamente suficiente para quemar el carbono, hidrógeno y azufre en un combustible. Para dar dióxido de carbono, vapor de agua y dióxido de azufre (Perry, *et al.*, 2003).

El análisis elemental da la humedad permanente del combustible como hidrógeno y oxígeno, y supone que todo el oxígeno está combinado con el hidrógeno. La relación de combinación del hidrógeno al oxígeno es de 1 a 8 en peso, por lo tanto, el peso neto de hidrógeno disponible para una posterior oxidación vendrá dado por $(H-O/8)$. La expresión para calcular la relación de aire teórico respecto a la cantidad de combustible esta reportada por Dean, (1999).

$$\text{kg de aire} / \text{kg de combustible} = 11.5 C + 34.5 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 4.32 S$$

En la Tabla 2.1 se presentan los resultados obtenidos del contenido de C, H, O, N y S en por ciento en peso para el estiércol de ganado bovino de tres diferentes trabajos y de los cuales se determinó un promedio el cual fue utilizado para calcular el aire teórico o estequiométrico para determinar la cantidad de agente gasificante (aire) para llevar a cabo los experimentos de gasificación.

Tabla 2.1. Determinación del contenido elemental de tres diferentes trabajos y promedio utilizado en el presente trabajo.

Elemento	Tillman (1978)	Landeene (1982)	Young y Pian (2003)	Promedio Utilizado
Carbono	42.7	46.2	44.65	44.52
Hidrógeno	5.5	5.6	5.85	5.65
Oxígeno	31.3	23.1	38.18	30.86
Nitrógeno	2.4	3	2.05	2.48
Azufre	0.3	1.3	0.31	0.64
Cenizas	17.8	20.8	8.96	15.85

De acuerdo a la ecuación anterior y al contenido promedio de C, H, O, N y S de los tres trabajos utilizados, el aire teórico estequiométrico para llevar a cabo la completa combustión del estiércol de ganado vacuno utilizado en el presente trabajo fue de 6267 L aire/kg combustible. A partir de este valor se determinó la fracción de aire estequiométrico para ejecutar las pruebas experimentales de gasificación.

2.3 DISEÑO DEL SISTEMA DE GASIFICACIÓN

El sistema de gasificación que se propuso para tratar el estiércol de ganado vacuno estuvo integrado por un gasificador de lecho fijo en flujo ascendente o updraft, un cambiador de calor de tubo espiral, un lavador de gases, y un sistema de succión. En los siguientes subtemas se abordará de manera más detallada el funcionamiento del sistema de gasificación propuesto en este proyecto y algunos detalles del diseño del reactor utilizado.

2.3.1 Descripción global del proceso de gasificación

El proceso de gasificación propuesto en esta investigación (ver Figura 2.2) inicia con la recolección de la biomasa, posteriormente se le da un acondicionamiento para ser alimentada al reactor de gasificación.

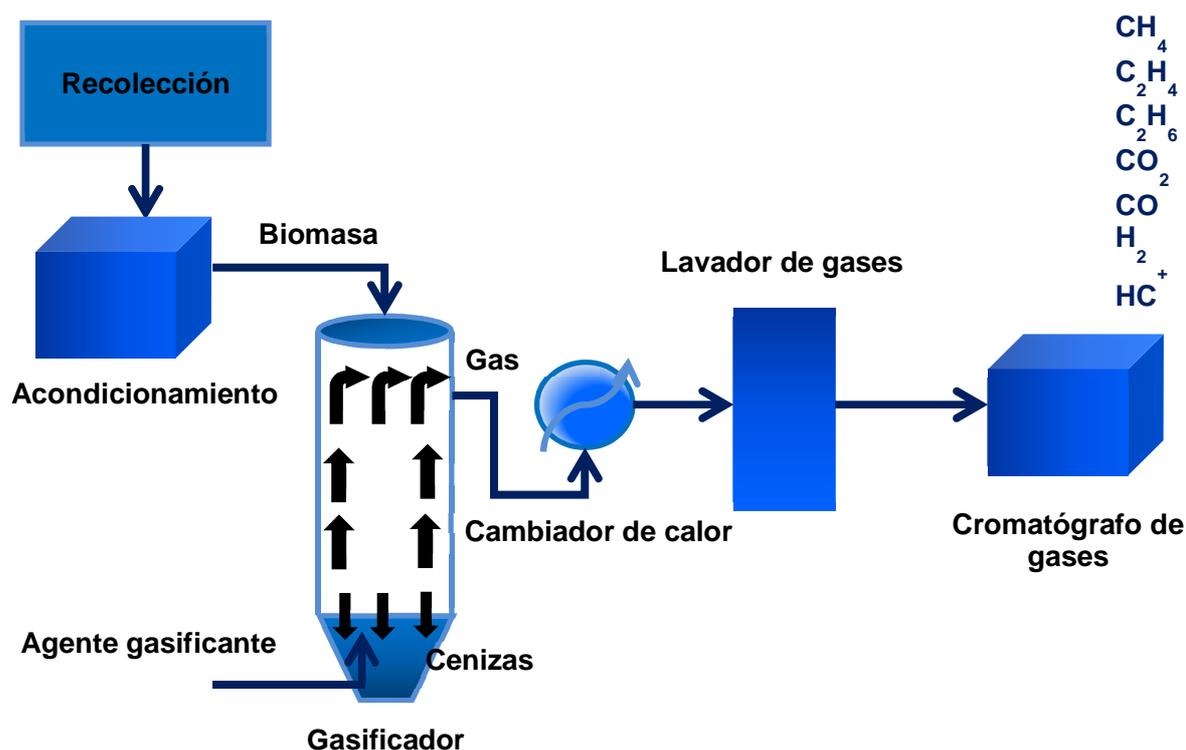


Figura 2.2. Diagrama esquemático del proceso de gasificación de estiércol de ganado bovino.

En el acondicionamiento de la biomasa primero se realiza una reducción de la cantidad de agua contenida en la muestra en un secador de charolas con convección forzada el cual tiene una capacidad para 24 kg/día, la temperatura de secado fue de 70 °C. Alcanzada la humedad de la muestra a gasificar pasa a la siguiente etapa de acondicionamiento consiste en una reducción de tamaño en un molino de martillos Veyco MMV 16. El estiércol acondicionado a la humedad dependiendo del valor del experimento a realizar y a un tamaño de partícula entre 425 y 500 micrómetros, determinado en un analizador de tamaño de partículas Malvern-Scirocco 2000 es alimentado a un reactor de gasificación de lecho fijo en flujo ascendente o updraft.



Figura 2.3. Sistema de gasificación de estiércol de ganado bovino.

El gasificador previamente es llevado a la temperatura de operación a probar. Alcanzada la temperatura la biomasa es alimentada por la parte superior del reactor con un tornillo sin fin. Por otro lado el agente gasificante en este caso aire del ambiente es alimentado por la parte inferior del reactor pasando previamente por una válvula de aguja y un flujómetro para asegurar el volumen de aire correcto al reactor. En la Figura 2.3 se presenta una imagen del sistema de gasificación utilizado en el presente proyecto.

La mezcla de gases combustibles generados dentro del reactor es extraída por la parte superior mediante un sistema de succión y fluyen hacia un cambiador el cual tiene el objetivo de disminuir la temperatura de los gases combustibles y algunos productos condensables son eliminados de la corriente gaseosa. Esta misma mezcla de gases fluye hacia un lavador de gases en el cual son eliminados otros productos condensables y partículas que fueran arrastradas del reactor. Finalmente el gas sale del sistema para ser analizado por cromatografía de gases o en su defecto pasa a un quemador. El gasificador cuenta con un sistema de control mediante el cual se registran y manipulan las temperaturas de las diferentes zonas de reactor, la temperatura de la mezcla de gases a la salida, se puede ajustar la temperatura de salida del cambiador de calor y la alimentación de la biomasa al reactor.

2.3.2 Diseño del reactor de gasificación

El reactor de gasificación utilizado en el presente trabajo es de lecho fijo en flujo ascendente el cual fue construido de cerámica refractaria en forma cilíndrica con un diámetro interno y externo de 20 y 25 cm respectivamente. El cuerpo del reactor tiene una longitud de 60 cm con un fondo cónico de 20 cm que tiene la finalidad de recibir las cenizas producidas del proceso. El reactor cuenta con un tapón en el fondo de la sección cónica que permite la eliminación de las cenizas producidas en el proceso.

El equipo se encuentra aislado con un material de fibra de cerámica con un espesor de 15 cm y su cubierta es de acero inoxidable. El calentamiento inicial del reactor se lleva a cabo mediante una serie de resistencias eléctricas incrustadas en el cuerpo del reactor, éstas se encuentran localizadas a 0, 10, 20, 35 y 45 cm con sus respectivos sensores (T_1 , T_2 , T_3 , T_4 y T_5) y controles de temperatura. La salida de gas se encuentra localizada en la parte superior a 10 cm del cuerpo del reactor.

El cuerpo del reactor tiene dos puertos de muestreo a 20 y 50 cm de distancia (M_1 y M_2). Por otra parte la entrada del agente gasificante se encuentra en la parte inferior a 2 cm del cuerpo del reactor. La materia orgánica es alimentada desde una tolva por la parte superior del reactor con un tornillo sin fin. En la Figura 2.4 se presenta el diagrama esquemático del reactor de lecho fijo en flujo ascendente utilizado en el presente trabajo.

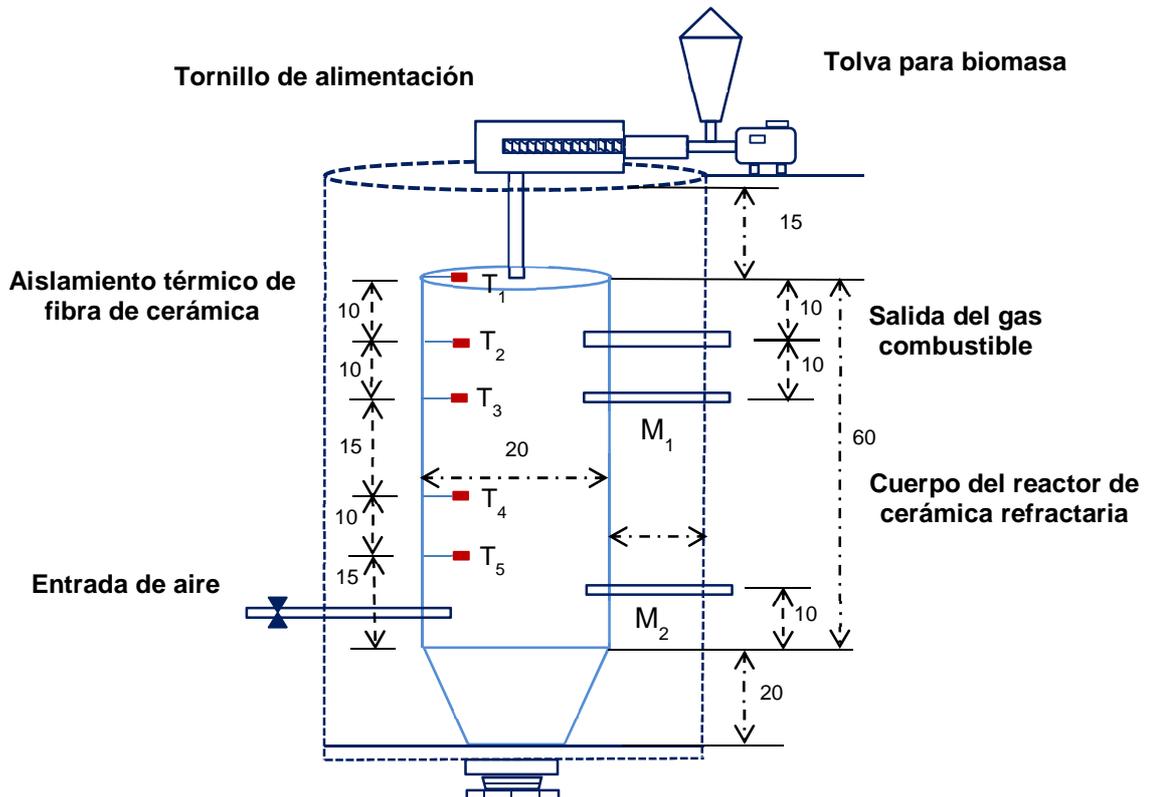


Figura 2.4. Diagrama esquemático del reactor de gasificación utilizado en la gasificación de estiércol de ganado bovino.

2.4 ESTABLECIMIENTO DE LA TÉCNICA ANALÍTICA

Para obtener la composición de la mezcla de gases obtenidos en la gasificación de estiércol de ganado bovino se recurrió a la técnica analítica de *cromatografía de gases*, que es un método usado principalmente para la separación de los componentes de una muestra, en la que los componentes se distribuyen en dos fases, una de las cuales es estacionaria, mientras la otra es móvil (Noa-Pérez, *et al.*, 2003).

En la cromatografía de gases la fase móvil está integrada por la mezcla a resolver y, en la mayoría de los casos por un gas no retenible o inerte adicional que sirve para llevar en sí o empujar la mezcla y los componentes separados que recibe el nombre de gas acarreador. Por otro lado la fase estacionaria puede estar formada por un sólido, en cuyo caso la retención selectiva de los componentes de la mezcla a resolver se debe a fenómenos consecutivos de adsorción y desadsorción o por un líquido viscoso depositado sobre un soporte sólido, como la propia pared de la columna cromatográfica, que servirá como soporte de este líquido (Jennings, Walter, 1987; Storch, J. M. ,1975).

Se realizó una revisión en diferentes trabajos de gasificación de biomasa con el objetivo de determinar cuáles eran los principales componentes que se encontraban en la mezcla de gases producidos con este tratamiento termoquímico. A partir de esto se pidió preparar una mezcla de composición conocida en la que los gases encontrados en la revisión estuvieran presentes para hacer uso de ella como estándar analítico. En la Tabla 2.2 se presenta la composición de la mezcla estándar de gases elaborada por Praxair.

Tabla 2.2. Composición de la mezcla estándar de gases.

Sustancia	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Porcentaje en volumen
Acetileno	C ₂ H ₂	26.04	0.01
Etileno	C ₂ H ₄	28.05	0.05
Etano	C ₂ H ₆	30.07	0.05
Propano	C ₃ H ₈	44.10	0.02
Isobutano	C ₄ H ₁₀	58.12	0.01
Pentano	C ₅ H ₁₂	72.15	0.01
Monóxido de carbono	CO	28.01	0.05
Dióxido de carbono	CO ₂	44.01	0.05
Metano	CH ₄	16.04	0.05
Nitrógeno	N ₂	28.00	0.68

En un cromatógrafo los gases pasan a un tubo delgado denominado columna cromatográfica, la cual puede llegar a medir varios metros de longitud, y a través de ella se van desplazando gracias a que los gases son impulsados por un gas de arrastre (helio por ejemplo). La migración es diferencial, esto es, cada gas avanza con una velocidad distinta debido a que la columna se encuentra rellena casi en su totalidad de sólidos de constitución especial que retienen a los componentes de manera diferencial. Gracias a ésto, los componentes de la mezcla abandonan la columna en diferentes tiempos (parámetro conocido como *tiempo de retención*). Cada gas ya separado se introduce a un detector, que va registrando su presencia midiendo alguna propiedad física (índice de refracción, conductividad etc), y de esa manera es analizada la muestra (Jennings, Walter, 1987; Storch, J. M. ,1975).

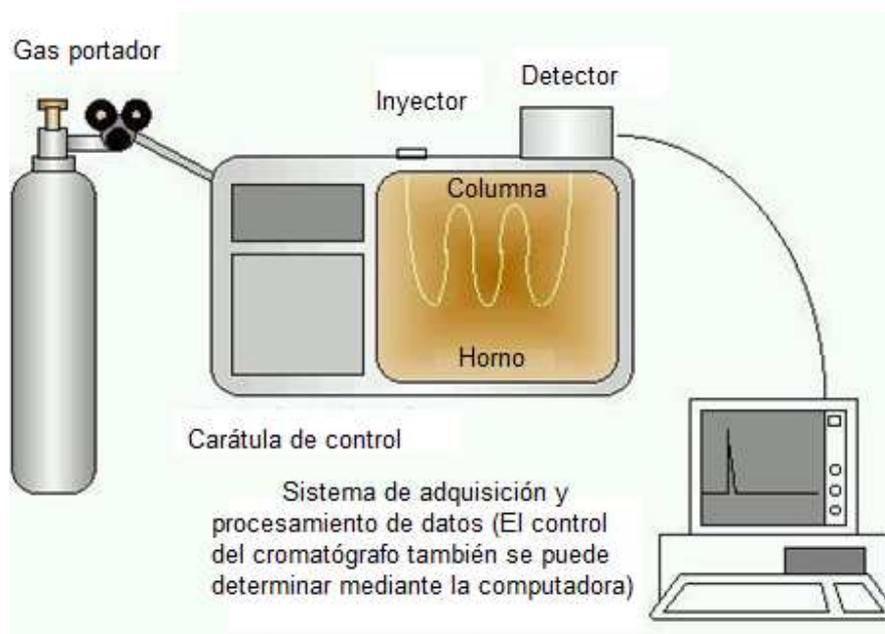


Figura 2.5. Elementos de un cromatógrafo de gases.

Por otro lado el fabricante de la columna cromatográfica entrega junto con ésta una descripción detallada de los diferentes tiempos con los que cada componente es retenido (bajo condiciones de operación cuidadosamente seleccionadas), se puede identificar automáticamente la naturaleza de cada uno conforme abandonan la columna cromatográfica. El cromatógrafo de gases (ver Figura 2.5) cuenta con un sistema computacional que permite manipular la temperatura reinante en la columna cromatográfica y el flujo con el que el gas de arrastre o portador opera para que la separación se lleve a cabo de manera óptima.

La detección de cada componente queda registrada en un diagrama bidimensional llamado *cromatograma* como un *pico* o *máximo* cuya prominencia es función directa de la concentración del gas, la cual se cuantifica en función del *número de unidades de área arbitrarias bajo la curva* que dicho máximo posea (parámetro calculado por el software del equipo de cómputo del cromatógrafo). En la Figura 2.6 se muestra la apariencia del cromatograma de una mezcla de ocho componentes.

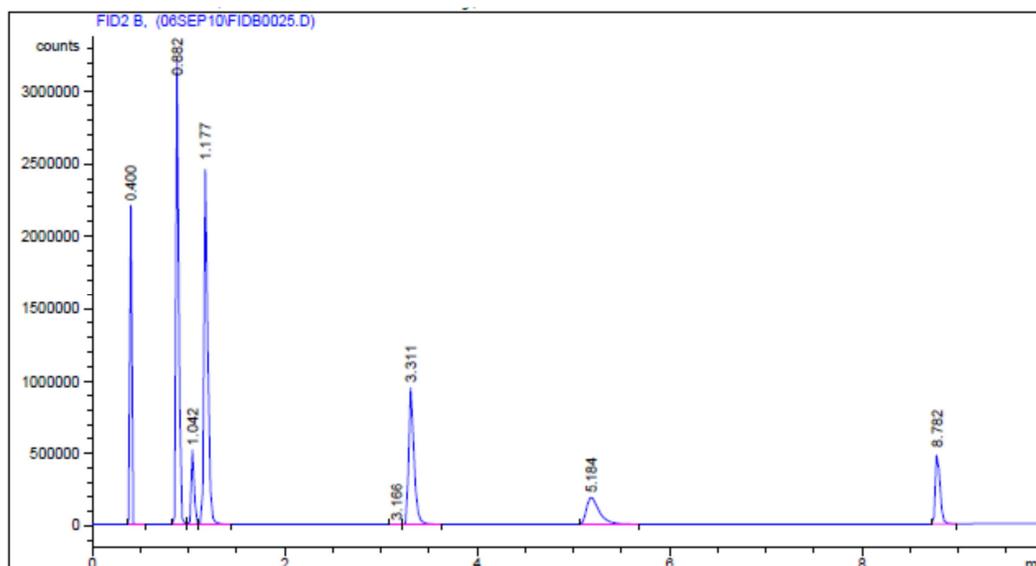


Figura 2.6. Cromatograma de una mezcla de ocho componentes.

Para contar con una relación inequívoca entre la concentración y el área bajo la curva con la cual puedan realizarse mediciones cuantitativas de una muestra problema a partir de lecturas de un cromatograma, pueden inyectarse al cromatógrafo una serie de muestras estándar de concentración conocida para cuantificar su respuesta en el cromatógrafo en función del número de unidades del área bajo la curva. De esta manera, se podrá construir una curva patrón con la que puedan realizarse determinaciones inmediatas de la concentración (Figura 2.7), auxiliándose de un software como Excel para realizar el tratamiento de datos. En el anexo A se presenta cada una de las curvas patrón utilizadas en el presente trabajo.

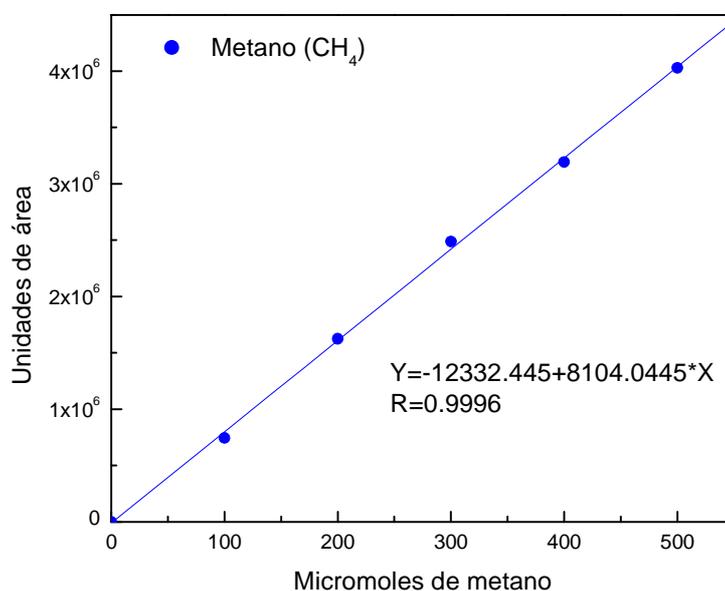


Figura 2.7. Curva estándar de metano.

2.4.1 Procedimiento para determinar los componentes de la mezcla de gases obtenidos en la gasificación de estiércol de ganado bovino

Para conocer la cantidad en la que cada gas componente se encuentra presente en una muestra problema, se ejecutó el siguiente procedimiento. El fabricante preparó el estándar de la mezcla gaseosa especificando la composición en volumen de cada componente. Las presiones que se manejaron para los gases en el detector del equipo fueron relativamente bajas: para el monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂) fue de 1.70 atm (1.76 kg/cm²); para hidrógeno (H₂) 2.04 atm (2.11 kg/cm²); para el resto de los gases 0.34 atm (0.35 kg/cm²).

Estos valores se encuentran muy alejados de aquéllos en los que deben hacerse correcciones con una ecuación de estado (valores mayores de 10 atmósferas de presión o 10.33 kg/cm^2), por lo que podemos simplificar el trabajo haciendo uso de la ecuación del gas ideal

$$PV=nRT$$

A continuación se describe lo que se realizó para efectuar las mediciones y construir las curvas patrón con las que se hicieron las mediciones.

