

Effect of pyrolysis temperature and microwave frequency on dielectric properties of lignocellulosic material used as carbon precursor

Efecto de la temperatura de pirólisis y la frecuencia de radiación de microondas en las propiedades dieléctricas de un residuo lignocelulósico usado como precursor de carbón

G. Durán-Jiménez¹, V. Hernández-Montoya^{1*}, S. Kingman², T. Monti², E. Binner²

¹Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, 20256 Aguascalientes, México

²Microwave Process Engineering Research Group, Energy and Sustainability Research Division, Faculty of Engineering, University of Nottingham, University Park, Nottingham, NG7 2RD, United Kingdom

*Corresponding author: virginia.hernandez@yahoo.com.mx

Abstract

In the present work the determination of dielectric properties of one lignocellulosic waste used in the preparation of carbon was studied using the cavity perturbation method. Dependence of dielectric properties of material with respect to temperature and radiation frequency were analyzed from room temperature to 650 °C and at frequencies in the range of 396-2989 MHz. Microwave absorption was found to be low at low temperatures. However, absorption increases in the region in which the carbon is formed. The results indicate that the carbonization of biomass is necessary to increase the absorption of microwave radiation, and the effective use of microwave assisted technology in the process of activation and regeneration is possible using carbon.

Resumen

En el presente proyecto de investigación se estudió la determinación de las propiedades dieléctricas de un residuo lignocelulósico usado en la preparación de carbón mediante la técnica de perturbación de la cavidad. La dependencia de las propiedades dieléctricas del material con respecto a la temperatura y a la frecuencia de radiación fue estudiada desde temperatura ambiente hasta 650 °C a frecuencias en el intervalo de 396 a 2989 MHz. Se encontró que a temperaturas bajas, la absorción de microondas es baja. Sin embargo, la absorción incrementa en la región en la que se forma el carbón. Los resultados permiten establecer que es necesaria la carbonización de la biomasa para incrementar la absorción de radiación de microondas y que, empleando el carbón, es posible el uso eficaz de la tecnología asistida por microondas para procesos de activación y regeneración del mismo.

1. Introducción

La biomasa se ha convertido en una fuente natural importante en procesos de preparación de carbón activado debido a su bajo costo. Efectos como rampa de calentamiento, métodos de activación, temperatura y métodos de calentamiento han sido estudiados exhaustivamente. Específicamente, la preparación de carbones activados con radiación de

microondas ha cobrado gran interés en la comunidad científica por los resultados prometedores que se han obtenido. Sin embargo, en la bibliografía es recurrente observar la ausencia o poco entendimiento de los mecanismos involucrados en el calentamiento por microondas y el efecto que tiene sobre la biomasa. En este sentido, las propiedades dieléctricas del material determinarán en gran medida el grado de absorción de microondas, y su conocimiento es fundamental en la aplicación de esta tecnología [1]. Aunado a lo anterior, el entendimiento de los efectos que tiene la composición del material, la temperatura y la frecuencia de microondas es imprescindible, ya que éstos determinan los factores de diseño, implementación y escalamiento de los procesos industriales de preparación y/o modificación de materiales usando radiación de microondas.

En años recientes ha sido demostrado que la absorción de radiación de microondas es dependiente de las propiedades dieléctricas del material. En trabajos previos se ha establecido la baja absorción de microondas en la biomasa y que ésta incrementa cuando el material es completamente carbonizado. A pesar de ello, la mayoría de los trabajos publicados describen las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente y son escasos los reportes que demuestran la dependencia de las propiedades dieléctricas en función de la temperatura y la frecuencia de radiación de microondas empleada [2]. Particularmente, en procesos de preparación de carbón activado por microondas el conocimiento del perfil dieléctrico en función de la temperatura permite establecer la viabilidad de la aplicación de dicho calentamiento. Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se describe la caracterización dieléctrica de un precursor de carbón (cáscara de nuez pecanera), en función de la temperatura de pirólisis y en el intervalo de frecuencias que va desde 395 MHz a 2989 MHz.

