

Determinación de parámetros cinéticos para la pirólisis rápida de aserrín de pino pátula

Arango-Muñoz, Melisa¹, Arenas-Castiblanco, Erika¹, Cortes-Correa Farid²

¹ Universidad Pontificia Bolivariana. melisa.arango@upb.edu.co - erika.arenas@upb.edu.co

² Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. fbcorres@unal.edu.co

Resumen

Frente a la crisis energético-ambiental en que nos encontramos en la actualidad, se presenta la necesidad de evaluar nuevas fuentes energéticas que suplan la dependencia del petróleo y los combustibles fósiles, es por esto que el estudio de pirólisis ha ganado gran importancia hoy, esta es la primera etapa en cualquier proceso de gasificación o combustión para las nuevas fuentes. En este estudio se llevó a cabo la determinación de la cinética química de la pirólisis rápida de aserrín de pino pátula por medio de un estudio termogravimétrico. Para este, primero se preparó la muestra de aserrín, garantizando un tamaño de partícula de 600 μ m, además se lleva a cabo un secado superficial en un horno a 110°C. Una vez ajustado el tamaño de partícula y humedad de la muestra se realizó el análisis termogravimétrico en un sistema TGA para llevar a cabo una degradación másica gradual, en la que se variaron tres rampas de calentamiento de 5°C/min, 20°C/min y 50°C/min. Fijando el flujo de nitrógeno en 60mL/min. Por último, para obtener los parámetros de energía de activación (E) y factor exponencial (A) se aplicaron dos modelos cinéticos no isotérmicos, el diferencial de Friedman y el integral de Coats y Redfern.

Palabras clave: Pirólisis rápida, cinética, aserrín de pino pátula, análisis termogravimétrico, TGA.

Introducción

En la actualidad el ser humano consume 500 QBTU de energía, y aproximadamente un 92% de esta, viene de fuentes no renovables, como petróleo, carbón, gas natural y nuclear. Debido a que solo un 8% de la energía consumida por el hombre proviene de fuentes renovables, la sustitución de los combustibles derivados del petróleo por biomasa de origen vegetal o residuos industriales cobra gran importancia hoy en día como alternativa para disminuir la cantidad de emisiones de CO₂, SO_x, NO_x y material particulado producidas durante procesos de producción de energía [1].

La biomasa puede ser pirolisada o gasificada alternativamente produciendo un combustible líquido o gaseoso como metano, hidrógeno o monóxido de carbono. La pirólisis rápida es un proceso termoquímico que se realiza a alta temperatura, en el cual la biomasa es calentada rápidamente en ausencia de oxígeno. Como resultado ésta se descompone para generar vapores, gases y carbonizado. Los vapores generados son posteriormente enfriados y condensados para obtener un bio-oil o combustible líquido. Este es una mezcla miscible de orgánicos polares (entre 75- 80%) y agua (20-25%). Éste tiene muchas aplicaciones en el campo de la energía y los combustibles, ya que puede ser usado como precursor de otros compuestos químicos y ha sido probado para aplicaciones en diferentes motores [2-4].

Este proceso es preferible a una pirólisis lenta en cuanto a la alta producción de líquidos, es un proceso avanzado controlado para obtener altos rendimientos. Diferentes estudios han mostrado que se obtienen valores máximos de rendimientos para líquido a altas tasas de calentamiento entre 30 y 150°C/min, temperaturas de reacción alrededor de 500°C y con bajos tiempos de residencia de vapor para minimizar reacciones secundarias [4,5].

La pirólisis siempre es el primer paso en los procesos de combustión y gasificación, seguido de una oxidación total o parcial de los productos primarios [6]. Por lo tanto para estandarizar procesos a escala industrial para la producción de biocombustibles a partir de estas fuentes renovables, y lograr desplazar los combustibles obtenidos de materiales fósiles, se debe conocer a fondo lo que ocurre en el proceso. Uno de los aspectos principales a conocer es la cinética química, porque esta será base fundamental para el diseño de la zona de reacción del proceso.