1. Las muestras se colectaron en un recipiente de vidrio cuya capacidad fue de 503 mL. Suponiendo comportamiento ideal, el número de moles de gas que este recipiente puede contener, considerando una presión atmosférica en el laboratorio de 586 mmHg (0.77 atm), una temperatura de 17 °C (290 K) y un valor de 0.082 3 L atm/mol K de esta manera el número de moles contenidos en el recipiente es de 1.6287×10^{-2} moles.
2. Para tomar las muestras la primera acción realizada fue generar vacío con la línea de los laboratorios de la Universidad Iberoamericana en el recipiente restableciendo a continuación cuidadosamente la presión del sistema con el gas o la mezcla gaseosa estándar. Marcando en cero el vacuomanómetro, la aplicación de vacío hizo que retrocediese hasta 550 mmHg, por lo que la presión del aire bajo estas circunstancias se redujo a 36 mmHg. Al restablecer muy cuidadosamente la presión del sistema de tal manera que con las muestras gaseosas el vacuomanómetro pudiera marcar un valor nuevamente de cero. lo que se consiguió fue introducir 550 mmHg de presión. Por tal razón, de las moles de gas presentes en el recipiente, el $(550/586) \times 100 \% = 93.86 \%$ es de la mezcla a analizar y el resto es aire. De esta manera el número de moles de la muestra gaseosa a analizar dentro del recipiente fue siempre de 1.5287×10^{-2} moles.
3. Tomando como 1.5287×10^{-2} los moles totales de gas a analizar presentes en la mezcla en el recipiente (excepto el hidrógeno, que no forma parte de la misma). Así el porcentaje en volumen de los gases de la Tabla 2.2 son convertidos en número de moles reportados en la Tabla 2.3.

4. A continuación se tomó un cierto volumen de la muestra gaseosa y se inyectó en el cromatógrafo, con lo que la respuesta del pico para el componente detectado deberá ser directamente proporcional con el número de moles inyectados. El número de moles inyectadas se calcula fácilmente como sigue: sea el volumen en litros del recipiente que contiene a la muestra gaseosa a analizar V ; luego de que la jeringa con la que se toma la muestra se inserta y el émbolo se extrae, aquélla se llena con un volumen de gas dV .

Tabla 2.3. Número de moles de cada componente de la mezcla estándar presentes dentro del recipiente de vidrio en el que se colectan las muestras.

Sustancia	Fórmula	Porcentaje en volumen	Número de moles del gas presentes n
Acetileno	C_2H_2	0.01	1.5287×10^{-4}
Etileno	C_2H_4	0.05	7.6433×10^{-4}
Etano	C_2H_6	0.05	7.6433×10^{-4}
Propano	C_3H_8	0.02	3.0573×10^{-4}
Isobutano	C_4H_{10}	0.01	1.5287×10^{-4}
Pentano	C_5H_{12}	0.01	1.5287×10^{-4}
Monóxido de carbono	CO	0.05	7.6433×10^{-4}
Dióxido de carbono	CO ₂	0.05	7.6433×10^{-4}
Metano	CH ₄	0.05	7.6433×10^{-4}
Nitrógeno	N ₂	0.68	1.394×10^{-2}

Por tanto, el nuevo volumen en el que se distribuyen todas las moles de gas es ahora $V + dV$. La proporción molar que será retirada del sistema original e introducida en la muestra se puede determinar mediante la relación $dV / (V + dV)$, sin embargo, $V \gg dV$, por lo que podemos calcular el número de moles de cada gas introducidas al aparato multiplicando a dV / V por el número de moles del gas presentes n (columna de la extrema derecha, Tabla 2.3) para cada compuesto. Si dV se deja en microlitros (μL) y V siempre igual a 0.503 L, entonces basta multiplicar al producto $dV \times n$ por (2×10^{-9}) para determinar el número de moles que se introducen en el cromatógrafo.

5. En el caso del hidrógeno, dado que éste se introdujo puro por cuestiones técnicas, lo único que se requiere es hacer uso de la ecuación de los gases ideales para conocer n el número de moles introducidas al cromatógrafo a 290 K de temperatura, presión de 0.77 atm. El volumen extraído con la jeringa esta L. Si se introduce el volumen en μL entonces debe dividirse entre 10^6 el resultado que se obtenga en este caso n . Así el número de moles de hidrógeno gas fue de 1.11×10^{-2} en el contenedor de vidrio.
6. Con estas consideraciones realizadas para cada gas se midió el valor del área bajo cada pico que se obtuvo en cada una de las inyecciones a diferentes volúmenes introducidas al aparato, obteniéndose así las curvas patrón para cada componente que relacionan área bajo la curva vs. número de moles presentes como la de la Figura 2.7. Por otra parte con los datos obtenidos de las curvas estándar fue posible desarrollar una hoja de cálculo para determinar la concentración de cada componente en cada uno de los experimentos realizados en el presente trabajo.
7. Luego de realizar diferentes mediciones experimentales a diversas muestras de gases obtenidas en el sistema de gasificación propuesto en el presente trabajo, se determinó experimentalmente que la presión con la que se colectan las muestras en el sistema de gasificación es casi la atmosférica (con una incertidumbre máxima apenas de 20 mmHg, lo que representa un error de apenas un 3 %), dada esta situación se decidió no efectuar correcciones al final en la hoja de cálculo, ni medir en cada experimento realizado la presión de las muestras de gas obtenidas en el sistema de gasificación.

Es importante señalar que para la caracterización de la mezcla de gases obtenidos en la gasificación se utilizaron tres diferentes cromatógrafos. Para la determinación del hidrógeno se utilizó un cromatógrafo con detector de conductividad térmica Varian-3700 con una columna de 15ft por 1/8 DI (diámetro interno) de acero inoxidable con una fase de malla molecular 13X de 30/60 mallas. Las concentraciones de dióxido y monóxido de carbono fueron analizadas en un cromatógrafo Con detector de conductividad térmica Buck-310 con dos columnas acopladas (columna de 21 ft malla molecular 13X de 30/60 mallas y otra columna de 4 ft de sílica gel 70/230 mallas) de acero inoxidable de 1/8 DI.

Para cuantificar las concentraciones de metano, etileno, acetileno, propano, isobutano y pentano se utilizó un cromatógrafo con detector de ionización de flama Hewlett Packard 5890 con una columna HP-PLOT Q de 15 m por 0.530 mm DI y 40 μm de película.

2.5 PRUEBAS PREELIMINARES Y ELECCIÓN DE LAS VARIABLES EN EL ESTUDIO EXPERIMENTAL

Después de haber seleccionado la fuente de biomasa a utilizar así como su posterior caracterización se prosiguió al diseño del sistema de gasificación en el cual fue tratado el estiércol. La siguiente etapa fue el establecimiento de la técnica analítica para determinar la concentración de los gases generados en los diferentes experimentos. Ya habiendo alcanzado los siguientes puntos se prosiguió a realizar diferentes pruebas con el objetivo de encontrar las variables que podían tener un mayor impacto en el estudio experimental. De aquí que las variables que se seleccionaron para realizar el estudio experimental fueron la temperatura de operación del reactor, la fracción de aire teórico o estequiométrico alimentado al reactor, el contenido de humedad de la muestra a alimentar al gasificador además del tamaño de partícula de la materia orgánica y el flujo de alimentación de la muestra al reactor de gasificación.

En el caso de los parámetros temperatura de operación, la relación de equivalencia o fracción de aire estequiométrico y contenido de humedad de la muestra se probaron tres diferentes niveles o valores. Por otro lado para los parámetros de tamaño de partícula y flujo de alimentación se mantuvieron constantes a lo largo de los experimentos. Las variables dependientes o de respuesta fueron la producción de la mezcla de gases y el poder calorífico de la mezcla de gases. La combinación de los parámetros con sus respectivos niveles dio como resultado una matriz con 27 experimentos (Tabla 2.4). Cada una de las pruebas se realizó por triplicado durante el estudio experimental ejecutado en el presente trabajo.

- Temperatura de operación del reactor: 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$.
- Relación de equivalencia (RE): 0.11, 0.16 y 0.26.
- Contenido de humedad: 5, 10 y 15 % en base seca.
- Tamaño de partícula de la biomasa: 425 a 500 μm .
- Flujo de alimentación de la biomasa: 2.4 kg/h.

Tabla 2.4. Matriz de experimentos realizados durante el presente estudio de gasificación.

No. de experimento	Tamaño de partícula (μm)	Flujo de alimentación (kg/h)	% Humedad	T reactor ($^{\circ}\text{C}$)	RE
1	425 – 500	2.4	5	800	0.26
2	425 – 500	2.4	5	850	0.26
3	425 – 500	2.4	5	900	0.26
4	425 – 500	2.4	5	800	0.16
5	425 – 500	2.4	5	850	0.16
6	425 – 500	2.4	5	900	0.16
7	425 – 500	2.4	5	800	0.11
8	425 – 500	2.4	5	850	0.11
9	425 – 500	2.4	5	900	0.11
10	425 – 500	2.4	10	800	0.26
11	425 – 500	2.4	10	850	0.26
12	425 – 500	2.4	10	900	0.26
13	425 – 500	2.4	10	800	0.16
14	425 – 500	2.4	10	850	0.16
15	425 – 500	2.4	15	900	0.16
16	425 – 500	2.4	10	800	0.11
17	425 – 500	2.4	10	850	0.11
18	425 – 500	2.4	10	900	0.11
19	425 – 500	2.4	25	800	0.26
20	425 – 500	2.4	25	850	0.26
21	425 – 500	2.4	25	900	0.26
22	425 – 500	2.4	15	800	0.16
23	425 – 500	2.4	15	850	0.16
24	425 – 500	2.4	15	900	0.16
25	425 – 500	2.4	10	800	0.11
26	425 – 500	2.4	10	850	0.11
27	425 – 500	2.4	10	900	0.11

2.6 BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN

La última etapa de la estrategia planteada del presente trabajo fue la determinación del balance de materia y energía del sistema de gasificación para las mejores condiciones de experimentación probadas en el estudio experimental. El balance de materia fue evaluado de forma experimental. Para determinar el flujo de biomasa alimentada previamente se realizó la calibración del tornillo sin fin que sirve para alimentar la materia orgánica al reactor. Luego de concluido el experimento el equipo se dejó enfriar, se evacuaron las cenizas y se pesaron. Por otro lado los productos condensables acumulados en el cambiador de calor fueron retirados del cambiador de calor y pesados. El gas combustible fue medido por desplazamiento de volumen en con una probeta graduada de 2 L y el flujo de agente gasificante fue determinado con la ayuda de un medidor de flujo Omega FMA3300.

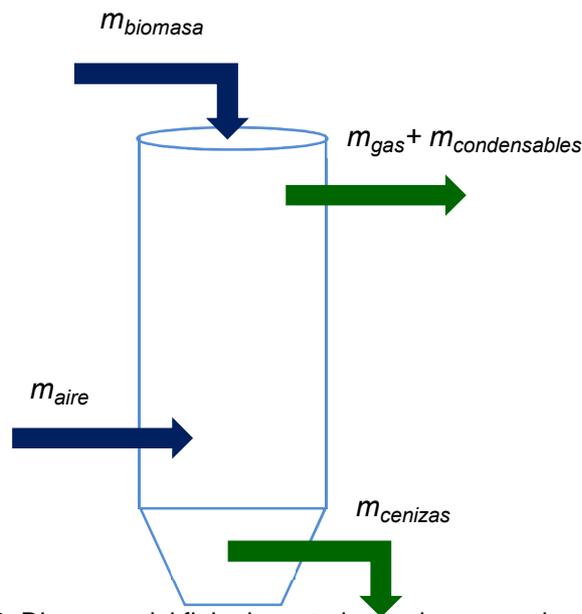


Figura 2.8. Diagrama del flujo de materia en el proceso de gasificación.

A partir del diagrama de la Figura 2.8 el balance de materia puede ser representado por la siguiente expresión:

$$\dot{m}_{biomasa} + \dot{m}_{aire} = \dot{m}_{gas} + \dot{m}_{condensables} + \dot{m}_{cenizas}$$

donde:

$\dot{m}_{biomasa}$: Flujo másico de la biomasa [=] kg/h

\dot{m}_{aire} : Flujo másico del aire [=] kg/h

\dot{m}_{gas} : Flujo másico del gas combustible [=] kg/h

$\dot{m}_{condensables}$: Flujo másico de los productos condensables [=] kg/h

$\dot{m}_{cenizas}$: Flujo másico de las cenizas [=] kg/h

El balance de energía fue determinado experimentalmente y teóricamente. Para cuantificar la energía utilizada en el arranque y funcionamiento del reactor se usó un medidor de energía o watorimetro Songyang N102509. La energía gastada para la reducción de tamaño se cuantificó con un multímetro con amperímetro de gancho Tulmex 16-101 de 400 A máximo. La energía usada en el secado de la biomasa fue determinada teóricamente con la entalpía de vaporización del agua a 70 °C y 0.77 atm. Las pérdidas de calor se determinaron a partir del calor transferido al ambiente por conducción. Por otro lado, el poder calorífico inferior de la mezcla de gases y las cenizas también se determinaron teóricamente. En la Figura 2.9 se representa el diagrama de energía del proceso de gasificación del presente trabajo.

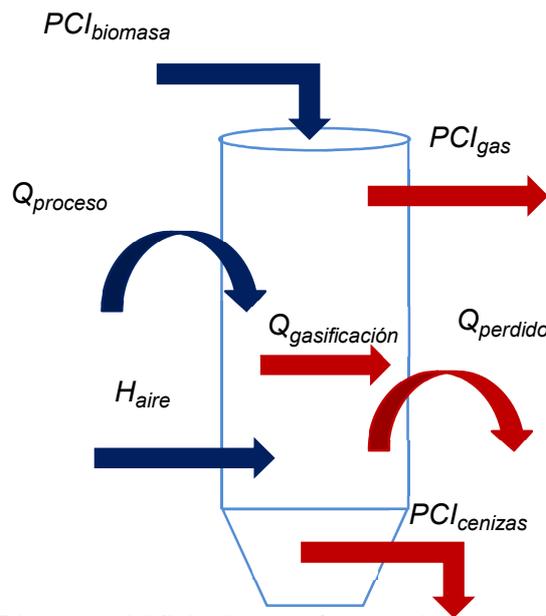


Figura 2.9. Diagrama del flujo de energía para el proceso de gasificación.

De acuerdo al diagrama de la Figura 2.9 el balance de energía del proceso de gasificación en estado estacionario puede ser representado de la manera siguiente:

$$\dot{m}_{biomasa} PCI_{biomasa} + \dot{m}_{aire} H_{aire} + \dot{Q}_{proceso} = \dot{m}_{gas} PCI_{gas} + \dot{m}_{cenizas} PCI_{cenizas} + \dot{Q}_{perdido} + \dot{Q}_{gasificación}$$

donde:

$PCI_{biomasa}$: Poder calorífico inferior de la biomasa a alimentar [=] MJ/h

H_{aire} : Entalpía del aire a alimentar a 20 °C y 0.77 atm de presión [=] MJ/h

$\dot{Q}_{proceso}$: Energía inicial requerida para el arranque, funcionamiento del reactor y acondicionamiento de la biomasa (secado y reducción de tamaño) [=] MJ/h

PCI_{gas} : Poder calorífico inferior del gas producido [=] MJ/h

$PCI_{cenizas}$: Poder calorífico inferior de las cenizas [=] MJ/h

$\dot{Q}_{perdido}$: Energía perdida del gasificador al ambiente. [=] MJ/h

$\dot{Q}_{gasificación} = \Delta H_T$ Calor de reacción a la temperatura de operación del reactor de gasificación [=] MJ/h.

El calor de reacción se estimó a partir de las principales reacciones químicas involucradas en el proceso de gasificación de la siguiente forma:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \sum \left(\int_{298}^T A c_{p,i} dT \right)_{productos} - \sum \left(\int_{298}^T \alpha c_{p,i} dT \right)_{reactivos}$$

donde:

ΔH_T : Calor de formación a cualquier temperatura [=] MJ/h

ΔH_{298}^0 : Calor de formación a 25 °C o 298 K [=] MJ

$c_{p,i}$: Calor específico de las sustancia i [=] MJ

A, α : Coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos respectivamente.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA

La biomasa utilizada en el presente proyecto fue estiércol, es de tipo residual y la caracterización consistió en determinar su contenido de humedad, de material volátil y de carbono fijo. Además de su contenido de cenizas, metales presentes en la muestra y su contenido energético. Por otra parte en este apartado se reporta un promedio de la composición elemental de C, H, O, N y S para el estiércol de ganado vacuno partir de diferentes trabajos encontrados en la bibliografía.

3.1.1 Análisis próximo y poder calorífico

En la primera columna (convencional) de la Tabla 3.1 se presentan los resultados del análisis aproximado obtenido a partir de la metodología descrita en los puntos 2.2.1 a 2.2.3, es decir el contenido de humedad en base seca, el contenido de material volátil, el contenido de carbono fijo y el contenido de cenizas. En esta tabla también se reporta el contenido de materia orgánica y el contenido energético del estiércol de ganado vacuno proveniente de la laguna de finos del proceso de gestión del estiércol de ganado vacuno del rancho San Fernando perteneciente al grupo Alpura.

Tabla 3.1. Análisis aproximado del estiércol de ganado vacuno y contenido energético.

Parámetro	Análisis convencional	Análisis DGT	Literatura
Humedad (%)	82.80	55.00	70 ^b
Material volátil (%)	13.00	26.5	-
Carbono fijo (%)	8.20	6.50	13.0 ^c
Cenizas (%)	23.98	25.00	23.5 ^b
Materia orgánica (%)	76.02 ^a	73.50	76.5 ^b
Poder calorífico superior (MJ/kg)	14.62	-	12.84 ^c
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	12.65	-	-

^a Estimada a partir de la diferencia de 100 y el contenido de cenizas (Klass, 1998).

^b Reportado por Klass, (1998).

^c Reportado por Gordillo, *et al.*, (2009).

El análisis aproximado del estiércol también fue determinado con un análisis termogravimétrico diferencial (DGT) el cual nos proporcionó un registro de la descenso de peso de la biomasa en forma continua.

Es decir se midió la pérdida de peso de la muestra respecto a la temperatura. En la Figura 3.1 se presenta un termograma de una muestra de estiércol de ganado bovino proveniente de la laguna de finos.

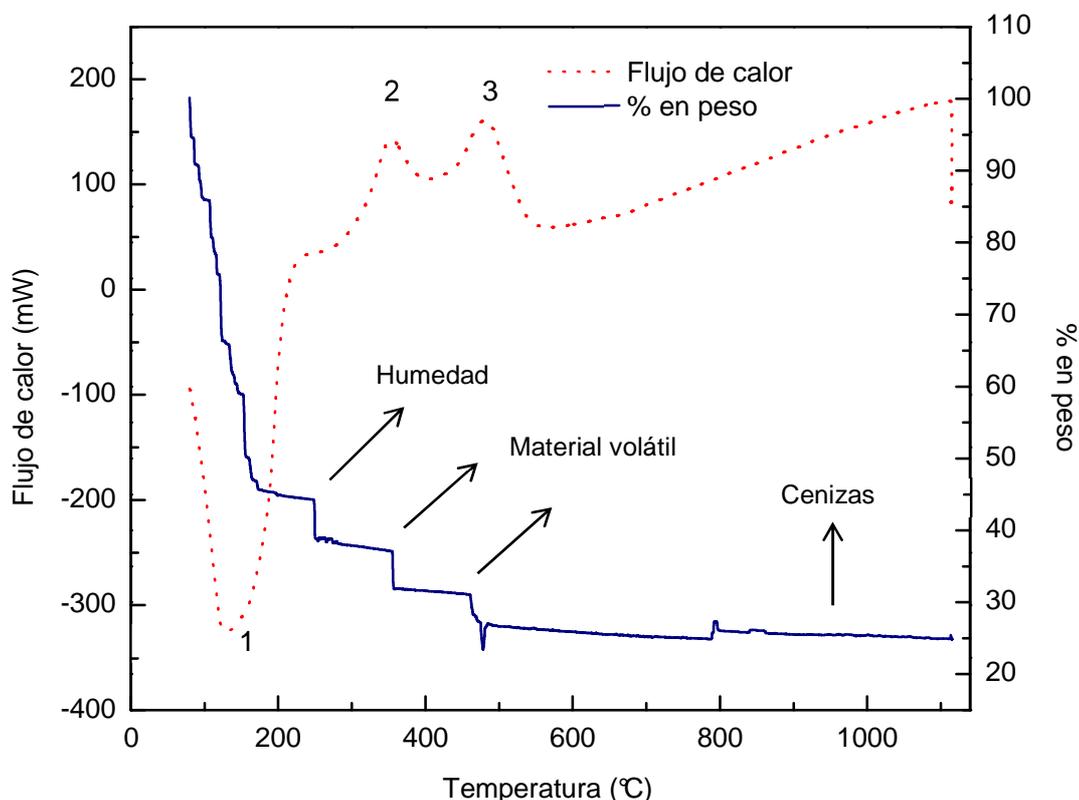


Figura 3.1. Termograma de una muestra de estiércol de ganado bovino.

En el termograma representado en la Figura 3.1 se observan dos gráficos, la línea continua nos proporciona la pérdida de peso conforme la muestra es calentada. Se observa una disminución en el peso a 240 °C debido a la pérdida de agua, y a 330 y 460 °C debido al contenido de material volátil. La grafica punteada representa el diagrama de calorimetría diferencial de barrido (DSC), el número 1 de esta grafica nos muestra un pico exotérmico a los 134 °C debido al contenido de agua presente en la muestra. El pico 2 y 3 del DSC son de carácter exotérmico debido a la presencia del material volátil. En la tercera columna de la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización del estiércol con la técnica DGT.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 3.1 se observa que el estiércol de ganado vacuno tiene un alto contenido de humedad, esta es una de las principales características de cualquier tipo de biomasa. Kitani y Hall, (1989) para el estiércol de ganado vacuno reportaron un contenido de humedad de 88 %. Por otra parte Klass, (1998) para el estiércol de ganado bovino reporta un contenido de humedad del 70 %, un contenido de cenizas de 23.5 %, así como un 76.5 % de material volátil. Por otra parte Gordillo, *et al.*, (2009) obtuvo un contenido de cenizas de 16.4 %, un contenido de material volátil de 50.1 %, un contenido de carbono de 11.2 %.

El alto contenido de humedad y cenizas que presenta el estiércol de ganado bovino, lo convierte en un combustible de baja calidad para ser usado en el proceso de combustión directa debido a que las temperaturas de combustión pueden ser demasiado bajas, sin embargo estas características lo convierten en un buen candidato para ser usado en el proceso termoquímico de gasificación. A partir de los resultados obtenidos en la caracterización se eligió el tipo de gasificador a utilizar en este caso fue un gasificador de lecho fijo en flujo ascendente o updraft, debido a que en este tipo de gasificador se pueden alimentar combustibles con un alto contenido de humedad, arriba del 60 %, además de un alto contenido de cenizas por encima de 25 %.

3.1.2 Contenido de cenizas y análisis elemental

Otra determinación que se realizó fue encontrar la concentración de algunos metales presentes en el estiércol con el objetivo de tener una aproximación de la temperatura de fusión de las cenizas, ya que estas pueden causar problemas de operación y por tanto influyen en la temperatura de operación del reactor de gasificación.

En la segunda columna de la Tabla 3.2 se presenta la concentración en mg/kg de estiércol seco de algunos metales como sodio (Na), magnesio (Mg), aluminio (Al), silicio (Si), fósforo (P), potasio (K), calcio (Ca), manganeso (Mn), hierro (Fe), cromo (Cr), cobre (Cu) y zinc (Zn) presentes en el estiércol de ganado bovino utilizado en los experimentos de gasificación del presente proyecto. En la tercera columna de la Tabla 3.2 se presenta la concentración (% en peso) de los metales observándose una concentración significativa para el silicio, potasio y calcio con un (61.22 % en peso).