2. Determinación de las propiedades dieléctricas

La respuesta dieléctrica que tiene un material a la energía electromagnética puede ser cuantificada por sus propiedades dieléctricas, y éstas son representadas por la permisividad compleja la cual está dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon^* = \varepsilon_0 (\varepsilon' - j\varepsilon'') \quad (1)$$

Donde ε_0 es la permisividad del libre espacio ($8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$), ε^* es la permisividad compleja, y j es una unidad imaginaria ($j^2 = -1$). La permisividad compleja está compuesta por dos componentes: la constante dieléctrica, ε' , la cual es una medida de la habilidad de un material para ser polarizado y almacenar energía, y el factor de pérdida dieléctrica, ε'' , la cual representa la habilidad de un material para disipar la energía almacenada en calor. El factor de pérdida dieléctrica describe diversos mecanismos de interacción: dipolares, electrónicos, atómicos, y de Maxwell-Wanger; todos son dependientes de la frecuencia. La habilidad que tiene un material para convertir ondas electromagnéticas en calor a una específica frecuencia se representa con la tangente de pérdida dieléctrica, la cual es el coeficiente del factor de pérdida dieléctrica y la constante dieléctrica ($\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$).

En el presente trabajo, las propiedades dieléctricas de la cáscara de nuez fueron obtenidas usando la técnica de perturbación de la cavidad. De manera general en la Figura 1 se muestra un esquema del sistema utilizado. Particularmente, una cantidad conocida de muestra fue introducida en un tubo de cuarzo de 3 milímetros de diámetro interno y fue empaquetada con extremo cuidado con la finalidad de obtener una densidad de empaquetamiento homogénea entre cada réplica. Adicionalmente, se empleó un horno localizado en la parte superior de la cavidad, en el cual la muestra fue calentada hasta el valor de temperatura deseado. Una vez alcanzada la temperatura, un motor automático movió rápidamente el tubo a la posición de la

cavidad en donde, mediante un analizador de redes vectoriales, se determinó el cambio en la frecuencia y el valor resultante del factor Q del tubo vacío respecto al tubo con la muestra. Los valores de la constante dieléctrica y el factor de pérdida dieléctrica fueron procesados utilizando ecuaciones de Maxwell derivadas de la teoría de perturbación:

$$\varepsilon' = 1 + 2 \left(J_1^2(X_{l,m}) \right) \left(\frac{V_0}{V_s} \right) \left(\frac{f_0 - f_1}{f_0} \right) \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = \left(J_1^2(X_{l,m}) \right) \left(\frac{V_0}{V_s} \right) \left(\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right) \quad (3)$$

Donde J_1 = primer orden de la función de Bessel, $(X_{l,m}) = n\pi h$ es la raíz de primer orden de la función de Bessel, V_0 = volumen de la cavidad (mm^3), V_s = volumen de la muestra (mm^3), f_0 = frecuencia resonante de la cavidad vacía (GHz), f_1 = frecuencia resonante de la cavidad cargada con muestra (GHz), Q_0 = factor Q de la cavidad vacía, Q_1 = factor Q de la cavidad cargada con muestra.

3. Resultados

Los resultados de las propiedades dieléctricas de la cáscara de nuez obtenidos desde temperatura ambiente hasta 650°C a diferentes frecuencias de radiación de microondas se muestran en la Figura 2. Es evidente que las propiedades dieléctricas del material son altamente dependientes de la temperatura y la frecuencia. Se observa que, tanto para la constante dieléctrica (ε'), como para el factor de pérdida dieléctrica (ε''), hay un máximo a una temperatura de 650°C . En general, se pueden distinguir tres regiones de cambio. La primera va

