

Influencia de aglomerantes en los parámetros cinéticos de la degradación térmica en biomasa densificada

Jesus David Rhenals Julio^{1,2}, Jorge Mario Mendoza Fandiño³, Daniel Otero Martínez⁴, Antonio José Bula Silvera⁵, Rafael David Gómez Vasquez⁶

1.

¹Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Córdoba, Colombia. Email: jesusrhenalsj@correo.unicordoba.edu.co

²Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad del Norte, Colombia. Email: djrhens@uninorte.edu.co

³Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Córdoba, Colombia. Email: jorge.mendoza@correo.unicordoba.edu.co

⁴Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Córdoba, Colombia. Email: doteromartinez@correo.unicordoba.edu.co

⁵Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad del Norte, Colombia. Email: abula@uninorte.edu.co

⁶Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Pontificia Bolivariana, Colombia. Email: rafael.gomezv@upb.edu.co

Resumen

En el contexto energético actual, la biomasa es una fuente de energía prometedora porque su uso genera bajas emisiones de dióxido de carbono y su naturaleza es renovable. Existen varios procesos para el aprovechamiento de esta fuente de energía, entre los que destacan la combustión, la gasificación y la pirólisis. Sin embargo, el uso de esta biomasa en su estado natural tiene desventajas que reducen la eficiencia térmica de los procesos, debido a las propiedades de las biomásas, como la baja densidad energética y la alta humedad. Para reducir estas desventajas, se han estudiado procesos de densificación energética para producir pellets y briquetas con mejores propiedades; Sin embargo, en la mayoría de los casos, es necesario agregar un agente aglomerante en la biomasa densificada para mejorar la adhesión de las partículas, dichos agentes podrían afectar negativamente el proceso de utilización de energía. Por otro lado, en Colombia la industria de la palma africana es uno de los sectores más representativos de la economía, aportando el 11% del producto interno bruto del sector agropecuario, siendo el aceite de palma crudo y el aceite de semilla de palma los principales productos comerciales de esta industria. El objetivo de este trabajo fue estudiar, mediante análisis termogravimétrico (TGA) y modelamiento de regresión por mínimos cuadrados, el efecto de dos tipos de aglomerantes con dos proporciones determinadas sobre los parámetros cinéticos de la degradación térmica del cuesco de palma densificados comparándolos con los de la biomasa pura. Para ello, se elaboraron cuatro muestras utilizando el almidón de yuca como aglutinante natural y el acetato de sodio como aglutinante sintético en proporciones, de 5% y 10% para cada caso y los valores encontrados se contrastaban con los de la biomasa sin aglutinante. Los resultados muestran que utilizar almidón de yuca al 10% en las muestras disminuye la energía de activación y aumenta el tiempo de reacción del proceso, mientras que el acetato de sodio en ambas proporciones tiene un bajo impacto en el mismo.

Palabras clave: Energía, Densificación, Biomasa, Aglomerante.

Abstract

In the current energy context, biomass is a promising energy source because its use generates low carbon dioxide emissions and its nature is renewable. There are several processes for the use of this energy source, among which

combustion, gasification, and pyrolysis stand out. However, the use of this biomass in its natural state has disadvantages that reduce the thermal efficiency of the processes, due to the properties of biomasses, such as low energy density and high humidity. To reduce these disadvantages, energy densification processes have been studied to produce pellets and briquettes with better properties; however, in most cases, it is necessary to add a binding agent in the densified biomass to improve the adhesion of the particles, such agents could negatively affect the energy utilization process. On the other hand, in Colombia the oil palm industry is one of the most representative sectors of the economy, contributing 11% of the gross domestic product of the agricultural sector, being crude palm oil and palm kernel oil the main commercial products of this industry, which have several applications in which edible oils, food, cosmetics and biofuels stand out. Parallel to this process, high proportions of palm oil fibers and shells are generated as residues; this is estimated that 40% by weight of a fresh fruit bunch corresponds to these residues, so in recent years alternatives for their utilization have been investigated, being energy utilization an alternative with high potential. The objective of this work was to study, by thermogravimetric analysis (TGA) and least squares regression modeling, the effect of two types of binders with two determined proportions on the kinetic parameters of thermal degradation of densified palm kernels compared to those of pure biomass. For this purpose, four samples were prepared using cassava starch as natural binder and sodium acetate as synthetic binder in proportions of 5% and 10% for each case and the values found were contrasted with those of the biomass without binder. The results show that using 10% cassava starch in the samples decreases the activation energy and increases the reaction time of the process, while sodium acetate in both proportions has a low impact on it.

