



CARACTERIZACION CINETICA DE LA PIROLISIS Y COPIROLISIS DE COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS

P.R. Bonelli, M.C. Cassanello, A.L. Cukierman

PINMATE - Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires
C1428BGA Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina. Tel 45763383, Fax 45763366, e-mail analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN: En este trabajo se estudia la pirólisis, primera etapa del proceso de combustión, de combustibles alternativos, *i.e.*, aserrín de Álamo (AA), carbón sub-bituminoso del yacimiento de Río Turbio de la Provincia de Santa Cruz (CSB) y una mezcla 50% (p/p) de ambos. A partir de experiencias de termogravimetría no-isotérmica, se lleva a cabo la caracterización cinética de esta etapa. Los resultados experimentales de pérdida de masa y de velocidad de degradación térmica de las muestras se describen satisfactoriamente por un modelo que considera infinitas reacciones en paralelo a través de una distribución de energías de activación que sigue la función de Weibull. Asimismo, una suma de las distribuciones de cada componente, ponderada por su fracción másica en la mezcla y el contenido de volátiles de los mismos, permite predecir en forma adecuada la copirólisis de la mezcla analizada.

Palabras clave: pirólisis, copirólisis, biomasa, carbón, conversión térmica

INTRODUCCION

La utilización de combustibles alternativos permite mitigar el uso excesivo de combustibles fósiles, evitando su agotamiento. Asimismo, el empleo de combustibles biomásicos resulta un medio eficaz para reducir las emisiones de gases que ocasionan el efecto invernadero. Por otra parte, la utilización de residuos como combustible constituye una alternativa para solucionar el problema de su acumulación y consecuente impacto ambiental negativo (Bonelli et al., 2001). Sin embargo, la misma presenta algunos inconvenientes como el transporte, secado, almacenaje, molienda, ignición, bajo poder calorífico de los residuos, etc. La co-combustión de carbón y biomasa es una de las opciones más prometedoras que permite, a corto plazo, el uso de residuos como combustibles renovables. Este proceso conduce a reducir el consumo de combustibles fósiles empleando los quemadores diseñados originalmente para carbón, que pueden adaptarse al nuevo combustible con pequeñas modificaciones (Biagini et al., 2002).

Por otra parte, la gasificación es una importante vía de utilización de los combustibles sólidos para obtener combustibles gaseosos y productos químicos (Ochoa et al., 2000; Cukierman et al., 1996). El carbón mineral tiene un alto contenido de energía; sin embargo, su utilización ocasiona un serio impacto ambiental. La biomasa tiene un menor contenido energético pero es mucho menos perjudicial para el medio; su alta reactividad termoquímica facilita su conversión además de ser una fuente renovable. Por estas razones, resulta interesante utilizar estos combustibles a fin de mejorar la eficiencia tendiendo al uso sustentable de los combustibles fósiles (Sjöström et al., 1999; Ochoa et al., 2000).

La copirólisis es el punto de partida para los procesos de combustión y gasificación de mezclas de combustibles fósiles y renovables. En este sentido, es de fundamental importancia cuantificar la contribución de cada componente y determinar eventuales interacciones durante la etapa de copirólisis. En esta etapa se obtiene un producto sólido (char) con mayor contenido de carbono, que puede utilizarse como combustible o bien como precursor para la fabricación de carbones activados de alta capacidad adsorptiva (Bonelli et al., 2001; Simón et al., 2000; Bahrton et al., 1998). Además del char, se generan productos líquidos (generalmente conocidos con el nombre de "bio-oils") que, dependiendo de las condiciones de operación, pueden utilizarse directamente como combustible o para obtener productos químicos como polifenoles, aldehídos, saborizantes y esencias para la industria de alimentos (Bridgwater, 1999).

El conocimiento de la cinética de pirólisis es primordial para el diseño y modelado de combustores y gasificadores. En el presente trabajo se estudia la cinética de pirólisis de aserrín de madera de Álamo, de un carbón mineral sub-bituminoso y de la mezcla de ambos combustibles por termogravimetría no-isotérmica en un amplio rango de temperaturas. Los resultados experimentales se describen mediante un modelo que supone infinitas reacciones en paralelo caracterizadas por un único factor pre-exponencial y una distribución de energías de activación que sigue la función de distribución de Weibull.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó carbón extraído de la mina de Río Turbio en la provincia de Santa Cruz, único yacimiento carbonífero explotado en el país; y aserrín de Álamo (*Populus deltoide*), especie arbórea ampliamente difundida en todo el territorio nacional.

