

Exergía del producto sólido obtenido por la pirólisis del marabú y el bagazo de caña de azúcar.

Bábaro Fidel Medina Álvarez, Pablo Roque Díaz, Ángel Rubio, Idalberto Herrera Moya, Rolando Zanzi.

Centro Estudios de Energía y Tecnologías Ambientales (CEETA), Facultad de Ingeniería Mecánica Universidad Central de las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 281194 - Fax (+53) 42 281608 – Email: bfmedina@uclv.edu.cu ,

RESUMEN

En este trabajo se presentan los valores de exergía química de marabú, bagazo de caña de azúcar y de los carbonizados de ambas biomásas, obtenidos a diferentes temperaturas de pirólisis. El método de cálculo empleado fue propuesto por Manfrida G, [1], Se determinó experimentalmente la composición elemental de las biomásas y sus carbonizados en un analizador Carlo Erba-Fisons EA-1108, informándose los datos libres de humedad y cenizas. Posteriormente se calculó el calor específico de combustión superior Q_s en el rango de temperatura comprendido entre 30 y 800°C, empleando la fórmula reportada por Cukierman, [2]. Los datos de exergía obtenidos son superiores a los del Q_s para ambas biomásas y sus carbonizados; alcanzándose los máximos valores a la temperatura de 800°C, siendo de 33,4 y 34,6 MJ/kg para el bagazo de caña de azúcar y el marabú respectivamente. Se presentan los gráficos de destrucción de la exergía de la biomasa durante la pirólisis de la misma.

Palabras claves: Madera de Marabú, bagazo de caña de azúcar, exergía, pirólisis, biomasa.

Exergy of char from pyrolysis of marabou wood and sugar cane bagasse Abstract.

In this work the values of chemical exergy of marabou wood and sugar cane bagasse are present. Also chemical exergy of char from pyrolysis of this biomass at different condition of thermoconversion process was calculated using the Szargut y Styrylska procedure. The exergy losses during pyrolysis process were present to compare different quality of biomass as fuel.

Key words: marabou wood; sugar cane bagasse; exergy; pyrolysis; biomass.

I. INTRODUCCIÓN

El empleo de la biomasa como fuente renovable de energía se ha convertido en un tema de gran relevancia a partir del reciente interés en Estados Unidos y La Unión Europea de disminuir el uso de combustibles fósiles en el transporte automotor y la generación de energía eléctrica, empleando tecnologías basadas en los biocombustibles.

Las tecnologías de termoconversión de biomásas en energía pueden competir con las basadas en combustibles fósiles si las mismas llegan a ser eficiente. Los resultados obtenidos por Suárez J, [3] y Pérez Bermúdez, [4], demuestran que la pirolisis y gasificación de bagazo de caña da azúcar y de otros residuos

agrícolas se puede considerar como una alternativa eficiente de obtención de energía. Los procesos de pirólisis y gasificación de la biomasa con el fin de mejorar las propiedades combustibles y almacenamiento de las mismas conllevan a un gran gasto de la propia energía contenida en la biomasa.

El objetivo de este trabajo es determinar las pérdidas energéticas que ocurren durante las diferentes etapas de la pirólisis de la biomasa, previo al proceso de gasificación de la misma, lo cual permite comparar a diferentes biomásas a partir de la eficiencia de su termoconversión. Una herramienta que permite valorar con mayor precisión los gastos energéticos que ocurren durante los procesos térmicos lo constituye el análisis exergético, para lo cual es necesario el conocimiento de la exergía química específica de los materiales que participan en la termoconversión. Sin embargo la determinación de la misma resulta un proceso difícil por la continua variación de la composición química de estos compuestos durante el proceso. En el trabajo se presenta una vía para la determinación de la exergía química de los productos sólidos obtenidos durante la pirólisis de biomásas a diferentes temperaturas de carbonización, basadas en las fórmulas de Szargut y Styrylska [5] y el empleo de valores determinados experimentalmente del análisis elemental y los rendimientos en masa del procesos de carbonización.