Otros compuestos como el manganeso, cromo, cobre y zinc se encuentran en cantidades muy pequeñas con un 0.90 % en peso. En la cuarta y quinta columna de la Tabla 3.2 se muestran algunas concentraciones de metales presentes en el estiércol de ganado bovino reportados en la literatura.

Tabla 3.2. Contenido de metales en el estiércol de ganado bovino.

Metal	mg/kg estiércol	% peso	Gordillo Ariza, (2009)	Lincoln, <i>et al.</i> , (2003)
Sodio (Na)	3520	11.84	1.96	5.95
Magesio (Mg)	2490	8.38	6.12	9.84
Aluminio (Al)	3210	10.80	6.02	1.51
Silicio (Si)	4040	13.59	35.13	19.83
Fosforo (P)	919.52	3.09	7.21	13.04
Potasio (K)	7500	25.23	6.85	9.41
Calcio (Ca)	6660	22.40	17.60	32.13
Manganeso (Mn)	102.4	0.34	–	0.17
Hierro (Fe)	1121	3.77	2.67	0.93
Cromo (Cr)	10.02	0.03	–	–
Cobre (Cu)	74	0.25	–	–
Zinc (Zn)	82.6	0.28	–	–

El contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre del estiércol se utilizó con el objetivo de calcular la cantidad de aire teórico o estequiométrico para llevar una combustión completa y determinar la cantidad de agente gasificante en nuestro caso, la cantidad de aire para llevar a cabo el estudio experimental de gasificación. En la Tabla 2.1 se reportan los resultados del contenido de C, H, O, N y S para el estiércol de ganado bovino obtenidos de tres diferentes trabajos realizados por Tillman, (1978), Landeene, (1982) y Young y Pian, (2003). A partir de estos tres análisis se utilizó un promedio para calcular el aire teórico con la siguiente ecuación reportada por Dean, (1999).

$$\text{kg de aire} / \text{kg de combustible} = 11.5 C + 34.5 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 4.32 S$$

De esta forma el aire estequiométrico para llevar a cabo la completa combustión del estiércol de ganado vacuno utilizado en el presente trabajo fue de 6267 L aire/kg combustible. Uno de los parámetros más importantes en el estudio experimental fue la relación equivalente, que es la relación entre el aire real alimentado al reactor y el aire estequiométrico. La relación equivalente puede expresarse de la siguiente forma:

$$RE (<1.0)_{\text{gasificación}} = \frac{\text{Aire real}}{\text{Aire estequiométrico}} = EA (>1.0)_{\text{combustión}}$$

Donde *EA* es el coeficiente de exceso de aire. Por otra parte para los diferentes experimentos de gasificación que se realizaron se utilizaron tres diferentes niveles o valores para la relación equivalente. De acuerdo a la tasa de alimentación de la biomasa que fue de 2.4 kg/h para todos los experimentos, los tres valores de relación equivalente utilizados en los experimentos a condiciones normales de presión y temperatura (1 atm y 0 °C) se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Relaciones equivalentes o fracciones de aire teórico estequiométrico utilizados en el estudio experimental.

Relación equivalente	Flujo de aire estequiométrico (L aire/ kg combustible)	Flujo de aire estequiométrico (L aire/ min)
0.26	1629	48.84
0.16	1003	30.05
0.11	689	20.66

3.2 RESULTADOS DEL ESTUDIO EXPERIMENTAL DE GASIFICACIÓN

En el estudio experimental de gasificación del presente trabajo se estudiaron cinco diferentes parámetros: la temperatura de operación del reactor, el contenido de humedad de la biomasa, la relación equivalente de aire, con tres diferentes niveles de factor o valores y las otras dos variables que formaron parte del estudio experimental fueron el tamaño de partícula de la biomasa y el flujo de alimentación de la misma, estas dos últimas se mantuvieron constantes en todo el estudio experimental. Las variables dependientes o de respuesta que se obtuvieron a partir de este estudio fueron la producción porcentual del gas y el poder calorífico de la mezcla de gases ya que uno de los probables usos de la mezcla de gases obtenida es como combustible para abastecer servicios de calentamiento o generar energía eléctrica. Otro posible uso que se le puede dar a la mezcla de gases obtenida con este tratamiento termoquímico es como gas de síntesis, es decir una mezcla de gases compuesta principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono que puede ser usada como precursor de otros productos químicos como el metanol. En esta parte se analiza el impacto de las variables utilizadas en el estudio experimental sobre la producción porcentual de la mezcla de gases, el poder calorífico de la misma y el impacto de las variables experimentales en la producción de la relación hidrógeno y monóxido de carbono.

3.2.1 Producción porcentual del gas

La producción porcentual del gas fue una de las variables dependientes o de respuesta que se obtuvieron en el estudio experimental de gasificación. Las variables que se manipularon a lo largo del estudio experimental fueron las siguientes:

1. Temperatura de operación del reactor: 800, 850 y 900 °C.
2. Relación de equivalencia (RE): 0.11, 0.16 y 0.26.
3. Contenido de humedad: 5, 10 y 15 % en base seca.
4. Tamaño de partícula de la biomasa: 425 a 500 μm .
5. Flujo de alimentación de la biomasa: 2.4 kg/h.

Las tres primeras variables tuvieron tres niveles de factor o valores en el estudio experimental, mientras que las dos últimas variables indicadas anteriormente se mantuvieron constantes a lo largo de los experimentos.

Los resultados que se presentan en la Figura 3.2 se refieren a la producción de la mezcla de gases (% volumen) que se obtuvo en la gasificación del estiércol de ganado bovino con 5 % de humedad en base seca, sin considerar la fracción del nitrógeno y otros gases que no se caracterizaron. Los parámetros de temperatura de operación y relación equivalente tuvieron tres niveles, por otra parte el tamaño de partícula y el flujo de alimentación de la biomasa se mantuvieron constantes. Las mayores concentraciones del gas combustible fueron obtenidas con una RE de 0.11. Para las relaciones equivalentes de 0.26 y 0.16 se obtuvo una mayor concentración de la mezcla de gases a una temperatura de operación de 850 °C y para una RE de 0.16 la mayor producción de gases se alcanzó con una temperatura de 800 °C. En esta figura se infiere que a una temperatura de 900°C se obtiene una menor producción de la mezcla de gases para los tres niveles de las relaciones equivalentes. La mayor producción de gas alcanzada con un contenido de humedad del 5 % en la biomasa fue de 60.22 % volumen y se presentó con una relación equivalente de 0.10 y una temperatura de operación del reactor de 850 °C.

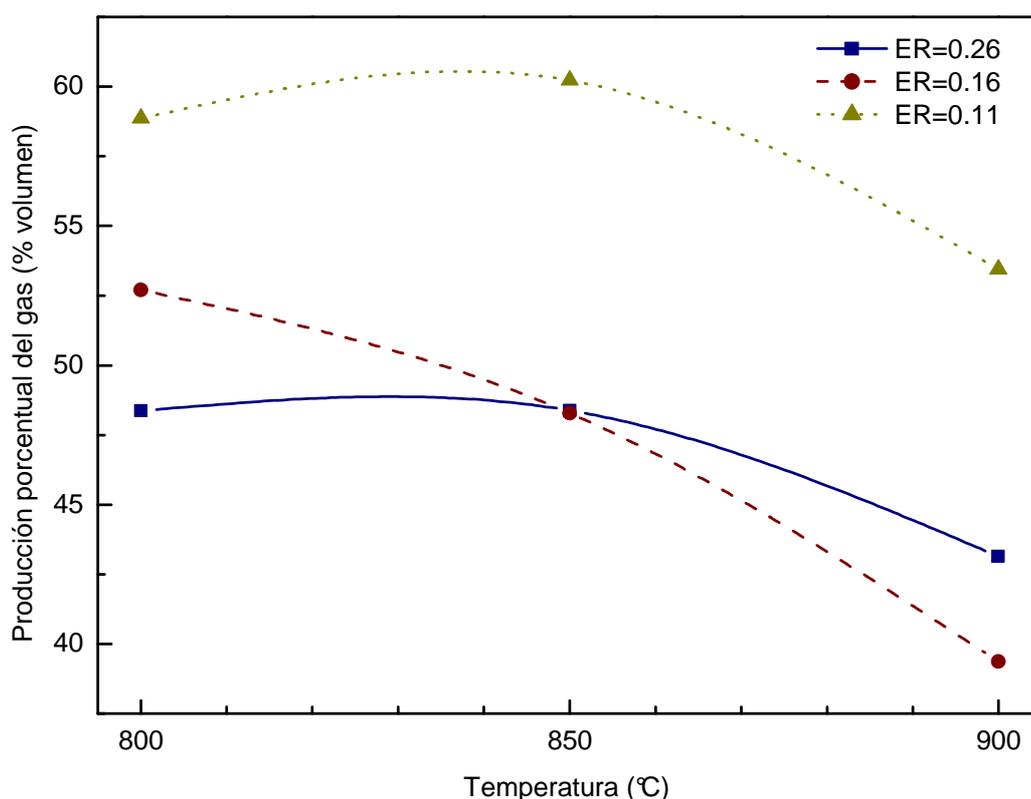


Figura 3.2. Producción de la mezcla de gases con 5 % de humedad.

La Figura 3.3 representa la producción porcentual de la mezcla de gases, resultado de la gasificación de estiércol con un contenido de humedad del 10 %, sin considerar la fracción del nitrógeno y otros gases que no se caracterizaron. En estos experimentos la temperatura de operación del reactor se varió en 800, 850 y 900 °C. Otra de las variables que se modificó fue la relación equivalente en 0.11, 0.16 y 0.26. El tamaño de partícula y flujo de alimentación de la biomasa se mantuvieron constantes.

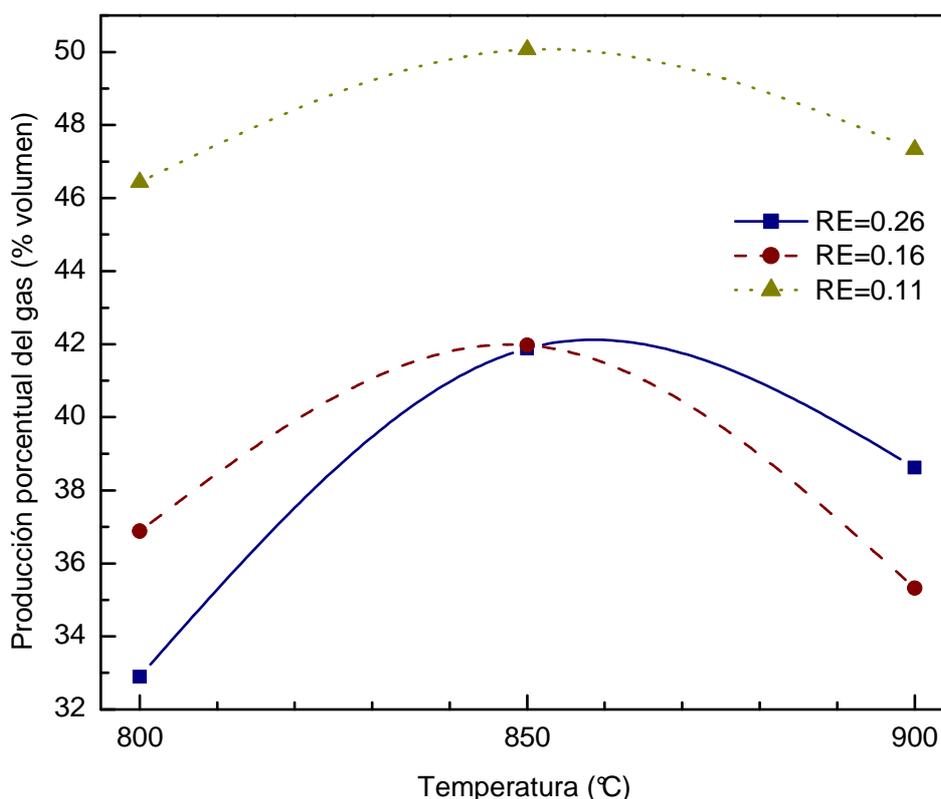


Figura 3.3. Producción de la mezcla de gases con 10 % de humedad.

En la Figura 3.3, se observa que para los tres valores de relación equivalente de aire, se alcanza una mayor producción de la mezcla de gases con una temperatura de gasificación de 850 °C. En esta figura también se puede ver que los valores más altos de la producción de gases a partir de la gasificación de estiércol se alcanzaron con una RE de 0.11. De manera general de los experimentos mostrados en la Figura 3.3 se observa una mayor producción de la mezcla de gases (50.07 % volumen) con una temperatura de operación del gasificador 850 °C y una RE de 0.11.

En la Figura 3.4 se presenta la producción del gas obtenido de la gasificación de estiércol en (% volumen) a diferentes temperaturas de operación del reactor y RE, manteniendo la humedad de 15 % en la biomasa. En esta figura se puede inferir que para una RE de 0.26 se logró una mayor producción del gas, excepto para una temperatura de operación de 800 °C, en este caso la producción fue mayor con una RE de 0.11. En los experimentos donde fueron probados los parámetros correspondientes al 0.26 y 0.16 de RE y una temperatura de gasificación de 850 °C, se obtuvieron mayores producciones de la mezcla de gases combustibles. Para una RE de 0.11 y una humedad del 15 % en la muestra, se obtuvo una mayor producción del gas a una temperatura de 800 °C. La máxima producción con la humedad del 15 % en base seca se obtuvo con una RE de 0.26 y una temperatura de operación del gasificador de 850 °C.

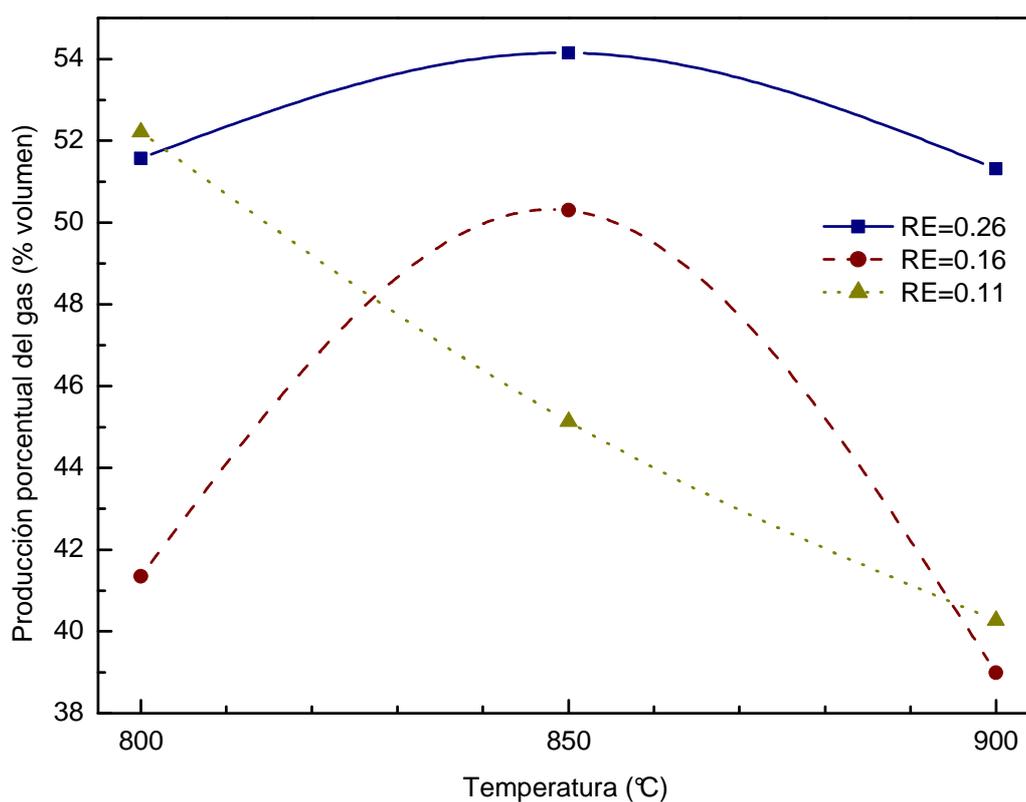


Figura 3.4. Producción de la mezcla de gases con 15 % de humedad.

La mezcla de gases obtenida en los experimentos de gasificación presentados en las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 estuvo constituida de metano (CH_4), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2), propano (C_3H_8), isobutano (C_4H_{10}), pentano (C_5H_{12}), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2) y otros gases que no se identificaron, además de productos condensables como alquitranes y vapor de agua.

De acuerdo a Higman y van der Burgt, (2008) mencionan que la gasificación toma lugar a temperaturas de 800 a 1800 °C, pero la temperatura va a depender de las características de la materia a gasificar. Por otra parte, Kersten, (2002) indica que la gasificación de la biomasa toma lugar a temperaturas cercanas a 850°C. De acuerdo a los resultados presentados en las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 la temperatura tuvo un gran impacto en el estudio experimental. La temperatura de operación del reactor a la cual se obtuvieron mayores producciones de la mezcla de gases fue a 850 °C. También es importante señalar que para temperaturas de 900 °C se obtienen menores cantidades de gases combustibles, esto podría ser posible a que a esta temperatura se comienzan a descomponer algunos hidrocarburos a CO_2 y vapor de agua.

La relación equivalente (RE) de agente gasificante es la variable que tiene más impacto en la gasificación ya que este parámetro determina la composición de la mezcla de gases combustibles. Basu, (2010) menciona que los gasificadores tipo updraft que usan RE menores a 0.25 producen una mayor cantidad de alquitranes, pero que con una RE arriba de 0.25, algunos gases producidos pueden oxidarse. De manera general respecto a los resultados presentados en las Figuras 3.2 y 3.4 la mezcla de gases combustibles (% volumen) es mayor a una RE de 0.11. Por otra parte, para los experimentos con un contenido de 15 % de humedad se obtiene una mayor producción de gases a una RE de 0.26 excepto a una temperatura de operación 800 °C, donde la producción de gases fue mayor a una RE de 0.11.

De acuerdo a los resultados presentados en las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4, el contenido de humedad también determinó de manera significativa la producción porcentual de la mezcla de gases. La mayor cantidad de la mezcla de gases (60.22 % volumen sin la fracción del N_2 y otros gases) se alcanzó con un contenido de humedad del 5 %, seguido de los experimentos con un contenido de humedad del 15 %. La producción de la mezcla de gases más bajas que se obtuvieron fue alimentando el estiércol con un 10 % de agua.

Los parámetros más favorables respecto a la producción de la mezcla de gases combustibles encontrados en el estudio experimental del presente trabajo fueron: temperatura de operación del reactor de 850 °C, RE de 0.11, humedad de 5 % en base seca, alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h y tamaño de partícula de 425 a 500 µm. En el anexo B se muestran los cromatogramas que justifican la concentración de la mezcla de gases obtenida. Por otra parte en la Tabla 3.5 se presentan la composición (% volumen) de la mezcla de gases obtenida bajo las condiciones de experimentación mencionadas. En la Tabla 3.5 también se presenta la composición de la mezcla de gases obtenidos en la gasificación de estiércol de ganado bovino reportada en diferentes trabajos.

Tabla 3.5. Comparación de la composición (% volumen) de la mezcla de gases obtenida a partir de la gasificación de estiércol de ganado bovino con las condiciones más favorables del estudio experimental con otros trabajos reportados en la literatura.

Gas	Presente trabajo	Gordillo, <i>et al.</i>, (2009)	Landeene, (1982)	Halligan, <i>et al.</i>, (1975)
CH ₄	16.85	2.00	9.34	7.30
C ₂ H ₄	30.09	–	6.98	2.70
C ₂ H ₆	0.45	1.50	0.88	–
C ₂ H ₂	0.19	–	–	–
C ₃ H ₈	0.67	–	–	–
C ₄ H ₁₀	0.36	–	–	–
C ₅ H ₁₂	0.18	–	–	–
CO ₂	1.34	10.10	30.72	18.30
CO	2.34	23.00	13.23	16.40
H ₂	7.75	7.20	21.04	25.60
N ₂ y otros gases	39.78	56.30	17.78	28.40

Los parámetros utilizados en la gasificación de estiércol utilizados por Gordillo, *et al.*, (2009) con los cuales alcanzaron la concentración de la mezcla de gases mostrados en la Tabla 3 fueron los siguientes: temperatura de operación del reactor de 998 °C, RE de 1.90 (este valor es mayor a 1.0, ya que el autor realizó modificaciones a la definición original de la RE), el tamaño de partícula de la biomasa fue de 635 µm.

Landeene, (1982) para obtener la concentración de la mezcla de gases combustibles obtenidos por gasificación y mostrados en la Tabla 3.5, en sus experimentos manejo una temperatura de operación del gasificador de 596 °C, utilizo como agente gasificante una mezcla de (0.181 kg de aire + 0.317 kg de vapor de H₂O)/ kg de estiércol con 15 % de humedad y un tamaño de partícula de 640 µm. Por otro lado Halligan, *et al.*, (1975) para obtener la mezcla de gases combustibles presentada en la Tabla 3.3, en sus experimentos manipuló una temperatura de 728 °C, como agente gasificante usó una mezcla de (0.197 kg de aire + 0.324 kg de vapor de agua + 0.086 kg de CO₂)/ kg de estiércol, tamaño de partícula de alimentación de la biomasa de 250–400 µm, con un contenido de humedad en el estiércol de 9.6 %.

La composición en (% volumen) de las mezclas de gases combustibles obtenidas con los diferentes niveles de factor asignados para las variables de temperatura de operación del gasificador, la RE de agente gasificante y el contenido de humedad de la biomasa, además de las variables del flujo de alimentación y tamaño de partícula de la biomasa que se mantuvieron constantes a lo largo del estudio experimental planteado en el presente trabajo, se presentan en el Anexo C.

3.2.2. Contenido energético de la mezcla de gases combustibles

Una forma de medir el contenido energético de la mezcla de gases combustibles fue estimando el poder calorífico superior (PCS) mediante la siguiente expresión:

$$PCS_{gas} = \sum_{i=1}^{i=n} X_i PCS_i$$

Donde PCS_{gas} es el poder calorífico de la mezcla de gases combustibles, X_i y PCS_i son la fracción molar y el poder calorífico superior, respectivamente de cada uno de los componentes de la mezcla de gases obtenidos a partir de la gasificación de estiércol de ganado bovino. En la Tabla 3.6 se muestra el poder calorífico superior (PCS) a condiciones estándar para cada uno de los compuestos que formaron parte de la mezcla de gases y que se utilizaron para determinar el PCS_{gas} en cada uno de los experimentos del estudio experimental de gasificación del presente trabajo.

Tabla 3.6. Poder calorífico superior (PCS) de algunos gases combustibles generados en la gasificación de biomasa (Basu, 2010).