El análisis próximo de ambos combustibles se realizó de acuerdo a métodos convencionales. Además, a fin de determinar la composición elemental de los mismos, se utilizó un analizador elemental Carlo Erba EA 1108.

Las mediciones cinéticas se llevaron a cabo realizando experiencias de termogravimetría no-isotérmica. Esta técnica permite determinar la variación de masa de una muestra sólida en función de la temperatura en una dada atmósfera con distintas rampas de velocidad de calentamiento. En este caso, las experiencias se realizaron en atmósfera de nitrógeno, desde temperatura ambiente hasta 1100 K. Se utilizó una termobalanza Netzch STA 409 acoplada a un sistema de control de flujo de gases y de adquisición de datos. Se realizaron experiencias preliminares variando la masa de muestra, el diámetro de partícula y el caudal de nitrógeno a fin de establecer las condiciones que tornan despreciables las influencias de efectos difusionales y restricciones a la transferencia de calor. A partir de estas experiencias, se fijaron las condiciones de operación de las mediciones para la caracterización cinética del aserrín de Álamo, del carbón mineral sub-bituminoso y de la mezcla 50% p/p de ambos en los siguientes valores: caudal de nitrógeno = $2.5 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, masa de muestra = $10 \times 10^{-6} \text{ kg}$, diámetro de partícula = 37×10^{-6} a $44 \times 10^{-6} \text{ m}$ y velocidades de calentamiento de 0.17 y 0.83 K s⁻¹.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los análisis próximo y elemental de los combustibles junto con el poder calorífico superior, calculado en base a la correlación unificada de Channiwala y Parikh (Channiwala y Parikh, 2002), se presentan en la Tabla 1. El aserrín de Álamo contiene aproximadamente el doble de volátiles que el carbón de Río Turbio, éste le confiere mayor reactividad. El carbón mineral, por contar con un valor más elevado de carbono fijo y elemental, tiene un mayor valor energético como puede apreciarse en la columna de poder calorífico superior.

Muestra	Análisis próximo			Análisis elemental					PCS (MJ/kg)
	V ^a %	CF ^a %	Cz ^a %	C ^b %	H ^b %	N ^b %	S ^b %	O ^c %	
Aserrín de Álamo (AA)	71.4	28.1	0.5	48.3	5.8	0.1	0.0	45.8	18.8
Carbón Río Turbio (CSB)	37.7	45.2	17.1	68.5	5.4	1.5	1.0	22.5	21.0

Tabla 1: Composición y poder calorífico de los combustibles. V: material volátil, CF: carbono fijo, Cz: cenizas, PCS: poder calorífico superior. ^a base seca, ^b libre de humedad y cenizas, ^c calculado por diferencia.

Las variaciones de masa en función del tiempo de las muestras empleadas, obtenidas por termogravimetría no-isotérmica utilizando una velocidad de calentamiento de 0.83 K/s se presentan en la Fig. 1. De las tres muestras, tanto el aserrín de Álamo como la mezcla comienzan a pirolizarse pasados unos 300 s de haber iniciado el calentamiento, lo que corresponde aproximadamente a una temperatura de 475 K. La muestra de carbón subbituminoso inicia su degradación térmica en forma más gradual y a un tiempo superior, alrededor de los 400 s, lo que implica una temperatura de 550 K.

Fig.1 Curvas de termogravimetría no-isotérmica de la pirólisis de distintas muestras: aserrín de Álamo (AA), carbón sub-bituminoso (CSB) y la mezcla de ambos de proporción 50% (p/p). Velocidad de calentamiento VC = 0.83 K/s.

El aserrín de Álamo alcanza una pérdida de masa total de un 72% de su masa inicial seca, en coincidencia con el contenido de volátiles determinado en el análisis próximo para esta muestra. El carbón sub-bituminoso (CSB) pierde un 30% de su masa inicial durante el período de calentamiento no-isotérmico. Como en este caso se mantuvo la temperatura final por un período prolongado al finalizar la rampa de temperaturas, se observa que finalmente se completa la degradación del CSB, siendo la misma muy lenta en su etapa final. La mezcla 50% p/p de AA y CSB disminuye su masa hasta un 45% de su masa inicial seca durante la corrida no-isotérmica. Este valor intermedio es algo inferior al que surge de sumar en forma proporcional los porcentajes de volátiles de los componentes que conforman la mezcla. Esto es atribuible a que los volátiles provenientes del CSB no llegan a degradarse completamente durante la corrida no-isotérmica.

