



# PROCIENCIA



## ACTUALIZACIONES EN EL TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DEL CAROZO DE COCO

**Programa de Vinculación científica y tecnológica:**  
FCQ-UNA, CentraleSupélec-LGPM

**Disciplinas:**

Procesos termoquímicos, cinética química, modelado, simulación.

**Palabras clave:**

Biomasa, pirólisis, gasificación, carbón, bio-oil, gas de síntesis, carbón activado.

**Duración:**

3 meses.



CentraleSupélec

# Usos actuales del Mbokaja



**Hojas**

- Forraje para animales
- Uso de las fibras para fabricación de hilos

**Frutas**

**Cáscaras**

- Combustible y fertilizante para cultivos

**Pulpa:**

- Aceite de pulpa
- Expeler de pulpa



**Almendras**

- Aceite de almendra
- Expeler of almendra

**Carozo de coco:**

- Combustible

# ¿POR QUE EL CAROZO COCO?

Pericarpio o cáscara

Exocarpio o carozo  
40 wt%



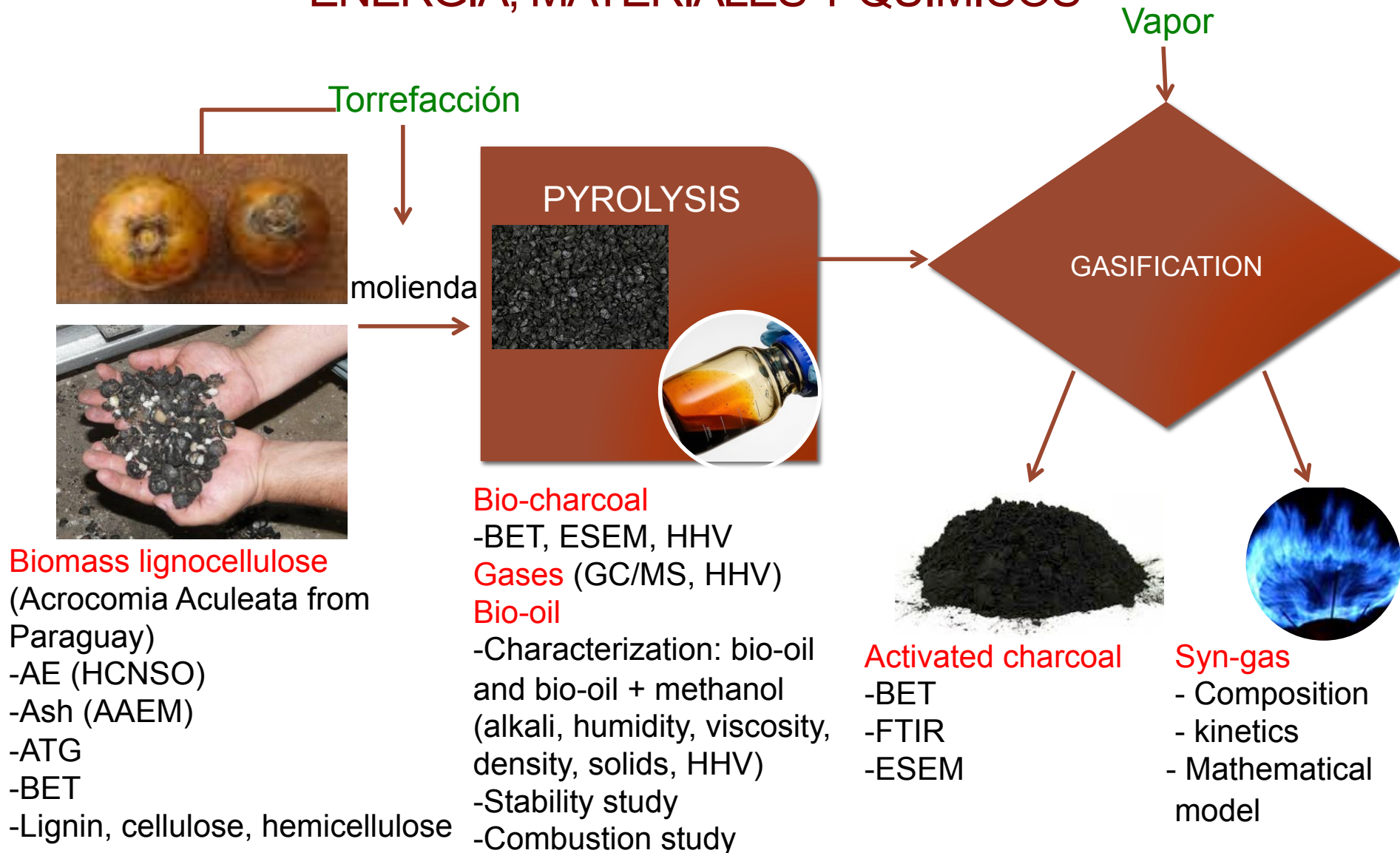
Mesocarpio or pulpa

Endocarpio o almendra



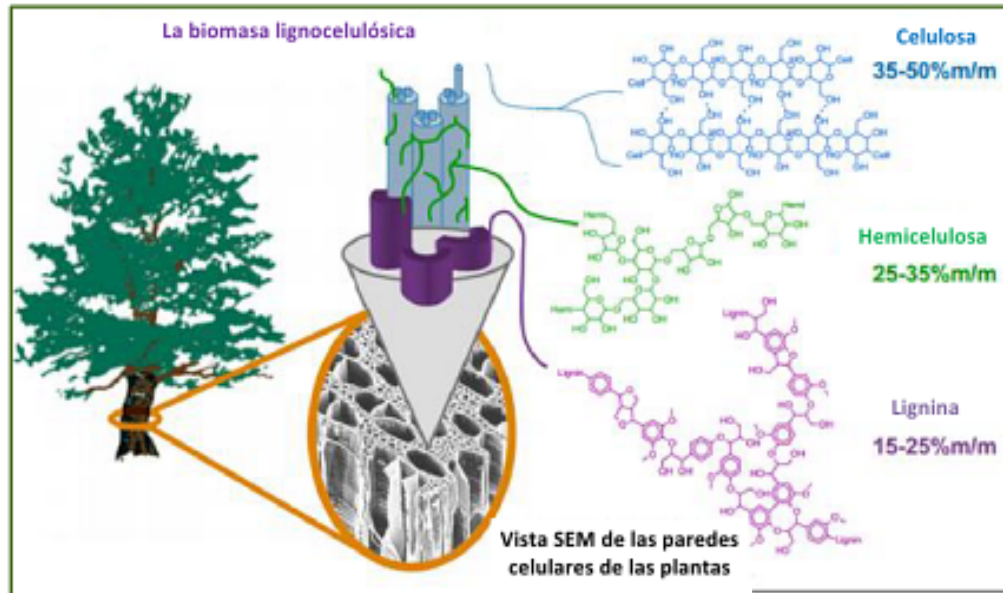
- Es un **residuo agroindustrial**, generado en gran cantidad.
- Generado de una planta nativa, **de Paraguay**.
- Sus frutas son procesadas desde hace 70 años.
- La planta tiene seis meses de **cosecha**.
- Una alternativa contra la deforestación
- **Se producen entre 7 y 10 Tons/hectáreas por año** (carozo de coco y cáscara), de acuerdo a Bohn, 2008.