Keywords: Energy, Densification, Biomass, Binding.

2. Introducción

Con mira de abordar asuntos climáticos que tienen importancia mundial y local, además de buscar la ampliación de la matriz energética se ha puesto la atención en fuentes de energías alternativas y renovables tales como el uso de la biomasa para la producción de energía eléctrica. Estas han demostrado tener muy buenas propiedades para el aprovechamiento energético además que son limpias y permiten la generación sostenible. (SCOPE, 2015). A pesar de todos los beneficios que tienen, presentan un inconveniente que es la baja densidad energética y la dificultad en la manipulación y el transporte. (Torres, 2008). Es por ello que desde hace tiempo se han venido desarrollando diferentes tecnologías para la densificación de la biomasa de modo que permita el aumento de la densidad energética y facilite su manipulación. (Kaliyan, 2008). Sin embargo, al ser sometidas a este proceso de densificación hay biomasa que reaccionan positivamente debido a su contenido de lignina que facilita su compactación, como ejemplo se tienen muchos tipos de maderas con buen porcentaje de esa macromolécula. (MAJOFESA). Pero hay biomasa residuales con muy buenas características para la generación de energía eléctrica que no se compactan muy bien al ser sometidas al proceso, como es el caso de la cascarilla de arroz y la tusa de maíz. (Oladeji, et al 2010). En consecuencia, se han utilizado diversos tipos de aglomerantes para mejorar las características de la biomasa densificada y contribuir a su resistencia mecánica y estabilidad; así como, investigaciones que involucran varios tipos de biomasa y aglomerantes. (Berastegui, 2016). De modo que en esta investigación se analiza el efecto de dos tipos de aglomerantes, uno natural y el otro sintético,

en dos proporciones para cada caso; sobre los parámetros del proceso de degradación térmica del cuesco de palma densificado comparados con los valores arrojados por el ensayo de esta biomasa en estado puro.

2.1. Metodología

Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) en un analizador Perkin Elmer modelo TGA 4000 a cinco muestras; cada una se constituía de un peso de 5,00 mg. Luego, se sometía a una atmósfera de nitrógeno con un caudal de 100 ml/min y un calentamiento de 10 °C/min. En cuanto a la elaboración de las muestras de cuesco de palma densificada se utilizó el almidón de yuca como aglomerante natural y el acetato de sodio como aglomerante sintético, en concentraciones de 5% y 10% como proporción para la mezcla: 95:5 y 90:10 respectivamente. En total fueron 5 muestras analizadas, cuatro haciendo uso de aglomerante y una muestra de biomasa pura. El arreglo experimental y su nomenclatura se describe como: Alfa1 correspondiente a la muestra de cuesco de palma africana al 90% y 10% de acetato de sodio; Alfa 2: cuesco de palma africana al 90% y 10% de almidón de yuca; Alfa 3: cuesco de palma africana al 95% y 5% de acetato de sodio; Alfa 4: cuesco de palma africana al 95% y 5% de almidón de yuca; y, estos resultados fueron comparados con los de cuesco de palma africana sin aglomerante indicado como Alfa 5.

A partir de los datos obtenidos del TGA y con las ecuaciones que gobiernan el sistema, tal como la ecuación 1 que relaciona la velocidad de la reacción en función de la temperatura T , la constante de rapidez k

y la conversión de la descomposición de la masa de acuerdo al orden n de la reacción:

$$\frac{dx}{dT} = k(1-x)^n \quad (1)$$

Además, para la completar la descripción de la cinética de la reacción se hace uso de la ecuación de Arrhenius (2) que vincula la constante de rapidez k con el factor de frecuencia A_0 , la energía de activación E , la constante de los gases R y la temperatura:

$$k = A_0 e^{\left[-\frac{E}{RT}\right]} \quad (2)$$

De modo que, combinadas, procesadas y aplicando el método integral de Coats-Redfern, el modelo de conversión α resulta finalmente en la ecuación 3:

$$\alpha = 1 - \int A_0 e^{\left[-\frac{E}{RT}\right]} (1-x)^n dT \quad (3)$$

Donde R =constante universal de los gases.