Gas	PCS (MJ/Nm ³)
CH ₄	39.82
C ₂ H ₄	63.41
C ₂ H ₆	70.29
C ₂ H ₂	58.06
C ₃ H ₈	101.24
C ₄ H ₁₀	133.12
C ₅ H ₁₂	-
CO ₂	-
CO	12.63
H ₂	12.74

En el eje principal de las ordenadas de la Figura 3.5 se presentan los resultados del poder calorífico superior (MJ/m^3) a condiciones normales para la mezcla de gases combustibles, obtenidos a partir de la gasificación de estiércol de ganado bovino, para un flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h, tamaño de partícula de 425 a 500 μm y una temperatura de operación del gasificador constante de 800 $^\circ\text{C}$, con diferentes RE de agente gasificante y contenido de humedad en % en base seca. En la Figura 3.5 pero en el eje secundario de las ordenadas se presenta la fracción del PCS de la mezcla de gases, respecto al PCS del gas natural que debe tener según la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SECRE-2010 para la calidad del gas natural, el cual debe tener un valor mínimo de 37.30 y un valor máximo de 43.60 MJ/m^3 a condiciones normales, en el presente trabajo se tomó un promedio entre el valor máximo y mínimo para efectuar una comparación entre el PCS de las diferentes mezcla de gases obtenidas en el estudio experimental y el PCS del gas natural según la NOM-001-SECRE-2010.

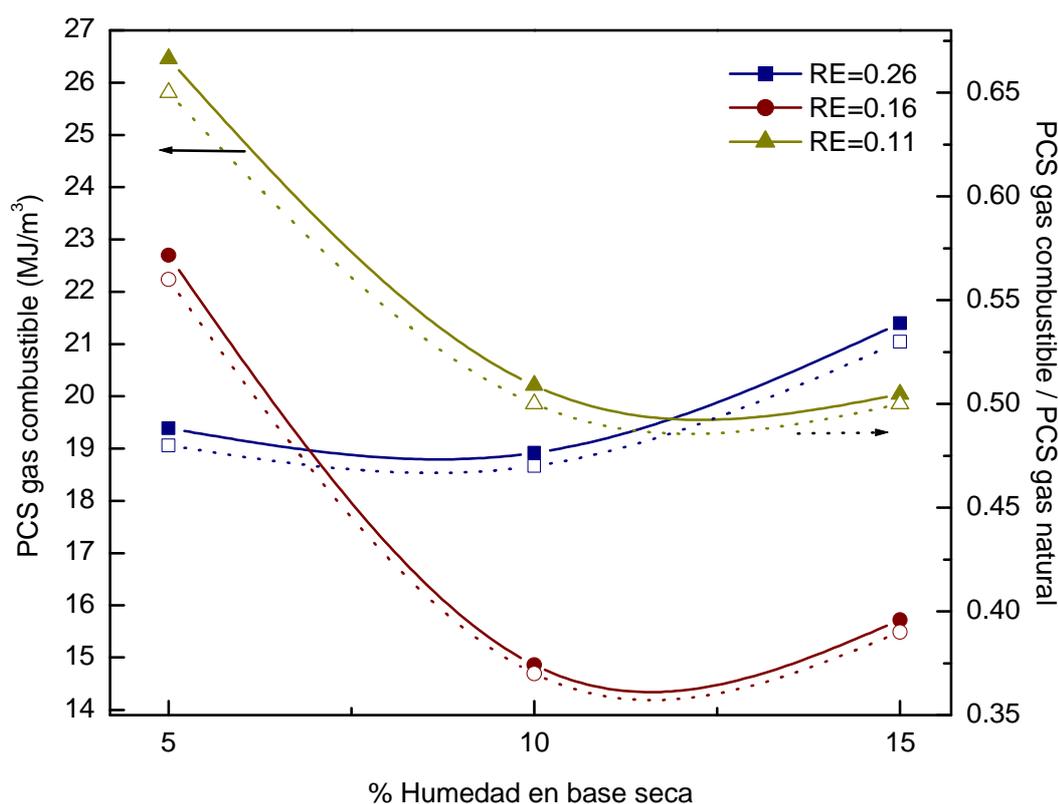


Figura 3.5. PCS de gas combustible (línea continua) y relación del PCS del gas combustible respecto al PCS del gas natural (línea punteada) para una temperatura de 800 $^\circ\text{C}$.

En la Figura 3.5 se observa que la RE de agente gasificante tiene un gran impacto en el PCS del gas obtenido a partir de la gasificación de estiércol. Para el caso de los experimentos realizados con una RE de 0.11 y 0.16 se obtuvo un mayor PCS del gas combustible a un menor contenido de agua en el estiércol. Para el caso de los experimentos con una RE de 0.26 se alcanzó un PCS del gas, con un mayor % de humedad. Para las RE de 0.11 y 0.16 no se observa una diferencia significativa, para un contenido de humedad de 10 y 15 % de humedad. Para las pruebas con una RE de 0.26 el contenido de agua no tuvo un impacto significativo en el PCS del gas combustible. De manera general, para una temperatura de operación del reactor de 800 °C y RE de 0.11 el mejor PCS del gas fue de 26.46 MJ/m³, en el caso de una RE de 0.16 el mayor PCS del gas fue 22.7 MJ/m³, ambas pruebas fueron con un contenido de humedad de la biomasa de 5 %. Para una RE de 0.26 el más alto PCS del gas fue de 21.4 MJ/m³, con un contenido de humedad de 15 % en el estiércol. Respecto a la relación PCS gas combustible / PCS gas natural los valores anteriores representan un valor 0.65, 0.56 y 0.53 respecto al PCS del gas natural.

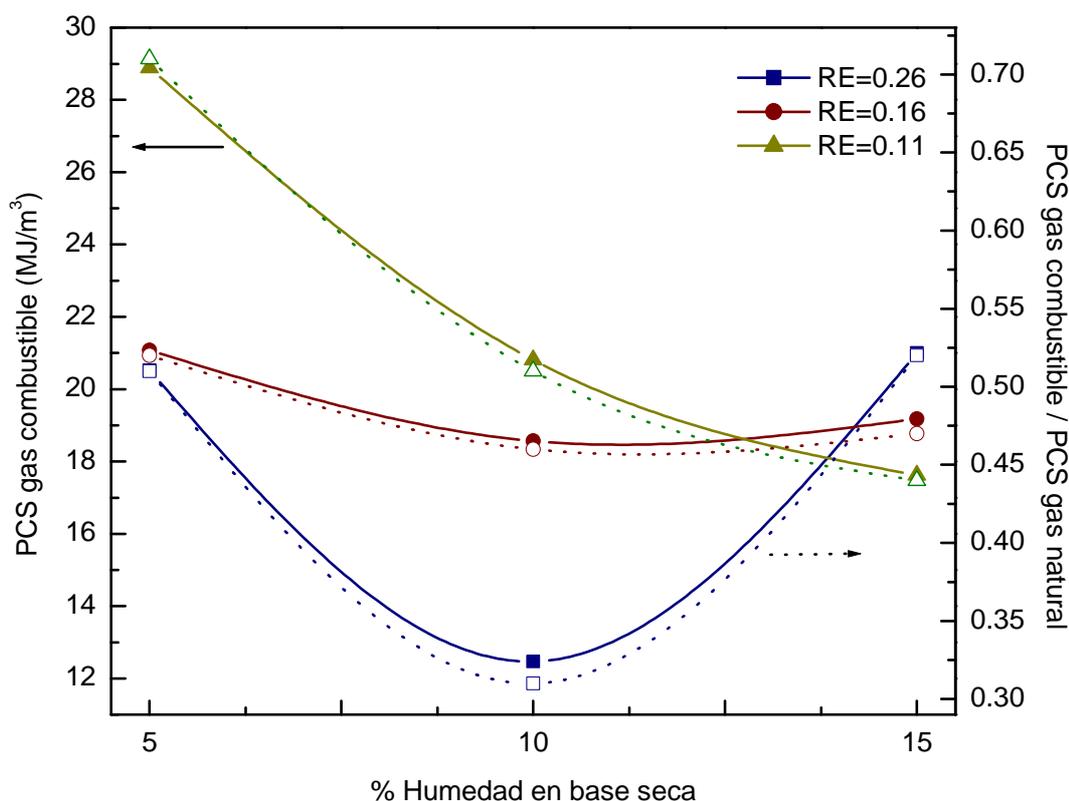


Figura 3.6. PCS de gas combustible (línea continua) y relación del PCS del gas combustible respecto al PCS del gas natural (línea punteada) para una temperatura de 850 °C.

La Figura 3.6 (eje principal de las ordenadas), representa los resultados del PCS (MJ/m^3) a condiciones normales para la mezcla de gases producto de la gasificación de estiércol con diferentes porcentajes de humedad y RE de agente gasificante, con un flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h, tamaño de partícula de 425 a 500 μm y temperatura del gasificador constante de 850 $^{\circ}\text{C}$. Por otra parte en el eje secundario de las ordenadas se presenta la relación PCS gas combustible / PCS gas natural.

En la Figura 3.6 se observa que la RE de agente gasificante tiene un gran impacto en el PCS del gas producto de la gasificación de estiércol. Para el caso de los experimentos realizados con una RE de 0.11 y 0.16 se obtuvo un mayor PCS del gas combustible con un contenido de humedad de 5 % al igual que los experimentos efectuados con una temperatura de operación del gasificador de 800 $^{\circ}\text{C}$. Para una RE de 0.26 se alcanzó un valor mayor del PCS gas con un contenido de humedad de 15 % en la biomasa. En los experimentos realizados con una RE de 0.16 no se aprecia un impacto significativo del contenido de humedad en el PCS del gas. En el caso de las RE de 0.11 el PCS del gas disminuye conforme aumenta el contenido de humedad en el estiércol. Por otra parte, con una RE de 0.26 se observa una caída de ocho unidades en el valor del PCS con un contenido de 10 % de humedad, pero con un contenido de 15 % se vuelve a incrementar variando solo 0.5 unidades al PCS con un 5 % de humedad en la biomasa.

De acuerdo a la Figura 3.6, para una RE de 0.11 el mayor PCS del gas obtenido fue de 28.89 MJ/m^3 , por otra parte para una RE de 0.16 el mejor PCS del gas alcanzado fue de 21.08 MJ/m^3 , ambos experimentos fueron con un contenido de agua de 5 % en el estiércol. Respecto a los experimentos realizados con una RE de 0.26 el mayor PCS del gas logrado fue de 21 MJ/m^3 , con un contenido de humedad de 15 %. El mayor PCS del gas obtenido con una RE de 0.11 representa un valor de 0.71 respecto al valor del PCS del gas natural. Para los casos con una RE de 0.16 y 0.26, el PCS del gas representan un valor de 0.52 respecto al valor del PCS del gas natural según la norma la NOM-001-SECRE-2010.

Los resultados que se presentan en el eje principal de las ordenadas de la Figura 3.7 se refieren al PCS del gas producto de la gasificación de estiércol para varios niveles de factor en el contenido de humedad, y RE de agente gasificante, con un flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h, tamaño de partícula de 425 a 500 μm y una temperatura de operación del reactor constante de 900 $^{\circ}\text{C}$. En la Figura 3.7 pero en el eje secundario se encuentra representado el valor del PCS del gas respecto al PCS del gas natural.

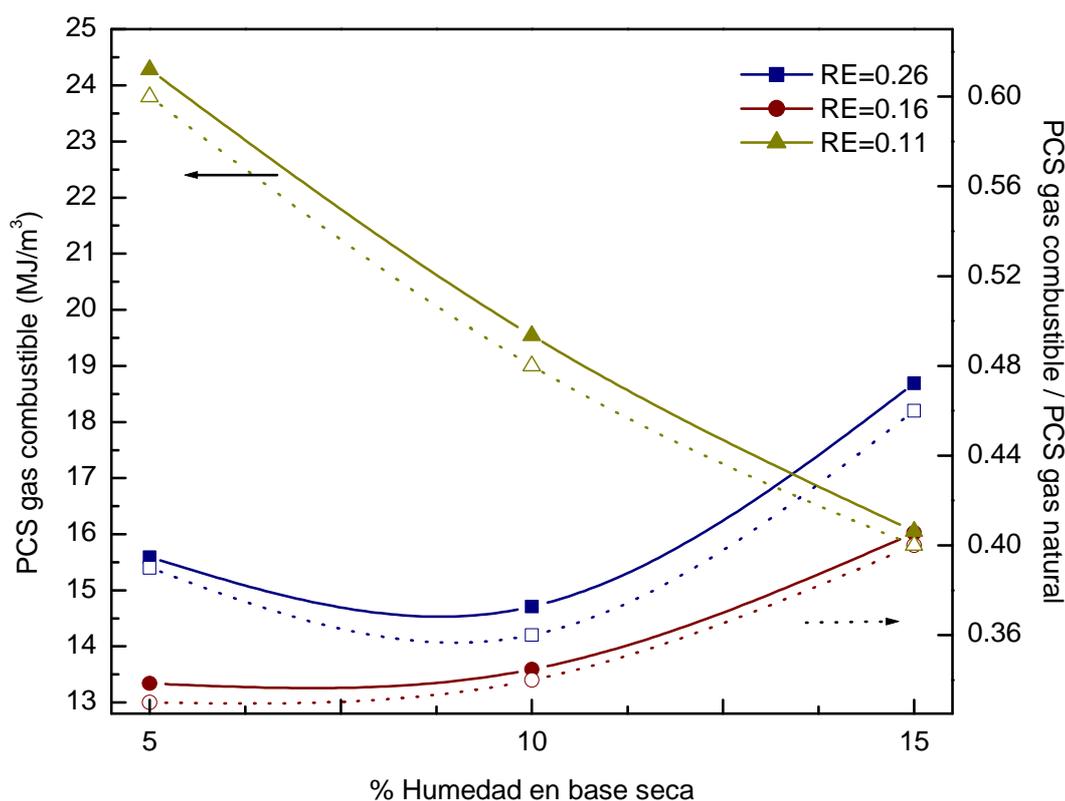


Figura 3.7. PCS de gas combustible (línea continua) y relación del PCS del gas combustible respecto al PCS del gas natural (línea punteada) para una temperatura de 900 $^{\circ}\text{C}$.

En la Figura 3.7 al igual que en las Figuras 3.5 y 3.6 se observa que la variable experimental RE influye de manera importante en el PCS del gas combustible a partir de la gasificación de estiércol. En las pruebas de gasificación ejecutadas con una RE de 0.11 se obtuvo un mayor PCS del gas con un contenido de agua en el estiércol de 5 %, con esta misma RE de aire se observa que el PCS del gas decrece con un mayor contenido de agua en la muestra de estiércol.

Los resultados del PCS del gas para una RE de 0.16 mostrados en la Figura 3.7 muestran un ligero cambio con un aumento del contenido de humedad de 5 a 10 %, sin embargo se ve un aumento más significativo (2.5 unidades) en el PCS del gas con un contenido de humedad del 15 %. Por otra parte para el PCS del gas obtenido con una RE de 0.26 al igual que para una RE de 0.16 se ve un ligero cambio, en este caso el PCS del gas disminuye menos de una unidad de un contenido de humedad de 5 % a 10 %, pero para un contenido de humedad equivalente al 15 % el PCS del gas aumenta casi 5 unidades.

De los experimentos mostrados en la Figura 3.7, el mayor PCS del gas fue de 24.28 MJ/m³, y se obtuvo para la biomasa con un contenido de humedad del 5 % y una RE de 0.11, este valor representa un valor de 0.60 respecto al valor del PCS del gas natural. Para una RE de 0.16 de agente gasificante, el mejor PCS del gas fue de 16.02 MJ/m³ y se consiguió para el estiércol con un contenido de humedad de 15 %. Por otra parte, para una RE de 0.26 el mayor valor del PCS del gas alcanzado fue de 18.69 MJ/m³, y se determinó con un contenido de humedad del 15 %. Los valores del PCS del gas alcanzadas para una RE de 0.16 y 0.26 representan un 0.40 y 0.46 del valor del PCS del gas natural, de acuerdo a la NOM-001-SECRE-2010.

De las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7 se puede concluir que los mayores PCS del gas fueron obtenidos con una temperatura de operación del reactor de 850 °C, seguido de una temperatura de operación de 800 °C. En los experimentos realizados con una temperatura de operación de 900 °C se obtuvieron los más bajos valores del PCS del gas. La temperatura influye de manera importante en la producción de gases combustibles y por lo tanto en su PCS, ya que a una mayor temperatura de operación del reactor algunos hidrocarburos se comienzan a oxidar produciendo CO₂ y vapor de agua. Otra situación que se produce al incrementar la temperatura de operación del gasificador es un aumento en la dilución del N₂ en la mezcla de gases y así aumentando su concentración, esto se puede observar en los resultados de la composición de las mezclas de gases obtenidas del estudio experimental mostrados en las Tablas C1 a C9.

Otra de las variables utilizadas en el estudio experimental de gasificación que tuvieron gran influencia en los resultados obtenidos para la estimación de los PCS de la mezcla de gases fue el contenido de humedad en la muestra a gasificar.

De acuerdo a las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7 se puede concluir que los mayores PCS del gas fueron obtenidos a partir de la gasificación de estiércol con un contenido de humedad de 5 %, seguido de los experimentos con un contenido de humedad del 15 % y finalmente los PCS del gas más bajos fueron obtenidos a partir de la gasificación de estiércol con un contenido de humedad de 10 %. De acuerdo a Basu, (2010) para que la mezcla de gases obtenidos de la gasificación cuente con un razonable poder calorífico es recomendable alimentar la biomasa con un contenido de humedad de 10 a 20 %. Por otro lado Hughes y Larson, (1998); McKendry, (2002) y Demirbas, (2009) mencionan que la energía de salida, es decir el PCS del gas disminuye cuando la biomasa que se alimenta al gasificador lleva consigo un contenido de humedad arriba del 30 %. Klass, (1998) muestra el efecto de la humedad en el PCS del gas, obtenido de la gasificación de astillas de madera. Para la biomasa con un contenido de humedad del 34 % obtuvo una mezcla de gases con un PCS de 5.22 MJ/m^3 , para la biomasa con una humedad del 24 % obtuvo una mezcla de gases con un PCS de 6.67 MJ/m^3 , finalmente la mezcla de gases obtenida a partir de la gasificación de madera tuvo un PCS de 7.50 MJ/m^3 .

Por otra parte, el agente gasificante es la variable más importante en la gasificación, ya que la calidad del gas combustible va a depender directamente del agente gasificante usado, según McKendry, (2002) y Basu, (2010), un gas con PCS bajo se encuentra entre $4\text{--}7 \text{ MJ/m}^3$ y se usa como agente gasificante aire o una mezcla de aire, un gas con PCS mediano se encuentra en un rango de $10\text{--}18 \text{ MJ/m}^3$ y el agente gasificante es aire y vapor de agua, finalmente un gas con un PCS se encuentra entre en un rango de $12\text{--}28 \text{ MJ/m}^3$ y como agente gasificante se usa oxígeno o una mezcla de oxígeno/vapor de agua.

Los valores más altos del PCS del gas se obtuvieron con una RE de 0.11, seguida de la RE de 0.26 y finalmente los resultados del PCS del gas con una RE de 0.16 fueron los más bajos. Gordillo, *et al.*, (2009) probó tres diferentes RE de agente gasificante, la RE es mayor a 1.0, ya que el autor realizó modificaciones a la definición original de la RE, de esta manera entre mayor es el valor de RE reportado por este autor la RE es menor según su definición original, el autor probó tres relaciones de aire para una RE de 1.45 el PCS del gas fue de 3.77 MJ/m^3 , para una RE de 1.5 el PCS del gas fue de 3.38 MJ/m^3 y finalmente para una RE de 1.90 el PCS del gas alcanzado fue de 5.15 MJ/m^3 .

De acuerdo a McKendry, (2002) y Basu, (2010) las mezcla de gases obtenidas en las diferentes pruebas del estudio experimental, tendrían un PCS bajo con un valor entre 4–7 MJ/m³, debido al agente gasificante usado, sin embargo los PCS del gas de todas las pruebas se encuentran arriba de este rango, esto es debido a la composición del gas combustible, en el cual se tiene una gran concentración de etileno, la menor concentración obtenida en los experimentos fue de 7.84 % y la mayor fue de 30.09 % en volumen. Otro de los gases a los cuales se le atribuye, los resultados del PCS del gas fue el metano, la menor concentración conseguida fue de 7.69 % y la más alta fue de 16.85 % en volumen.

3.2.3. Relación hidrógeno/monóxido de carbono

Además de su posible uso como gas combustible, la mezcla de gases generada en la gasificación de estiércol de ganado bovino puede ser usada como gas de síntesis, el cual está constituido principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono. El gas de síntesis es usado como precursor de algunos productos químicos. En este apartado se analiza la relación de hidrógeno y monóxido de carbono en la mezcla de gases producto de la gasificación, debido a que su valor es importante para evaluar la producción de H₂ sobre el producto no deseado en este caso el CO, esta relación indica el CO que puede ser convertido a CO₂ vía reacción de desplazamiento vapor-gas, por lo tanto producir más H₂. La relación H₂/CO es un parámetro muy importante para la síntesis de productos tales como la gasolina, metanol, metano y amoníaco. El producto que se desea sintetizar determina la relación H₂/CO, por ejemplo la gasolina puede necesitar una proporción de 0.5 a 1.0, mientras que el metanol puede necesitar una proporción mayor de 2.0. Por esta razón, se analiza la proporción del H₂/CO en las diferentes mezclas de gases obtenidas del estudio experimental (Probstein y Hicks, 2006).

En la Figura 3.8 se presenta la proporción de H₂/CO para las diferentes mezclas de gases obtenidas a partir de la gasificación de estiércol de ganado bovino para diferentes RE de agente gasificante y temperaturas de operación del reactor de gasificación, manteniendo un flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h, tamaño de partícula de 425 a 500 μm y un contenido de humedad del estiércol alimentado al reactor de 5 % en base seca.

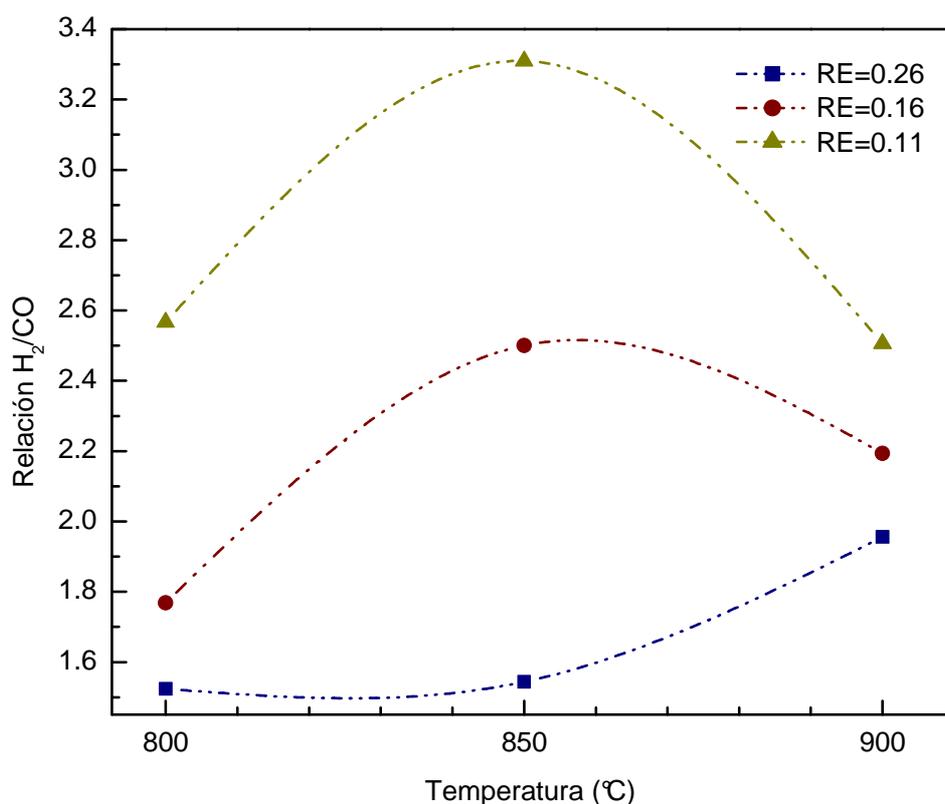


Figura 3.8. Relación H₂/CO con un contenido de 5 % de humedad.