En las Fig. 2 a 4 se han representado las pérdidas de masa normalizadas y las velocidades de degradación térmica de las tres muestras estudiadas, para dos velocidades de calentamiento. Si bien el modelo empleado para describir la conversión del sólido se detalla más adelante, se indican en estas figuras (con líneas continuas) las predicciones del mismo a fin de reducir la longitud del trabajo. La pérdida de masa se normalizó para uniformar el rango de variación, según la siguiente expresión:

$$(1)$$

donde m es la masa instantánea de sólido; m₀, la masa inicial seca y m_f, la mínima masa de sólido que se alcanza al término de la corrida no-isotérmica. La conversión instantánea está dada por:

$$(2)$$

y la velocidad de pirólisis se calcula como la derivada de la curva de conversión vs tiempo.

Fig.2 Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la variación de masa y la velocidad de degradación térmica del aserrín de Álamo. Comparación con los valores predichos por el modelo.

Fig.3 Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la variación de masa y la velocidad de degradación térmica del carbón sub-bituminoso utilizado. Comparación con los valores predichos por el modelo.

Como se observa en las figuras, la variación de masa es sensiblemente más abrupta para el AA que para el CSB. La mezcla sigue un comportamiento similar al de la biomasa a bajas temperaturas y luego se aproxima al del carbón. Esto se evidencia claramente en las curvas de velocidad de degradación térmica en función de la temperatura, pues las mismas siguen una distribución bimodal con máximos de velocidad en valores de 06.64 a los de los componentes puros (ver Tabla 2).

Fig.4 Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la variación de masa y la velocidad de degradación térmica de la mezcla de aserrín de Álamo y carbón sub-bituminoso en proporción 50% (p/p). Comparación con los valores predichos por el modelo.

Muestra	$T[(dx/dt)_{max}]$ con VC = 0.83 K/s	$T[(dx/dt)_{max}]$ con VC = 0.17 K/s	A (s ⁻¹)	E ₀ (kJ/mol)
Aserrín de Álamo (AA)	592 K	569 K	1.2×10^{15}	186.3
Carbón sub-bituminoso (CSB)	728 K	700 K	4.8×10^{14}	226.5
Mezcla 50% (p/p) de AA y CSB	591 K / 727 K	579 K		

Tabla 2 Valores de temperatura en los cuales se observa un máximo en las curvas de velocidad de degradación térmica a distintas velocidades de calentamiento (VC). Primera estimación de factores pre-exponenciales y energías de activación empleando el método de corrimiento de la temperatura máxima (Burnham y Braum, 1999).

La caracterización cinética del proceso de pirólisis es compleja porque el mismo involucra una gran cantidad de reacciones que ocurren en forma simultánea. Por este motivo, se han utilizado frecuentemente modelos que proponen la existencia de infinitas reacciones en paralelo, cada una de ellas caracterizada por su propia constante cinética. Estos modelos suelen suponer que todas las reacciones son de orden uno y tienen el mismo factor pre-exponencial, por lo cual la distribución de reactividades estaría relacionada con una distribución de energías de activación (Burnham y Braum, 1999).

De acuerdo a estos modelos, la conversión de sólido alcanzada seguiría la siguiente expresión:

(3)

donde D(E) es la distribución de energías de activación que debe cumplir la condición:

(4)

Se han empleado diversas funciones de distribución para representar la distribución de energías de activación, entre ellas la Función de Distribución de Weibull (Burnham y Braum, 1999):

(5)

en la cual β es un parámetro relacionado con la forma de la distribución y η está relacionado con el ancho de la misma. El parámetro γ daría el umbral de energías de activación, es decir la mínima energía de activación involucrada en el conjunto de reacciones simultáneas que conforman la pirólisis a caracterizar.

A fin de seleccionar un modelo que represente la cinética de pirólisis, es conveniente que el mismo ajuste resultados experimentales para distintos esquemas de calentamiento. Además, es importante que tanto la curva de pérdida de masa como la de velocidad puedan ser recuperadas a partir del modelo. Por estas razones, en este trabajo se han estimado los parámetros que caracterizan a la distribución de energías de activación a partir del ajuste en forma conjunta de las curvas de pérdida de masa y de velocidad a 2 velocidades de calentamiento significativamente diferentes.