# ESQUEMA DEL PROYECTO ASOCIATIVO PARA EL PROCESAMIENTO DEL CAROZO DE COCO Y OBTENCION DE ENERGIA, MATERIALES Y QUIMICOS



# Bases Teóricas

## COMPOSICION QUIMICA



La pirólisis de la biomasa puede generar más de 100 compuestos químicos, el cual es uno de los problemas principales de la utilización de los bio-oils.

La composición de la biomasa, afecta los productos que pueden ser obtenidos.

Biomasa	Celulosa*	Hemicelulosa*	Lignina*
Bagazo de caña	42.7	33.1	24.2
Cascarilla de arroz	43.8	31.6	24.6
Residuos de banano	31.4	35.3	33.3
Residuos de tabaco	44.6	30.2	25.2
Fibra de coco	52.2	28.4	19.4
Madera	42.0	22.0	36.0

\* % Wt base seca y libre de cenizas

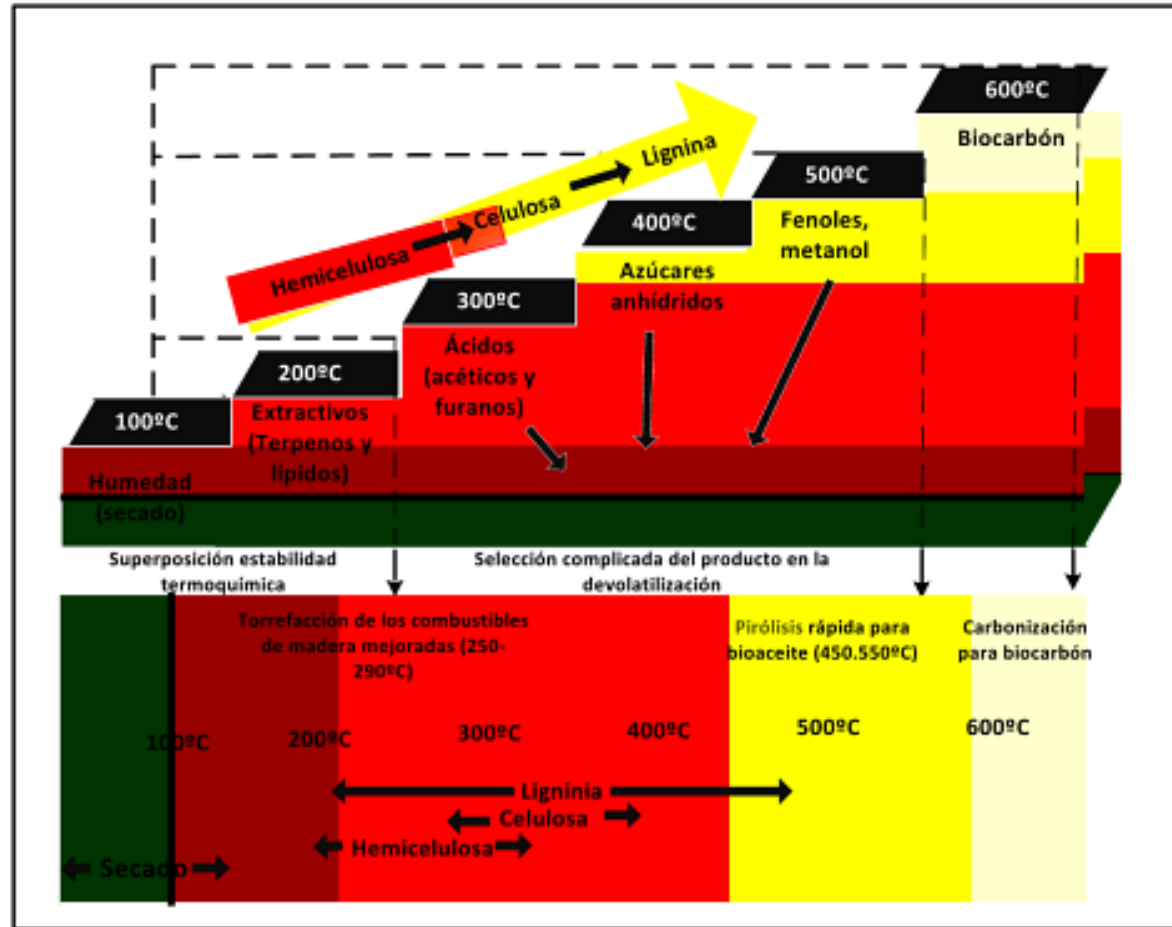
Fuente: (Abbasi & Abbasi, 2010; Ayhan Demirbas, 2009; Raveendran, Ganesh, & Khilar, 1995) en (Vassilev, Baxter, Andersen, Vassileva, & Morgan, 2012)

# Bases Teóricas

## DEGRADACION TERMOQUIMICA

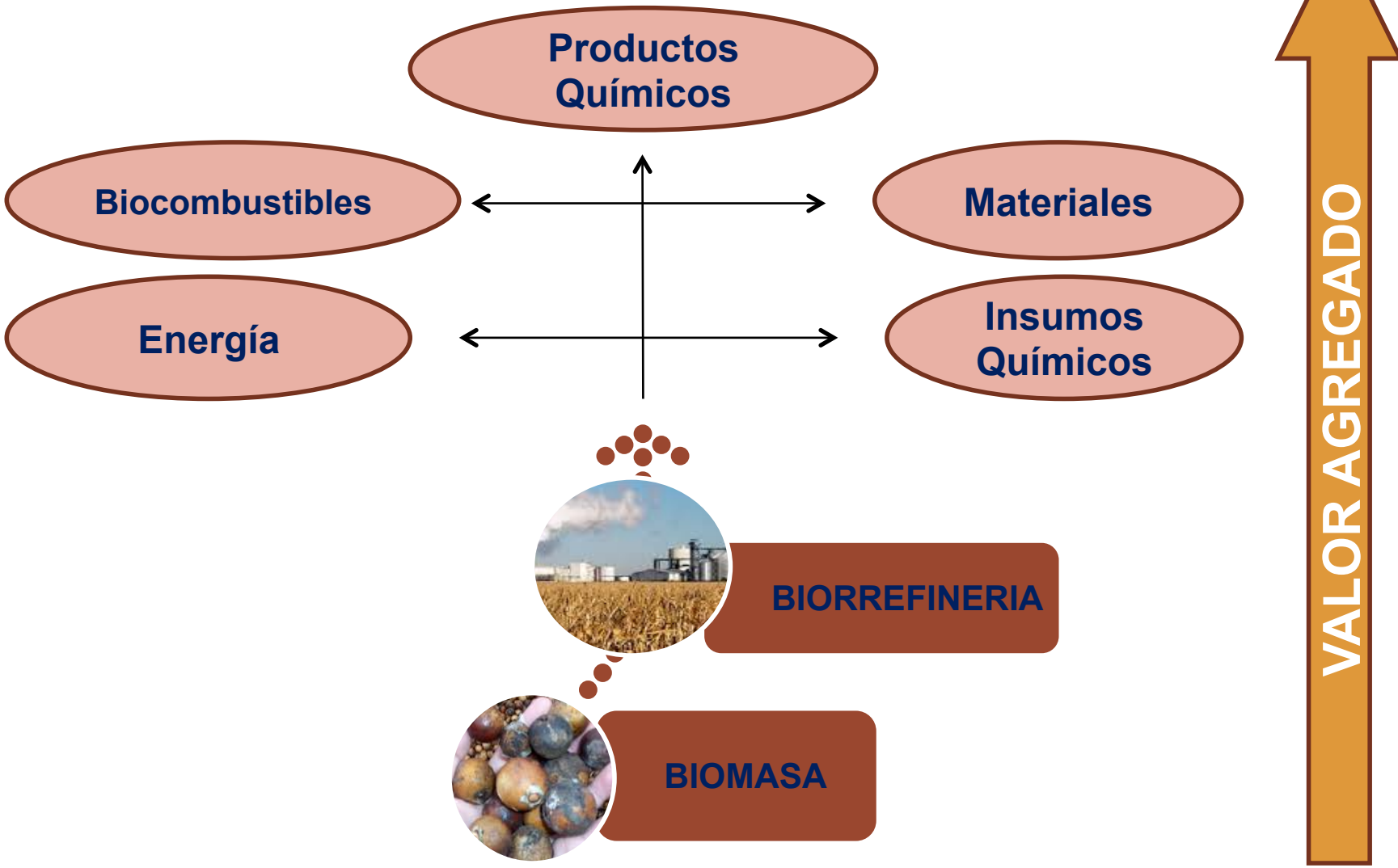
La diferencia estructural de los compuestos, pueden explicar las diferentes temperaturas a las cuales se devolatilizan