En la Figura 3.8 es posible observar que la RE de agente gasificante influyen de manera significativa en la proporción de H₂ y CO, obteniéndose mayores razones de H₂/CO con una menor RE de agente gasificante. Para una RE de 0.26 la máxima proporción fue 1.96 con una temperatura de operación 900 °C. En el caso de una RE de 0.16 la proporción más alta fue de 2.50 y una temperatura de operación de 850 °C. El valor más alto de la relación de H₂/CO en la mezcla de gases mostrada en los experimentos de la Figura 3.8 fue de 3.31 con una RE de 0.11 y una temperatura de 850 °C. De acuerdo a las composiciones de la mezcla de gases obtenidas en las pruebas del estudio experimental que se encuentran mostradas en las Tablas C1, C2 y C3 del anexo C, y cuyas proporciones de H₂/CO se muestran en la Figura 3.8, se observa una mayor concentración de hidrógeno para las RE de 0.26 y 0.16 con un valor de 9.60 % y 9.43 % en volumen respectivamente, ambas concentraciones se consiguieron con una temperatura de operación del reactor 900 °C. Para una RE de 0.11 la concentración de hidrógeno fue de 8.07 % en volumen y se logró con una temperatura de operación del gasificador de 800 °C.

Por otra parte, en la Figura 3.9 se presenta la proporción de H_2/CO de las diferentes mezclas de gases obtenidas a partir de la gasificación de estiércol para diferentes RE de agente gasificante y temperaturas de operación del gasificador, manteniendo el flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h, tamaño de partícula de 425 a 500 μm y un contenido de humedad en el estiércol alimentado al reactor de 10 % en base seca.

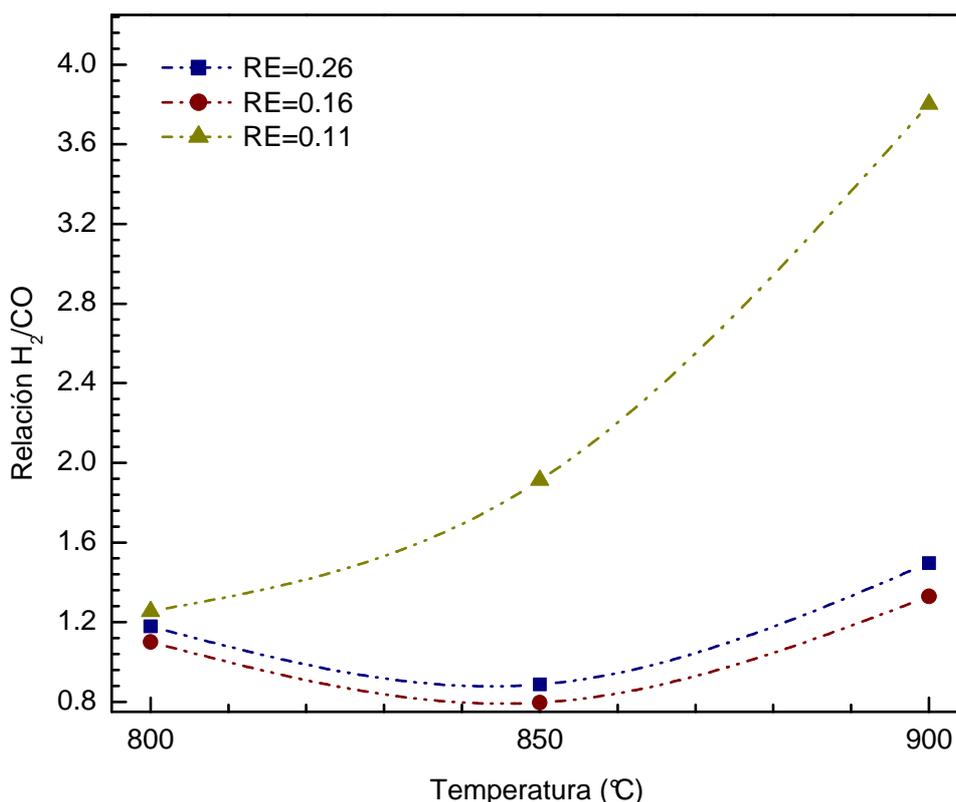


Figura 3.9. Relación H_2/CO con un contenido de 10 % de humedad.

En la Figura 3.9 es posible observar que las RE de agente gasificante de 0.16 y 0.26 no influyen de manera importante en la proporción de H_2/CO , no obstante que para una RE de 0.11 se ve un importante aumento en la relación de H_2/CO . De la Figura 3.9 se observa que para una RE de agente gasificante de 0.11, el valor más alto en la proporción de H_2/CO fue de 3.80 con una temperatura de operación del reactor de gasificación de 900 °C. En la misma figura se observa que para una RE de 0.16, la relación de H_2/CO más alta fue de 1.33 con una temperatura de operación del gasificador de 900 °C.

Por otra parte, de la Figura 3.9 se observa que para una RE de 0.26, la proporción más alta alcanzada de H_2/CO fue de 1.50, con una temperatura de operación de 900 °C. De acuerdo a las concentraciones de las mezclas de gases mostradas en las Tablas C4, C5 y C6 del anexo C y cuyas razones de H_2/CO son mostradas en la Figura 3.9, se observa que las mayores concentraciones de hidrógeno para las RE de 0.11, 0.16 y 0.26 fueron de 10.38 %, 6.66 % y 7.41 % en volumen respectivamente. Estos valores fueron obtenidos con una temperatura de operación del reactor de 900 °C.

Finalmente la Figura 3.10 presenta la razón de H_2/CO para las diferentes mezclas de gases obtenidas a partir de la gasificación de estiércol de ganado vacuno para diferentes RE de agente gasificante y temperaturas de operación del gasificador, manteniendo un flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h, tamaño de partícula de 425 a 500 μm y un contenido de humedad del estiércol alimentado al reactor de 15 % en base seca.

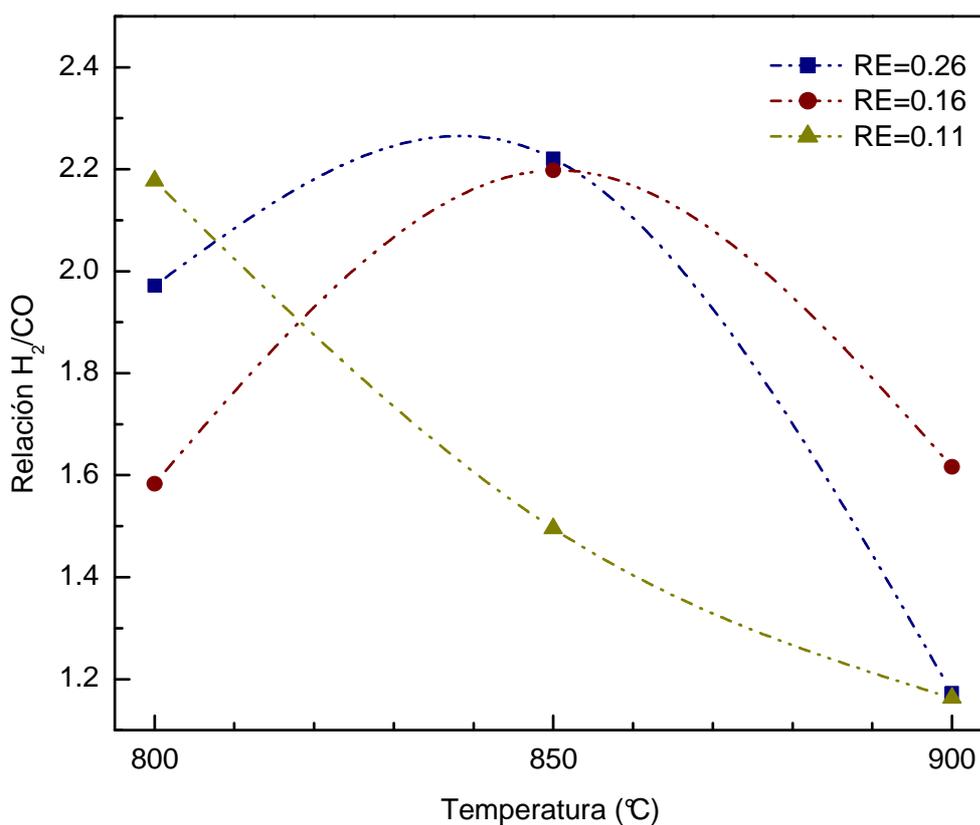


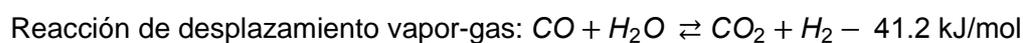
Figura 3.10. Relación H_2/CO con un contenido de 15 % de humedad.

De la Figura 3.10 se puede inferir que la razón de los gases H_2/CO para una RE de agente gasificante de 0.16 y 0.26 se ve influida casi de la misma forma, ya que para ambas RE no se ve una diferencia significativa en la proporción de H_2/CO y para ambas condiciones de experimentación la mayor razón de los gases H_2/CO se obtuvo con una temperatura de operación del reactor de 850 °C. Para una RE de 0.16 se obtuvo una relación de H_2/CO de 2.20 y para una RE de 0.26 el valor de la proporción fue de 2.22. Por otro lado, para la RE de 0.11 se ve una disminución en la relación de H_2/CO al aumentar la temperatura de operación del gasificador, obteniéndose un valor más alto (2.18) con una temperatura de 800 °C. De acuerdo a las concentraciones de las mezclas de gases mostradas en las Tablas C7, C8 y C9 del anexo C y cuyas razones de H_2/CO son mostradas en la Figura 3.10, se observa que las mayores concentraciones de hidrógeno para las RE de 0.16 y 0.26 fueron de 11.90 % y 12.07 % en volumen respectivamente, ambos resultados fueron alcanzados con una temperatura de operación del reactor de gasificación de 850 °C, no obstante para una RE de 0.11 la mayor concentración de hidrógeno fue de 12.28 % en volumen con una temperatura de gasificación de 800 °C.

De manera general, en los resultados de las Figuras 3.8, 3.9 y 3.10 que muestran la proporción de H_2/CO , en las diferentes mezclas de gases obtenidas con las diferentes pruebas del estudio experimental se puede inferir que para un contenido de humedad de 5 y 10 % en la biomasa la variable experimental RE con un valor de 0.11 influye de manera significativa en la razón H_2/CO de la composición de la mezcla de gases, obteniéndose las mayores proporciones de estos gases bajo este valor de la RE. Por otra parte, en los experimentos realizados con un contenido de humedad del estiércol de 15 % no se ve una diferencia importante en la razón H_2/CO ya que los valores más altos para las RE de 0.11, 0.16 y 0.26 son de 2.22, 2.20 y 2.18 respectivamente.

La temperatura es otra de las variables que tuvieron un importante impacto en la proporción de H_2 a CO , las temperaturas estuvieron en un rango de 800 °C a 900 °C predominando la temperatura de 900 °C. De acuerdo a Rezaiyan, (2005) la máxima concentración de H_2 y CO en el proceso de gasificación se puede obtener a temperaturas de 800 a 900 °C con una presión atmosférica. Yunus, *et al.*, (2010) encontró un incremento de la razón H_2/CO en la mezcla de gases a partir de la gasificación de biomasa al incrementar la temperatura en un rango de 600 °C a 1000 °C.

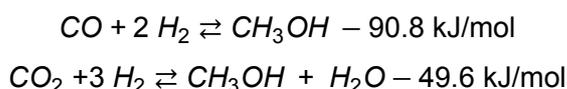
La temperatura de operación del reactor afecta de manera importante la producción de hidrógeno de los experimentos mostrados en la Figuras 3.8, 3.9 y 3.10, esto se podría justificar debido a que las reacciones que involucran su producción y que están reportadas en la literatura son de carácter endotérmico y de acuerdo con el principio de Le Chatelier este tipo de reacciones se ven favorecidas con altas temperaturas, de esta manera la producción de hidrógeno se ve favorecida por las altas temperaturas de operación del reactor. Las reacciones que involucran la producción de hidrógeno a través del proceso de gasificación son las siguientes:



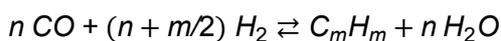
El contenido de humedad de la muestra a gasificar es otra de las variables que determinó la concentración de hidrógeno y de esta forma determino la relación H_2/CO , en las diferentes pruebas del estudio experimental. Incrementando los niveles de humedad y la presencia de CO se produce H_2 debido a la reacción de desplazamiento vapor-gas mostrada en la parte superior, a su vez un incremento de H_2 produce más CH_4 a través de la reacción $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$. Zainal, *et al.*, (2007) reportó una concentración promedio de hidrógeno de 14.05 % en volumen producto de la gasificación de biomasa con un contenido de humedad de 0 %, utilizando un rango de temperaturas de operación de 700 a 900 °C y RE de 0.27–0.43. Por otra parte, García-Bacaicoa, *et al.*, (1994) consiguió una concentración promedio de hidrógeno de 15.07 % a partir de la gasificación de biomasa con una humedad de 12 % con temperaturas de operación de 700 a 1000 °C y RE de 0.25, ambos trabajos se realizaron en un gasificador de lecho fijo tipo downdraft y usando como agente gasificante aire. Lu, *et al.*, (2003) alcanzó una concentración de hidrógeno de 26.88 % en volumen en la mezcla de gases obtenida a partir de la gasificación de biomasa con un contenido de humedad de 0 %, usando aire (RE de 0.22) y vapor de agua como agente gasificante en una razón vapor/biomasa de 2.7 con una temperatura de operación de 900 °C.

En el presente trabajo la mayor concentración de hidrógeno, obtenida en el estudio experimental fue de 12.28 % en volumen y se obtuvo con un contenido de humedad de 15 %, una RE de 0.11 y una temperatura de 800 °C.

Las proporciones de H₂/CO obtenidas en el estudio experimental de gasificación de estiércol, la mezcla de estos gases previa limpieza y separación tienen el potencial uso de ser usados como gas de síntesis en la elaboración de metanol a través de un proceso de conversión catalítica usando catalizadores de cobre-zinc o molibdeno entre otros. La relación H₂/CO para la síntesis de metanol debe ser >2.0 (Balat, *et al.*, 2009; Demirbas, 2007 y Probsteyn y Hicks, 2006). El metanol es producido a partir del gas de síntesis obtenido de la gasificación de biomasa, a partir de las siguientes reacciones:



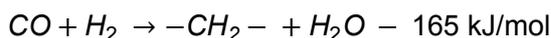
Otra de las potenciales aplicaciones del gas de síntesis, es en la obtención de algunos productos como gasolina, diesel, ceras y alcoholes a partir del proceso Fischer–Tropsch. Las reacciones básicas de este proceso son las siguientes:



Donde n es la longitud promedio de cadena del hidrocarburo y m es el número de átomos de H₂ por carbón. Todas las reacciones son de tipo exotérmico y los productos son una mezcla de diferentes hidrocarburos en su mayor parte parafinas y oleofinas (Demirbas, 2007). La distribución de los productos es descrita por la ecuación de Schulz-Flory (Anderson, 1984):

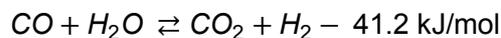
$$X_n = \alpha n^{1-\alpha}$$

Donde X_n es la fracción mol del producto n . Por otra parte, la composición del gas de síntesis, la temperatura, presión y composición del catalizador determinan el valor de α . En el proceso Fischer–Tropsch, un mol de CO reacciona con dos moles de H₂ en la presencia de un catalizador basado en cobalto proporcionando una extensión de la cadena del hidrocarburo ($-\text{CH}_2-$). La reacción de síntesis es:



$-\text{CH}_2-$ es la unidad fundamental para más hidrocarburos y dada la ecuación anterior es necesario una proporción al menos de dos para la síntesis de hidrocarburos.

Cuando la relación H_2/CO es baja puede ajustarse con la reacción de desplazamiento vapor-gas empleando un catalizador.



Cuando se emplea un catalizador basado en hierro con la reacción de desplazamiento vapor-gas, el agua producida en la reacción $CO + H_2 \rightarrow -CH_2 - + H_2O$ puede reaccionar con el CO para producir más H_2 , en este caso se requiere de una proporción de H_2/CO mínima de 0.7 (Demirbas, 2007).

En La Tabla D1 del anexo D se presenta el valor del PCS de las diferentes mezclas de gases obtenidas en el estudio experimental de gasificación de estiércol de ganado bovino, su valor respecto al PCS del gas natural de acuerdo a la NOM-001-SECRE-2010 y la proporción de H_2/CO , así como su potencial uso como gas de síntesis, ya sea en la síntesis de metanol o hidrocarburos.

3.3 BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN

Los balances de materia y de energía que se presentan en esta sección se determinaron con las variables experimentales más favorables del estudio experimental con las cuales se alcanzó una mayor producción porcentual del gas (60.22 % sin la fracción del nitrógeno y otros gases que no se identificaron). Las variables experimentales fueron las siguientes: temperatura de operación de 850 °C, RE de agente gasificante de 0.11, contenido de humedad de la biomasa de 5 %, flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h y tamaño de partícula del estiércol de 425 a 500 μm . Estas mismas condiciones de experimentación coincidieron con los parámetros de experimentación a las cuales se obtuvo una mezcla de gases con el mayor poder calorífico superior (28.89 MJ/m^3) de todas la pruebas realizadas en el estudio de gasificación.

3.3.1 Balance de materia en el proceso de gasificación

De acuerdo al diagrama presentado en la Figura 2.7, el balance de materia para el proceso de gasificación, puede ser representado por la siguiente expresión:

$$\dot{m}_{biomasa} + \dot{m}_{aire} = \dot{m}_{gas} + \dot{m}_{condensables} + \dot{m}_{cenizas}$$

donde:

$\dot{m}_{biomasa}$: Flujo másico de la biomasa [=] kg/h

\dot{m}_{aire} : Flujo másico del aire [=] kg/h

\dot{m}_{gas} : Flujo másico del gas combustible [=] kg/h

$\dot{m}_{condensables}$: Flujo másico de los productos condensables [=] kg/h

$\dot{m}_{cenizas}$: Flujo másico de las cenizas [=] kg/h

En la Tabla 3.7 se presentan los resultados del balance de materia realizado para el proceso de gasificación de estiércol de ganado bovino usando como agente gasificante aire, y para dos flujos de alimentación de biomasa, 2.4 y 4.6 kg/h el mínimo y el máximo flujo que pueden ser alimentados al gasificador respectivamente.

Tabla 3.7. Balance de materia del reactor de gasificación.

ENTRADAS		
Flujo másico del estiércol (kg/h)	2.4	4.6
Flujo másico del aire (kg/h)	1.14	2.19
Total (kg/h)	3.54	6.79
SALIDAS		
Flujo del gas combustible (kg/h)	2.49	4.77
Flujo de los productos condensables (kg/h)	0.37	0.71
Flujo másico de las cenizas (kg/h)	0.59	1.12
Total (kg/h)	3.44	6.60

En los dos flujos de alimentación del estiércol de ganado bovino, utilizados para determinar el balance de materia, se alcanzó una recuperación de 97 %. Aproximadamente 60 % de la biomasa alimentada al gasificador fue convertida en gases combustibles, 15 % a productos condensables y 25 % a cenizas.

Por otra parte, en la Tabla 3.8 se presenta la composición en gramos por hora y % en masa, de la mezcla de gases combustibles obtenida a partir de las condiciones más favorables para la producción porcentual del gas y el poder calorífico superior para dos flujos de alimentación del estiércol de 2.4 y 4.6 kg/h. Los valores de temperatura y presión de la mezcla de gases combustibles en la salida del sistema de gasificación fueron de 80 °C y 0.77 atm.

Tabla 3.8. Composición en % volumen, % masa y gramos de la mezcla de gases obtenida a partir de las variables más adecuadas del estudio experimental de gasificación.

Gas	Flujo másico del estiércol (kg/h)		2.4	4.6
	Composición (% volumen)	Composición (% masa)	Composición (g/h)	Composición (g/h)
CH ₄	16.847	11.03	274.27	525.69
C ₂ H ₄	30.085	34.43	856.48	1641.59
C ₂ H ₆	0.452	0.55	13.79	26.44
C ₂ H ₂	0.192	0.20	5.07	9.72
C ₃ H ₈	0.672	1.21	30.07	57.64
C ₄ H ₁₀	0.359	0.85	21.17	40.59
C ₅ H ₁₂	0.176	0.52	12.89	24.70
CO ₂	1.341	2.41	59.89	114.80
CO	2.343	2.68	66.60	127.65
H ₂	7.754	0.64	15.86	30.41
N ₂ y otros gases	39.779	45.48	1131.16	2168.06

3.3.2 Balance energético del proceso de gasificación

En base al esquema presentado en la Figura 2.8, el balance energético para el proceso de gasificación el cual puede ser representado de la siguiente forma:

$$\dot{m}_{biomasa} PCI_{biomasa} + \dot{m}_{aire} H_{aire} + \dot{Q}_{proceso} = \dot{m}_{gas} PCI_{gas} + \dot{m}_{cenizas} PCI_{cenizas} + \dot{Q}_{perdido} + \dot{Q}_{gasificación}$$

donde:

$PCI_{biomasa}$: Poder calorífico inferior de la biomasa [=] MJ/h

H_{aire} : Entalpía del aire alimentado a 20 °C y 0.77 atm de presión [=] MJ/h

$\dot{Q}_{proceso}$: Energía para el arranque del reactor y acondicionamiento de la biomasa [=] MJ/h

PCI_{gas} : Poder calorífico inferior del gas producido [=] MJ/h

$PCI_{cenizas}$: Poder calorífico inferior de las cenizas [=] MJ/h

$\dot{Q}_{perdido}$: Energía perdida del gasificador al ambiente. [=] MJ/h

$\dot{Q}_{gasificación} = \Delta H_T$ Calor de reacción a 850 °C [=] MJ/h.

Tabla 3.9. Balance energético del proceso de gasificación.

ENTRADAS		
Flujo másico del estiércol (kg/h)	2.4	4.6
Energía utilizada para el secado (MJ/h)	30.94	59.29
Energía utilizada para la reducción de tamaño (MJ/h)	6.95	13.33
Energía utilizada para el arranque del reactor (MJ/h)	10.08	10.08
Energía utilizada en el funcionamiento del reactor (MJ/h)	8.39	8.39
Poder calorífico inferior de la biomasa (MJ/h)	30.36	58.19
Entalpía del agente gasificante (MJ/h)	0.32	0.62
Total (MJ/h)	89.44	154.5
SALIDAS		
Poder calorífico inferior del gas combustible (MJ/h)	60.94	116.8
Poder calorífico inferior de las cenizas (MJ/h)	18.72	35.88
Calor transferido al ambiente (MJ/h)	2.44	2.44
Calor de gasificación (MJ/h)	7.54	11.59
Total (MJ/h)	89.64	166.71

En la Tabla 3.9 se presentan los resultados del balance energético realizado para el proceso de gasificación de estiércol de ganado bovino usando como agente gasificante aire, y para dos flujos de alimentación de biomasa, 2.4 y 4.6 kg/h.

