
POTENCIAL OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS PARA LA PRODUCCIÓN DE METANOL A PARTIR DE LA GASIFICACIÓN DE RESIDUOS DE PALMA AFRICANA

GABRIEL CUJIA y ANTONIO BULA

RESUMEN

En Colombia el biodiesel es producido a partir del aceite de palma y metanol; este último podría obtenerse a partir de la gasificación de los residuos que resultan de la extracción del aceite crudo de palma. El proceso completo incluye el pre-tratamiento de la biomasa, gasificación, limpieza y el acondicionamiento del gas y síntesis de metanol. En este artículo se revisa la etapa de gasificación, se presenta la clasificación de los reactores de gasificación y se detallan las características de tres tipos de gasificadores. Se resumen ciertos requerimientos referentes a la composición química y condiciones físicas requeridas en el gas de síntesis destinado a la obtención de metanol por síntesis catalítica. Se resalta que la relación molar H_2/CO debe ser cercana

a dos y que las cantidades de nitrógeno diluido, azufre y agua en el gas deben ser bajas. Según estas características, se recomienda el tipo de gasificador y agentes gasificantes más convenientes. Finalmente se plantea, mediante simulación, un modelo de equilibrio con el fin de estimar la composición del gas producido y estudiar el efecto de la temperatura y presión de operación en la calidad del gas. Aunque las máximas concentraciones de H_2 y de CO se obtienen a baja presión, el índice H_2/CO mejora con el incremento de la presión, siendo máximo a la presión más elevada empleada, de 30 atmósferas, lo cual muestra que la operación a alta presión produce un gas con mejores condiciones para la síntesis de metanol.

El aceite vegetal usado a nivel mundial proviene comúnmente de especies vegetales como la palma, la soya, la colza y el girasol. La producción mundial de aceite vegetal derivado de la palma africana es cercana a las $30,45 \times 10^6$ ton/año, siendo Malasia, Indonesia, Nigeria, Tailandia y Colombia los principales países productores (Sumathi *et al.*, 2007). Con un área en producción que supera las 160×10^3 ha, Colombia produce cerca de $3,24 \times 10^6$ ton de racimos de frutos frescos (FFB) por año, lo cual equivale a tener como subproducto 709×10^3 ton de racimos de frutos vacíos (EFB),

431×10^3 ton de fibras provenientes de fruto, y 210×10^3 ton de cuesco (Fedepalma, 2006). En la actualidad estos residuos vegetales sólidos son utilizados en aplicaciones de compostaje (producción de abono orgánico), alimento de animales y cogeneración para la obtención de vapor de proceso y electricidad (Yusoff, 2006). En muchos casos el aprovechamiento mediante estas aplicaciones no es el mejor, debido a restricciones asociadas a equipos y a la variabilidad en la calidad de la biomasa combustible (Husain y Zaina, 2003).

En Colombia el biodiesel se produce a partir del aceite de palma y metanol, siendo este último importado

para suplir la demanda en la producción de biodiesel (MME, 2007). En los dos últimos años, la producción de biodiesel de palma en el país pasó de 300000 litros/día a 965000 litros/día, distribuida en cuatro plantas ubicadas en la Costa Atlántica y el centro del país. Se espera que los rendimientos de conversión a biodiesel a partir de palma de aceite sean de 4600 litros/ha, cálculo que se basa en un rendimiento promedio del cultivo de palma en Colombia equivalente a 3,93 ton/ha en 2006 (UPME, 2009). El proceso más usado para la obtención de biodiesel es la transesterificación, y técnicamente es posible emplear alcoholes simples como el metanol y el etanol (Knothe *et*

PALABRAS CLAVE / Equilibrio Químico / Gasificación / Residuos de Palma Africana / Síntesis de Metanol /

Recibido: 13/11/2008. Modificado: 01/02/2010. Aceptado: 02/02/2010.

Gabriel Cujia. Ingeniero Mecánico y Candidato a Magíster en Ingeniería Mecánica, Universidad del Norte (Uninorte), Colombia. Miembro Grupo de Investigación en Uso Racional de la Energía y Preservación del Medio Ambiente (UREMA), Colombia. e-mail: gcujia@uninorte.edu.co

Antonio J. Bula S. Ingeniero Mecánico, Uninorte, Colombia. M.Sc. and Ph.D. en Ingeniería Mecánica, University of South Florida, EEUU. Profesor, Uninorte, Colombia. Coordinador e Investigador UREMA, Colombia. Dirección: Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad del Norte, Km. 5 Antigua Vía Puerto Colombia, Barranquilla, Colombia. e-mail: abula@uninorte.edu.co

al., 2005). A nivel industrial el alcohol más utilizado es el metanol, debido principalmente a: 1) elevada reactividad (Demirbas, 2008), 2) la transesterificación con este alcohol ha sido ampliamente estudiada desde la década de 1950 como una manera simplificada de obtener detergentes y jabones, 3) relativo bajo costo (Zhang *et al.*, 2003; Arenas *et al.*, 2006), y 4) aspectos legales que no permiten ésteres de etilo en algunos países (Cortes *et al.*, 2008). Sin embargo, la obtención por medio de etanol ha continuado y se encuentran investigaciones recientes en este campo; el metóxido generado a partir de metanol reacciona más fácilmente y permite mayores niveles de conversión de ácidos grasos saturados e insaturados, mientras que el etóxido, tiene reactividad limitada cuando se utiliza para aceites con ácidos grasos saturados (Ávila *et al.*, 2008)

El metanol requerido podría obtenerse a partir de la gasificación de la biomasa derivada de los mismos residuos que resultan de la extracción del aceite crudo (Chew y Bhatia, 2008). El gas de síntesis (mezcla de CO y H₂) requerido para producir metanol resulta de un tren de procesos, como el que se muestra en la Figura 1, que transforman la biomasa a un gas con las especificaciones necesarias para sintetizar metanol (Minteer, 2006). Si bien el gas de síntesis podría resultar de otras materias primas convencionales como el gas natural o el carbón, este proceso ofrece la posibilidad de obtener un biodiesel totalmente ecológico, donde los reactivos principales sean obtenidos de materias primas renovables. La obtención del metanol renovable es amigable con el medio ambiente y da mayor valor agregado a los residuos agroindustriales provenientes de la extracción del aceite que, además, están en continuo crecimiento teniendo en cuenta que se proyecta que para el año 2020 estarán cultivadas 743000ha en el país, es decir una cifra cuatro veces mayor que la producción actual (Fedepalma, 2009).

