

II Simposio de Residuos Agropecuarios y Agroindustriales del NOA y Cuyo

Trabajos completos y comunicaciones

Compiladores:

Pablo Monetta

Héctor Emilio Paroldi

Roberto Esteban Miguel



II Simposio de Residuos Agropecuarios y Agroindustriales del NOA y Cuyo

Trabajos completos y comunicaciones

Compiladores:

*Monetta, Pablo
Paroldi, Héctor Emilio
Miguel, Roberto Esteban*



Secretaría
de Agroindustria



Ministerio de Producción y Trabajo
Presidencia de la Nación

*Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria
Estación Experimental Agropecuaria San Juan*

2019

II Simposio de Residuos Agropecuarios y Agroindustriales del NOA y Cuyo: trabajos completos y comunicaciones / Matías Alancay ... [et al.]; compilado por Pablo Monetta; Héctor Emilio Paroldi; Roberto Esteban Miguel. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Ediciones INTA. Estación Experimental Agropecuaria INTA San Juan, 2019. Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-987-521-982-3

1. Calidad del Medio Ambiente. 2. Residuo Agrícola. 3. Agricultura. I. Alancay, Matías. II. Monetta, Pablo, comp. III. Paroldi, Hector Emilio, comp. IV. Miguel, Roberto Esteban, comp.
CDD 631

Diseño:

Susana Beatriz Macías Vargas, Pablo Monetta
INTA EEA San Juan
Roberto Esteban Miguel
INTA EEA Chilecito

Las fotos del diseño de la tapa fueron extraídas de los trabajos que componen el libro. Arriba izquierda: Aplicación de enmiendas orgánicas en parcelas experimentales (Soto Miranda, D. et al.); Arriba derecha: Remoción mecanizada de las pilas de compost (Orden, L. y Ahualli, P.); Abajo izquierda: Panes elaborados con harina de cáscara de zapallo (Roman, M.C. et al.); Abajo derecha: Micrografía electrónica de escobajo (Navas, C.S. et al).



Análisis cinético de la gasificación con vapor de residuos de la industria olivícola usando macro-TGA

Fernandez, A.¹, Baldán, Y.¹, Rodriguez, R.¹ y Mazza, G.²

(1) Instituto de Ingeniería Química, UNSJ. Av. Lib. Gral. San Martín Oeste 1109, Capital, San Juan,

(2) Instituto de Investigación y Desarrollo de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas,

Buenos Aires 1400, Capital, Neuquén, UNCo-CONICET

E-mail: anafernandez@unsi.edu.ar

Introducción

La demanda energética se ha convertido gradualmente en un factor crítico para el sector industrial internacional. Por esta razón se han desarrollado y promovido las tecnologías basadas en fuentes de energía renovables, como los residuos de biomasa [1]. La producción de energía a partir de biomasa puede contribuir a la reducción de las emisiones de CO₂. Esto es debido a que la cantidad de dicho gas que es utilizado por las plantas durante su período de crecimiento (fotosíntesis) es similar a la que se libera durante un proceso termoquímico [2].

Por otro lado, en general, la biomasa tiene bajas concentraciones de nitrógeno y azufre en comparación con los combustibles fósiles, contribuyendo a emisiones más pequeñas de contaminantes, producto de las reacciones de esos elementos durante la conversión térmica. Recientemente, para desarrollar la energía obtenida a partir de biomasa de desechos, se han realizado varios trabajos; particularmente sobre la pirólisis y la gasificación debido a que estos procesos térmicos son métodos eficaces y atractivos [3, 4].

Teniendo en cuenta la gasificación, este proceso convierte los residuos de biomasa en gas de bajo valor calorífico, generalmente denominado gas de síntesis. Este producto se utiliza más adecuadamente para producir electricidad a través de motores de combustión interna o turbinas de gas [5]. Este proceso termoquímico se lleva a cabo generalmente en atmósfera de mezcla aire/vapor. El contenido de oxígeno en esta atmósfera es menor al estequiométrico. El gas de síntesis obtenido se caracteriza por contener principalmente de H₂ y CO [6].