El análisis termogravimétrico (TGA) es un método bien establecido en la determinación de las características de pérdida másica y su cinética de reacción asociada. Este tipo de análisis implica la degradación térmica de la muestra en una atmósfera inerte con registro simultáneo de pérdida másica de la muestra a medida que aumenta la temperatura a una velocidad constante [7]. Este tipo de análisis es de gran importancia a nivel industrial, las ecuaciones cinéticas determinan las condiciones del proceso como temperaturas, cantidades y concentraciones de reactivos, con las que haciendo un análisis más a fondo se llega a escalar plantas pirolíticas para la obtención masiva de bio-oil reduciendo a nivel mundial emisiones de gases invernadero y la dependencia de derivados del petróleo.

1. Metodología

1.1 Preparación de la muestra

Las partículas de aserrín de pino pátula se dispusieron en bandejas en un lugar seco a temperatura ambiente (24 a 26°C) durante 1 día para eliminar la humedad superficial con que llega la muestra. Una vez seca se realizó un tamizado con el fin de obtener una muestra con un tamaño de 600 μ m. Finalmente la biomasa se llevó a un horno a 110°C monitoreando hasta obtener peso constante.

1.2 Método pirólisis aserrín

La muestra seca y con un tamaño uniforme se llevó un analizador termogravimétrico TA Instrument TGA-Q50 para realizar una degradación másica gradual a las diferentes rampas de calentamiento. Por restricciones del TGA el flujo de Nitrógeno (N₂) alimentado a la termobalanza es de 60mL/min. La muestra sólida de 5mg aproximadamente fue dispuesta en una canasta de aluminio con base redonda para cada ensayo. La termobalanza equipada con un horno eléctrico puede operar hasta

1000°C con un controlador de temperatura. Dentro del horno se encuentra un termopar cerca de la canasta de aluminio para monitorear la temperatura durante el experimento. La pérdida másica, temperatura y tiempo son las variables monitoreadas continuamente.

Inicialmente la muestra fue llevada hasta 120°C a 5°C/min y se mantuvo en esta temperatura por 12 minutos con el fin de eliminar los rastros de agua presentes en el aserrín. Posteriormente se elevó la temperatura hasta 800°C a la misma velocidad y se mantuvo en 800°C durante 30 minutos más. Este proceso se realizó del mismo modo a velocidades de 20°C/min y 50°C/min. El gas de arrastre empleado es nitrógeno para garantizar características inertes en el proceso a 60mL/min.

1.3 Modelos Cinéticos

Para evaluar los datos obtenidos de degradación másica a diferentes rampas de calentamiento, se modeló la cinética química de la reacción de pirólisis por dos métodos no isotérmicos diferentes, uno diferencial y otro integral.

Método diferencial de Friedman

Éste es el método más general, se basa en la comparación de las velocidades de pérdida de peso ($d\alpha/dT$) para un pérdida de peso fraccional, usando diferentes velocidades de calentamiento. Este método emplea la siguiente ecuación diferencial para diferentes velocidades de calentamiento β . Teniendo en cuenta que $\beta=dT/dt$:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-Ea/RT} f(\alpha) \quad (1)$$

A esta expresión se le aplica una linealización y teniendo en cuenta la ecuación 6 se obtiene:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\frac{A}{\beta} - \frac{Ea}{RT} + \ln[(1-\alpha)^n] \quad (2)$$

En este método es necesario trabajar en un rango de grados de avance α en el que el ajuste lineal sea adecuado. De tal manera que para obtener un buen ajuste lineal, se analiza en un gráfico de $(d\alpha/dT)$ vs α en el intervalo anterior al punto máximo de la campana donde el comportamiento es lineal.

A partir de la expresión 10 se puede determinar el valor de la energía de activación aparente para cada velocidad considerada a partir de la pendiente del gráfico de $\ln(d\alpha/dT)$ vs $1/T$. Una vez calculado el valor de Ea , es posible determinar el orden de reacción y el factor preexponencial representando los valores de $\ln(d\alpha/dT) + Ea/R \cdot T$ frente a $\ln(1-\alpha)$. Este ajuste debe dar una línea recta cuya pendiente es el orden de reacción y cuya ordenada en el origen es el $\ln(A/\beta)$ [8].

Método Integral de Coats y Redfern

La ecuación básica de cinética es la siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (3)$$

Donde α es la conversión de la biomasa, como se muestra:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (4)$$

m_0 representa el peso inicial de la muestra, m es el peso de la muestra a un tiempo t , y m_∞ es el peso final de la muestra.