Utilizando el método de corrimiento de la temperatura máxima propuesto por Burnham y Braun (1999), que emplea los valores de temperatura a los cuales se observan máximos en las curvas de velocidad de pirólisis, se obtuvo una primera estimación del factor pre-exponencial y de una energía de activación aparente que surgiría de aproximar los datos obtenidos para el AA y el CSB con un modelo tipo Arrhenius. Los valores estimados se detallan en la Tabla 2.

Teniendo en cuenta que, en las experiencias no-isotérmicas, generalmente se obtienen pares de valores de energías de activación y factores pre-exponenciales que ajustan razonablemente bien a una misma curva experimental, en este caso se mantuvo constante el valor del factor pre-exponencial durante la optimización, a fin de analizar la variaciones sobre las distribuciones de energías de activación. Se tomó como factor pre-exponencial el promedio de los valores determinados para el AA y el CSB por el método de la temperatura máxima.

Una vez fijo el valor del factor pre-exponencial, se determinaron los parámetros que caracterizan a la Distribución de Weibull que describiría la variación de energías de activación para las distintas muestras, minimizando las sumas de cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales de pérdida de masa y de velocidad y aquellos predichos por el modelo. Los parámetros estimados se indican en la Tabla 3 y el ajuste con los resultados experimentales se observa en las Fig. 2 a 4. El modelo representa adecuadamente la velocidad de degradación térmica para el AA y el ajuste es razonable para el CSB y la

mezcla. En cuanto a las curvas de pérdida de masa, la bondad de ajuste es satisfactoria para las tres muestras aunque es levemente superior para el CSB.

Muestra	A (s^{-1})	β	γ	γ (kJ/mol)	E_0 (kJ/mol)
Aserrín de Álamo (AA)	8.4×10^{14}	6.7	19.8	104.1	181.4
Carbón sub-bituminoso (CSB)	8.4×10^{14}	1.3	13.3	191.4	234.9
Mezcla 50% (p/p) de AA y CSB	8.4×10^{14}	1.2	12.3	161.3	200.6

Tabla 3 Parámetros de la Distribución de Weibull que caracterizan a las distribuciones de energías de activación, estimados a partir del ajuste de los datos experimentales.

Como se observa en la Tabla 3, la energía de activación umbral, γ , es sensiblemente superior para el CSB que para el AA y la mezcla tiene un valor intermedio aunque ligeramente más próximo al del CSB. Los parámetros de forma y de ancho de la distribución obtenidos para la mezcla son similares a los estimados para el CSB. Ésto se debe a que la baja velocidad de pirólisis del carbón tiene el efecto de ensanchar la distribución y sesgarla hacia altas temperaturas. El valor medio de energías de activación, E_0 , se puede estimar a partir de la siguiente ecuación:

(6)

Los resultados obtenidos se listan en la Tabla 3. Los valores calculados indican una energía de activación marcadamente superior para el CSB respecto de la de las otras dos muestras.

Teniendo en cuenta el aspecto de la distribución de velocidades y el comportamiento intermedio de la mezcla respecto del de sus componentes, se decidió analizar la posibilidad de representar los datos experimentales de la mezcla considerando una distribución de energías de activación dada por la suma de las distribuciones obtenidas para cada componente, ponderadas por su proporción y el contenido de volátiles:

(7)

Los resultados predichos para la copirólisis del AA y el CSB, empleando esta aproximación, se ilustran en la Fig. 5. Se puede apreciar que el ajuste mejora en la zona de bajas temperaturas, donde el comportamiento se aproxima al del AA, y es razonable en la zona de altas temperaturas, donde el comportamiento está controlado por la devolatilización del CSB. Si bien esta aproximación parecería subestimar el efecto del carbón, pues no se observa el segundo máximo en las curvas de velocidad, constituye un resultado que sería conveniente generalizar con mezclas de otras proporciones a fin de poder predecir el comportamiento de la copirólisis de mezclas a partir de la composición y de la caracterización cinética de la pirólisis de sus componentes.