Las curvas termogravimétricas muestran las velocidades de pérdida de peso durante la descomposición térmica de la biomasa; por lo tanto, estas están relacionadas a su cinética de la reacción.

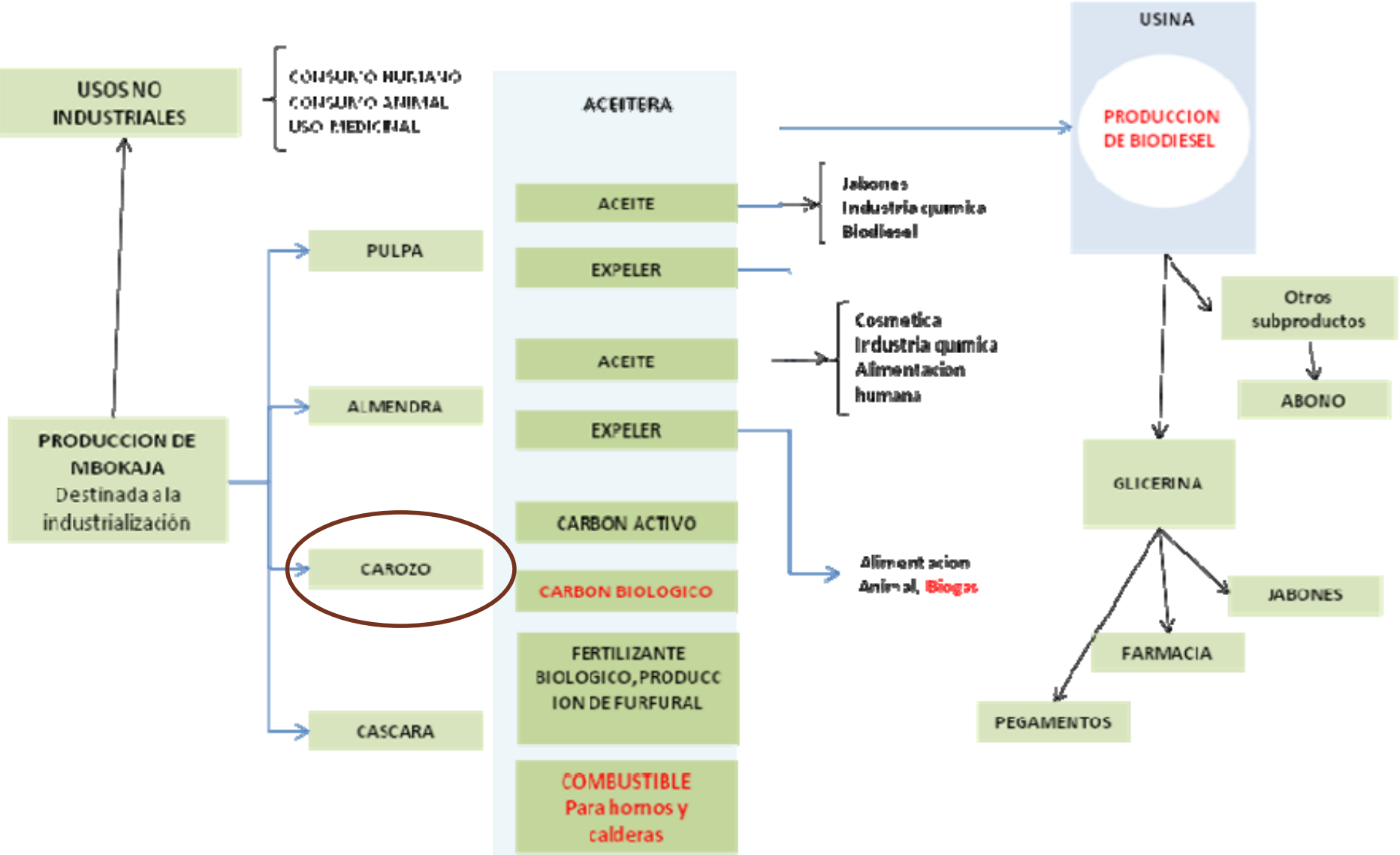


Fuente: P. De Wild, (2010).