En la Región de Cuyo, Argentina, una de las actividades económicas más importantes es la agroindustria, destacándose la industria de la oliva. Este sector produce un impacto ambiental significativo debido a que los residuos generados son totalmente desechados. Se producen más de 100.000 toneladas de aceite

de oliva, generando aproximadamente 37.000 toneladas de residuos [7].

El objetivo de este trabajo es realizar el estudio cinético del proceso de gasificación del carozo de aceituna mediante técnicas de macro-TGA usando el modelo de distribución de energías de activación (DAEM).

Materiales y métodos

Este trabajo se centró en el estudio cinético del proceso de gasificación de carozos de aceituna, los cuales se molieron y se tamizaron a fin de obtener una distribución de tamaños entre 0,1 – 0,21 mm.

Los contenidos de humedad (a 105°C), ceniza y materia volátil fueron determinados de acuerdo con las normas ASTM (ASTM D1102–84 y ASTM E872 – 82 [8, 9]). Se realizó un análisis elemental de las muestras usando el analizador elemental EuroEA3000. Los resultados del análisis elemental e inmediato se muestran en la Tabla 1. Con el fin de calcular el poder calorífico superior (HHV), se utilizó la correlación propuesta por Sheng y Azevedo [10]:

$$\text{HHV} = -1.3675 + 0.3137C + 0.7009H + 0.0318O \quad (1)$$

Donde C y H son el contenido en porcentaje de carbono e hidrógeno, respectivamente y el oxígeno es obtenido por $O = 100 - C - H - \text{Ash}$.

Los ensayos de macro-TGA se llevaron a cabo en un reactor tubular de 100 cm de alto y 3 cm de diámetro, cuyo esquema se puede observar en la Figura 1, bajo una atmósfera de mezcla de aire/vapor, el caudal de vapor fue de 0,17 mL/min con el fin de mantener la relación vapor/biomasa de 2.5 [11]. Se utilizaron tres velocidades de calentamiento, 5, 10 y 15 K/min, variando la temperatura desde 300 K hasta 1173 K.

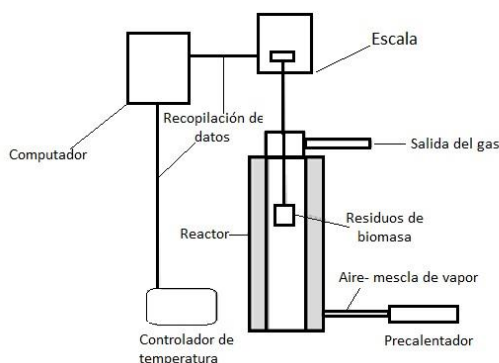


Figura 1. Esquema del equipamiento utilizado.

Con el objetivo de determinar los parámetros cinéticos se utiliza el DAEM, este método fue desarrollado originalmente por Vand [12] y ha sido utilizado ampliamente en análisis de reacciones complejas.

Este modelo asume que el número de reacciones paralelas irreversibles de primer orden, que tienen diferentes parámetros cinéticos, ocurren simultáneamente. Aplicando la siguiente ecuación [13]:

$$\ln \beta/T^2 = \ln RA/E + 0.6075 - E/RT \quad (2)$$

donde β , R , T , A y E son la velocidad de calentamiento, la constante de los gases, la temperatura a una determinada conversión, el factor pre-exponencial y la energía de activación aparentes a la misma conversión, respectivamente.

La Ec. (2) establece una relación lineal entre $\ln \beta/T^2$ y $1/T$, por lo que mediante la pendiente y la ordenada al origen se determinan los valores de E y A , respectivamente.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos del análisis elemental e inmediato. Teniendo en cuenta el primer análisis, se observa el bajo contenido de nitrógeno y azufre. Esto tiene consecuencias directas en la baja emisión de gases de efecto invernadero (NOx y SOx).

Por otro lado, es importante considerar el contenido de humedad en el carozo de aceituna es bajo (<20%), lo cual favorece al proceso de gasificación. Esto es debido a que un alto contenido de la misma aumenta los requerimientos de energía para llevar a cabo el tratamiento térmico, el tiempo de residencia para el secado y reduce la temperatura, lo que resulta en una conversión incompleta de los hidrocarburos. Además, estos aspectos disminuyen la eficiencia del proceso.