Para determinar el calor inferior proporcionado por las cenizas se usó el valor de 32 MJ/kg reportado por Diebold y Bridwater, (1997) para las cenizas derivadas de la biomasa. El calor transferido al ambiente, se determinó estimando las pérdidas de calor al ambiente debido a la conducción. En la Tabla 3.9 se observa que se invierte una gran cantidad de energía para el secado de la materia orgánica, en este caso es para obtener el estiércol con un contenido de humedad de 5 %. La energía que se invierte para iniciar el funcionamiento del reactor fue de 35.28 MJ pero los experimentos tuvieron una duración de aproximadamente 3.5 horas.

La eficiencia térmica neta (η_{neta}) del proceso de gasificación puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\eta_{neta} = \frac{\text{Energía neta del gas}}{\text{Energía total que entra al proceso de gasificación}}$$

De la expresión anterior y a los resultados mostrados en la Tabla 3.9 para un flujo de alimentación del estiércol de 2.4 kg/h, se obtuvo una eficiencia térmica neta de 68.1 %. En el caso de un flujo de alimentación de 4.6 kg/h se alcanzó una eficiencia térmica de 75.6 %.

Por otro lado, los resultados que se presentan en la Tabla 3.10 se refieren al balance energético del proceso de gasificación para un tiempo de 3.5 horas, el tiempo que duraron aproximadamente cada uno de los experimentos de gasificación.

Tabla 3.10. Balance energético del proceso de gasificación para un tiempo de 3.5 horas.

ENTRADAS		
Flujo másico del estiércol (kg/h)	2.4	4.6
Energía utilizada para el secado (MJ)	108.28	207.53
Energía utilizada para la reducción de tamaño (MJ)	24.34	46.66
Energía utilizada para el arranque del reactor (MJ)	35.28	35.28
Energía utilizada en el funcionamiento del reactor (MJ)	29.36	29.36
Poder calorífico superior de la biomasa (MJ)	106.26	203.67
Entalpía del agente gasificante (MJ)	1.13	2.16
Total (MJ)	307.05	529.26
SALIDAS		
Poder calorífico inferior del gas combustible (MJ)	213.29	408.8
Poder calorífico inferior de las cenizas (MJ)	65.52	125.58
Calor transferido al ambiente (MJ)	8.55	8.55
Calor de reacción (MJ)	26.39	40.57
Total (MJ)	313.75	583.5

De acuerdo a los resultados que se presentan en el balance de energía mostrado en la Tabla 3.10, la energía que se invierte en el arranque no es tan significativa, ya que esta energía solo se gasta al tener encendidas las resistencias eléctricas en el reactor, sin embargo manteniendo una alimentación constante de biomasa y agente gasificante, el proceso se puede llevar a cabo sin la necesidad de tener encendidas las resistencias eléctricas para mantener la temperatura de operación del gasificador, y la energía utilizada en el funcionamiento del reactor se debe al funcionamiento de las bombas, el cambiador de calor y el sistema de control. En la Figura 3.11 se presenta el perfil de temperaturas de las diferentes zonas del reactor identificadas en el diagrama esquemático del reactor de gasificación mostrado en la Figura 2.4. Este perfil de temperaturas se determinó durante los experimentos para determinar el gasto energético, en los cuales se mantuvieron apagadas las resistencias eléctricas.

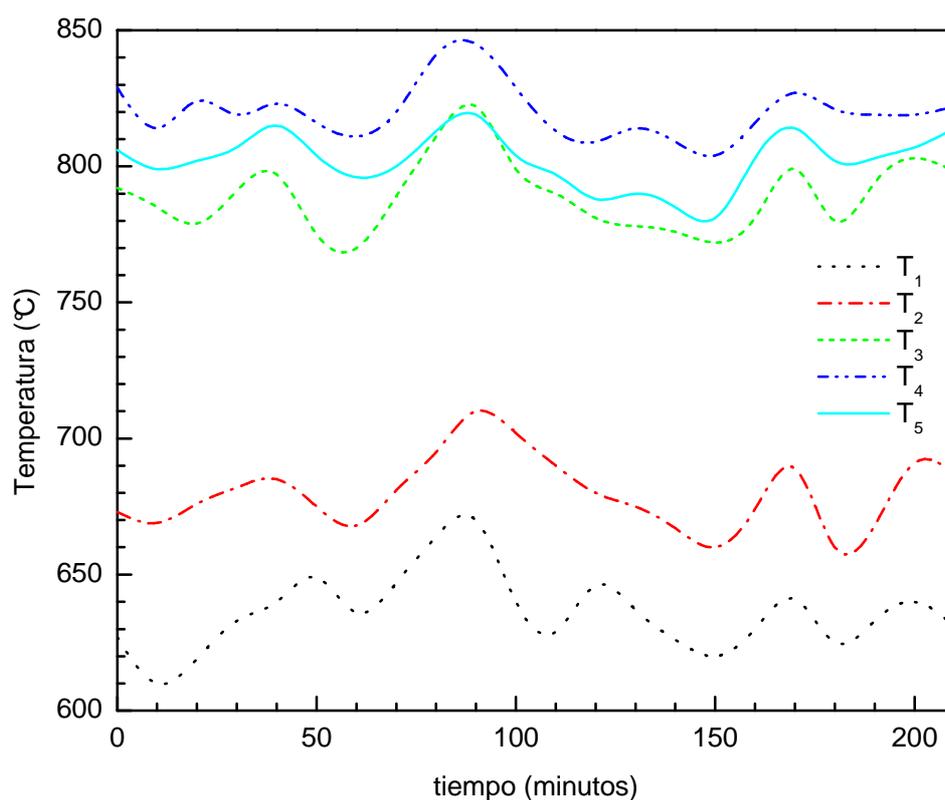


Figura 3.11 Perfil de temperaturas de las diferentes zonas del reactor de gasificación.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. La gasificación es un proceso de origen termoquímico, en el cual la materia de origen orgánico es convertida en una mezcla de gases combustibles o un gas de síntesis que puede ser usado para generar energía eléctrica, proporcionar servicios de calentamiento o ser usado como precursor de productos químicos como hidrocarburos y metanol.
2. El tratamiento de estiércol de ganado bovino mediante gasificación, permite su aprovechamiento, dejando de ser un residuo y convertirse en un recurso, además que hay una reducción del impacto ambiental, ya que existe una disminución en la contaminación por residuos sólidos, hay una reducción en la generación de olores, se logra una reducción en la contaminación de cuerpos de agua y aguas subterráneas, además existe una disminución de fauna nociva y organismos patógenos.
3. El alto contenido de humedad y cenizas que presenta el estiércol de ganado bovino es relativamente alto lo cual lo convierte en un combustible de baja calidad para ser usado en el proceso de combustión directa debido a que las temperaturas de combustión pueden ser demasiado bajas, sin embargo estas características lo convierten en un buen candidato para ser usado en el proceso termoquímico de gasificación.
4. Las variables de temperatura de operación del reactor, la relación de equivalencia y el contenido de humedad de la muestra, que fueron manipuladas con tres diferentes niveles de factor en el estudio experimental de gasificación influyeron de manera importante en la composición, el poder calorífico superior de la mezcla de gases y la relación H_2/CO .
5. La mayor producción de la mezcla de gases combustibles sin la fracción de nitrógeno y otros gases que se alcanzó fue de 60.22 % volumen. Las condiciones más favorables de experimentación para la producción de la mezcla de gases combustibles encontrados en el estudio experimental fueron: temperatura de operación del reactor de 850 °C, RE de 0.11, humedad de 5 % en base seca, alimentación de materia orgánica de 2.4 kg/h y tamaño de partícula de la biomasa de 425 a 500 μm .

6. La mezcla de gases con el mayor poder calorífico superior (PCS) obtenida en el estudio experimental de gasificación fue de 28.89 MJ/m^3 este valor representa un 71 % respecto al valor promedio del poder calorífico superior para el gas natural que de acuerdo a la NOM-001-SECRE-2010 es de 40.5 MJ/m^3 . Las variables de experimentación con las cuales se alcanzó el mayor PCS fueron las mismas con las que se alcanzó la mayor producción porcentual del gas.
7. De acuerdo con McKendry, (2002) y Basu, (2010) las diferentes mezclas de gases combustibles que se obtuvieron en el estudio experimental de gasificación se encuentran dentro de la clasificación de un gas con un alto poder calorífico superior, debido a la composición del gas principalmente a los gases etileno y metano.
8. De acuerdo con Balat, *et al.*, (2009); Probsteyn y Hicks, (2006) y Demirbas, (2007) la mayoría de las mezclas de gases obtenidas en el estudio experimental de gasificación de estiércol de ganado bovino presentan una relación H_2/CO adecuada para ser usada como precursor de metanol e hidrocarburos como gasolina y diesel.
9. De acuerdo a los resultados obtenidos para el balance de materia del proceso de gasificación, se alcanzó una recuperación de 97 %. Por otra parte, aproximadamente 60 % de la biomasa alimentada al gasificador fue convertida en gases combustibles, 15 % a productos condensables y 25 % a cenizas.
10. Del balance energético del proceso de gasificación se obtuvo una eficiencia térmica neta de 68.1 % para un flujo de alimentación de estiércol de 2.4 kg/h. Por otro lado para un flujo de alimentación de estiércol de 4.6 kg/h se alcanzó una eficiencia térmica de 75.6 %.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

1. Utilizar oxígeno o una mezcla de oxígeno/vapor de agua como agente gasificante en lugar de utilizar aire obtenido del ambiente lo cual permitirá obtener un combustible con una mayor calidad.
2. Cuantificar el volumen de gases combustibles producidos en el tratamiento de estiércol de ganado bovino para las pruebas del estudio experimental en las cuales se obtuvo una mezcla de gases con un poder calorífico superior considerable o una producción (% volumen) considerable.
3. Probar otros tipos de residuos de origen orgánico para ser tratados mediante el proceso termoquímico de gasificación y ver la posibilidad de mezclar este tipo de residuos orgánicos con el estiércol de ganado bovino para ser gasificados.
4. Realizar un estudio más detallado de los posibles usos que se le puede dar a la mezcla de gases que se genera a partir de la gasificación de estiércol.
5. Acoplar el sistema de gasificación a un motor de combustión interna ó ignición de chispa. Esto podría ser extrapolado a estudios de cinética química y mecanismos de reacción que podrían dar un estudio amplio tanto del comportamiento químico y termodinámico de la biomasa.
6. Realizar un estudio económico del proceso de gasificación para ver la posibilidad de ser implementado en cada uno de los ranchos pertenecientes al grupo Alpura.
7. Realizar un estudio de modelación matemática con los parámetros experimentales encontrados en el presente trabajo para realizar un escalamiento del prototipo de gasificación a una planta piloto.
8. Llevar a cabo un estudio más completo para las cenizas que se generan en el proceso de gasificación para ver su estructura y superficie. Las cenizas podrían ser usadas directamente o como base para elaborar un fertilizante, además de que tal vez cuentan con una superficie porosa ideal para el intercambio de nutrientes y la absorción de agua.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

Anderson, R. B. 1984. *The Fischer-Tropsch Synthesis*. Academic Press. United States of America.

Balat, Mustafa; Balat, Mehmet; Kirtay, Elif y Balat, Havva. "Main Routes for the Thermo-Conversion of Biomass into Fuels and Chemicals. Part 1: Pyrolysis Systems." *Energy Conversion and Management*. 2009, 50: 3147–3157.

Balat, Mustafa; Kirtay, Elif; Balat, Mehmet y Balat, Havva. "Main Routes for the Thermo Conversion of Biomass into Fuels and Chemicals. Part 2: Gasification Systems." *Energy Conversion and Management*. 2009, 50: 3158–3168.

Basu, Prabir. 2010. *Biomass Gasification and Pyrolysis*. Academic Press. United States of America.

Basu, Prabir. 2006. *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. Taylor and Francis Group. United States of America.

García-Bacaicoa, Pedro; Bilbao, R.; Arauzo, M. L. y Salvador, M.L. "Scale-up of Downdraft Moving Bed Gasifiers (25–300 kg/h). Design, Experimental Aspects and Results." *Bioresource Technology*. 1994, 40: 229–235.

Bridgwater, A. V. "The Technical and Economic Feasibility of Biomass Gasification for Power Generation." *Fuel*. 1995, 75 (5): 631–653.

Cantrell, Keri. B.; Ducey, Thomas; Ro, Kyoung S. y Hunt, Patrick G. "Livestock Waste to Bioenergy Generation Opportunities." *Bioresource Technology*. 2008, 99: 7941–7953.

Cantrell, Keri; Ro, Kyoung; Mahajan, Devinder; Anjom, Mouzhgun y Hunt, Patrick G. "Role of Thermochemical Conversion Livestock Waste to Bioenergy Generation Opportunities." *Industrial Engineering Chemical Research*. 2007, 46: 8918–8927.

Carlin, Nicholas Tomas. *Thermo-Chemical Conversion of Dairy Waste Based Biomass Through Direct Firing*. Thesis. Texas A&M University. Texas, United States of America, 2005.

Dean, John A. 1999. *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill. 15ª edición. United States of America.

Demirbas, Ayhan. 2009. *Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs*. Springer. United Kingdom.

Demirbas, Ayhan. "Converting Biomass Derived Synthetic Gas to Fuel Via Fisher-Trops Synthesis." *Energy Source*. Parte A. 2007, 29: 1507–15012.

Devi, Lopamudra; Ptasinski, Krzysztof J. y Janssen, Frans J. J. "A Review of the Primary Measures for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes." *Biomass Bioenergy*. 2002, 24: 125–40.

Diebold, J.P. y Bridgwater, A.V. 1997. *Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels*. Blackie Academic and Professional. United Kingdom.

García-Morales, José L.; Romero, Luis I. y Sales, Diego. 2008. "Valoración Energética de la Biomasa: Aplicación e Industrias del Sector Agroalimentario." *Boletín del CIDEU*. 5: 31–51.

Gopal, Gautam; Sushil, Adhikari y Sushil, Bhavnani. "Estimation of Biomass Synthesis Gas Composition Using Equilibrium Modeling." *Energy Fuels*. 2010, 24: 2692–2698.

Gobierno de los Estados Unidos Mexicanos, Presidencia de la Republica. *Plan Nacional de Desarrollo 2007–2012*. Presidencia de la Republica. México, 2007.

Gordillo Ariza, Gerardo. *Fixed Bed Countercurrent Low Temperature Gasification of Dairy Biomass and Coal-Dairy Biomass Blends Using Air-Steam as Oxidizer*. Thesis. Texas A&M University. Texas, United States of America, 2009.

Gordillo, Gerardo; Annamalai, Kalyan y Carlin, Nicholas. "Adiabatic Fixed-Bed Gasification of Coal, Dairy Biomass, and Feedlot Biomass Using an Air-Steam Mixture as an Oxidizing Agent." *Renewable Energy*. 2009, 34: 2789–2797.

Halligan, James E.; Herzog, Karl L. y Parker, Harry W. "Synthesis Gas from Bovine Wastes." *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.* 1975, 14 (1): 64–69.

Higman, Christopher y van der Burgt, Maarten. 2008. *Gasification*. 2ª edición. Gulf Professional Publishing, Elsevier. United States of America.

Hughes, W. E. M. y Larson, E. D. "Effect of Fuel Moisture Content on Biomass IGCC Performance." *Journal Engineer Gas Turbines Power*. 1998, 120(3): 455–459.

Jennings, Walter. 1987. *Analytical Gas Chromatography*. Academic Press. United States of America.

Kersten, S. R. A. *Biomass Gasification in circulating fluidized bed*. Thesis. University of Twente. Enschede, Netherlands, 2002.

Kitani, O. y Hall, C. W. 1989. *Biomass Handbook*. Gordon and Breach Science Publishers. United States of America.

Klass, Donald L. 1998. *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. Academic Press. United States of America.

Knoef, H.A.M., 2000. *Inventory of Biomass Gasifier Manufacturers and Installations*. Final report to the European Commission, Contract DIS/1734/98–NL, Biomass Technology Group B.V., University of Twente. Enschede, The Netherlands.

Landeene, Brian Charles. *Reactor Internal Gas Composition Profiles During Gasification of Cattle Manure*. Thesis. Texas Tech University. Texas, United States of America, 1982.

Los tiempos.com. Economía. *Reservas probadas de petróleo en México caen 1,4% y alcanzan para 10 años*. Marzo 30 de 2011.

http://www.lostiempos.com/diario/actualidad/economia/20110330/reservas-probadas-de-petroleo-en-mexico-caen-14-y-alcanzan-para-10_119364_237710.html.

(Accesado en noviembre de 2011).

Lu, Peng-mei; Chang, Jie; Fu, Jan; Wang, Tie-jun; Chen, Yong y Zhu, Jing-xu. "An Experimental Investigation of Hydrogen Production from Biomass." *The Chinese Journal of Process Engineering*. 2003, 3: 464–470.

McKendry, Peter. "Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass." *Bioresource Technology*. 2002, 83: 37–46.

McKendry, Peter. "Energy Production from Biomass (Part 2): Conversion Technologies." *Bioresource Technology*. 2002, 83: 47–54.

McKendry, Peter. "Energy Production from Biomass (Part 3): Gasification Technologies." *Bioresource Technology*. 2002, 83: 55–63.

Moragues, Jaime A y Rapallini, Alfredo T. "Energía de la Biomasa." *Proyecto energético*. 2003, 65: 18–21.

Noa-Pérez, Mario, *et al.* 2003. *Cromatografía de Gases y de Líquidos de Alta Resolución, Aplicación en el Análisis de Alimentos*. Universidad Autónoma Metropolitana. México.

NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SECRE-2010. *Especificaciones del gas natural*. Diario Oficial de la Federación. Viernes 19 de marzo de 2010, México.

OECD (Organization for Economic Co-operation and Development). *Factbook 2006*. Economic, Environmental and Social Statistics. OECD Publications, 2006.

Petersen, L., Werther, J. 2005. *Experimental Investigation and Modeling of Gasification of Sewage Sludge in the Circulating Fluidized Bed*. Chemical Engineering and Processing 44 (7), 717–736.

Probstein, R. F. y Hicks, R. E. 2006. *Synthetic Fuels*. Dover Publications. United States of America.

Perry, Robert H., *et al.* 2003. *Manual del Ingeniero Químico*. 7ª edición. McGraw Hill. España. (Volumen 4).

Quaak, Peter; Knoef, Harrie y Stassen, Hubert. 1999. *Energy from Biomass: A Review of Combustion and Gasification Technologies*. Energy Series. World Bank Technical Paper. No. 422. United States of America.

Rezaiyan, John y Cheremissinoff, P. Nicholas. 2005. *Gasification Technologies A Primer for Engineers and Scientist*. Taylor and Francis Group. United States of America.

SAGARPA. *Situación Actual y Perspectiva de la Leche de Bovino en México en 2010*. México, 2010.

SEMARNAT. *Informe de la Situación Actual del Medio Ambiente*. SEMARNAT, México, 2009.

Storch de Gracia y Asencio, J. M. 1975. *Fundamentos de la Cromatografía de Gases*. Alhambra. España.

Tillman, D.A. 1978. *Wood as An Energy Resource*. Academic Press. United States of America.

UNFCCC, 2005. *Clarifications of Definition of Biomass and Consideration of Changes in Carbon Pools Due to a CDM Project Activity*, EB-20. Appendix 8.

Wilkie, C. Ann. "Anaerobic Digestion of Dairy Manure: Design and Process Considerations." *Natural Resource, Agriculture and Engineering Service*. 2005, 176: 301–312.

Wilkie, C. Ann. "Anaerobic Digestion: Holistic Bioprocessing of Animal Manures." Proceedings of the Animal Residuals Management Conference 2000. pp. 1–12. Water Environment Federation. Virginia, United States of America.

Young, L. y Pian, Carlson C .P. "High-Temperature, Air-Blown Gasification of Dairy-Farm Wastes for Energy Production." *Energy*. 2003, 28: 655–672.

Yunus, Mohd K.; Ahmas, Murni M.; Inayat Abrar y Yusup, Suzana. "Simulation of Enhanced Biomass Gasification for Hydrogen Production Using iCON." *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2010, 62: 661–667.

Zainal, Z. A.; Rifau, A.; Quadir, G. A. y Seetharamu, K. N. "Experimental Investigation of a Downdraft Gasifier." *Biomass and Bioenergy*. 2002, 23: 283–289.

Zhang, O; Chang, J; Wang, T. y Xu, Y. "Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading research." *Energy Conversion and Management*. 2007, 48: 87–92.

ANEXOS

A. CURVAS PATRÓN PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE LOS GASES OBTENIDOS DE LA GASIFICACIÓN DE ESTIÉRCOL BOVINO

Curva patrón del metano gas

Para la determinación de la curva patrón del metano se realizaron inyecciones al cromatógrafo de 100, 200, 300, 400 y 500 μL de volumen de la mezcla gaseosa estándar con tres mediciones cada uno, la respuesta del pico para el componente detectado deberá ser directamente proporcional con el número de moles inyectados. En la Tabla A1 se presentan el área obtenida por cada volumen inyectado.

Tabla A1. Áreas obtenidas para la construcción de la curva patrón del metano gas.

Volumen inyectado(μL)	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio
100	796762	696373	739862	744332
200	1572930	1440220	1860280	1624477
300	2556370	2142630	2767840	2488947
400	3227270	2598030	3758050	3194450
500	4112320	3236310	4740970	4029867

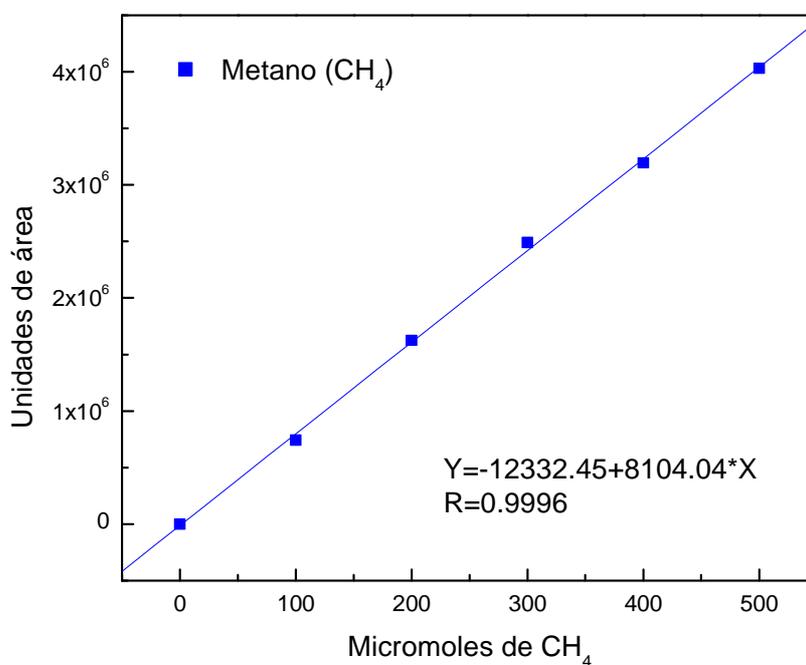


Figura A1. Curva patrón para el metano gas.

En la Figura A1 se presenta la curva patrón para el metano gas, para la cual se obtuvo una pendiente de 8104.04 y una intersección de -12332.45 con un coeficiente de correlación de 0.9996.

Curva patrón para el etileno gas

Para la determinación de las curva patrón del etileno se realizaron inyecciones al cromatógrafo de 100, 200, 300, 400 y 500 μL de volumen de la mezcla gaseosa estándar con tres mediciones cada uno. En la Tabla A2 se presentan el área obtenida por cada volumen inyectado.