# BIORREFINERIAS Y EL MBOCAYA

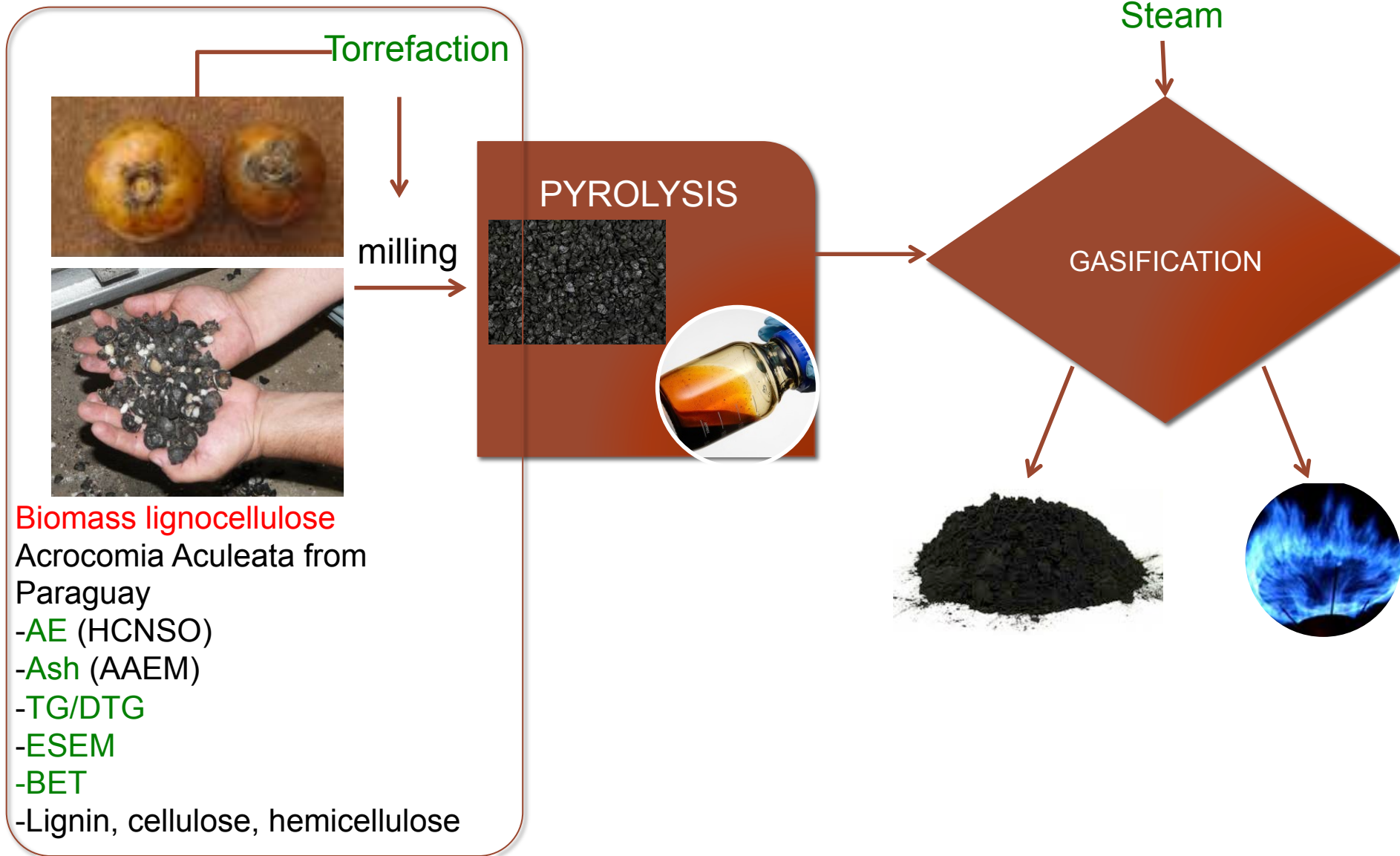


# ENFOQUE BIORREFINERIA DEL COCO



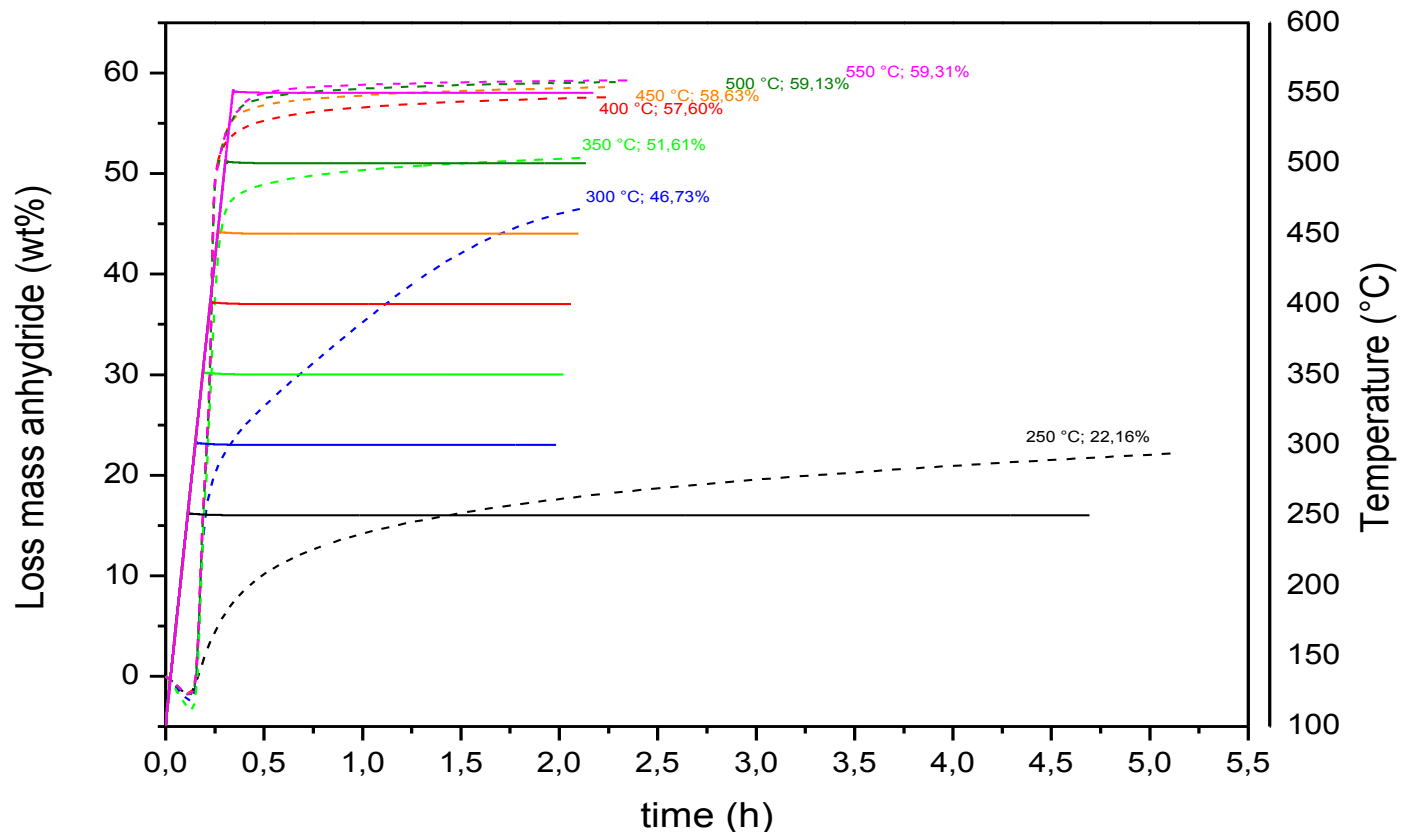


# Detalles del trabajo realizado en el LGPM, durante la estadía de vinculación de científicos y tecnólogos



# Medición de la pérdida de peso

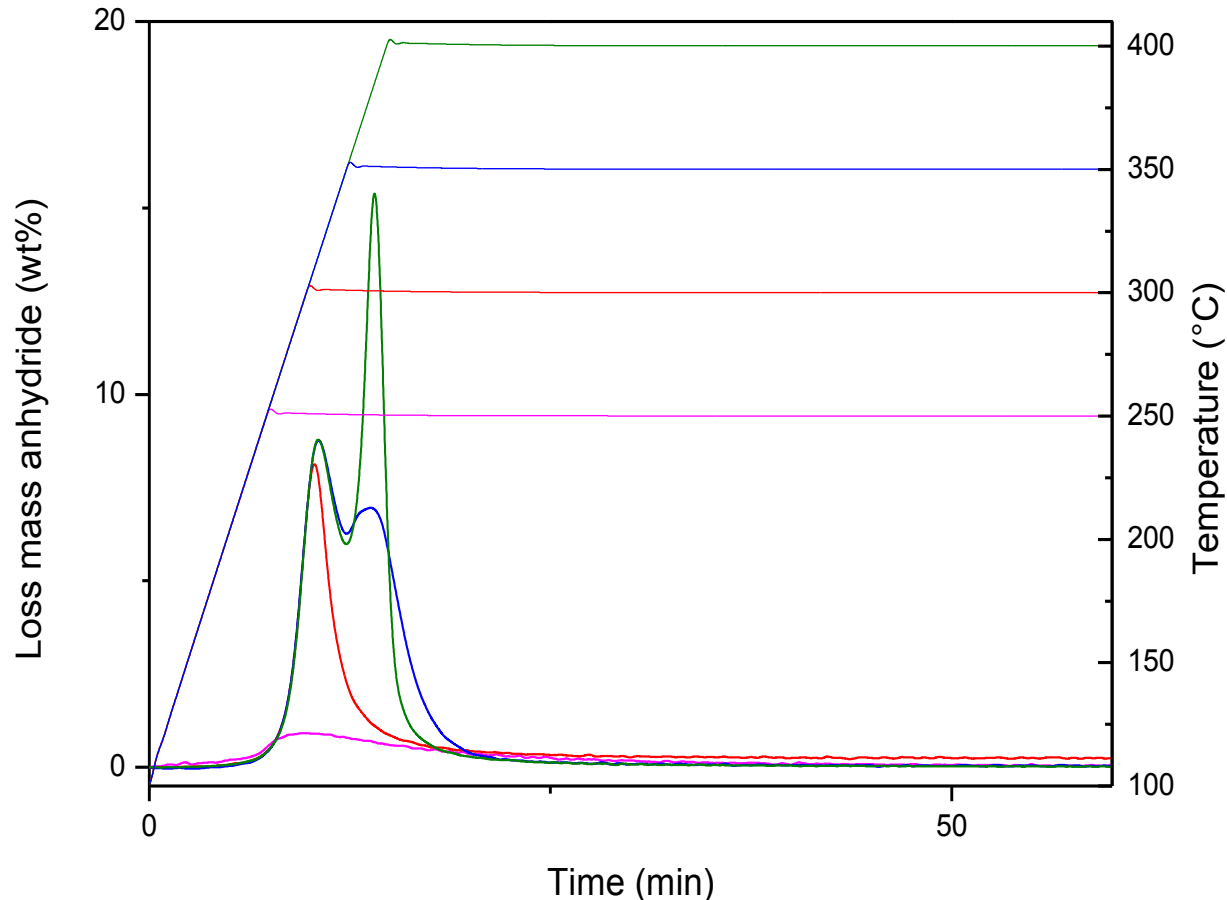
- La Figura, muestra la pérdida de peso anhídrida como función del tiempo para siete temperaturas (250, 300, 350, 400, 450, 500 y 550 °C) y tamaño de partícula entre 0,1-0,2 mm de carozo de coco, empleando una tasa de calentamiento de 20 K/min y un flujo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min. Todos los tratamientos isotérmicos fueron por 2 horas, excepto el tratamiento a 250 °C, el cual fue de 5 horas.