Por otro lado la constante de reacción, k está dada por la expresión de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

Donde A es el factor preexponencial (min^{-1}); E es la energía de activación aparente (kJ/mol); T es la temperatura de reacción (K); R es la constante de gases igual a 8.314×10^{-3} kJ/mol K.

La Temperatura de reacción puede ser expresada como:

$$T = T_0 + \beta t \quad (6)$$

Donde T_0 es la temperatura inicial (K) y β es la velocidad de calentamiento (K/min).

Reemplazando las expresiones, la ecuación 1 queda como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

$f(\alpha)$ se representa como:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (8)$$

Donde n es el orden de reacción. Para este proceso se toma un valor de $n=1$, basado en estudios anteriores donde una aproximación de primer orden de reacción es válida para pirólisis de biomasa lignocelulósicas [7].

Una combinación de las ecuaciones 5 y 6 y posterior integración se convierte en:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n T^2} = \frac{AR}{\beta E} \left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \right] \quad (9)$$

Pero el término $\frac{E}{RT_0} \approx 0$ de la ecuación 7 puede despreciarse, reduciéndose a:

$$\ln \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

El lado izquierdo de la ecuación se puede graficar contra $1/T$ de donde la pendiente de la línea recta es corresponde a la Energía de activación aparente (E) [7].

Resultados y Discusión

Las curvas TGA y DTG para las muestras bajo atmósfera inerte son dadas en las Figuras 1-3. y son usadas para determinar las características térmicas del aserrín para cada una de las velocidades de calentamiento (β).

A partir de estas curvas se ubican las fases térmicas para cada una de las β . Para 5°C/min, se observa el inicio de la pirólisis en 250°C y termina en 370°C,

para 20°C/min inicia en 250°C y termina en 400°C, por último para 50°C/min se observa la iniciación de la fase pirolítica en 250°C y termina en 420°C aproximadamente. Si se superponen los gráficos se puede observar el desplazamiento esperado de las curvas hacia la derecha a medida que aumenta la velocidad de calentamiento. Teniendo en cuenta que la biomasa empleada contiene principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina se ha encontrado que la celulosa se descompone entre 277 y 427 °C, la hemicelulosa alrededor de 197 y 327 °C y la lignina entre 277 y 527 °C, se observó que la descomposición del aserrín después de 400 °C avanza más lentamente debido a las características de la lignina [5].

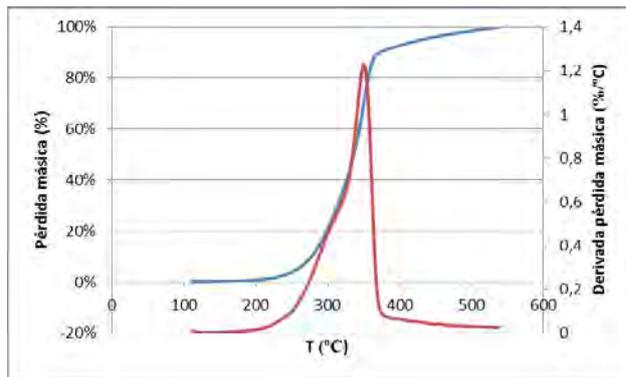


Figura 1. Curvas TGA y DTG para pirólisis de aserrín a 5°C/min

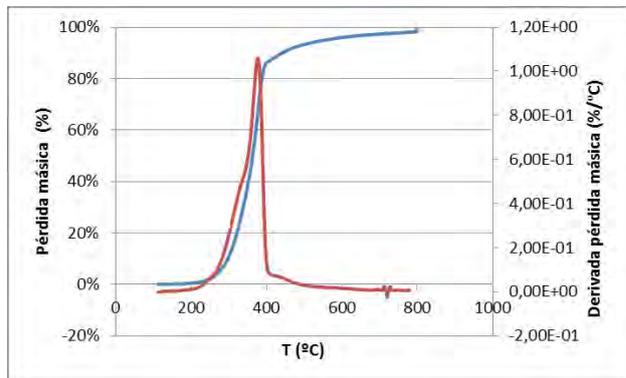


Figura 2. Curvas TGA y DTG para pirólisis de aserrín a 20°C/min.