El proceso descrito en la Figura 1 incluye el pre-tratamiento de la biomasa (secado y reducción de tamaño), la gasificación por el método adecuado, la limpieza y el acondicionamiento del gas y finalmente la síntesis catalítica de metanol. A continuación se revisa el estado de la tecnología de la gasificación de biomasa obtenida del proceso de producción de biodiesel

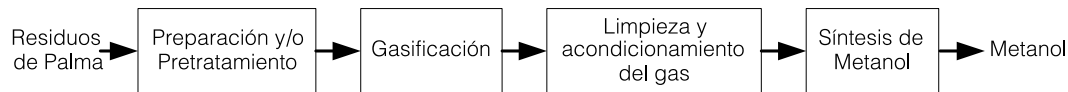


Figura 1. Diagrama de proceso para la obtención de metanol a partir de biomasa.

a partir de palma, orientada a la producción de gas de síntesis apto para la obtención de metanol.

Características de los Residuos de Palma

La biomasa objeto de esta revisión son los residuos vegetales sólidos que se derivan de los racimos de frutos frescos luego de la extracción del aceite de palma, los cuales se componen de ráquiz (racimos de frutos vacíos; EFB), fibra y cuesco (Figura 2). Los porcentajes con referencia a la masa de cada una de las partes que conforman el racimo de fruta fresca (FFB) son en promedio: 21,9% de racimos de frutos vacíos (EFB), 13,3% de fibra y 6,5% de cuesco (Arrieta *et al.*, 2007). La Tabla I presenta el análisis próximo de los residuos de palma que resultan de la extracción del aceite, incluyendo humedad residual e inicial, cenizas, carbono fijo y material volátil. Además, una revisión de la literatura permitió recopilar resultados de análisis elementales hechos a los residuos del fruto de la palma (*Elaeis Guianensis*), resultados que se presentan en la misma tabla (Yan *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2006; Kelly-Yong and Lee, 2007).

Tecnología de la Gasificación de Biomasa

En la gasificación, un material orgánico sólido o líquido, como la

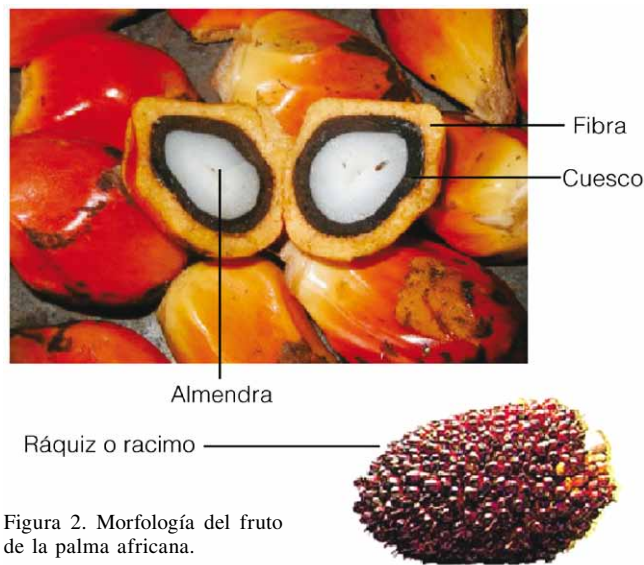


Figura 2. Morfología del fruto de la palma africana.

biomasa, es convertido a través de una oxidación parcial a un producto gaseoso denominado gas de síntesis, el cual está compuesto principalmente (Ciferino y Marano, 2002) de hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO), y en menor cantidad por CO₂, agua, metano (CH₄), hidrocarburos pesados (C₂+) y nitrógeno (N₂). Las reacciones son llevadas a cabo a temperaturas comprendidas entre 500°C y 1400°C y a presiones que van desde valores atmosféricos hasta presiones elevadas de 33bar. El agente oxidante empleado puede ser aire, oxígeno (O₂) puro, vapor o mezclas de éstos (Saxena, 2008). Generalmente los gasificadores que usan aire producen un gas con altas concentraciones de N₂ y con bajo valor energético (4-6MJ/Nm³). Los gasificadores que emplean O₂ y vapor como oxidante producen un gas de síntesis que contiene altas concentraciones de H₂ y CO, con valores caloríficos entre 10 y 20MJ/Nm³.

TABLA I
ANÁLISIS PRÓXIMO* Y ELEMENTAL (BASE SECA) Y HUMEDAD DE LOS RESIDUOS DE PALMA

Residuo	Materia volátil (%)	Cenizas (%)	Carbono fijo (%)	Humedad residual (%)	Humedad inicial (%)	Elementos (wt % base seca)				
						C	H	N	S	O
Fibra	76,3	3,6	20,1	7,4	39	50,3	7,07	0,42	0,63	36,3
Cuesco	76,9	2,3	20,8	7,4	19	53,8	7,2	0	0,51	36,3
Ráquiz	77,1	5,7	17,3	6,7	60	48,8	7,33	0	0,68	36,3

*Suministrado por el Laboratorio de Carbones, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia.