Tabla A2. Áreas obtenidas para la construcción de la curva patrón del etileno gas.

Volumen inyectado(μL)	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio
100	258670	263668	266252	262863
200	652857	525219	558301	578792
300	973977	858071	834222	888757
400	1319600	1090240	1001160	1137000
500	1620570	1383190	1278560	1427440

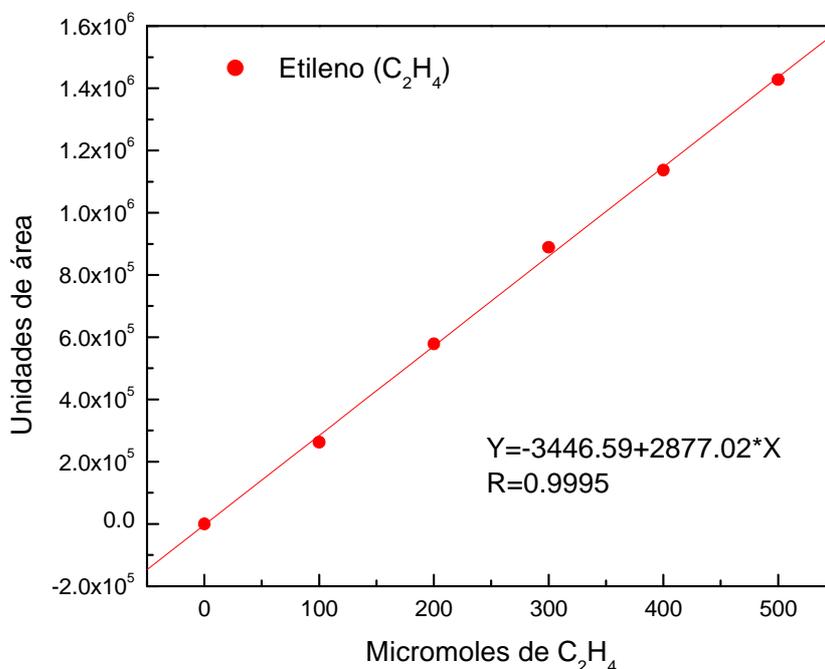


Figura A2. Curva patrón para el etileno gas.

Por otro lado, en la Figura A2 se presenta la curva patrón para el etileno gas, en la cual se obtuvo una pendiente de 2877.02 y una intersección de -3446.59 con un coeficiente de correlación de 0.9995.

Curva patrón para el etano gas

Para la determinación de la curva patrón del etano se efectuaron inyecciones al cromatógrafo de 100, 200, 300, 400 y 500 μL de volumen de la mezcla gaseosa estándar con tres mediciones cada uno. En la Tabla A3 se presentan el área obtenida por cada volumen inyectado.

Tabla A3. Áreas obtenidas para la construcción de la curva patrón del etano gas.

Volumen inyectado(μL)	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio
100	1520660	1401880	1382710	1435083
200	3023580	2921580	3508220	3151127
300	4912570	4325880	5307620	4848690
400	6231330	5216530	7089920	6179260
500	7890080	6553710	8941650	7795147

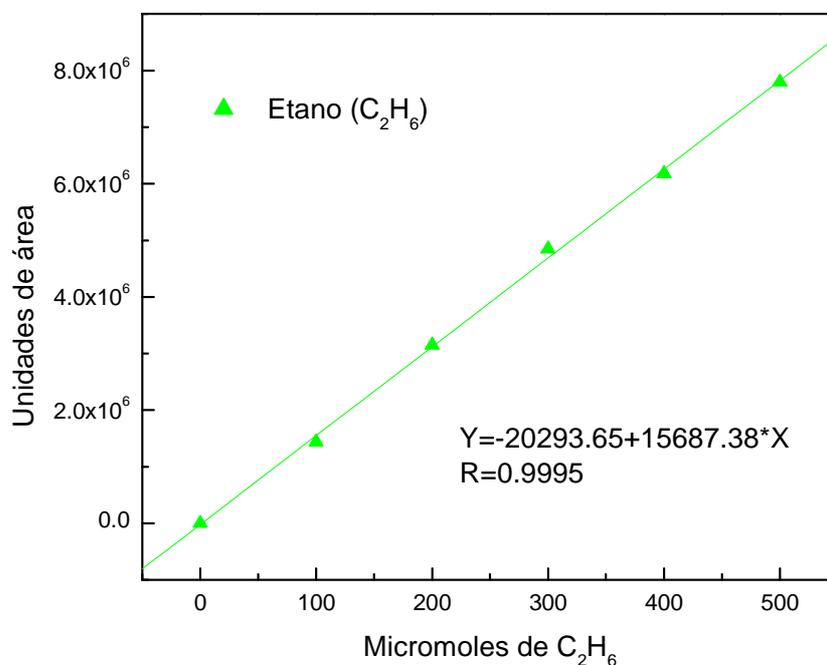


Figura A3. Curva patrón para el etano gas.

Por otra parte, en la Figura A3 se presenta la curva patrón para el etano gas, en la cual se obtuvo una pendiente de 15687.38 y una intersección de -20293.65 con un coeficiente de correlación de 0.9995.

Curva patrón para el acetileno gas

Para la determinación de la curva patrón del acetileno se realizaron inyecciones al cromatógrafo de 100, 200, 300, 400 y 500 μL de volumen de la mezcla gaseosa estándar con tres mediciones cada uno. En la Tabla A4 se presentan el área obtenida por cada volumen inyectado.

Tabla A4. Áreas obtenidas para la construcción de la curva patrón del acetileno gas.

Volumen inyectado(μL)	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio
100	1388260	1514840	1372550	1425217
200	2904480	3035590	3507450	3149173
300	4325880	4935480	5287870	4849743
400	5197390	6279940	7087250	6188193
500	6542700	7948520	8933700	7808307

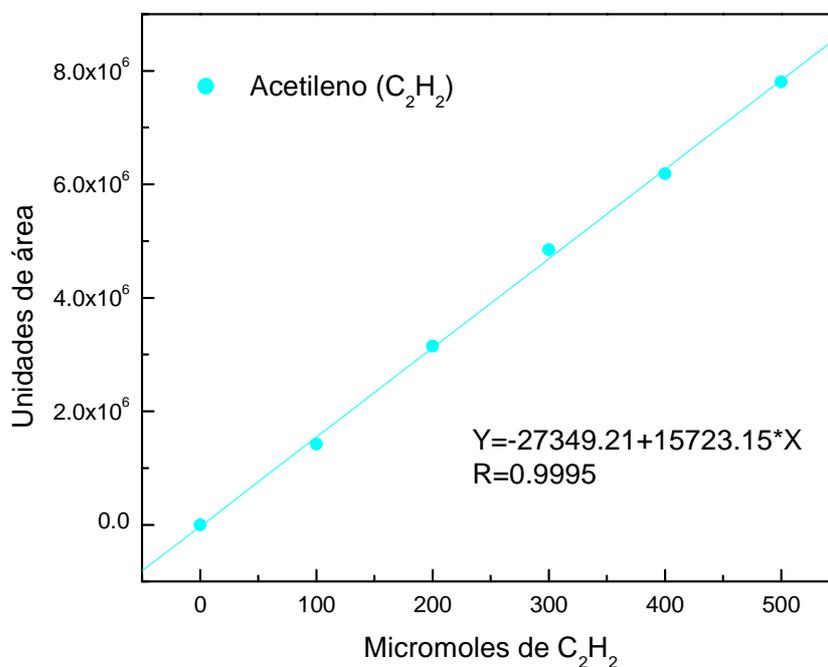


Figura A4. Curva patrón para el acetileno gas

La Figura A4 representa la curva patrón para el acetileno gas, en la cual se obtuvo una pendiente de 15723.15 y una intersección de -27349.21 con un coeficiente de correlación de 0.9995.

Curva patrón para el propano gas

Para la determinación de la curva patrón del propano se efectuaron inyecciones al cromatógrafo de 100, 200, 300, 400 y 500 μL de volumen de la mezcla gaseosa estándar con tres mediciones cada uno. En la Tabla A5 se presentan el área obtenida por cada volumen inyectado.

Tabla A5. Áreas obtenidas para la construcción de la curva patrón del propano gas.

Volumen inyectado(μL)	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio
100	722700	811037	782514	772084
200	1865500	1641950	1667610	1725020
300	2811340	2673100	2589220	2691220
400	3784130	3415540	2972610	3390760
500	4766100	4315510	3749280	4276963

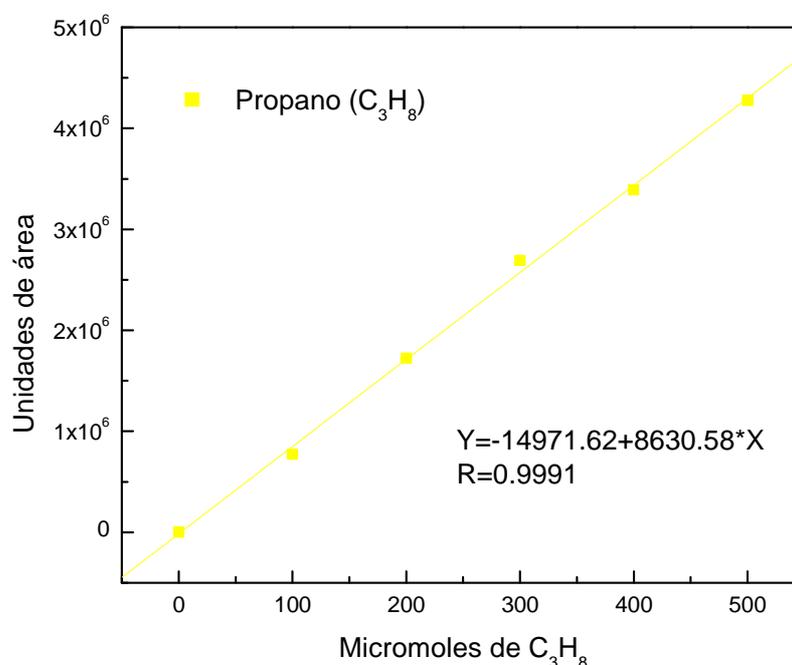


Figura A5. Curva patrón para el propano gas.

Por otro lado, en la Figura A5 se representa la curva patrón para el propano gas, para la cual se obtuvo una pendiente de 8630.58 y una intersección de -14971.62 con un coeficiente de correlación de 0.9991.

Curva patrón para el isobutano gas

Para la construcción de la curva patrón del isobutano se realizaron inyecciones al cromatógrafo de 100, 200, 300, 400 y 500 μL de volumen de la mezcla gaseosa estándar con tres mediciones cada uno. En la Tabla A6 se presentan el área obtenida por cada volumen inyectado.

Tabla A6. Áreas obtenidas para la construcción de la curva patrón del isobutano gas.

Volumen inyectado(μL)	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio
100	398595	397696	346351	380881
200	859121	814897	909789	861269
300	1281760	1314130	1371630	1322507
400	1532540	1684760	1854450	1690583
500	1945160	2127990	2336840	2136663

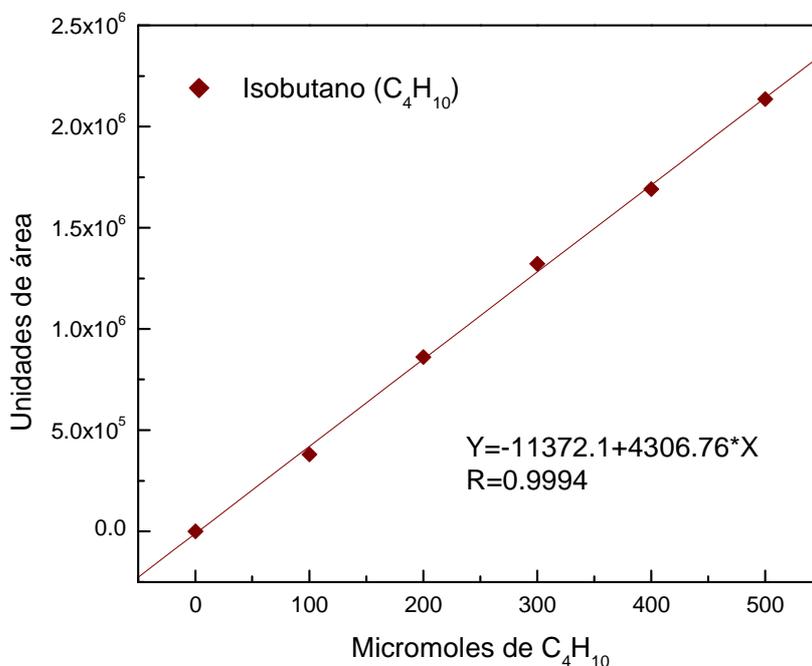


Figura A6. Curva patrón para el isobutano gas.

En la Figura A6 se presenta la curva patrón para el isobutano gas, en la cual se obtuvo una pendiente de 4306.76, así como una intersección de -11372.1 con un coeficiente de correlación de 0.9991.

Curva patrón para el pentano gas

Para la construcción de la curva patrón del pentano se realizaron inyecciones al cromatógrafo de 100, 200, 300, 400 y 500 μL de volumen de la mezcla gaseosa estándar con tres mediciones cada uno. En la Tabla A7 se presentan el área obtenida por cada volumen inyectado.

Tabla A7. Áreas obtenidas para la construcción de la curva patrón del pentano gas.

Volumen inyectado(μL)	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio
100	365139	358821	398595	374185
200	862155	774472	859121	831916
300	1366190	1247020	1281760	1298323
400	1799770	1638800	1532540	1657037
500	2255320	2061870	1945160	2087450

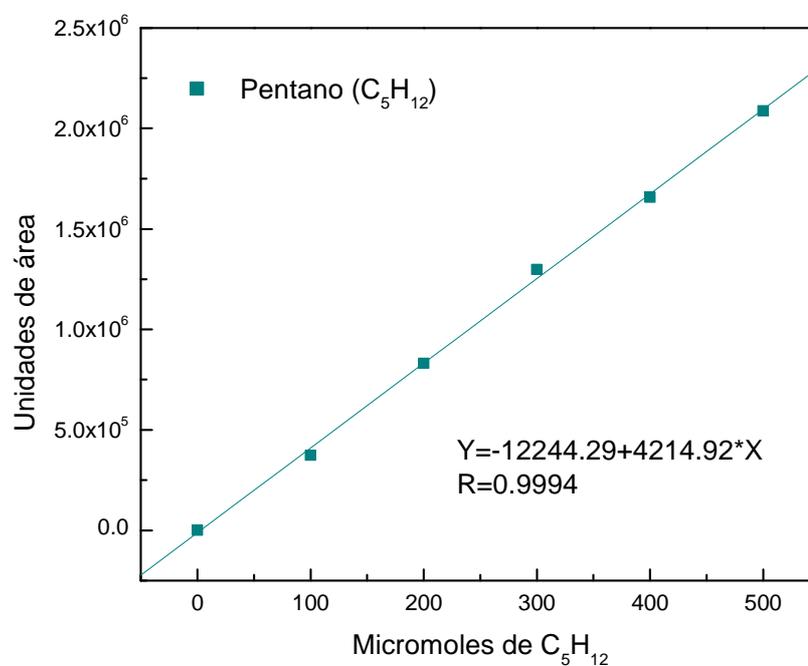


Figura A7. Curva patrón para el pentano gas.

Por otra parte, en la Figura A7 se representa la curva patrón para el pentano, en la cual se obtuvo una pendiente de 4214.92, así como una intersección de -12244.29 con un coeficiente de correlación de 0.9994.

Curva patrón para el dióxido de carbono gas

Para la construcción de la curva patrón del dióxido de carbono se efectuaron inyecciones al cromatógrafo de 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y 3000 μL de volumen de la mezcla gaseosa estándar con tres mediciones cada uno. En la Tabla A8 se presentan el área obtenida por cada volumen inyectado.

Tabla A8. Áreas obtenidas para la construcción de la curva patrón del CO_2 gas.

Volumen inyectado(μL)	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio
500	18.89	16.17	18.13	17.73
1000	33.51	29.55	37.27	33.44
1500	48.96	50.52	55.14	51.54
2000	65.42	60.25	72.33	66.00
2500	76.50	87.42	91.02	84.98
3000	100.47	105.62	108.21	104.77

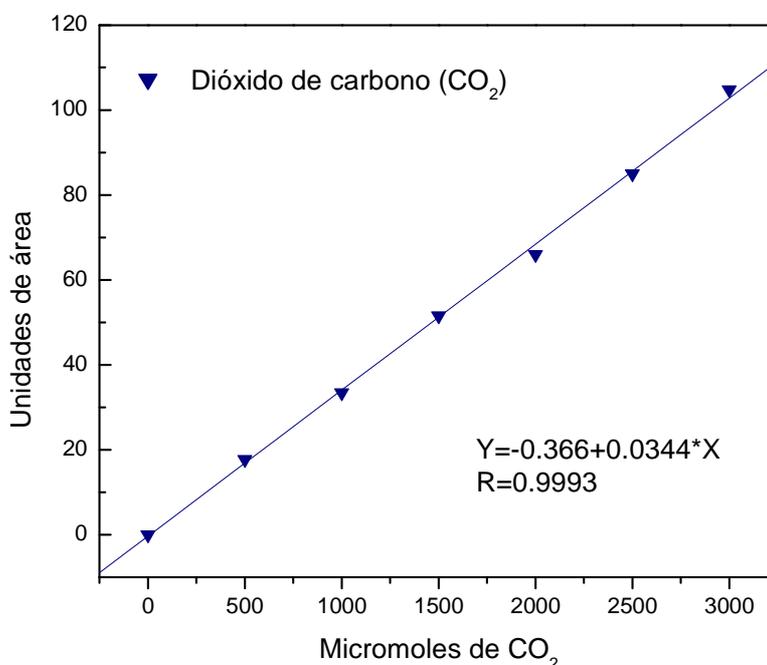


Figura A8. Curva patrón para el dióxido de carbono gas.

En la Figura A8 se presenta la curva patrón para el dióxido de carbono, en la cual se obtuvo una pendiente de 0.0344, y una intersección de -0.366 con un coeficiente de correlación de 0.9993.

Curva patrón para el monóxido de carbono gas

Para la construcción de la curva patrón del dióxido de carbono se efectuaron inyecciones al cromatógrafo de 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y 3000 μL de volumen de la mezcla gaseosa estándar con tres mediciones cada uno. En la Tabla A9 se presentan el área obtenida por cada volumen inyectado.

Tabla A9. Áreas obtenidas para la construcción de la curva patrón del CO gas.

Volumen inyectado(μL)	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio
500	4.95	3.02	4.06	4.01
1000	6.33	5.71	6.54	6.20
1500	8.34	8.46	8.73	8.51
2000	10.21	10.25	9.84	10.10
2500	11.49	11.72	11.17	11.46
3000	14.20	14.20	12.77	13.72

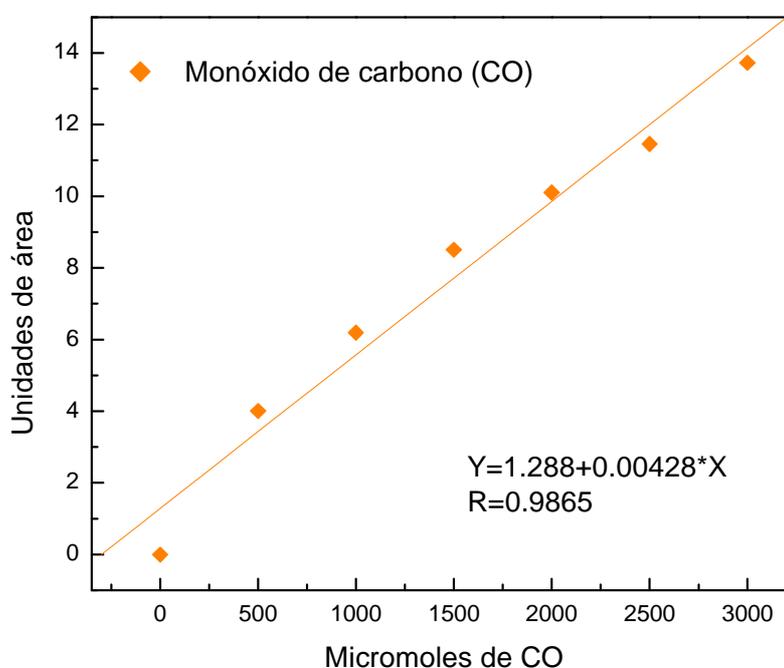


Figura A9. Curva patrón para el monóxido de carbono gas.

Por otro lado, en la Figura A9 se presenta la curva patrón para el monóxido de carbono, en la cual se obtuvo una pendiente de 0.00428, y una intersección de 1.288 con un coeficiente de correlación de 0.9865.

Curva patrón para el hidrógeno

Para la determinación de las curva patrón del hidrógeno se realizaron inyecciones al cromatógrafo de 50, 100, 150, 200, 250 y 300 μL de volumen de la mezcla gaseosa estándar con tres mediciones cada uno. En la Tabla A10 se presentan el área obtenida por cada volumen inyectado.

Tabla A10. Áreas obtenidas para la construcción de la curva patrón del H_2 gas.

Volumen inyectado(μL)	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio
50	35.12	29.68	38.87	34.56
100	48.14	59.15	52.26	53.18
150	94.10	82.70	97.21	91.34
200	129.78	137.54	136.19	134.50
250	151.49	177.05	162.60	163.71
300	196.51	183.65	199.58	193.25

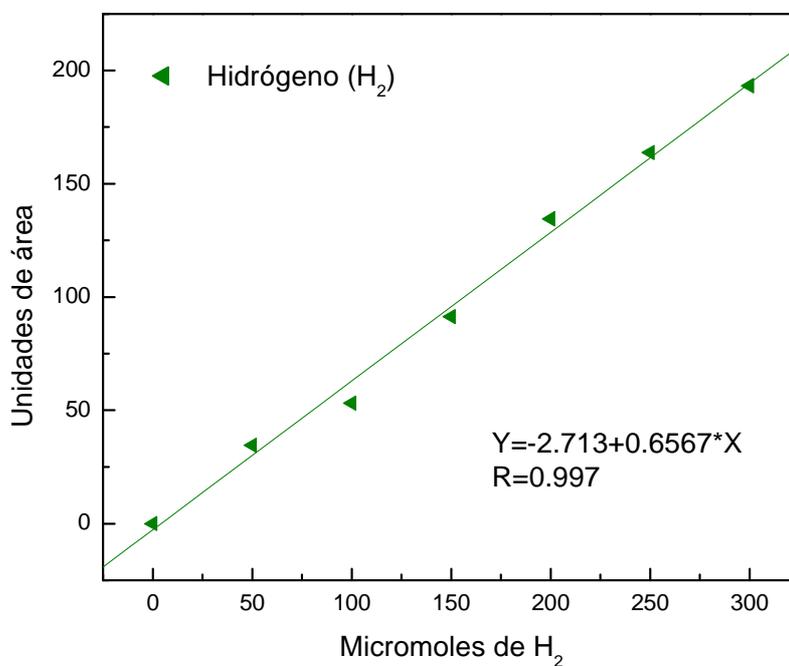


Figura A10. Curva patrón para el hidrógeno gas.

La Figura A10 representa la curva patrón construida para el hidrógeno, para la cual se obtuvo una pendiente de 0.6567, y una intersección de -2.714 con un coeficiente de correlación de 0.997.