2. Materiales y Métodos

2.1. Materiales.

Las biomásas estudiadas fueron la madera de marabú (*Dichrostachys Cinerea*), arbusto espinoso, de rápido crecimiento y fácil propagación en zonas tropicales y el bagazo de caña de azúcar (BCA), residuo industrial de la planta piloto azucarera de la Universidad Central de las Villas.

Las muestras empleadas fueron molidas y tamizadas, utilizándose en ambos casos de diámetros de partícula comprendidos entre 0.8 y 2 mm. Luego de un proceso de homogeneización y secado, se llevó a cabo la pirólisis de las mismas en un reactor de lecho fijo de 5cm de diámetro y 30cm de altura, con una circulación de nitrógeno de flujo de 100 ml/min. El reactor se ubicó en el interior de un horno eléctrico con controlador automático que permitió variar la temperatura a una velocidad de calentamiento de 5^oC/min hasta alcanzar diferentes valores de prueba en el rango comprendido entre 20 y 800^oC, prolongando este tratamiento térmico durante 60 min. Luego los carbonizados obtenidos se enfriaron hasta temperatura ambiente, manteniendo la circulación de N₂.

2.2. Métodos

2.2.1. Métodos de determinación del Calor Específico de Combustión.

El análisis elemental de las muestras vírgenes y sus carbonizados se determinó en un analizador elemental Carlo Erba-Fisons EA-1108 informándose los datos libres de humedad y cenizas.

Para la determinación del calor específico de combustión, de la biomasa virgen y sus carbonizados se emplearon métodos empíricos de cálculo basados en la composición elemental de las biomásas.

La fórmula empleada para el cálculo del calor específico de combustión de la biomasa inicial desde la temperatura ambiente hasta 250°C es la presentada por Cukierman [2].

$$Q_s = 284.03 \% C + 932.47 \% H - 1.17 \% O. \quad (1)$$

Para el cálculo del calor específico de combustión de los carbonizados obtenidos a temperaturas superiores a los 250°C se empleó la fórmula propuesta por el Instituto de Gas Technology [6]

$$Q_s = 341.53\% C + 1325.25\% H + 68.83 - 15.33\% A - 120.06 (\%O + \%N) \quad (2)$$

En ambos casos los valores medios calculados se expresan en kJ/kg y no difieren de los valores experimentales reportados en la bibliografía [7] en más del 2%.

2.2.2. Método de determinación de la Exergía Química

Para una corriente de materia la exergía se compone de las exergías inercial y sustancial [8]

$$Ex \text{ inercial} = Ex \text{ cinética} + Ex \text{ potencial}$$

$$Ex \text{ sustancial} = Ex \text{ física} + Ex \text{ química.}$$

Para la mayoría de las sustancias referidas a condiciones normales de presión y temperatura la exergía química se encuentra tabulada.

Las sustancias clasificadas como combustibles no forman parte del grupo de sustancias puras que aparecen referidas en las tablas de exergía. El cálculo de la exergía para los combustibles debe de incluir una reacción química reversible para transformar a los mismos en sustancias en equilibrio químico con el ambiente. Termodinámicamente esta reacción a presión y temperatura de referencia produce un trabajo por mol de combustible igual a la variación de la energía libre de Gibbs. [9].

La exergía química del combustible puede calcularse por la fórmula:

$$Ex_{com.} = -\Delta G + \sum_j Ex_j - \sum_i Ex_i \quad (3)$$

Donde con i y j se refieren respectivamente al número de elementos de los productos iniciales y finales de la reacción.

El empleo de esta fórmula exige del conocimiento de las fracciones molares de cada uno de los elementos que intervengan en la reacción de combustión y de los datos termodinámicos de entalpía y entropía de los productos iniciales y finales de la reacción

En la práctica la determinación de la exergía química por la fórmula (3) resulta muy difícil, por el hecho de que determinar las variaciones de entropía y entalpía de estas sustancias con gran precisión es una tarea compleja. Por tal motivo se

emplea una correlación de la exergía química de los combustibles con su poder calorífico inferior.

$$\varphi = \frac{Exq}{Q_{inf.}} \quad (4)$$

Donde el parámetro φ depende significativamente de la composición química y del tipo de relación existente entre el elemento carbono con el resto de los componentes del combustible. .