TABLA II
PARÁMETROS DE CLASIFICACIÓN DE LOS REACTORES DE GASIFICACIÓN

Criterio Operativo	Características y condiciones
Tipo de agente oxidante empleado	Aire. El gas producido puede contener hasta 50% N ₂ . Vapor de agua Oxígeno
Presión de operación	Presión atmosférica Presurizado hasta valores de 3MPa
Modo de calentamiento	Calentamiento directo Calentamiento indirecto
Forma de contacto entre el agente gasificante y la biomasa	Flujo de arrastre Lecho fluidizado (circulante y burbujeante) Lecho fijo (flujo ascendente, descendente o transversal)
Valor energético del gas	Bajo poder calorífico (3-5MJ/Nm ³) Medio poder calorífico (5-10MJ/Nm ³) Alto poder calorífico (10-40MJ/Nm ³)

Clasificación de los métodos de gasificación

Existe una gran variedad de gasificadores y en términos generales los reactores de gasificación se pueden clasificar según diversos criterios de operación que se resumen en la Tabla II. Los criterios de clasificación referente a la forma de contacto entre el agente gasificante y la biomasa se presentan en la tabla III (Ciferno y Marano, 2002; Higman y Van der Burgt, 2003; Basu, 2006; BTG, 2008).

Reacciones de gasificación

En un proceso de gasificación se distinguen cuatro procesos principales que pueden ocurrir de manera paralela en diferentes zonas del gasificador y a una determinada temperatura (Demirbas, 2002; Lapuerta *et al.*, 2004); estos son: 1) el secado (T>150°C), 2) la pirolisis o devolatilización (150-700°C), 3) la oxidación (700-1500°C) y 4) la reducción (800-1100°C). En el secado, la humedad del sólido combustible es removida mediante evaporación. En la pirolisis ocurre una descomposición debido a que el vapor de agua, líquidos orgánicos y gases no condensables se separan del carbón sólido presente en el combustible. En la oxidación los constituyentes del combustible reaccionan de manera exotérmica con el O₂, mientras que las reacciones en donde se reduce el gas combustible son endotérmicas.

Pirolisis o devolatilización. En esta etapa, la cual empieza cerca de los 350°C y se acelera rápidamente al estar cerca los 700°C, ocurren una serie de complejos procesos químicos y físicos. La composición de los productos formados durante la devolatilización

es función de la temperatura, presión y composición del gas. El proceso de pirolisis puede ser representado por la reacción general Biomasa+Calor→Carbono+Gases+ Vapores o Líquidos. Los productos de la pirolisis se agrupan en: 1) Gases tales como H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄; 2) Alquitrans: líquido viscoso y corrosivo compuesto de hidrocarburos pesados y moléculas inorgánicas; y 3) Carbono en forma de sólidos residuales.

Oxidación. En gasificadores de calentamiento directo las reacciones de oxi-

dación o combustión son las que proveen el calor que requieren las reacciones endotérmicas. Las reacciones de oxidación representan el proceso por medio del cual el O₂ suministrado al gasificador reacciona con el combustible presente, lo cual resulta en la formación de CO₂ y H₂O que posteriormente se reducen en la zona de gasificación (C+O₂= CO₂+393,77kJ/mol de carbón). Igualmente tiene lugar la oxidación del H₂ para producir vapor (H₂+½O₂= H₂O+742kJ/mol de H₂).

Gasificación. La gasificación involucra una serie de reacciones endotérmicas, estimuladas por el calor producido en las reacciones de combustión anteriormente descritas, las cuales transforman la biomasa a un gas combustible. Las cuatro reacciones más importantes son la reacción agua-gas, la reducción del CO₂, la reacción *water-gas shift*, y la metanación. La reacción agua-gas se refiere a la oxidación parcial del carbón por el vapor proveniente de posibles fuentes como la humedad del aire suministrado, evaporación de la humedad del sólido combustible, descomposición de la biomasa o el vapor suministrado al gasificador junto con el aire o el O₂. El vapor reacciona con el car-

TABLA III
TIPOS DE GASIFICADORES SEGÚN FORMA DE CONTACTO ENTRE EL AGENTE GASIFICANTE Y LA BIOMASA DE ALIMENTACIÓN

Tipo de gasificador	Descripción y características de operación
Gasificador por flujo de arrastre (Figura 3a)	La biomasa pulverizada se alimenta en la misma dirección con el vapor y el oxidante, y se gasifica suspendido en una corriente de O ₂ (o aire) y vapor. Opera a presiones hasta de 35bar y a mayor temperatura que los demás gasificadores. Comúnmente empleados para combustibles fósiles como carbón. Su uso en la gasificación de biomasa es limitado pues requiere tamaños de partículas muy finos (80-100µm). Producen un gas con cantidades despreciables de metano y poca formación de alquitrans e hidrocarburos pesados.
Gasificador de lecho fluidizado (Figura 3b)	La biomasa es gasificada en un lecho de pequeñas partículas fluidizadas por la acción del medio oxidante (aire/O ₂ /vapor). Por la intensa mezcla gas-sólido que se presenta, las zonas de secado, pirolisis, oxidación y reducción no se distinguen. Presentan una distribución de temperatura uniforme, mayor rendimiento que los de lecho fijo, mejor transferencia de calor y masa, alto contenido energético del gas producido y mayor conversión del carbono. Se destacan dos tipos: lecho fluidizado circulante que opera a altas velocidades, (4-7m/s) y a temperaturas de 800-1000°C, y lecho fluidizado burbujeante (BFB) que opera a 1-1,5m/s y 700-900°C.
Gasificador de lecho fijo (Figura 3c)	El medio de gasificación fluye a través de un lecho fijo de partículas de combustible. Producen un gas de alto poder calorífico y elevado contenido de alquitrans. Pueden ser de tres tipos: ascendente, descendente y transversal. En el de flujo ascendente la biomasa es alimentada por la parte superior del reactor y se mueve corriente abajo como resultado de su conversión y la remoción de cenizas en el fondo, el aire es tomado desde el fondo y el gas producido sale por la parte superior. En el de flujo descendente la biomasa y el oxidante entran al gasificador y se mueven en igual dirección, alimentándose ambos por la parte superior mientras el gas producido sale por la parte inferior del reactor. El gas sale dejando la zona de mayor temperatura, lo cual reduce la eficiencia global.