Pérdida de peso anhídrida como una función del tiempo de tratamiento para siete niveles de temperaturas (250, 300, 350, 400, 450, 500 y 550 °C).

# Velocidad de pérdida de peso en función al tiempo

- La Figura, representa la velocidad de pérdida de peso (wt%/min) como función del tiempo (para los primeros 60 minutos) y para cuatro valores de temperatura.

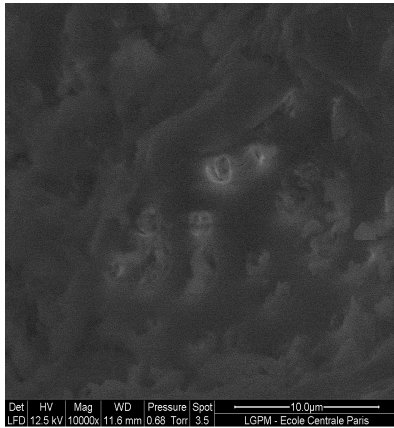


Velocidad de pérdida de peso (wt%/min) como una función del tiempo para las diferentes temperaturas de tratamiento.

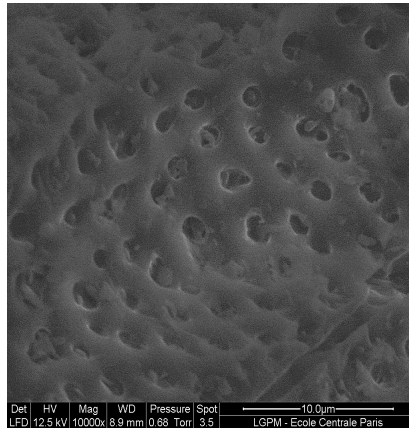
# Evolución de la estructura del carozo de coco durante la pirolisis convencional

- La morfología de poros y estructura porosa del carozo de coco fue analizada para diferentes estadios durante la pirolisis convencional a siete temperaturas de tratamiento isotérmico bajo el *environmental scanning electron microscope* (ESEM).