En cuanto al contenido de ceniza, es significativo observar que la presencia de metales alcalinos y cloro hace que los componentes de la ceniza se fundan y se volatilicen a bajas temperaturas, aunque su concentración total en biomasa es generalmente más baja que la del carbón. Afortunadamente, los carozos de aceitunas tienen un bajo porcentaje de cenizas, afectando positivamente el alto valor calórico (HHV) [10]. El alto contenido de materia orgánica hace que estos residuos sean muy adecuados para el tratamiento térmico [14].

Tabla 1. Resultados del análisis elemental e inmediato

	Contenido (%)
C	52,79
H	2,57
N	1,39
S	0,50
O	42,75
Ceniza	2,33
Materia volátil	77,25
Carbono fijo	15,87
Humedad	4,55
HHV (MJ/kg)	18,33

Las curvas de pérdida de masa y su derivada TG (DTG) (Figura 2) muestran que el proceso de gasificación está compuesto por tres etapas. La primera es el secado, tiene en cuenta la pérdida de masa por vaporización del agua y liberación de volátiles livianos ($T < 473K$). Esto constituye un 2% de pérdida de masa, aproximadamente. La segunda etapa se denomina pirólisis ($473 K < T < 648 K$), en ella se liberan compuestos volátiles y se forma el residuo carbonoso primario (char). Se puede considerar que es una etapa de transición con la pérdida de masa máxima y la reacción de descomposición brusca. Aquí, se pierde alrededor de un 60% de masa. Por último, la tercera etapa es la gasificación del char ($T > 643K$), la cual está asociada principalmente a la reacción del char con CO_2 para producir CO (reacción de Boudouard) y la masa consumida de biomasa es de un 20%.

Se observa que, a mayores velocidades de calentamiento, aumenta la velocidad de pérdida de masa. Este fenómeno puede deberse a que se requiere mayor cantidad de tiempo para que el gas alcance el equilibrio entre la temperatura del reactor y la de las partículas de la muestra, debido a las limitaciones en la transferencia de

calor [15]. Sin embargo, la pérdida de masa final no es afectada por la variación en la velocidad de calentamiento [16].

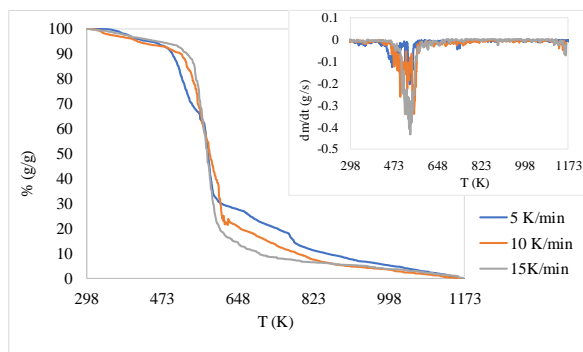


Figura 2. Curvas de TGA y DTG a diferentes velocidades de calentamiento.

En la Figura 3 se observan las rectas obtenidas al aplicar la Ec. (2) para cada conversión seleccionada, cuya pendiente es proporcional a E y la ordenada al origen permite determinar A. De esta manera se determina la variación de E con respecto a la conversión (Tabla 2).

Los valores de las energías de activación aparente varían entre 16,69 y 76,02 kJ/mol. Esto indica la existencia de un mecanismo complejo de varias etapas que ocurre en estado sólido [17, 18].

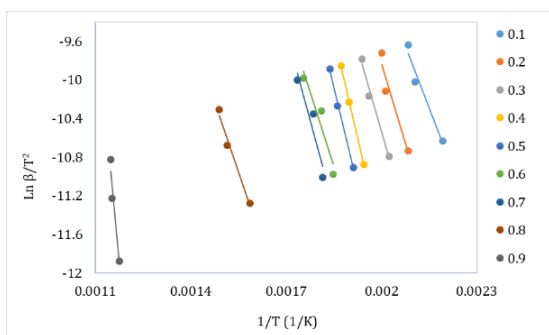


Figura 3. Regresión lineal para conversiones de 10-90%.

Se puede observar que las E están en el orden de las presentadas por Duan y col. [19] y Mallick y col. [20].

Además, teniendo en cuenta estudios cinéticos precedentes referidos a los procesos de pirólisis y combustión [21, 22], los valores de E obtenidos en el presente trabajo son menores a los obtenidos en los procesos mencionados.