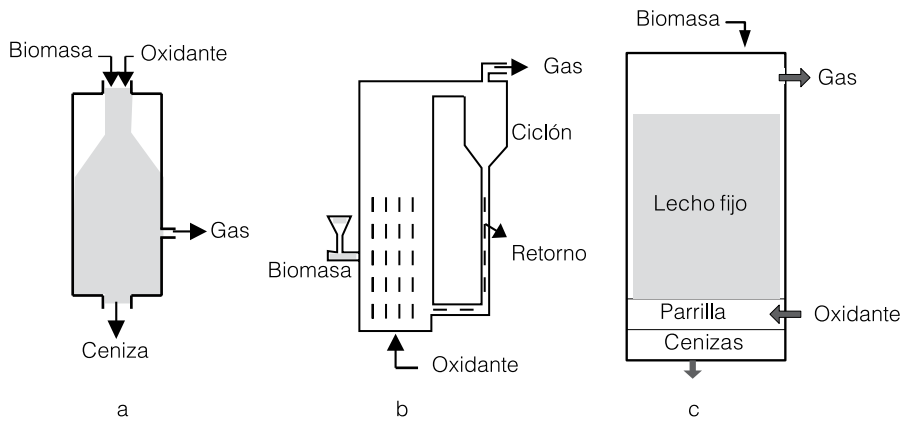


Figura 3. Esquema tipos de gasificadores. a: gasificador por flujo de arrastre, b: gasificador de lecho fluidizado, c: gasificador de lecho fijo.

bono de acuerdo a la reacción heterogénea $C+H_2O=H_2+CO-131,38kJ/mol$ de carbón. En la reducción del CO_2 , el gas presente en el gasificador puede reaccionar con el carbono para producir CO de acuerdo a la reacción endotérmica $CO_2+C=2CO-172,58kJ/mol$ de carbón. En la reacción *water-gas shift*, la reducción del vapor por el CO es altamente deseable debido a la producción de H_2 que tiene lugar mediante la reacción endotérmica $CO+H_2O=CO_2+H_2-41,98kJ/mol$ de carbón. Esta reacción incrementa la relación H_2/CO en el gas producto, por lo que a menudo es empleada en la manufactura de gas de síntesis. En la metanación, el CH_4 puede formarse en el gasificador a través de la reacción general $C+2H_2=CH_4+74,90kJ/mol$ de carbón. Esta reacción puede ser acelerada por medio de catalizadores basados en Ni a temperaturas de $1100^\circ C$ y presiones entre los 6 y 8bar.

La composición del gas obtenido en la gasificación depende de la composición de la biomasa, medio de gasificación, temperatura y presión de operación, contenido de humedad de los sólidos y tipo de gasificador (Li *et al.*, 2003; Kirubakaran *et al.*, 2007). Aunque es muy difícil predecir la composición exacta del gas producto de la gasificación, consideraciones de equilibrio químico pueden ayudar a comprender el comportamiento y desempeño de los gasificadores en diversas condiciones de operación.

Gasificación de los Residuos de la Industria de la Palma De Aceite

En la Figura 4 se presenta un esquema que resume

las posibles rutas de utilización del gas de síntesis producto de gasificación. Existen requerimientos que debe cumplir el gas de síntesis, en cuanto a composición química y condiciones físicas, para ser transformado a metanol. Algunos de estos son la relación molar H_2/CO debe ser cercana a dos; las cantidades de CO_2 , N_2 diluido, hidrocarburos, agua, particulado y azufre deben ser bajas (este ultimo $<1ppm$); los intervalos de presión y temperatura deben ubicarse entre 50-150bar y 100-200 $^\circ C$, respectivamente (Specht y Bandi, 1999; Ciferno y Marano, 2002; Chew y Bhatia, 2008). Teniendo como base los criterios de eficiencia del proceso, costos y complejidad, solo los gasificadores de lecho fluidizado calentados de manera directa o indirecta son adecuados para la producción de gas de síntesis a gran escala (Minteer, 2006). Además, su tecnología ya ha sido desarrollada y probada para la gasifica-

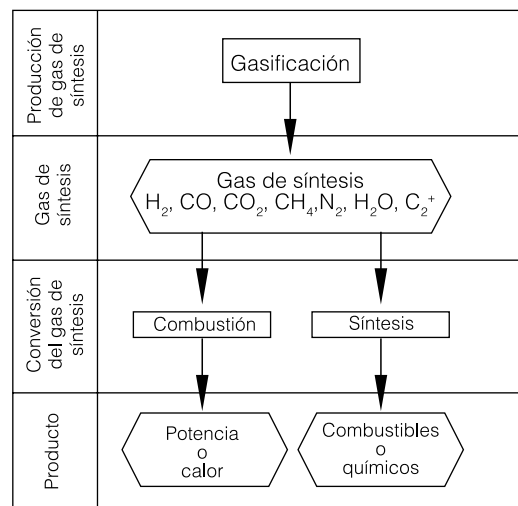


Figura 4. Ruta posible de utilización del gas de síntesis.