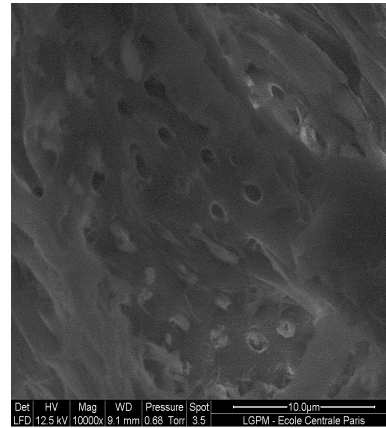
a) Sin tratamiento



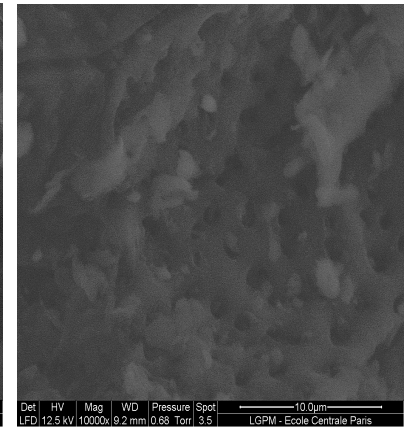
b) 250 °C



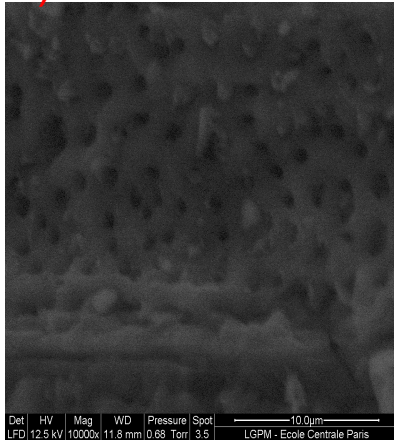
c) 300 °C



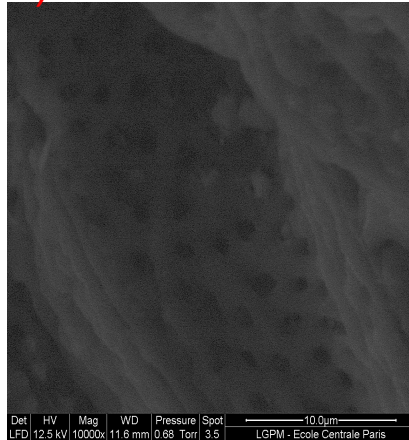
d) 350 °C



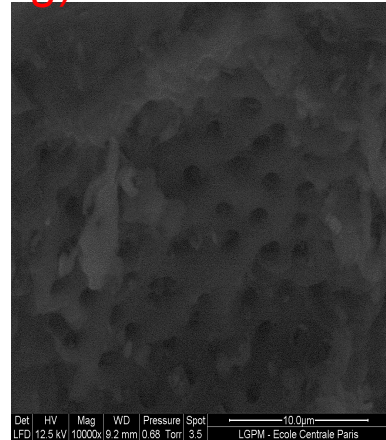
e) 400 °C



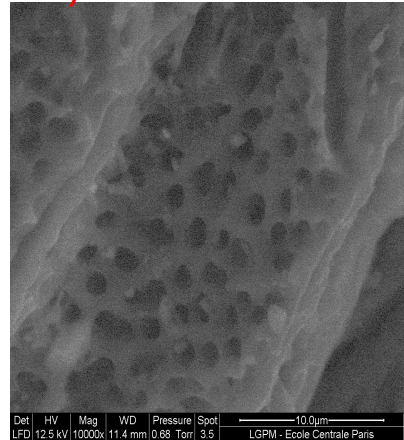
f) 450 °C



g) 500 °C



d) 550 °C



# Evolución del área superficial BET con la temperatura de tratamiento

Muestras	BET (m <sup>2</sup> /g)	BET duplicado (m <sup>2</sup> /g)	Promedio BET (m <sup>2</sup> /g)	Incremento (%)
Carozo de coco sin tratamiento	0,4631	0,39	0,42655	-
Carozo de coco 250°C	0,3137	0,3124	0,31305	-26,60883835
Carozo de coco 300°C	0,4454	0,4287	0,43705	2,461610597
Carozo de coco 350°C	0,4871	0,5451	0,5161	20,9940218
Carozo de coco 400°C	0,5369	0,4712	0,5041	18,18075255
Carozo de coco 450°C	5,8021	5,8503	5,8262	1265,88911
Carozo de coco 500°C	45,0941	44,5724	44,83325	10410,66698
Carozo de coco 550°C	202,1471	202,474	202,31055	47329,50416

# Evolución de la composición elemental con la temperatura de tratamiento

Muestras	Composición elemental (wt%)				
	N	C	H	S	O
Carozo de coco sin tratamiento	0,36	50,99	5,49	0,00	42,25
Carozo de coco sin tratamiento *2	0,37	51,27	5,57	0,00	42,91
Carozo de coco 250°C 5h	0,44	58,31	4,92	0,00	35,64
Carozo de coco 250°C 5h *2	0,39	58,43	4,92	0,00	35,25
Carozo de coco 300°C 2h	0,00	69,76	4,17	0,00	24,11
Carozo de coco 300°C 2h *2	0,50	68,16	4,05	0,00	24,85
Carozo de coco 350°C 2h	0,00	72,53	3,82	0,00	20,56
Carozo de coco 350°C 2h *2	0,51	71,29	3,68	0,00	21,57
Carozo de coco 400°C 2h	0,00	75,05	3,35	0,00	18,10
Carozo de coco 400°C 2h *2	0,55	75,13	3,33	0,00	18,14
Carozo de coco 450°C 2h	0,00	77,98	3,01	0,00	13,52
Carozo de coco 450°C 2h *2	0,56	78,49	3,04	0,00	13,79
Carozo de coco 500°C 2h	0,00	82,80	2,83	0,00	8,76
Carozo de coco 500°C 2h *2	0,62	81,43	2,73	0,00	9,44
Carozo de coco 550°C 2h	0,60	85,88	2,55	0,00	5,87
Carozo de coco 550°C 2h *2	0,58	85,58	2,56	0,00	6,30

## Trabajos previos realizados en la FCQ-UNA, validados con la vinculación realizada

- La investigación realizada fue sobre la **pirólisis convencional** de **carozo de coco** paraguayo , para determinar los **efectos de la temperatura y tamaño de partícula sobre el rendimiento del bio-oil**; así como en obtener sus **propiedades fisico-químicas** bajo determinadas condiciones seleccionadas de operación.

# Metodología

## A. Caracterización del carozo de coco

El carozo de coco empleado en la investigación, fue obtenido de la región oriental del Paraguay (Paraguari).

TABLA I: ANÁLISIS PROXIMO Y PODER CALORIFICO SUPERIOR.

Parameter	Value	Unit of measure
Ash	1.75	(wt%)
Volatiles	75.25	(wt%)
Humidity	5.1	(wt%)
Fixed carbon	17.9	(wt%)
Higher heating value	4604.73	(cal/g)

Cortesía de Sarubbi, 2014.



# Metodología

## B. Diseño del experimento y Procesamiento

El abordaje seleccionado corresponde a un diseño factorial  $3^2$ .

Factor A fue la **temperatura de pirólisis** en tres niveles:

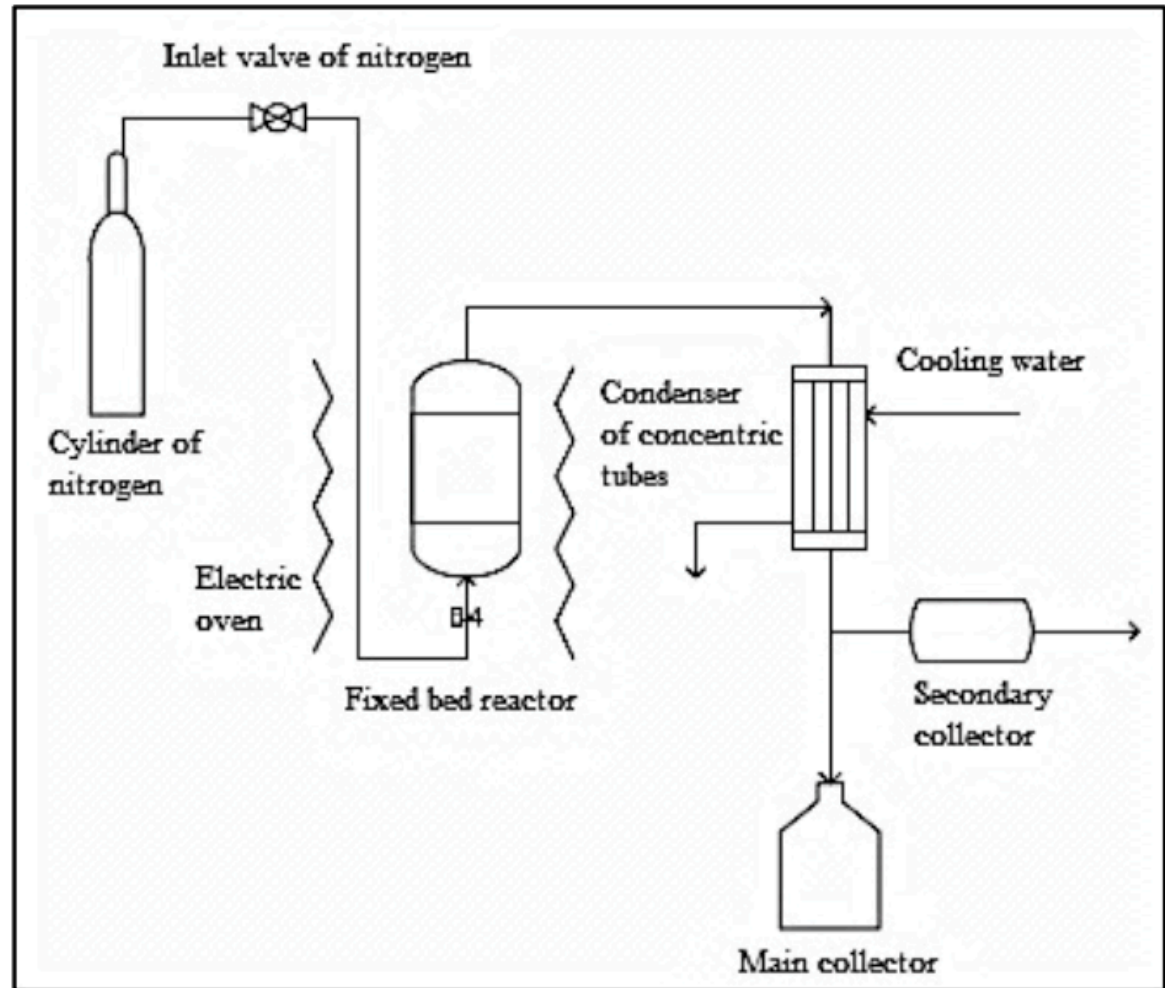
- 450 °C,
- 500 °C,
- 550 °C.