Para el análisis numérico se empleó un modelo de regresión de mínimos cuadrados para determinar los valores de los parámetros cinéticos, tales como la energía de activación (E), el factor de frecuencia (A_0) y el orden de la reacción (n). En el modelo, el error se minimizó comparando la conversión α experimental con la de la conversión integrada de la ecuación 3. La minimización se llevó a cabo empleando un algoritmo gradiente reducido generalizado (GRG) para problemas no lineales el cual permite obtener valores mas fiables de los parámetros cinéticos de acuerdo con la investigación de Arenas Castiblanco (E. Arenas Castiblanco et al. 2022).

2.2. Resultados

Los resultados procesados para cada muestra experimental con base en el modelo de mínimos cuadrados, se representan en la Figura 1. Cada curva ajustada se denomina como Alfa 1A y así sucesivamente. Para el caso de Alfa 1MC, equivale al alfa del modelo de conversión que se ilustra como referencia y ejemplo de cada ajuste respectivo que se realizó.

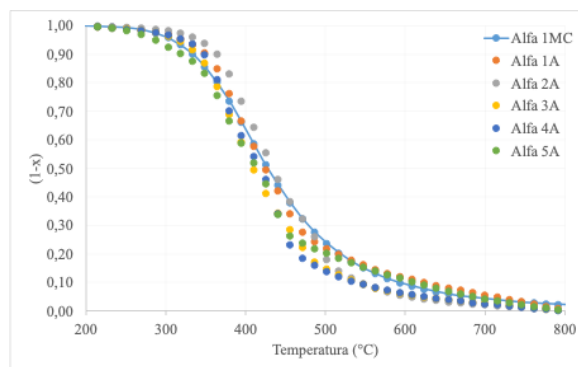


Figura 1. Curvas de ajuste de cada muestra experimental.

Con base en este tratamiento de los datos, se calcularon los parámetros cinéticos para cada muestra experimental: la energía de activación, el factor de frecuencia, el orden de la reacción y el coeficiente de determinación de cada ajuste, los cuales se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros cinéticos calculados para cada caso.

Componente	A (s ⁻¹)	E (kJ/mol)	Orden	R ²
Alfa 1	8049,79	73518,13	2,57	99,54
Alfa 2	1257,24	66237,19	1,67	99,19
Alfa 3	6952,59	71883,91	2,13	99,48
Alfa 4	6754,51	72324,21	1,98	99,22
Alfa 5	2380,60	65544,73	2,46	99,80
Promedio	5078,95	69901,63	2,16	99,45
Desviación	3042,63	3717,80	0,36	0,25

Fuente: elaboración propia.

Cabe resaltar que la energía de activación media para este estudio arrojó un valor de 69.90 kJ/mol con una desviación de 3.72 kJ/mol. Estos valores son comparables con los reportados en las investigaciones sobre biomasa de cuesco de palma africana de Muñoz (Muñoz, 2013) en donde se obtuvieron valores de la energía de activación desde 15,9 a 173,3 kJ/mol para un rango de conversión del 40 al 80%, de manera que el valor promedio fue de 110 kJ/mol \pm 62,2 kJ/mol; y, de Ortiz (Ortiz, 2010) que calculó valores de la energía de activación desde 97,5 a 126,0 kJ/mol en un rango de conversión del 50 al 80%, obteniendo un valor promedio de 109,3 kJ/mol \pm 14,9 kJ/mol. Asimismo, valores de referencia de este parámetro cinético en diversos tipos de biomasa, tales como la tusa de maíz

en el trabajo desarrollado por Arenas Castiblanco que encontró valores en el rango entre 58 a 62 kJ/mol utilizando varios tipos de catalizadores. Y en el estudio de Maiti (Maiti et al. 2007) con biomasa de corteza de pino que la determinó desde 44 a 160 kJ/mol para un rango de conversión del 5 al 95%. Por otro lado, se destaca que el alto orden de la reacción 2.16 ± 0.36 obedece a que el modelo cinético se adapta a la descomposición de pseudo-compuestos como la celulosa, hemicelulosa y la lignina, siendo este un modelo global, entonces el orden n adapta la forma de la función de conversión de forma que el ajuste permite un alto R cuadrado.