ción de biomasa (Van der Drift y Boerrigter, 2006). Dos experiencias representativas en gasificadores de lecho fluidizado (Minteer, 2006) las conforman los trabajos realizados en el *Institute of Gas Technology (IGT)* y el equipo *Battelle Columbus (BCL)*. El primero, un gasificador directo con O_2 y vapor como medios gasificantes, producía un gas rico en CO_2 en el cual la fracción de CH_4 podría ser reformada a H_2 . La razón $H_2:CO$ de 1,4:1 en el gas es muy conveniente para producir metanol. Este proceso presenta una temperatura de los gases productos de $980^\circ C$, para ello se requiere una presión de 34bar, y el rendimiento a gas esta cercano a 82kgmol/ton seca. El segundo, un gasificador indirecto con aire y vapor como oxidantes, operaba a presión atmosférica, por lo que se producía un gas con bajo contenido de CO_2 y con un gran número de hidrocarburos pesados, por lo que se deduce que el tratamiento para alquitranes y el reformado del gas son lógicamente pasos subsecuentes en busca de maximizar la producción de CO y H_2 . Los gases en este proceso se obtienen a $863^\circ C$, con una presión de 1,2bar, y rendimiento a gas de 45kgmol/ton seca. Teniendo en cuenta lo expuesto en la literatura y en trabajos experimentales es posible sintetizar los siguientes aspectos relacionados con la producción de gas de síntesis para la obtención de metanol:

- Es conveniente emplear un gasificador de lecho fluidizado que emplee O_2 y vapor como medios oxidantes. Esto evita la presencia de N_2 diluido en el gas de salida y ahorra ciertas etapas relacionadas con la limpieza del gas. Además, el empleo de O_2 permitirá obtener un gas con mejor calidad energética (10-15MJ/Nm³; Saxena, 2008).

- Aunque la gasificación con aire es una tecnología ampliamente usada, ésta produce un gas de bajo poder calorífico, con mayor cantidad de humedad, alquitranes e hidrocarburos. Se produce un gas con mayor contenido de impurezas y contaminantes, lo cual incrementa los costos de post-procesamiento del gas de síntesis en el proceso.

- Si bien el empleo de vapor podría causar corrosión en los equipos, es preferible usarlo ya que asegura mayor conversión del carbono presente en la biomasa, además, la adición de

vapor produce alquitranes que son fáciles de reformar catalíticamente (Milne y Evans, 1998).

– La operación a alta presión disminuye la producción de alquitranes e hidrocarburos pesados.

– Generalmente una simple etapa de gasificación no produce un gas con el contenido deseado de H_2 , por lo que se hace necesario incorporar reactores de “water-gas shift” para ajustar la cantidad de hidrógeno (Demirbas, 2002).

Composición del gas de síntesis y efectos de parámetros de operación

La composición de equilibrio del gas obtenido en el gasificador puede ser estimada empleando un modelo de equilibrio químico junto con el análisis último del combustible y parámetros como la temperatura y presión de operación. La composición también dependerá de la cantidad de oxidante por unidad de masa del sólido combustible suministrado. En la gasificación, las reacciones homogéneas en fase gaseosa transcurren a una velocidad muy superior a las heterogéneas sólido-gas, que constituyen la etapa limitante del proceso. Debido a esto, y dado que las reacciones homogéneas que ocurren en un gasificador son más rápidas que los cambios asociados a las condiciones termodinámicas del sistema (presión y temperatura), diferentes autores (Wen y Chaung, 1979; Schoen, 1993; Ni y Williams, 1995; Altafini y Mirandola, 1997; Usón, 1999; Hernández *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2001) asumen que se encuentran en equilibrio termodinámico a lo largo del gasificador, obteniendo resultados satisfactorios de la composición del gas de síntesis. Cuando se desea modelar el equilibrio químico se pueden utilizar dos métodos diferentes, las constantes de equilibrio y la minimización de la energía libre de Gibbs. En ambos métodos se debe resolver un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, que puede solucionarse empleando diferentes métodos matemáticos. El método de las constantes de

equilibrio, aunque está ampliamente aceptado en el campo del modelado de los procesos de combustión debido a su sencilla formulación matemática, posee el inconveniente que cuando se considera un nuevo compuesto se debe introducir nuevas reacciones de equilibrio con la condición de que las constantes de equilibrio de dicha reacción sean conocidas en función de la temperatura. Por otra parte, el método de minimización de la energía libre de Gibbs se basa exclusivamente en los componentes que forman la mezcla de gases y no en las reacciones de equilibrio; es decir, el estado de equilibrio químico viene impuesto por la condición de mínima energía libre de Gibbs sujeta a las restricciones impuestas por las ecuaciones de conservación de la masa para cada uno de los elementos involucrados. Panopoulos *et al.* (2006) emplearon una forma relativamente simple para modelar la gasificación de biomasa a través de la predicción de la composición en equilibrio termodinámico por medio de la minimización de la energía libre de Gibbs partiendo de la composición atómica elemental de C, H y O en el combustible y la composición del agente gasificante.