Factor B fue el **tamaño de partícula** en tres niveles:

- 2 – 1.4 mm,
- 850 – 600  $\mu\text{m}$ ,
- 425 – 300  $\mu\text{m}$ .

Condiciones experimentales:

- **90 g** de carozo de coco seco.
- Tasa media de calentamiento de **16.5 °C/min**
- Flujo de nitrógeno **2 L/min**
- tiempo de pirólisis, **45 min**



Process Flow Diagram

# RESULTADOS Y DISCUSION

## A. Rendimientos en wt% para la fracción másica del Bio-Oil, Carbón y Gases Incondensables

TABLA II: RENDIMIENTOS DE LAS DIFERENTES FRACCIONES OBTENIDAS PARA LAS DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACION\*

Temperature (°C)	Performance in % w/w								
	Bio-oil			Char			Uncondesable gases		
	450	500	550	450	500	550	450	500	550
Thick (2mm > p > 1,4mm)	35.52	36.80	36.22	36.50	35.53	34.09	27.98	27.68	29.68
Middle (850um > p > 600um)	36.23	36.54	38.17	36.85	35.73	34.17	26.92	27.73	27.66
Fine (425um > p > 300um)	36.00	32.33	35.40	36.43	35.23	33.63	26.82	32.44	30.72

\*Las mediciones tienen una desviación estándar menor que 1.65

Este valor es mayor al obtenido por Bridgwater y Bridge, 1991 para la pirólisis convencional.

Este valor es considerable para el uso del Carbón como briquetas de elevado poder calorífico superior o para su empleo en la producción de carbón activado.

# RESULTADOS Y DISCUSION

## *C. Caracterización fisicoquímica del Bio-Oil obtenido empleando las mejores condiciones*

TABLA III: PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL BIO-OIL OBTENIDO POR PIROLISIS CONVENCIONAL DEL CAROZO DE COCO DE LA VARIEDAD ACROCOMIA ACULEATA

Analysis	Results	Unit of measure
Water content*	53	%
Kinematic viscosity at 40 °C**	1.64	cSt
pH	2.41	-
HHV bio-oil***	14.75-10.88	MJ/kg
Relative density at 25 °C	1.0739 +/- 0.0005	-



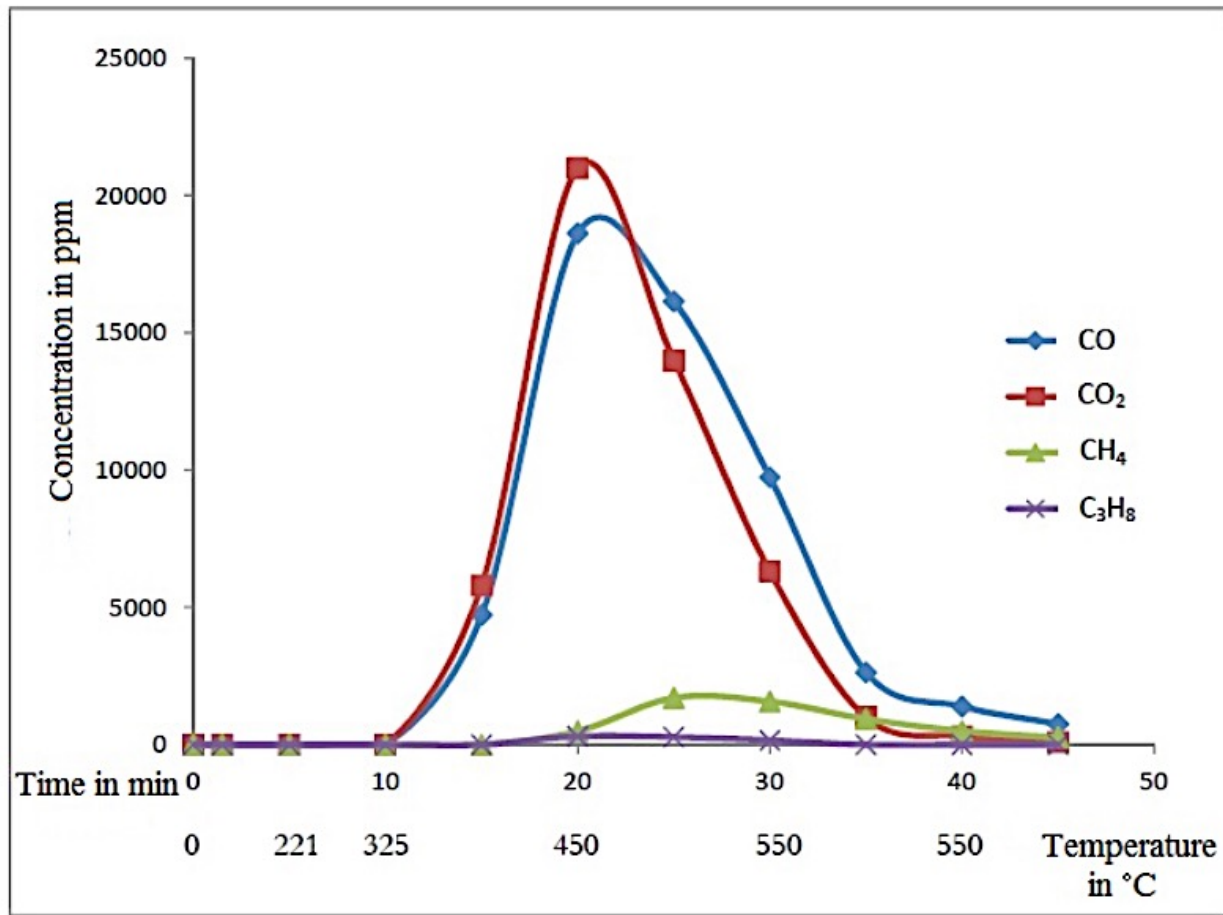
\*Lu et al, 2009 (Contenido de agua = 15-30%, \*\*10-100 cSt a 40 °C )

\*Tanmaya, 2013 (pirólisis del carozo de coco de India de 19.75 MJ/kg en muestras de bio-oil con 10% humedad.