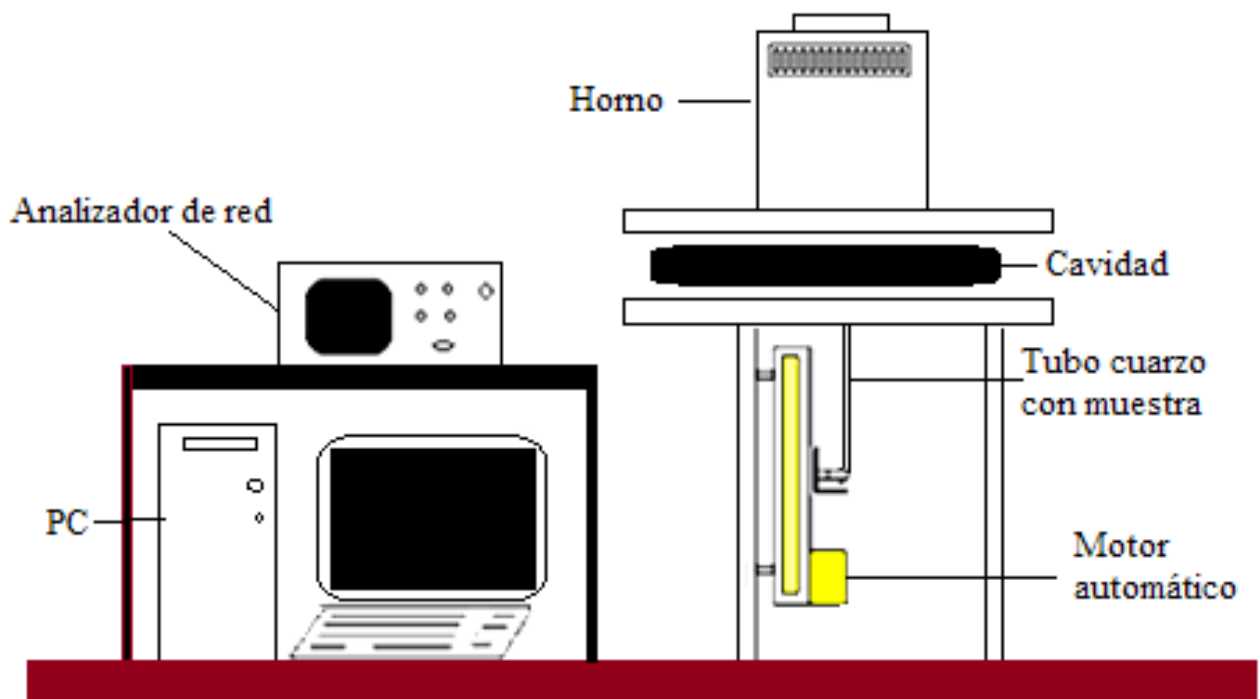


Figura. 1 Representación esquemática de la técnica de perturbación de cavidad

Figure. 1 Schematic representation of the cavity perturbation technique

desde temperatura ambiente hasta los 100 °C, y en ella existe un incremento del factor de pérdida dieléctrica y la constante dieléctrica, el cual se relaciona con la pérdida de humedad del material. La segunda región se observa en un rango de 100 °C hasta a 500 °C; en esta etapa, las propiedades dieléctricas experimentan un decremento paulatino, como resultado de la descomposición química de la biomasa. Específicamente en esta región se lleva a cabo la volatilización de compuestos de baja estabilidad térmica. El decremento en las propiedades dieléctricas más significativo se lleva a cabo en la región de 300 a 350 °C, temperatura a la cual se asocia la descomposición de celulosa [3]. La tercera región corresponde a la formación de carbono a temperaturas entre 550 y 650 °C. Particularmente, en la literatura se ha reportado que la biomasa en general es un material cuyo grado de absorción de microondas es muy pobre. Sin embargo, los resultados de la presente investigación permiten establecer que la absorción de radiación incrementa en la etapa de formación de carbón. El incremento en las propiedades dieléctricas del material, y el grado de conversión de energía de microondas de la cáscara de nuez en ésta tercera etapa, es atribuido a la eliminación de la barrera eléctrica aislante que existe en el material, y que es eliminada como resultado de la carbonización que experimenta la biomasa. A partir de la transformación del residuo lignocelulósico en un material carbonizado, el grado de ordenamiento en la estructura del material y la conductividad aumentan, lo que se traduce en el incremento en la absorción de la radiación de microondas. Lo anterior ha permitido establecer que es posible utilizar carbón, por ejemplo carbones bituminosos, carbón pirolizado a partir de biomasa y grafito, como agentes absorbentes de radiación de microondas en diversas áreas de aplicación.

Adicionalmente, en la Figura 2 se observa que las propiedades dieléctricas del material son

relativamente dependientes de la frecuencia empleada. Este comportamiento es importante debido a que existen diferencias significativas en la región de carbonización de la biomasa. Actualmente, las frecuencias que se emplean comercialmente son 910 MHz y 2470 MHz. Es evidente que a una temperatura de 650 °C la constante dieléctrica a 910 MHz es mucho más grande que a 2470 MHz. Este comportamiento puede ser atribuido a la relación que existe entre la constante dieléctrica con la frecuencia descrita en la ecuación 2. Es importante resaltar que los resultados obtenidos en el presente trabajo son similares a los reportados para otro tipo de biomasa como el Alerce [4].