Las fórmulas empleadas en este trabajo para la determinación del parámetro φ de las biomásas y sus carbonizados se reportan en un método estadístico propuesto por Szargut y Styrylska basados en las relaciones atómicas H/C, O/C, N/C y S/C,

Los cálculos de la exergía fueron realizados en Excel, empleando los datos obtenidos experimentalmente del análisis elemental de las biomásas y sus carbonizados a diferentes temperaturas de pirólisis.

Para el cálculo del parámetro φ en el marabú se empleo la fórmula referida a la maderas.

$$\varphi = \frac{1.0412 + 0.216H/C - 0.2499O/C(1 - 0.7884H/C) + 0.045N/C}{1 - 0.3035O/C} \quad (5)$$

El BCA se consideró un residuo agroindustrial con una relación $0.5 < O/C < 2$, por lo que se escogió la fórmula

$$\varphi = \frac{1.044 + 0.016H/C - 0.349O/C(1 - 0.053H/C) + 0.049N/C}{1 - 0.412O/C} \quad (6)$$

Para los carbonizados de ambas biomásas la fórmula de cálculo del parámetro φ fue;

$$\varphi = 1.0437 + 0.189H/C - 0.0617O/C + 0.0428N/C \quad (7)$$

Para el cálculo de poder calorífico inferior se emplearon los datos reportados en la tabla 1 y la fórmula.

$$Q_{inf} = Q_s - \lambda(M + 9H) \quad (8)$$

Donde λ es el calor latente de vaporización de agua, M la humedad presente en la biomasa y H es la fracción de hidrógeno.

3. RESULTADOS

3.1 Composición elemental y calor específico de combustión de la biomasa durante la pirólisis

En la tabla 1 se muestran los datos obtenidos experimentalmente del análisis elemental de la madera de marabú, el BCA y sus respectivos carbonizados a diferentes temperaturas de pirólisis.

Tabla 1. Análisis elemental del marabú, el BCA y sus carbonizados

Muestra	%C (lh)	%H (lh)	%O* (lh)	%N (lh)	Rto. %	Qs kJ/kg	Qsp/Qsb
Marabú	51.3	5.4	42.4	0.9	1	19555	1
Char 100 °C	51.6	5.4	42.1	0.9	0.98	19641	1.00
200 °C	60.1	5.1	33.8	1	0.8	21785	1.11
300 °C	67.3	4.8	26.8	1.1	0.554	25951	1.33
400 °C	75.2	4.3	19.3	1.2	0.41	28870	1.47
500 °C	80.1	3.4	16.1	1.3	0.315	29722	1.52
600 °C	84.5	2.6	11.6	1.3	0.29	30240	1.54
700 °C	86.6	2.4	10.2	1.4	0.27	30488	1.55
800 °C	88.2	2	9.1	1.6	0.26	30600	1.56
BCA	46.9	5.6	46.3	0.8	1	18488	1
Char 100 °C	47.1	5.6	46.1	0.8	0.95	18545	1.00
200 °C	58.5	4.7	35.8	1	0.75	20955	1.13
300 °C	68.7	4.1	26.2	1	0.52	25586	1.38
400 °C	72.9	3.8	22.2	1.1	0.395	27088	1.46
500 °C	78	2.4	18.6	1	0.254	27419	1.48
600 °C	80.2	2.1	16.6	1.1	0.24	28000	1.51
700 °C	85	1.8	12.1	1.1	0.2	29779	1.61
800 °C	86.5	1.7	10.6	1.2	0.18	30106	1.63

Rto – Rendimiento expresado en forma de fracción de masa del producto sólido de la pirólisis con respecto a la masa inicial de la biomasa.

Qsp/Qsb – Grado de carbonización de la biomasa, relaciona al calor específico de combustión del carbonizado con el calor específico de combustión de la biomasa inicial

Se observa que el contenido de carbono aumenta con el aumento de la temperatura de pirólisis y decrece el contenido de hidrógeno y oxígeno. Esta tendencia se manifiesta más evidente en los carbonizados de marabú. Las pérdidas de hidrógeno y oxígeno se deben a la formación de compuestos volátiles, agua, monóxido y dióxido de carbono. [10]

Se muestra también el aumento de los valores de Qs de los carbonizados con relación al Qs de la biomasa, al aumentar la temperatura, causado principalmente por el aumento del contenido de carbono en los productos sólidos de la pirólisis, lo cual convierte a estos carbonizados en combustibles de mayor densidad energética con respecto a la biomasa original.