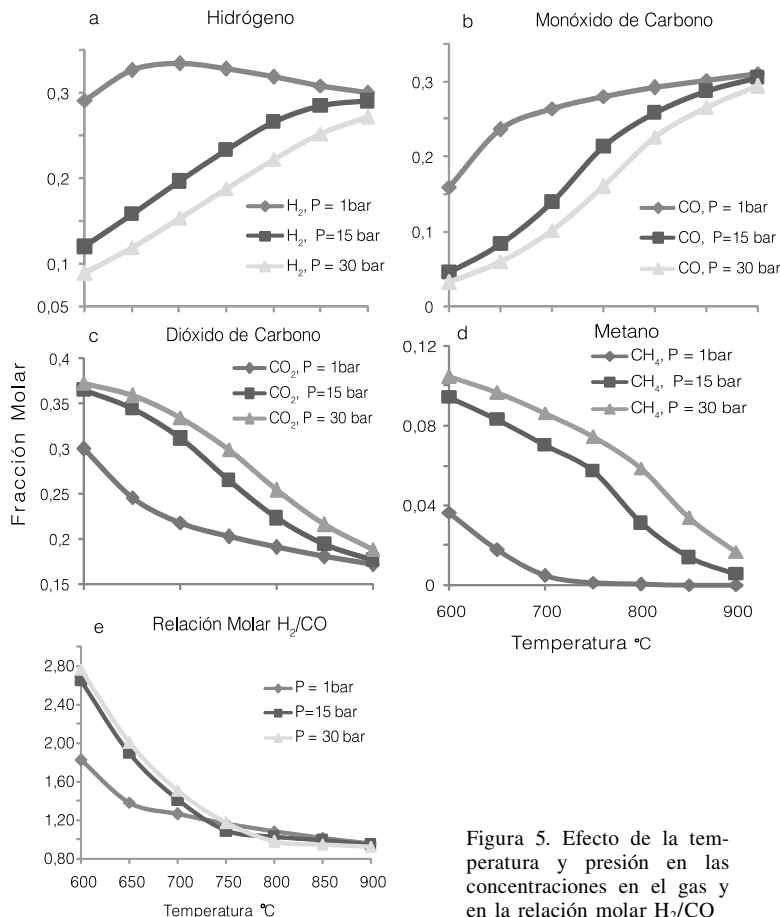


Figura 5. Efecto de la temperatura y presión en las concentraciones en el gas y en la relación molar H_2/CO

TABLA IV
PARÁMETROS EMPLEADOS
EN LA SIMULACIÓN

Temperatura (°C)	600-1000
Presión(atm)	1,0-30
Vapor (0,1kg H_2O/kg biomasa seca)	
Temperatura (°C)	150
Flujo másico (kg/h)	9
Oxígeno	
Temperatura (°C)	30
Flujo molar (kmol/h)	1,604
Relación de equivalencia (ER)	0,2

Para estudiar procesos de conversión que involucran carbón y biomasa y evaluar el desempeño, emisiones y costos de plantas de gasificación y sistemas integrados de ciclo combinado y gasificación (IGCC) se emplean simuladores. Mansaray *et al.* (2000) emplearon Aspen Plus para simular la gasificación de la cascarilla de arroz basado en balances materiales y de energía y apoyado en relaciones de equilibrio químico; teniendo en cuenta la gran cantidad de volátiles que están presentes en la biomasa y la complejidad de la cinética de reacción de la biomasa en lecho fluidizado, se ignoró la gasificación del material fijo, compuesto principalmente por carbono y cenizas, y simularon el proceso asumiendo que éste seguía el equilibrio de Gibbs.

En este trabajo, con el fin de revisar la influencia de algunos parámetros en la gasificación, se implementó una simulación computacional en Aspen Plus. Se consideraron dos etapas en el modelo, la descomposición de la biomasa y la gasificación, asumiendo que ésta última sigue el equilibrio dado por la minimización de la energía libre de Gibbs. Además se implementó una etapa de separación gas-sólidos.

Descomposición de la biomasa. Se empleó un reactor de Yield en Aspen Plus para simular la descomposición de la biomasa. La alimentación se suministró como un material no convencional al cual se le especifica el análisis elemental y próximo dado anteriormente. La biomasa es convertida a hidrógeno (H), carbono (C), oxígeno

no (O), Azufre (S), Nitrógeno (N), H₂O y ceniza (ASH) de acuerdo el análisis elemental y próximo.

Gasificación. En un reactor de Gibbs se procedió a determinar la composición del gas de salida en condiciones de equilibrio químico. Se empleo O₂ y vapor como agentes gasificantes y se consideraron como posibles productos H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O y N₂.

Separador gas-sólidos. La ceniza residual y el carbono sólido sin reaccionar fueron separados de la corriente gaseosa empleando una unidad separadora SSplits en Aspen Plus.

Se procedió entonces a hacer un estudio de sensibilidad en la gasificación, basado en los datos descritos en la Tabla IV, considerando la composición molar del gas producido como principal indicador de desempeño. Se estudió la influencia de la temperatura y presión del reactor en la formación principalmente de cuatro gases (H₂, CO, CO₂ y CH₄). Los resultados obtenidos de la composición del gas en equilibrio en función de la temperatura y presión de operación en el sistema, utilizando fibra en el gasificador, se muestran en la Figura 5. De estas graficas es posible sintetizar:

– La formación de CO y de H₂ se incrementa con la temperatura y se reduce con el aumento de la presión (Figuras 5a y b). Teóricamente y según el modelo las máximas concentraciones de H₂ y de CO se obtienen a presión atmosférica. A presión atmosférica el H₂ aumenta solo en un intervalo inicial y luego decrece levemente con el aumento de la temperatura.

– Los contenidos de CO₂ y CH₄ en el gas se reducen con el incremento de la temperatura al mantenerse la presión constante (Figuras 5c y d). A temperaturas <750°C la tendencia a la formación de metano se reduce de manera casi lineal con la temperatura, y después de los 750°C el efecto se aprecia más fuertemente. Para una misma temperatura la cantidad de CO₂ y CH₄ en el gas aumenta con el incremento de la presión.