4. Conclusiones

Las propiedades dieléctricas de la cáscara de nuez pecanera fueron determinadas en un rango de temperaturas y frecuencias de radiación de microondas. Se encontró que la biomasa es transparente a la radiación de microondas a bajas temperaturas como resultado de eliminación de humedad y compuestos volátiles. Sin embargo, cuando la biomasa es carbonizada, la absorción de microondas incrementa significativamente. Con los resultados obtenidos en este trabajo se concluye que la cáscara de nuez, como precursor de carbón, debe ser sometida a un proceso de carbonización previo al tratamiento con microondas con la finalidad de que la absorción de microondas sea mayor durante el proceso de tratamiento.

5. Agradecimientos

El presente trabajo fue financiado por CONACyT (proyecto AGS-2012-C02-198207). Los autores agradecen especialmente al Dr. Jeremy Titman y al grupo de técnicos de la Universidad de Nottingham por su apoyo en el desarrollo de la presente investigación. Así mismo, Gabriela agradece el apoyo recibido por CONACyT con el número de beca 230257.

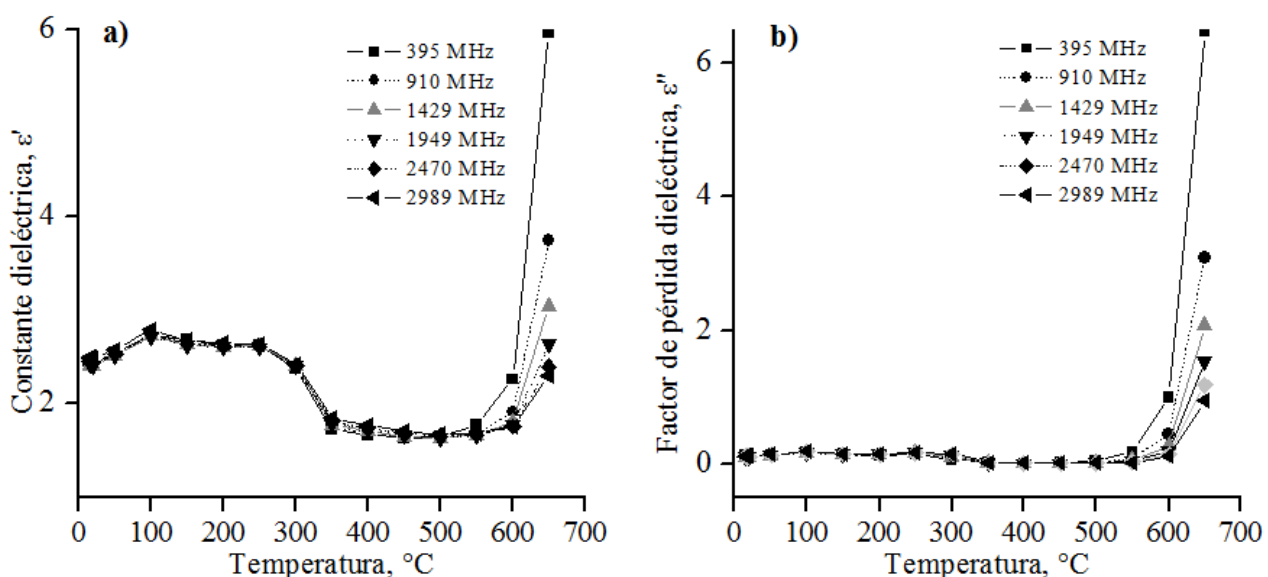


Figura. 2. Propiedades dieléctricas de cascara de nuez respecto a la temperatura y a la frecuencias desde 395 hasta 2989 MHz (a) constante dieléctrica, (b) factor de pérdida dieléctrica.

Figure. 2. Dielectric properties of nut shell against temperature at frequencies from 395 to 2989 MHz (a) relative dielectric constant, (b) relative loss factor.

6. Bibliografía

[1] Motasemi F, Salema AA, Afzal MT. Dielectric characterization of corn stover for microwave processing technology. *Fuel Processing Technology* 2015; 131:370-375.

[2] Navarrete A, Mato RB, Dimitrakis G, Lester E, Robinson JR, Cocero MJ. Measurement and estimation of aromatic plant dielectric properties. Application to low moisture rosemary. *Industrial Crops & Products* 2011; 33(3):697-703.

[3] Omar R, Idris A, Yunus R, Khalid K, Isma MIA. Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis. *Fuel* 2011; 90(4):1536-1544.

[4] Robinson J, Dodds C, Stavrinos A, Kingman S, Katrib J, Wu Z. Microwave Pyrolysis of Biomass: Control of Process Parameters for High Pyrolysis Oil Yields and Enhanced Oil Quality. *Energy* 2015; 29:1701–1709.