Considerando que la humedad de la biomasa empleada fue de 0.74%, el elevado contenido de agua podría sugerir la presencia de reacciones secundarias de deshidratación entre los productos de la pirólisis.

# RESULTADOS Y DISCUSION

## • D. Composición químicas de los Gases

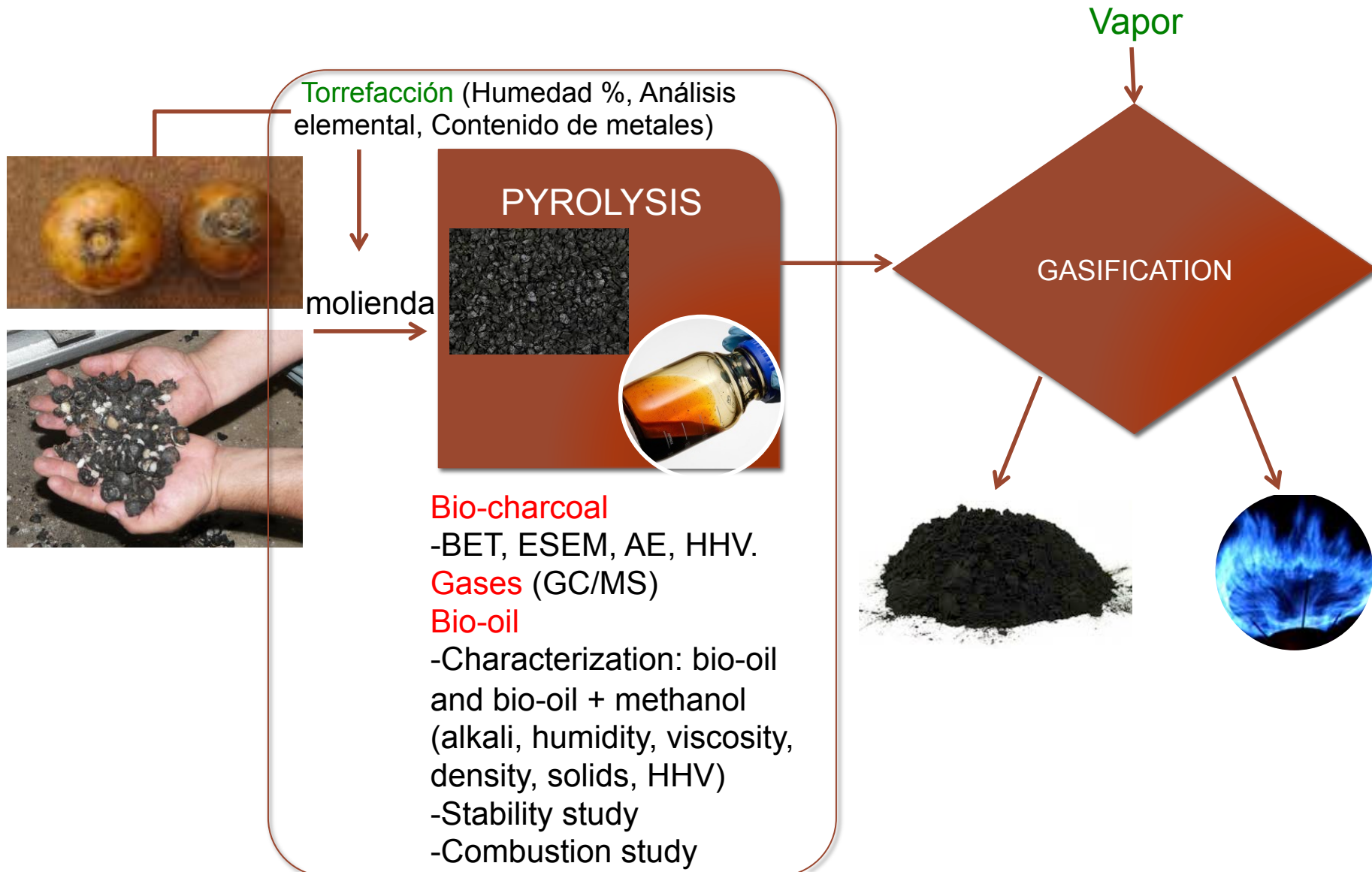


A temperaturas cercanas a 500 °C se espera la formación de H<sub>2</sub> por rotura del enlace C-H y posterior formación del enlace H-H. Sin embargo, no fue posible verificar esto, debido a limitaciones propias del equipo.

Chemical analysis the incondensable gases generated in the pyrolysis conventional process.

\*Siengchum et al, 2013.

# Detalle del trabajo propuesto en base a los resultados obtenidos



# Detalle del trabajo propuesto- Continuidad del proyecto

## PIROLISIS (Tres temperaturas, y tres tasas de calentamiento)

Características de la materia prima, condiciones de pirolisis (T, tiempo de residencia, tasa de calentamiento), tamaño de partícula; pueden afectar la calidad del bio-oil obtenido.

Con tratamiento (Torrefacción a 250-300 °C): puede tener ventajas como (Chew & Doshi, 2011; Tapasvi et al., 2012):

- Intensificar la densidad energética y HHV
- La composición elemental de biomasa puede dirigirse a la lignita
- Contenido de humedad puede reducirse a 1-3% w/w y pueden ser removidos ciertos ácidos orgánicos (acetic acid) que pueden afectar el rendimiento y calidad del bio-oil.
- Mejorar la molturabilidad
- Mejorar la composición de los gases incondensables (por ejemplo, aumento en el porcentaje de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  y reducción en  $\text{CO}_2$  en los productos gaseosos finales)

# REFERENCES

- Bohn E. Tablero de comando para la producción de biocombustibles en Paraguay. Santiago de Chile: ONU. (2008) 110p.
- Li W., Yang K.; Peng J., Zhang L., Guo S., Xia H. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell. *Industrial Crops and Product* 28(2) (2008), 190-198.
- Richards G.N. and Zheng G. Influences of metal ions and of salts on products from the pyrolysis of wood: applications of thermochemical processing of newsprint and biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 21 (1991) 133-146.
- Chew J.J., Doshi V. Recent advances in biomass pretreatment-torrefaction fundamentals and technology. *Renewable Sustainable Energy. Rev.* 15 (2011), 4212-4222.
- Tapasvi D., Khalil R., Skreiberg S. 2012, Tran K. Q., Gronli M. Torrefaction of Norwegian birch and spruce: an experimental study using macro-TGA, *Energy fuels* 26 (2012) 5232-5240.



# PROCIENCIA



## ACTUALIZACIONES EN EL TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DEL CAROZO DE COCO

**Programa de Vinculación científica y tecnológica:**  
FCQ-UNA, CentraleSupélec-LGPM

**Disciplinas:**

Procesos termoquímicos, cinética química, modelado, simulación.

**Palabras clave:**

Biomasa, pirólisis, gasificación, carbón, bio-oil, gas de síntesis, carbón activado.

**Duración:**

3 meses.



CentraleSupélec