– Aunque las máximas concentraciones de H₂ y de CO pueden obtenerse a baja presión, el índice H₂/CO mejora con el incremento de la presión, siendo máximo a la presión más elevada empleada, de 30 atmósferas, y a la menor temperatura de reacción. Aunque no se aprecia diferencia con-

siderable entre los valores a 15 y 30 bar, se muestra que la operación a alta presión produce un gas con mejores condiciones para la síntesis de metanol (Figura 5e)

Conclusiones

El procesamiento de la biomasa derivada de la palma africana durante la extracción industrial del aceite vegetal resulta ser, desde el punto de vista tecnológico, una alternativa promisoría para la producción de biocombustibles de segunda generación. La obtención de gas de síntesis, con las condiciones necesarias para obtener metanol por síntesis catalítica, a partir de la gasificación de biomasa residual en lecho fluidizado, empleando O₂ y vapor como agentes gasificantes, constituye una alternativa factible y de mucho interés tecnológico en la actualidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS (Convenio 125-2007), y al Ministerio de Agricultura de Colombia (Convenio 054, Contrato 016-2008D3614-3862) por el soporte recibido para la presente investigación.

REFERENCIAS

- Altafini CR, Mirandola A (1997) A chemical equilibrium model of the coal gasification process based on the minimization of the Gibbs free energy. *Fluence World Energy Research Symposium (FLOWERS '97)*. Florencia, Italia. pp. 419-427.
- Arenas E, Zapata C, Martínez I, Henao C (2006) Producción de Biodiesel a Partir de Aceite Crudo de Palma: 1. Diseño y Simulación de dos Procesos Continuos. Medellín, Colombia. *Dyna*. 74: 71-82.
- Arrieta F, Teixeira F, Yañez E (2007) Cogeneration potential in the Colombian palm oil industry. *Biomass Bioenergy*. 31: 503-511.
- Ávila A, Bula A, San Juan H (2008) Cinética de la transesterificación de la oleína de palma africana con etanol. *Interciencia* 33: 232-236.
- Basu P (2006) *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. CRC. Boca Raton, FL, EEUU. 496 pp.
- BTG (2008) *Biomass Gasification*. Biomass Technology Group. Enschede, Holanda. www.btgworld.com/uploads/documents/Gasification Attachment Website v2.pdf
- Chew T, Bhatia S (2008) Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery. *Bioresource Technol.* 99: 7911-7922.
- Ciferno J, Marano J (2002) *Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production*. National Energy Technology Laboratory, Department of Energy. Washington, DC, EEUU. 58 pp.
- Cortes N, Bueno C, Paipa L, Gómez C (2008) *Situación Actual, Alternativas y Recomendaciones para el Desarrollo de Nuevos Proyectos de Biocombustibles en Colombia*. Consejo Profesional de Ingeniería Química de Colombia, Colombia. 22 pp.
- Demirbas A (2002) Hydrogen production from biomass by the gasification process. *Energy Sources* 24: 59-68.
- Demirbas A (2008) Biomethanol production from organic waste materials. *Energy Sources A* 30: 565-572.
- Fedepalma (2006) *La Agroindustria de la Palma de Aceite en Colombia y en el Mundo. Anuario Estadístico*. Federación Nacional de Cultivadores de Palma. Colombia. 122 pp. (disponible en www.fedepalma.org).
- Fedepalma (2009) Informe de Sostenibilidad 2005, 57 pp. (disponible en www.fedepalma.org).
- Hernández JJ (2000) *Modelado de la Formación y Emisión de Contaminantes en Sistemas de Combustión*. Tesis. Universidad Politécnica de Valencia. España. 231 pp.
- Hernández JJ, Rodríguez J, Vicente JJ, Melgar A (2000) *Cálculo de la composición y de las propiedades termodinámicas de los productos resultantes de un proceso de gasificación de biomasa forestal*. XIV Cong. Nac. Ingeniería Mecánica. Anales de Ingeniería Mecánica, Año 13. Leganés, España. pp. 2429-2436.
- Higman C, Van der Burgt M (2003) *Gasification*. Elsevier. Burlington, MA, EEUU. 391 pp.
- Husain Z, Zaina Z (2003) Analysis of biomass-residue-based cogeneration system in palm oil mills. *Biomass Bioenergy* 24: 117-124.
- Kelly-Yong T, Lee K, (2007) Potential of hydrogen from oil palm biomass as a source of renewable energy worldwide. *Energy Policy* 35: 5692-5701.
- Kirubakaran V, Sivaramakrishnan V, Nalinic R, Sekard T, Premalatha M, Subramaniane P (2007) A review on gasification of biomass. *Renew. Sust. Energy Rev.* 13: 179-186.
- Knothe G, Van Gerpen J, Krahl J (2005) *The Biodiesel Handbook*. AOCS. Champaign, IL, EEUU. 303 pp.
- Lapuerta M, Hernández J, Rodríguez J (2004) Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis. *Biomass Energy* 27: 385-391.
- Lee D, Yang H, Yan R (2006) Prediction of gaseous products from biomass pyrolysis through combined kinetic and thermodynamic simulations. *Fuel* 86: 410-417.