2.3. Conclusiones

Los resultados experimentales sugieren que utilizar como aglomerante natural el almidón de yuca en la proporción de 90:10 mejora el comportamiento en términos de minimizar la energía de activación respecto a las demás muestras con aglomerantes y que aumenta el tiempo de reacción más que todas las muestras consideradas.

La utilización como aglomerante sintético de acetato de sodio no está correlacionado con un mejoramiento de los parámetros cinéticos respecto a la muestra que no usa aglomerante; tan solo disminuye el tiempo de referencia de la reacción; sin embargo, no ocurre así con la energía de activación, la cual incrementa incluso más que todos los demás casos investigados.

Se recomienda ampliar la investigación para evaluar las propiedades de resistencia a la compresión y durabilidad mecánica, lo que permitirá evaluar y concluir con mayor certeza sobre la influencia del uso de aglomerantes en las propiedades energéticas y mecánicas de las muestras de biomasa residual.

2.4. Agradecimientos

Los autores agradecen a la universidad de Córdoba por financiación en el ámbito del programa para el sostenimiento y mejoramiento de indicadores de los grupos de investigación y se aprueba la convocatoria interna para el año 2022”, según acta No. FI-04-22 de 2023. También agradecen al Programa de Maestría en Ingeniería Mecánica., Universidad del Norte y la Universidad Pontificia Bolivariana Montería.

3. Referencias

[1] Scientific Committee on Problems of the Environment SCOPE (2015). Disponible en: https://bioenfapesp.org/scopebioenergy/images/chapters/bioenergy_sustainability_scope.pdf

[2] Torres, L. O. (2008). Producción De Biocombustibles Sólidos De Alta Densidad En España. Universidad de Vigo. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/28295610_Produccion_de_biocombustibles_solidos_de_alta_densidad_en_Espana

[3] Kaliyan, N. (Marzo, 2008.). Densification of Biomass: Mechanisms, Models, and Experiments on Briquetting and Pelleting of Biomass.

[4] MAJOFESA Maderas (2016). Disponible en: <https://www.majofesa.com/briquetas-de-madera/>

[5] Oladeji, J.T. 2010. “Fuel Characterization of Briquettes Produced from Corn cob and Rice Husk Residues”. Pacific Journal of Science and Technology. 11(1):101-106.

[6] Berastegui, C., Ortega, J. (2016). Elaboración de biocombustibles sólidos densificados a partir de tres biomásas residuales, tres tipos de aglomerante y carbón mineral del departamento de Córdoba. Universidad de Córdoba. Disponible en: <https://repositorio.unicordoba.edu.co/entities/publication/310fe222-0a19-44f0-a7be-6a2fdbc62f7d>

[7] Arenas Castiblanco, E., Henao J., Valencia G., Zapata-Benabith Z., Gómez-Vásquez R., Camargo-Trillos D. (2022). “A new approach to obtain kinetic parameters of corn cob pyrolysis catalyzed with CaO and CaCO₃”. Heliyon 8 (2022) e10195. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10195>

[8] Muñoz J. (2013). “Gasificación térmica de cuesco de palma: Pirolisis, Reformado de vapor y Gasificación con oxígeno”. Universidad de los Andes. Disponible en: <https://repositorio.uniandes.edu.co/server/api/core/bitstreams/7799f484-6645-4384-bad6-3a4bc15677b8/content>

[9] Ortiz A. (2010). “Caracterización del cuesco de la palma africana y estimación de la constante cinética en procesos de gasificación”. Universidad de los Andes. Disponible en: <https://repositorio.uniandes.edu.co/server/api/core/bitstreams/5ce44e97-f7d9-4154-b357-1f31d55921f1/content>

[10] Maiti, S.; Purakayastha, S.; Ghosh, B. (2007). Thermal characterization of mustard straw and stalk in nitrogen at different heating rates. Fuel 86(10): 1513-1518.