Los mayores efectos de la temperatura sobre el Qs ocurren en el rango comprendido entre 200 y 400°C, perteneciente a la etapa de rompimiento de las estructuras moleculares de la celulosa [11]. El aumento de la temperatura por encima del valor de 600°C produce solamente un ligero incremento del Qs en los carbonizados.

El grado de carbonización de la biomasa, calculado como la relación entre el Qs del producto pirolizado y el Qs de la biomasa inicial [12], es similar para ambas

biomasa hasta la temperatura de 400°C. El posterior aumento de la temperatura conlleva a un mayor incremento del grado de carbonización en el BCA, siendo de 1.63 a 800°C mientras que para el marabú es de 1.56 a esa misma temperatura.

3.2. Efecto de la temperatura de pirólisis sobre la exergía de los productos sólidos obtenidos.

En la Tabla 2 se muestran los valores de la exergía química de las biomásas y sus carbonizados a diferentes temperaturas de pirólisis. Se observa que con el incremento de la temperatura los valores de exergía en ambos casos aumentan siendo los mismos superiores en el marabú con respecto a los obtenidos para el BCA. Es notable el hecho de que un incremento de la temperatura de carbonización por encima de los 400°C, lo cual exige de un mayor gasto energético, solamente conlleva a un ligero aumento de la exergía química de los carbonizados que se obtienen, de donde puede concluirse que por encima de esta temperatura el beneficio de los combustibles que se analizan pudiera ser de poco interés, debido al poco incremento que se logra en su calidad.

Tabla 2. Exergía de las biomásas y sus carbonizados a diferentes temperaturas.

Temperatura de pirólisis.	Exq.BCA kJ/kg	Exq.Mab kJ/kg
30	20390	20576
100	20424	20629
200	22174	22229
300	26728	27009
394	32572	33887
500	32184	34080
600	32402	34245
700	33358	34538
800	33441	34605

El incremento de la exergía química específica de los productos sólidos de la pirólisis convierte a los mismos en combustibles de mayor calidad con respecto a la biomasa inicial [13], pero simultáneamente el proceso de carbonizado va unido a una disminución en el rendimiento en masa. En la figura 1 se muestran las curvas que representan el comportamiento de la exergía específica de marabú y sus productos sólidos a diferentes temperaturas de pirólisis, la exergía por fracción en masa del carbonizado y la destrucción de exergía, correspondiente a cada temperatura de pirólisis de la biomasa.