- Li X, Grace J, Watkinson AP, Lim CJ, Ergüdenler A (2001) Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. *Fuel* 80: 195-207.
- Li X, Grace J, Lim J, Watkinson A, Chen H, Kim J, (2004) Biomass gasification in a circulating fluidized bed. *Biomass Bioenergy*. 26: 171-193.
- Mansaray KG, Al-Taweel AM, Ghaly AE, Hamdullahpur F, Ugursal VI (2000) Mathematical modeling of a fluidized bed rice husk gasifier. *Energy Sources* 22: 83-98.
- Milne T, Evans R (1998) *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion*. National Renewable Energy Laboratory. Goleen, CO, EEUU. 204 pp.
- Minteer S (2006) *Alcoholic Fuels*. CRC. Boca Raton, FL, EEUU. 296 pp.
- MME (2007) *La Importancia de los Biocombustibles en Colombia*. Ministerio de Minas y Energía. Bogotá, Colombia. 29 pp.
- Ni Q, Williams A (1995) A simulation study on the performance of an entrained-flow coal gasifier. *Fuel* 74: 102-110.
- Panopoulos KD, Fryda E, Karl J, Poulou S, Kakaras E (2006) High temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification Part I: Modelling and feasibility study. *J. Power Sources* 159: 570-585.
- Saxena R (2008) Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. *Renew. Sust. Energy Rev.* 12: 1909-1927.
- Schoen P (1993) *Dynamic Modeling And Control Of Integrated Coal Gasification Combined Cycle Units*. Tesis. Technological University of Delft. Holanda. 198 pp.
- Specht M, Bandi A (1999) Synthesis of methanol from biomass/CO₂ resources. En Eliasson B, Riemer PWF, Wokaun A (Eds.) *Greenhouse Gas Control Technologies*. Pergamon. Amsterdam, Holanda. pp. 723-728.
- Sumathi S, Chai SPE, Mohamed AR (2007) Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia. *Renew. Sust. Energy Rev.* 12: 2404-2421.
- UPME (2009) *Biocombustibles en Colombia*. Unidad de Planeación Minero Energética. Ministerio de Minas y Energía. Bogotá, Colombia. www.upme.gov.co
- Usón MC (1999) *Modelado y Estudio Experimental de la Gasificación en Lecho Móvil de Corrientes Descendentes*. Tesis. Universidad de Zaragoza. España.
- Van der Drift A, Boerrigter H (2006) *Synthesis Gas from Biomass for Fuels and Chemicals*. Biomass, Coal and Environmental Research. ECN-C-06-001. 33 pp.
- Wen CY, Chung TZ (1979) Entrainment coal gasification modelling. *Indust. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 18: 684-695.
- Yan R, Yang H, Chin T (2005) Influence of temperature on the distribution of gaseous products from pyrolyzing palm oil wastes. *Combust. Flame* 142: 24-32.
- Yang H, Yan R, Chen H (2006) Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases. *Fuel Proc. Technol.* 87: 935-942.
- Yusoff S (2006) Renewable energy from palm oil - innovation on effective utilization of waste. *J. Clean. Product.* 14: 87-93.
- Zhang Y, Dubé M, McLean D (2003) Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technological assessment. *Bioresources Technol.* 89: 1-16.

SYNGAS FOR METHANOL PRODUCTION FROM GASIFICATION OF PALM RESIDUAL

Gabriel Cujia and Antonio Bula

SUMMARY

In Colombia, Biodiesel is produced from palm oil and methanol; this methanol could be obtained from gasification of the raw palm oil residuals. The complete process includes: pre-treatment of the biomass, gasification, the cleaning and conditioning of the gas and finally the synthesis of methanol. In this article, a review of the gasification stage is carried out, a classification of the existent gasification reactors is presented and the characteristics of three types of gasifiers are detailed. Furthermore, a summary of certain chemical and physical requirements of the gas obtained by the gasification process are introduced. Some conditions are highlighted: the ratio hydrogen to carbon monoxide (H₂/CO) must be close to two and,

the quantities of diluted nitrogen, sulphur and water in the gas must be low. Keeping in mind these characteristics we proceeded to recommend the gasifier and gasification medium convenient for the results preferred. Finally, a chemical equilibrium model is introduced to estimate the composition of the gas produced and to study the effect of the temperature, operation pressure in the quality of the gas produced. Although the maximum concentrations of H₂ and of CO are obtained at low pressure, the ratio H₂/CO improves with the increment of the pressure, presenting higher values at rather high pressure, 30 atmospheres. The quality of the gas obtained at this high pressure is suitable for methanol synthesis.

POTENCIAL OBTENÇÃO DE GAS DE SÍNTESES PARA A PRODUÇÃO DE METANOL A PARTIR DA GASEIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE PALMEIRA AFRICANA

Gabriel Cujia e Antonio Bula

RESUMO

Na Colombia o biodiesel é produzido a partir do óleo de palmeira e metanol; este último poderia ser obtido a partir da gaseificação dos resíduos que resultam da extração do óleo cru da palmeira. O processo completo inclui o pré-tratamento da biomassa, gaseificação, limpeza e o acondicionamento do gás e síntese de metanol. Neste artigo é revisada a etapa de gaseificação, apresentada a classificação dos reatores de gaseificação e detalhadas as características de três tipos de gaseificadores. Resume-se certos requerimentos referentes à composição química e condições físicas requeridas no gás de síntese destinado à obtenção de metanol por síntese catalítica. Ressalta-se que a relação molar H₂/CO deve ser próxima a dois e que as quantidades de

nitrogênio diluído, enxofre e água no gás devem ser baixas. Segundo estas características, se recomenda o tipo de gaseificador e agentes gaseificantes mais convenientes. Finalmente se sugere, mediante simulação, um modelo de equilíbrio a fim de estimar a composição do gás produzido e estudar o efeito da temperatura e pressão de operação na qualidade do gás. Ainda que as máximas concentrações de H₂ e de CO sejam obtidas a baixa pressão, o índice H₂/CO melhora com o incremento da pressão, sendo máximo à pressão mais elevada empregada, de 30 atmosferas, o qual mostra que a operação a alta pressão produz um gás com melhores condições para a síntese de metanol.