B. CROMATOGRAMAS PARA LAS CONDICIONES DE EXPERIMENTACIÓN MÁS FAVORABLES, PARA LA PRODUCCIÓN PORCENTUAL DE LA MEZCLA DE GASES

En la Figura B1 se presenta el cromatograma que permitió determinar la concentración en (% volumen) de metano (CH_4), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2), propano (C_3H_8), isobutano (C_4H_{10}) y pentano (C_5H_{12}) en la mezcla de gases obtenida de la gasificación de estiércol de ganado bovino con un contenido de humedad de 5 %, un tamaño de partícula de la biomasa de 425–500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h, temperatura de operación del reactor de 850 $^\circ\text{C}$ y RE de 0.11.

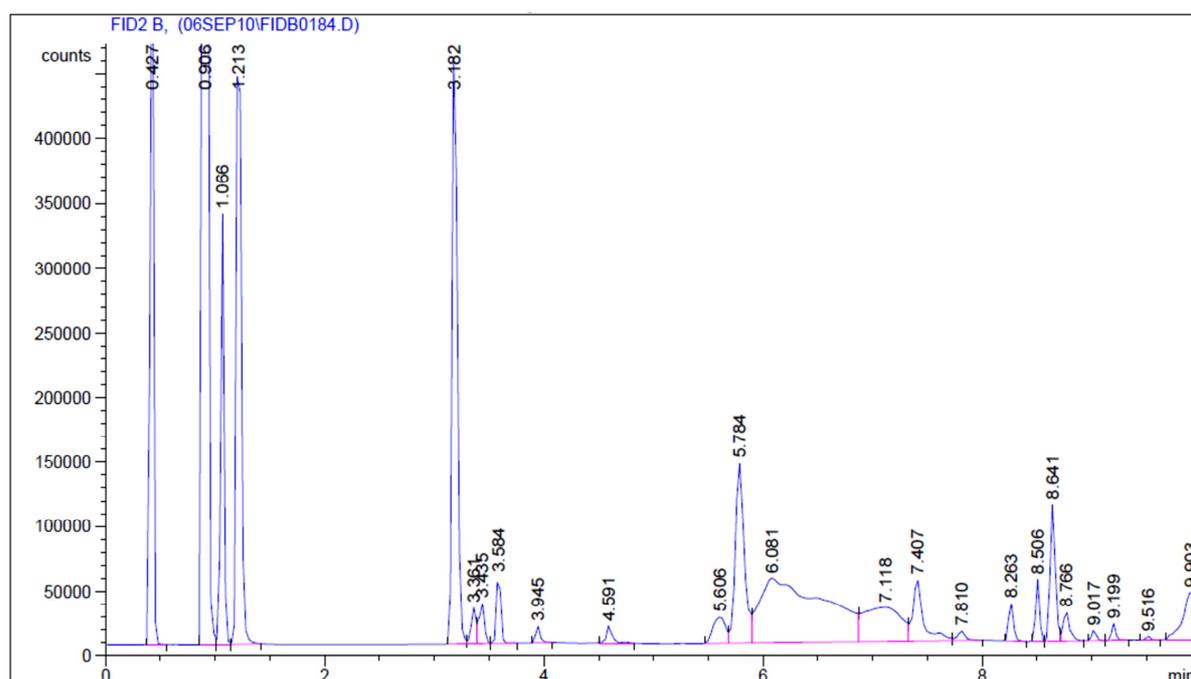


Figura B1. Cromatograma para identificar y cuantificar la concentración de CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_4H_{10} y C_5H_{12} , correspondiente a los parámetros de gasificación más favorables respecto a la producción de la mezcla de gases en el estudio experimental.

En la Tabla B1 se presentan los tiempos de retención y las unidades de área del cromatograma presentado en la Figura B1 a partir de los cuales se identificaron y cuantificaron las concentraciones en (% volumen) de CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, C₃H₈, C₄H₁₀ y C₅H₁₂ respectivamente.

Tabla B1. Tiempos de retención y unidades de área para identificar y cuantificar la composición de la mezcla de gases del cromatograma de la Figura B1.

Tiempo de retención	Área	% de Área	Gas
0.427	1.4500×10^7	44.01	CH ₄
0.906	9.1929×10^6	27.90	C ₂ H ₄
1.066	7.1085×10^5	2.16	C ₂ H ₆
1.213	1.5488×10^6	4.70	C ₂ H ₂
3.182	1.5120×10^6	4.59	C ₃ H ₈
3.361	8.6837×10^4	0.26	–
3.435	1.0756×10^5	0.33	–
3.584	1.5430×10^5	0.47	–
3.945	3.8356×10^4	0.12	–
4.591	5.4101×10^4	0.16	–
5.606	1.6145×10^5	0.49	–
5.784	7.9498×10^5	2.41	C ₄ H ₁₀
6.081	2.0611×10^6	6.26	–
7.81	3.8767×10^4	0.12	–
8.263	9.4531×10^4	0.29	–
8.506	1.2287×10^5	0.37	–
8.641	3.5416×10^5	1.08	C ₅ H ₁₂
8.766	9.5920×10^4	0.29	–
9.017	2.5113×10^4	0.08	–
9.199	3.5355×10^4	0.11	–
9.516	8.8432×10^3	0.03	–
9.903	2.8400×10^5	0.86	–

En la Figura B2 se presenta el cromatograma que permitió determinar la concentración en (% volumen) de monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂) en la mezcla de gases obtenida a partir de la gasificación de estiércol con 5 % de humedad, tamaño de partícula de 425–500 µm, flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h, temperatura del gasificador de 850 °C y RE de 0.11. Por otra parte, en la Tabla B2 se presentan los tiempos de retención, las unidades de área del cromatograma presentado en la Figura B2 con los cuales se identificaron y cuantificaron los gases.

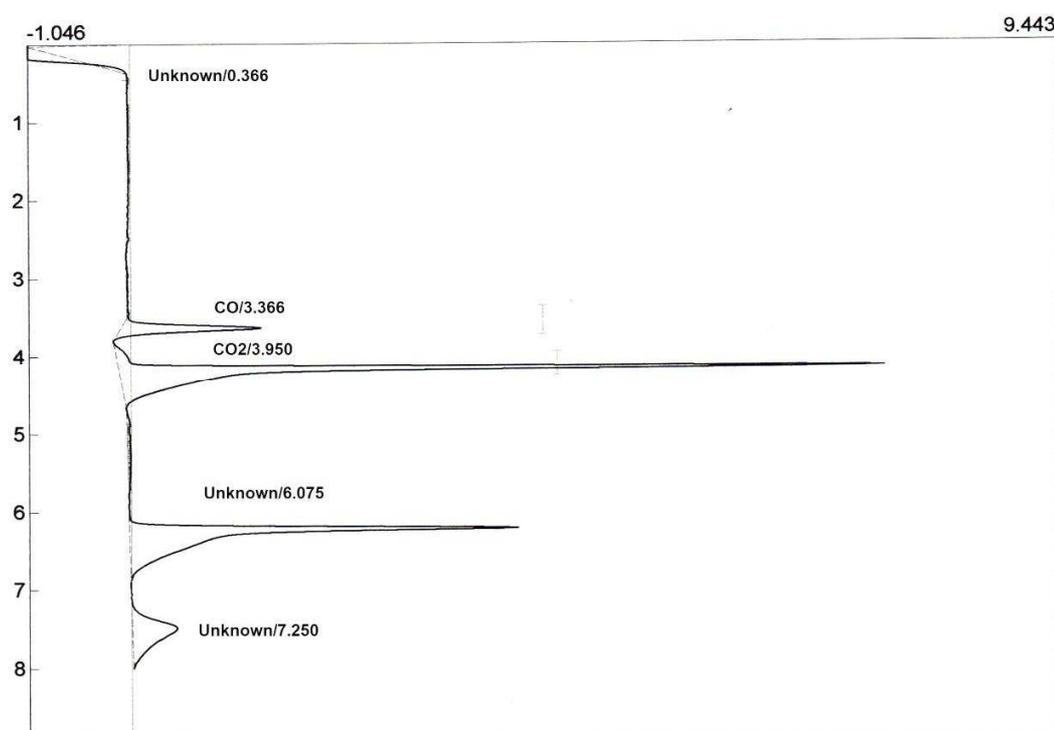


Figura B2. Cromatograma para identificar y cuantificar la concentración de CO y CO₂ correspondiente a los parámetros de gasificación más favorables para la producción de la mezcla de gases en el estudio experimental.

Tabla B2. Tiempos de retención y unidades de área para identificar y cuantificar la composición de la mezcla de gases del cromatograma de la Figura B2.

Tiempo de retención	Área	% de Área	Gas
3.366	8.0157	21.80	CO
3.950	28.7470	78.20	CO ₂

En la Figura B3 se presenta el cromatograma que permitió determinar la concentración en (% volumen) de hidrógeno (H₂) en la mezcla de gases combustibles obtenida a partir de la gasificación de estiércol con 5 % de humedad, tamaño de partícula de 425–500 μm, flujo de alimentación de biomasa de 2.4 kg/h, temperatura de operación del reactor de 850 °C y RE de 0.11.

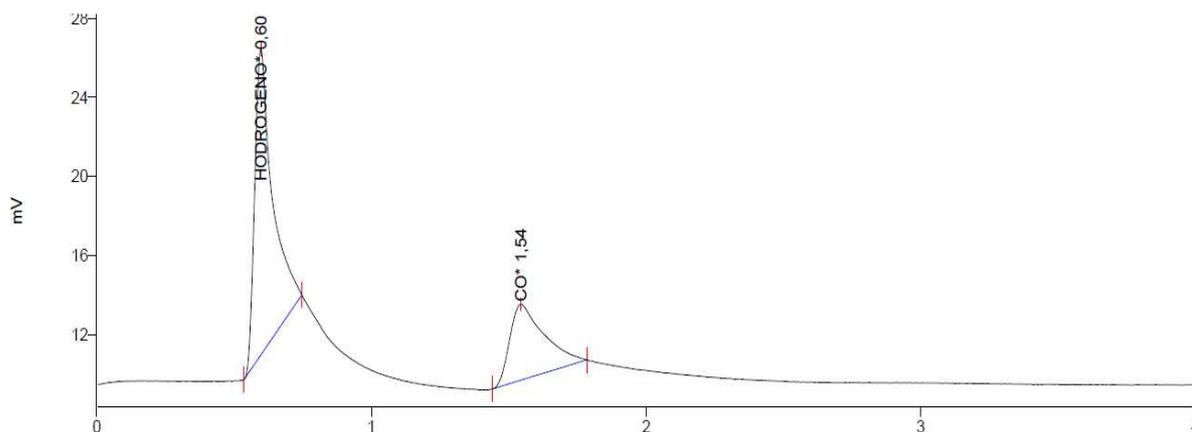


Figura B3. Cromatograma para identificar y cuantificar la concentración de H₂ correspondiente a los parámetros de gasificación más favorables para la producción de la mezcla de gases en el estudio experimental.

En la Tabla B3 se presentan el tiempo de retención y las unidades de área del cromatograma presentado en la Figura B3 con los cuales se logró identificar y cuantificar la composición en (% volumen) del hidrógeno en la mezcla de gases combustibles.

Tabla B3. Tiempos de retención y unidades de área para identificar y cuantificar la composición de la mezcla de gases del cromatograma de la Figura B3.

Tiempo de retención	Área	% de Área	Gas
0.60	70.30	68.04	H ₂
1.54	33.02	31.96	CO

C. COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE GASES COMBUSTIBLES (% VOLUMEN) OBTENIDAS CON LOS DIFERENTES PARÁMETROS DEL ESTUDIO EXPERIMENTAL

En las Tablas C1, C2 y C3 se muestra la composición de la mezcla de gases combustibles obtenida en la gasificación de estiércol de ganado bovino con 5 % de humedad en base seca, tamaño de partícula de 425 a 500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h, temperaturas de operación del gasificador de 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$. Las Tablas C1, C2 y C3 son para RE de 0.26, 0.16 y 0.11 respectivamente.

Tabla C1. Composición de la mezcla de gases combustibles (% volumen), para un contenido de humedad de 5 %, RE de 0.26, tamaño de partícula de 425 a 500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h y temperaturas de operación del reactor de 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$.

Gas	T=800 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=850 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=900 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)
CH ₄	12.40	13.59	12.88
C ₂ H ₄	18.40	18.98	12.63
C ₂ H ₆	0.21	0.36	0.33
C ₂ H ₂	0.12	0.07	0.03
C ₃ H ₈	0.48	0.03	0.12
C ₄ H ₁₀	0.14	0.84	0.13
C ₅ H ₁₂	0.09	0.08	0.05
CO ₂	2.47	2.36	2.45
CO	5.57	4.74	4.91
H ₂	8.49	7.32	9.60
N ₂ y otros gases	51.64	51.62	56.86

Tabla C2. Composición de la mezcla de gases combustibles (% volumen), para un contenido de humedad de 5 %, RE de 0.16, tamaño de partícula de 425 a 500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h y temperaturas de operación del reactor de 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$.

Gas	T=800 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=850 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=900 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)
CH ₄	13.63	13.07	14.68
C ₂ H ₄	22.74	21.41	7.84
C ₂ H ₆	0.31	0.43	0.41
C ₂ H ₂	0.15	0.09	0.05
C ₃ H ₈	0.44	0.24	0.08
C ₄ H ₁₀	0.21	0.15	0.24
C ₅ H ₁₂	0.12	0.11	0.05
CO ₂	2.04	2.00	2.30
CO	4.72	3.09	4.30
H ₂	8.34	7.71	9.43
N ₂ y otros gases	47.30	51.72	60.63

Tabla C3. Composición de la mezcla de gases combustibles (% volumen), para un contenido de humedad de 5 %, RE de 0.11, tamaño de partícula de 425 a 500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h y temperaturas de operación del reactor de 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$.

Gas	T=800 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=850 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=900 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)
CH ₄	15.48	16.85	15.65
C ₂ H ₄	27.23	30.09	24.79
C ₂ H ₆	0.43	0.45	0.51
C ₂ H ₂	0.16	0.19	0.10
C ₃ H ₈	0.55	0.67	0.28
C ₄ H ₁₀	0.34	0.36	0.16
C ₅ H ₁₂	0.15	0.18	0.10
CO ₂	3.30	1.34	1.73
CO	3.14	2.34	2.89
H ₂	8.07	7.75	7.24
N ₂ y otros gases	41.14	39.78	46.56

En las Tablas C4, C5 y C6 se muestra la composición de la mezcla de gases combustibles obtenida en la gasificación de estiércol de ganado bovino con un 10 % de humedad en base seca, tamaño de partícula de 425 a 500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h, temperaturas de gasificación de 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$. Las Tablas C4, C5 y C6 son para RE de 0.26, 0.16 y 0.11 respectivamente.

Tabla C4. Composición de la mezcla de gases combustibles (% volumen), para un contenido de humedad de 10 %, RE de 0.26, tamaño de partícula de 425 a 500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h y temperaturas de operación del reactor de 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$.

Gas	T=800 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=850 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=900 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)
CH ₄	8.40	10.82	8.84
C ₂ H ₄	11.46	19.58	14.09
C ₂ H ₆	0.38	0.33	0.46
C ₂ H ₂	0.02	0.11	0.05
C ₃ H ₈	0.24	0.41	0.14
C ₄ H ₁₀	0.04	0.26	0.08
C ₅ H ₁₂	0.03	0.09	0.06
CO ₂	2.54	2.23	2.55
CO	4.49	4.27	4.95
H ₂	5.29	3.78	7.41
N ₂ y otros gases	67.10	58.12	61.38

Tabla C5. Composición de la mezcla de gases combustibles (% volumen), para un contenido de humedad de 10 %, RE de 0.16, tamaño de partícula de 425 a 500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h y temperaturas de operación del reactor de 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$.

Gas	T=800 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=850 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=900 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)
CH ₄	7.96	13.26	7.69
C ₂ H ₄	15.07	18.47	12.62
C ₂ H ₆	0.30	0.30	0.34
C ₂ H ₂	0.08	0.07	0.04
C ₃ H ₈	0.27	0.15	0.10
C ₄ H ₁₀	0.14	0.08	0.08
C ₅ H ₁₂	0.08	0.06	0.43
CO ₂	2.60	1.83	2.37
CO	4.95	4.32	5.01
H ₂	5.45	3.44	6.66
N ₂ y otros gases	63.12	58.02	64.68

Tabla C6. Composición de la mezcla de gases combustibles (% volumen), para un contenido de humedad de 10 %, RE de 0.11, tamaño de partícula de 425 a 500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h y temperaturas de operación del reactor de 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$.

Gas	T=800 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=850 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=900 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)
CH ₄	11.55	14.46	12.46
C ₂ H ₄	20.31	20.12	19.04
C ₂ H ₆	0.36	0.37	0.32
C ₂ H ₂	0.12	0.07	0.07
C ₃ H ₈	0.44	0.16	0.27
C ₄ H ₁₀	0.30	0.10	0.14
C ₅ H ₁₂	0.11	0.07	0.09
CO ₂	2.10	2.02	1.84
CO	4.94	4.36	2.73
H ₂	6.20	8.34	10.38
N ₂ y otros gases	53.57	49.93	52.67

En las Tablas C7, C8 y C9 se indica la composición de la mezcla de gases combustibles obtenida en la gasificación de estiércol de ganado bovino con un 15 % de humedad en base seca, tamaño de partícula de 425 a 500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h, temperaturas de operación del reactor de 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$. Las Tablas C7, C8 y C9 son para RE de 0.26, 0.16 y 0.11 respectivamente.

Tabla C7. Composición de la mezcla de gases combustibles (% volumen), para un contenido de humedad de 15 %, RE de 0.26, tamaño de partícula de 425 a 500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h y temperaturas de operación del reactor de 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$.

Gas	T=800 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=850 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=900 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)
CH ₄	13.50	13.84	14.25
C ₂ H ₄	20.93	20.06	16.02
C ₂ H ₆	0.31	0.36	0.65
C ₂ H ₂	0.12	0.08	0.03
C ₃ H ₈	0.30	0.02	0.03
C ₄ H ₁₀	0.19	0.15	0.06
C ₅ H ₁₂	0.10	0.03	0.07
CO ₂	2.08	2.22	3.09
CO	4.73	5.40	7.88
H ₂	9.32	11.99	9.24
N ₂ y otros gases	48.42	45.85	48.69

Tabla C8. Composición de la mezcla de gases combustibles (% volumen), para un contenido de humedad de 15 %, RE de 0.16, tamaño de partícula de 425 a 500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h y temperaturas de operación del reactor de 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$.

Gas	T=800 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=850 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=900 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)
CH ₄	9.21	11.55	8.54
C ₂ H ₄	15.03	17.93	13.85
C ₂ H ₆	0.19	0.41	0.39
C ₂ H ₂	0.09	0.06	0.05
C ₃ H ₈	0.22	0.17	0.14
C ₄ H ₁₀	0.15	0.28	0.14
C ₅ H ₁₂	0.07	0.08	0.07
CO ₂	2.11	2.26	2.14
CO	5.53	5.49	5.23
H ₂	8.76	12.07	8.46
N ₂ y otros gases	58.65	49.70	61.01

Tabla C9. Composición de la mezcla de gases combustibles (% volumen), para un contenido de humedad de 15 %, RE de 0.11, tamaño de partícula de 425 a 500 μm , flujo de alimentación de la biomasa de 2.4 kg/h y temperaturas de operación del reactor de 800, 850 y 900 $^{\circ}\text{C}$.

Gas	T=800 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=850 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)	T=900 $^{\circ}\text{C}$ (% volumen)
CH ₄	12.07	12.32	14.04
C ₂ H ₄	19.17	16.49	13.33
C ₂ H ₆	0.25	0.29	0.43
C ₂ H ₂	0.11	0.06	0.03
C ₃ H ₈	0.25	0.11	0.06
C ₄ H ₁₀	0.15	0.10	0.26
C ₅ H ₁₂	0.09	0.05	0.02
CO ₂	2.22	2.25	2.31
CO	5.64	5.39	4.52
H ₂	12.28	8.06	5.26
N ₂ y otros gases	47.79	54.87	59.73

D. CONCENTRADO DE PCS Y RELACIONES DE H₂/CO DEL GAS

En la Tabla D1 se presentan el PCS de la mezcla de gases, su valor respecto al PCS del gas natural de acuerdo a la NOM-001-SECRE-2010 y la proporción de H₂/CO, así como su potencial uso como gas de síntesis, ya sea en la síntesis de metanol o hidrocarburos de las diferentes pruebas del estudio experimental de gasificación de estiércol, manteniendo fijas las variables de flujo de alimentación de la biomasa en 2.4 kg/h y el tamaño de partícula de 425–500 µm y a diferentes niveles de factor para los parámetros de temperatura de operación del reactor, contenido de humedad del estiércol y RE de agente gasificante.

Tabla D1. PCS del gas, relación PCS/PCS gas natural y H₂/CO del estudio experimental de gasificación de ganado bovino.

Experimento	Humedad (% en peso)	Temperatura (°C)	RE	PCS del gas (MJ/ m ³)	PCS gas/PCS gas natural	Proporción H ₂ /CO	Potencial uso del gas de síntesis
1	5	800	0.26	19.39	0.48	1.52	Hidrocarburos
2	5	850	0.26	20.53	0.51	1.54	Hidrocarburos
3	5	900	0.26	15.59	0.39	1.96	Hidrocarburos
4	5	800	0.16	22.7	0.56	1.77	Hidrocarburos
5	5	850	0.16	21.08	0.52	2.50	Metanol/Hidrocarburos
6	5	900	0.16	13.34	0.33	2.19	Metanol
7	5	800	0.11	26.46	0.65	2.57	Metanol
8	5	850	0.11	28.89	0.71	3.31	Metanol
9	5	900	0.11	24.28	0.60	2.51	Metanol

Experimento	Humedad (% en peso)	Temperatura (°C)	RE	PCS del gas (MJ/ m ³)	PCS gas/PCS gas natural	Proporción H ₂ /CO	Potencial uso del gas de síntesis
10	10	800	0.26	18.92	0.47	1.18	Hidrocarburos
11	10	850	0.26	12.47	0.31	0.89	Hidrocarburos
12	10	900	0.26	14.71	0.36	1.50	Hidrocarburos
13	10	800	0.16	14.86	0.37	1.10	Hidrocarburos
14	10	850	0.16	18.57	0.46	0.80	Hidrocarburos
15	10	900	0.16	13.59	0.34	1.33	Hidrocarburos
16	10	800	0.11	20.21	0.50	1.25	Hidrocarburos
17	10	850	0.11	20.81	0.51	1.91	Hidrocarburos
18	10	900	0.11	19.54	0.48	3.80	Metanol/Hidrocarburos
19	15	800	0.26	21.4	0.53	1.97	Hidrocarburos
20	15	850	0.26	21	0.52	2.22	Metanol/Hidrocarburos
21	15	900	0.26	18.69	0.46	1.17	Hidrocarburos
22	15	800	0.16	15.72	0.39	1.58	Hidrocarburos
23	15	850	0.16	19.18	0.47	2.20	Metanol/Hidrocarburos
24	15	900	0.16	16.02	0.40	1.62	Hidrocarburos
25	15	800	0.11	20.04	0.50	2.18	Metanol/Hidrocarburos
26	15	850	0.11	17.62	0.44	1.50	Hidrocarburos
27	15	900	0.11	16.05	0.40	1.16	Hidrocarburos