Conclusiones

En este trabajo se ha caracterizado la cinética de la degradación térmica de aserrín de Álamo, del carbón sub-bituminoso del yacimiento de Río Turbio, Provincia de Santa Cruz, y de una mezcla de los mismos de proporción 50% p/p. Las principales conclusiones alcanzadas son las siguientes:

- La pirólisis del AA se inicia a menores temperatura que la del CSB y la pérdida de masa de ambos combustibles sólidos es muy similar al contenido de volátiles determinado en el análisis próximo. Las curvas de pérdida de masa y de velocidad de degradación térmica de ambos se representan satisfactoriamente por un modelo que considera infinitas reacciones en paralelo, de orden uno y con un mismo factor pre-exponencial, a través de una distribución de energías de activación dada por una función de distribución de Weibull.
- La pirólisis de la mezcla de AA y de CSB de proporción 50% p/p sigue un comportamiento similar al del AA a bajas temperaturas y luego se aproxima al del CSB. En consecuencia:
 - la masa final obtenida en la pirólisis de la mezcla es intermedia a la de sus componentes, si bien la temperatura de inicio coincide con la del AA.
 - los valores umbral y medio de energías de activación estimadas para la pirólisis de la mezcla son intermedios a los de sus componentes. Sin embargo la forma de la distribución ajustada se aproxima a la obtenida para el CSB.
 - Los valores experimentales de pérdida de masa y de velocidad se describen satisfactoriamente considerando un promedio de las distribuciones de energía de activación obtenidas para cada componente, ponderado por el contenido de volátiles determinado en el análisis próximo.

Fig.5 Comparación de los valores predichos por la eq.(7) con los resultados experimentales de pérdida de masa y velocidad de degradación térmica obtenidos con la mezcla de AA y CSB de proporción 50% (p/p) a distintas velocidades de calentamiento.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de la Universidad de Buenos Aires, del CONICET y de la ANPCyT para la realización de este trabajo.

Bibliografía

- Bahrton, A., Horowitz, G., Bonelli, P., Cerrella, G., Cassanello M., Cukierman A.L. (1998) Residuos forestales como precursores para la preparación de carbones activados. *AVERMA*, **2**, 02.93-02.96.
- Biagini, E., Lippi, F., Petarca, L., Tognotti, L. (2002) Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. *Fuel*, **81**, 1041-1050.
- Bonelli, P., Della Rocca, P., Cerrella, G., Cukierman, A.L. (2001) Comparative study on char properties and pyrolysis kinetics of different lignocellulosic wastes. "Progress in Thermochemical Biomass Conversion". Editor A.V. Bridgewater. Blackwell Science, London, UK. ISBN 0632006666. 116-1128.
- Bridgewater, A. (1999) Principles and practice of biomass fast pyrolysis for liquids. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 3-22.
- Burnham, A.K., Braun, R.L. (1999) Global Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis. *Energy&Fuels*, **13**, 1-22.
- Channiwala, S. y Parikh, P. (2002) A unified correlation for HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, **81**, 1051-1063.
- Cukierman, A.L., Della Rocca, P., Bonelli, P., Cassanello, M. (1996) On the study of thermochemical biomass conversion. Trends in Chemical Engineering, Research Trends, Vol.3, 129-144.
- Ochoa, J., Bonelli, P., Cassanello, M., Cukierman, A.L. (2000) Thermal conversion processes of low-rank coals from argentinean minefields. Trends in Chemical Engineering, Research Trends, Volume 6, 43-66.
- Simón, M., Bonelli, P., Cassanello, M., Cukierman, A.L. (2000) Utilización de residuos de carbón de leña para la obtención de carbones activados de alta capacidad adsorptiva empleando distintos agentes activantes. *AVERMA*, **4**, 09.07-09.12.
- Sjöström, K., Chen, G., Yu, Q., Brage, C., Rosén, C. (1999) Promoted reactivity of char in co-gasification of biomass and coal: synergies in the thermochemical process. *Fuel*, **78**, 1189-1194.

ABSTRACT: The pyrolysis, first stage of the combustion process, of alternative fuels, *i.e.*, Poplar sawdust (AA), a subbituminous coal of the Río Turbio minefield from Santa Cruz Province (CSB) and a 50% w/w mixture of both, is studied. The kinetic characterization of this stage is carried out from non-isothermal thermogravimetric analyses. Experimental results of mass variation and thermal degradation rate of the samples are satisfactorily described by a model that considers an infinite number of parallel reactions through a distribution of activation energies that follows the Weibull function. Moreover, the sum of the distribution functions determined for each component of the mixture, weighted by their mass fraction and their volatile contents, allows an adequate prediction of the copyrolysis of the analyzed mixture.

Keywords: pyrolysis, copyrolysis, biomass, coal, thermal conversion