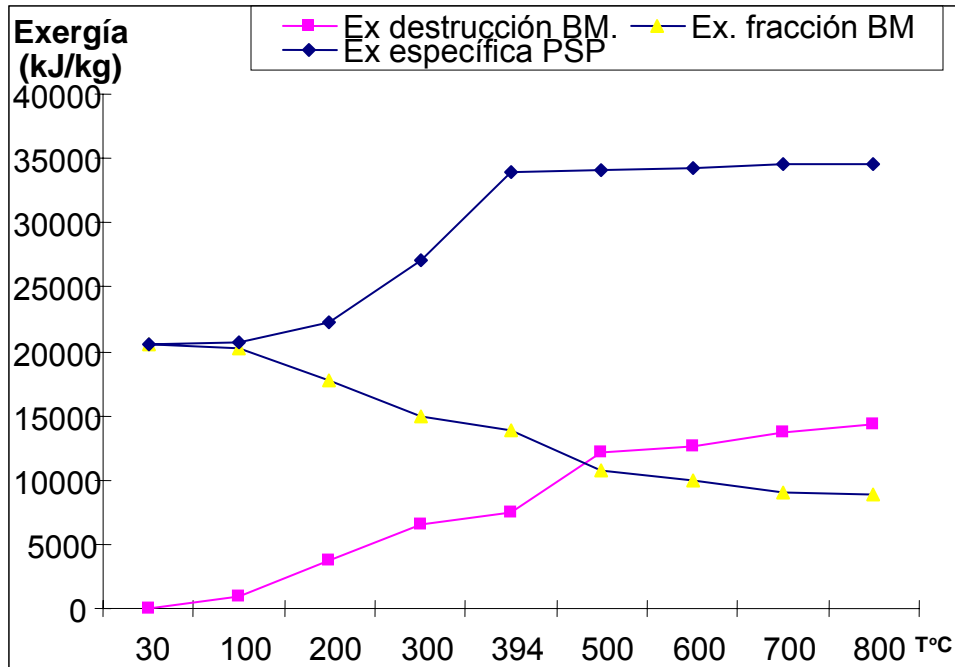


Figura 1. Exergía de la biomasa y el producto sólido de la pirolisis a diferentes temperaturas.

Ex destrucción BM- Representa la diferencia entre la exergía química de la biomasa inicial y el producto de la exergía del carbonizado por la fracción en masa.

Ex específica PSP- Exergía química por unidad de masa del carbonizado.

Ex fracción BM- Producto de la exergía del carbonizado por la fracción en masa.

Para las dos biomásas empleadas en el estudio se manifiestan tendencias cualitativamente similares; a partir de 200°C hay una destrucción pronunciada de la exergía tendiendo posteriormente a un valor asintótico a temperaturas de 800°C. La destrucción de exergía es un paso obligado en las transformaciones de la energía, sin embargo esta destrucción es proporcional al incremento en la calidad del carbonizado final que se obtiene, esto significa que debe establecerse con claridad para cada biomasa el límite para el cual vale la pena destruir exergía de la contenida inicialmente en la biomasa para lograr una concentración alta de energía en el nuevo combustible.

Debe señalarse que a lo que aquí llamamos exergía destruida de la biomasa inicial contiene todavía una fracción aprovechable ya sea en forma de calor que escapa con los gases que se liberan del proceso a altas temperaturas o en una post-combustión de estos gases que aún conservan exergía química,[13] Una investigación en este sentido es sugerida por los autores de este artículo.

En la Figura 2 se presenta la relación existente entre el Q_s y la exergía durante la pirolisis de la biomasa del marabú. Se observa que en todo el rango de temperatura estudiada existe una diferencia entre ambos valores, la cual es poco significativa para temperaturas de pirolisis menores que 340°C. Con el

aumento de la temperatura de pirólisis la diferencia entre la exergía y el Qs de los carbonizados obtenidos se hace mayor alcanzando valores de 4500KJ/kg. Este resultado demuestra que no se debe sustituir en cálculos de balance exergético los valores de exergía, por los del Qs de las biomásas lo cual puede conllevar a errores notables en el análisis, que pueden llegar hasta el 12%.

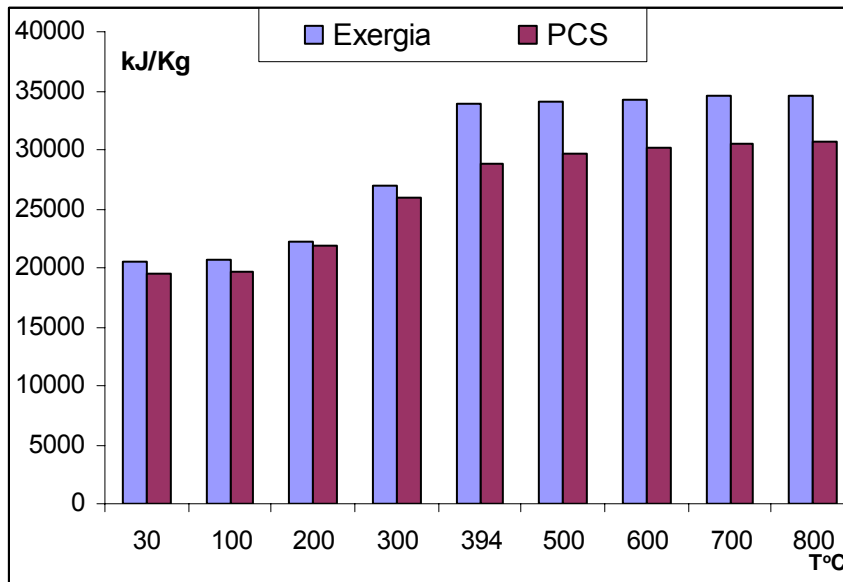


Figura 2. Comparación entre el PCS y la exergía del marabú y sus carbonizados a diferentes temperaturas.