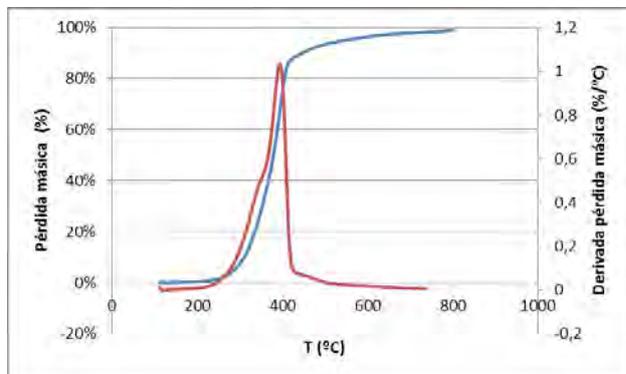


Figura 3. Curvas TGA y DTG para pirólisis de aserrín a 50°C/min.

Para esta biomasa se presenta un solo pico de máxima descomposición térmica en los rangos entre 200-400°C el cual es atribuido a la descomposición de la celulosa y la hemicelulosa. Estos picos se ubican en 350°C, 375°C y 392°C respectivamente para cada β . Con el aumento de la β se observa un desplazamiento hacia la derecha de los picos de máxima descomposición; este ocurre debido a que

hay mayores tiempos de reacción a temperaturas mayores, además la máxima velocidad de descomposición tiende a incrementar a mayores velocidades de calentamiento porque se provee una mayor energía térmica que facilita la transferencia de calor alrededor y dentro de las muestras [5].

Los análisis de los gráficos TGA fueron usados para determinar los parámetros cinéticos del aserrín de pino pátula, tales como la energía de activación aparente (E_a) y el factor preexponencial (A) con el método diferencial de Friedman. Basados en la ecuación 2 la energía de activación E_a se determina por la relación entre $\ln(d\alpha/dT)$ y $1/T$. Es importante resaltar que antes de llevar a cabo este método, se debe ubicar el rango de α en el que se hace válido este modelo como se explicó anteriormente, la figura 4 muestra para una velocidad de 5°C/min, la ubicación de dicho rango y este procedimiento se realiza del mismo modo para cada una de las curvas a las diferentes β .

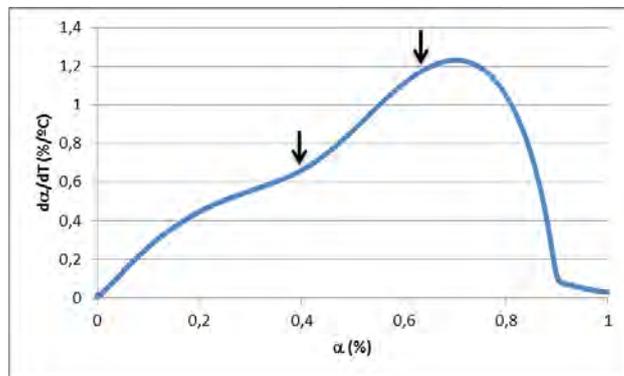


Figura 4. Ubicación rango α válido para el método Friedman para 5°C/min.

Una vez ubicado el rango se procede a graficar $\ln(d\alpha/dT)$ y $1/T$ como se muestra en la Figura 5, resultando una línea recta de la cual la pendiente corresponde a $-E_a/R$, y a partir de esta se determinan los valores de E_a para cada β . Estos valores se encuentran consignados en la Tabla 1. Una vez encontrados los valores de E_a se determinan los órdenes de reacción (n) y factor preexponencial (A) a partir de la relación entre $\ln(d\alpha/dT) + E_a/R \cdot T$ frente a $\ln(1-\alpha)$. Este ajuste debe dar una línea recta cuya pendiente es el orden de reacción y cuya ordenada en el origen es el $\ln(A/\beta)$. Así se encuentran los valores de n y A reportados en la Tabla 1. Estos procedimientos se realizan de igual manera para cada una de las velocidades de calentamiento.

Posterior a este método, se llevó a cabo el método integral de Coats y Redfern. Se realizó una suposición de orden de reacción $n=1$, válida para esta biomasa según los resultados del método anterior, debido a que los valores de n para cada una de las velocidades varían entre 1.19 y 1.34 como se observa en la Tabla 1. Con esta suposición el resultante de la integración del lado izquierdo de la ecuación 10 queda $\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right)$ y este el que se grafica con respecto a $1/T$, línea recta de la cual su pendiente corresponde a $-E_a/R$. Es así como se determinan los valores de E_a para cada una de las velocidades de calentamiento y son reportados en la Tabla 2.

Autores como Joaquin Reina et al, y Nancy Acelas et

al, trabajaron con biomásas lignocelulósicas, como maderas y residuos madereros obteniendo valores cinéticos de una magnitud similar a los obtenidos en el presente estudio, variando entre 127kJ/mol y 157kJ/mol respectivamente entre los autores. Además los valores de orden de reacción obtenidos son esperados para este tipo de biomasa según lo reportado en la literatura. [5,9]

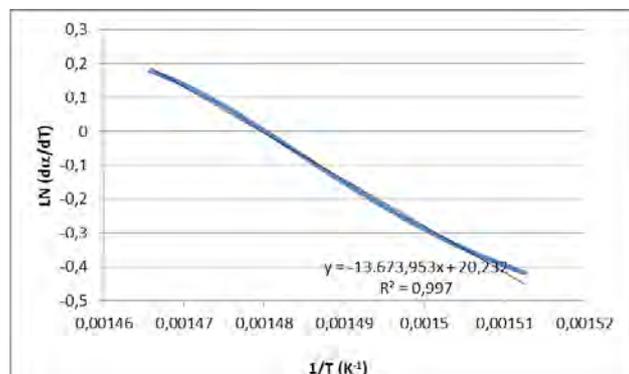


Figura 5. Aplicación de la Ecuación 2 a 5°C/min.

Tabla 1. Resumen resultados método Friedman con los respectivos coeficientes de correlación de tendencia lineal.

β (°C/min)	5	20	50
Ea (kJ/mol)	113.685	148.594	291.900
n	1.198	1.336	1.198
A	1.839	6.356	17.063
r^2_1	0.996	0.990	0.996
r^2_2	0.979	0.9949	0.9839

Donde r^2_1 corresponde a linealización respectiva para la determinación de Ea y r^2_2 a la respectiva a la determinación de n y A.

Tabla 2. Resumen resultados método Coats-Redfern con los respectivos coeficientes de correlación de tendencia lineal.

β (°C/min)	5	20	50
Ea (kJ/mol)	105.009	163.802	270.5872
r^2	0.995	0.998	0.999

Conclusiones

Los análisis termogravimétricos para la pirólisis del aserrín de pino pátula fueron utilizados para determinar los parámetros cinéticos, tales como, energía de activación, orden de reacción y factor pre-exponencial. La energía de activación determinada por el método diferencial estuvo en el rango de 113.68-291.9kJ/mol dependiendo de las velocidades de calentamiento y por el método integral estuvo en el rango de 105-270.59kJ/mol, resultando valores similares en magnitud para ambos métodos y manteniendo una tendencia a aumentar con el incremento de la velocidad de calentamiento.

Los órdenes de reacción obtenidos con el método diferencial son esperados según lo reportado y validan la suposición necesaria para aplicar el método integral.

El aserrín se descompuso en el rango de temperaturas entre 250 y 420 °C, lo cual sugiere que éste tipo de biomasa contiene mayor cantidad de hemicelulosa y celulosa.

Referencias Bibliográficas

- Buelvas, M. (2007). Estado del arte en la producción de Biodiesel. Universidad Nacional de Colombia.
- Senneca, O. (2007). Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. Fuel processing technology (88), 87-97.
- Brammer, J., Laurer, M., & Bridgwater, A. (2006). Opportunities for biomass-derived "bio-oil" in European geat and power markets. Energy Policy , 2871-2880.
- Bridgwater, A., Mejer, D., & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. Organic Geochemistry , 1479-1493.
- Acelas Soto, N., Ruíz Machado, W., & López López, D. (2010). Determinación de los parámetros cinéticos en la pirólisis del pino ciprés. Quim. Nova , 33 (7), 1500-1505.
- Montoya Arbeláez, J. I. (2013). Pirólisis rápida de Biomasa. Medellín: Universidad Nacional de Colombia.
- Singh, S., Wu, C., Williams, P. (2012). Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (94), 99-107.
- Fiaco, J., López, J., Arrieta, M. (2013). Evaluación de modelos de degradación de polímeros basados en la lignina. Universidad politécnica de Valencia. Disponible en la web: <https://riunet.upv.es/>
- Reina, J., Velo, E., Puigjaner, Luis. (1998). Thermogravimetric study of the pyrolysis of waste Wood. Thermochemica Acta (320), 161-167.