4. CONCLUSIONES.

El tipo de biomasa influye sobre la distribución de los productos de la pirólisis. Las muestras de marabú poseen un mayor rendimiento en masa y calor específico de combustión en todo el rango de temperatura comprendido entre 30 y 800°C que el bagazo de caña de azúcar.

La exergía química de los productos de la pirólisis de ambas biomásas aumentan con la temperatura de carbonización, siendo ligeramente superior en las muestras de marabú.

La mayor destrucción de la exergía de la biomasa original en ambos casos ocurre en el intervalo de temperatura comprendido entre 210 y 400°C, y está relacionado con el rompimiento de las estructuras moleculares de la celulosa y lignina y en comienzo de la formación de productos líquidos y gaseosos que se llevan consigo parte del contenido energético de la biomasa.

Las diferencias entre los valores del calor específico de combustión y la exergía química de la biomasa dependen del rango de temperaturas de pirólisis siendo significativas a valores superiores a los 400°C.

5. AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen con sinceridad a la dirección de los laboratorios del PINMATE en la Universidad de Buenos Aires, Argentina, por permitir el uso de su equipamiento y al Programa ALFA II Network: ALE-Pyrolysis and Gasification of Biomass, por el financiamiento de becas

6. BIBLIOGRAFIA.

1. Manfrida Giampaolo. "Metodologia di calcolo del potere calorifico del potere exergetico dei combustibili", Firenze, Italia, 2005
2. Cukierman A.L, Della Roca P.A, Bonelli P.R "On the study of thermochemical. Biomass conversion ". Trends in Chemical Engineering, 3, 129-144, 1996.
3. Suárez, J. y P. Beatón. 2003a. Physical Properties of Cuban Coffee Husk for use as an Energy Source. Energy Sources, 25: 953-959.
4. Perez Bermudez, R. "Estudio termoeconómico del beneficio del gas de gasificación de biomasa en lecho fluidizado con fines energéticos", Tesis presentada en opción al grado científico de doctor en ciencias técnicas, Santa Clara, 2005
5. I J. Szargut, T. Styrylska, 'Approximate evaluation of the exergy of fuels (in German)', Brennst. Wärme Kraft, vol. 16, no. 12, pp. 589-596, 1964
6. Institute of Gas Technology (IGT). "Coal conversion Systems Technical Data Book" Available from NTIS, Springfield, V.A 1978.
7. ICN Phyllis- The composition of biomass and waste. Date. 2002, <http://www.ICN.nl/Phyllis/>
8. Rivero, R.; Garfias, M.. "Standard chemical exergy of elements updated Energy", Dec2006, Vol. 31 Issue 15, p3310-3326, 17p; DOI: 10.1016/j.energy.2006.03.020; (AN 22278957)
9. Kotas. T.J "The exergy method of plant analysis " Butterworth's, London. 1985.
10. Villegas Aguilar, P. J.; Quincoses Suárez, M.; Llópiz Yurell, J. C.; Prieto García, J. O. "Producción de carbón activado a partir de residuos de la industria azucarera". *AFINIDAD*, julio – agosto, Vol. 60, No. 506, pp. 338-343, 2003.
11. Bonelli P.R, Della Rocca, P. A, Cukierman A.L. "Effect of temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells" *Bioresource Technology* , 76 ,(15-22), 2001.
12. Zanzi R, Pach. M, "Biomasa torrada como sustituto de la Madera." CUBASOLAR 2002, Pinar del Río, Cuba.
13. K.J. Ptasinski, C. Hamelinck, P.J.A.M. Kerckhof, 'Exergy analysis of methanol from the sewage sludge process', *Energy Convers Mgmt*, 2001