Tabla 2. Energía de activación y factor pre-exponencial a diferentes conversiones

α	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	R ²
0,1	17,06	4,21*10 ⁰⁰	0,94
0,2	16,72	2,55*10 ⁰⁰	0,91
0,3	17,81	3,01*10 ⁰⁰	0,96
0,4	16,69	1,78*10 ⁰⁰	0,99
0,5	16,77	1,60*10 ⁰⁰	0,99
0,6	21,89	5,63*10 ⁰⁰	0,97
0,7	29,18	3,04*10 ⁰¹	0,97
0,8	31,37	2,86*10 ⁰¹	0,99
0,9	76,02	2,14*10 ⁰⁴	0,96
Promedio	27,05	2,39*10 ⁰³	

Conclusiones

La cinética de gasificación de residuos agro-industriales regionales, fue estudiada usando la técnica de macro-TGA en una atmósfera de aire/vapor, a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 15 K/min).

Se observa que, a mayores velocidades de calentamiento, aumenta la velocidad de pérdida de masa. Esto puede deberse a que se requiere mayor cantidad de tiempo para que el gas alcance el equilibrio con la temperatura del reactor y las partículas de la muestra.

Los parámetros cinéticos aparentes fueron estimados usando el método DAEM. Este método permite determinar los parámetros cinéticos a partir de datos obtenidos usando macro-TGA.

La variación de E con α indica la presencia de un proceso complejo de mecanismos múltiples.

El proceso de gasificación del carozo de aceituna es considerado como limpio debido al bajo contenido de azufre y nitrógeno. Además, el estudio cinético es un aporte al diseño de un gasificador en condiciones óptimas.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo de las siguientes instituciones argentinas: ANPCyT-MINCYT (PICT No. 2014-2078), CONICET y SECITI-San Juan (PIO-CONICET-SECITI No.15020150100042CO).

Anabel Fernandez tiene una Beca de Doctorado del CONICET.

Germán Mazza es miembro Investigador del CONICET.

Referencias

- [1] Berndes G, Hoogwijk M, van den Broek R. The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies. *Biomass and Bioenergy* 2003; 25: 1–28.
- [2] Ma L, Wang T, Liu Q, et al. A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. *Biotechnology Advances* 2012; 30: 859–873.
- [3] Ellis N, Masnadi MS, Roberts DG, et al. Mineral matter interactions during co-pyrolysis of coal and biomass and their impact on intrinsic char co-gasification reactivity. *Chemical Engineering Journal* 2015; 279: 402–408.
- [4] Han J, Kim HJ. Pyrolysis Characteristic and Kinetic of Sawdust-Polypropylene Blend. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 2009; 31: 364–371.
- [5] Edreis EMA, Yao H. Kinetic thermal behaviour and evaluation of physical structure of sugar cane bagasse char during non-isothermal steam gasification. *Journal of Materials Research and Technology* 2016; 5: 317–326.
- [6] San Miguel G, Gutiérrez Martín F. *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*. Madrid, España: Mundi-Prensa, 2015.
- [7] (INTA) IN de TA. *Informes Técnicos*. Buenos Aires, 2015.
- [8] D1102–84 ASTM. Standard Test Method for ash in wood. *ASTM International* 2001; 2.
- [9] E872 - 82 ASTM. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. *ASTM International* 1998; 14–16.
- [10] Sheng C, Azevedo JLT. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy* 2005; 28: 499–507.
- [11] Echegaray ME, Castro CM, Mazza GD, et al. Exergy analysis of syngas production via biomass thermal gasification. *International Journal of Thermodynamics* 2016; 19: 178–184.
- [12] Vand V. A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum. *Proceedings of the Physical Society* 1943; 55: 222.
- [13] Bhavanam A, Sastry RC. Kinetic study of solid waste pyrolysis using distributed activation energy model. *Bioresource Technology* 2015; 178: 126–131.
- [14] Demirbas A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004; 72: 243–248.
- [15] Abed I, Paraschiv M, Loubar K, et al. Thermogravimetric Investigation and Thermal Conversion Kinetics of Typical North African and. *BioResources* 2012; 7: 1200–1220.
- [16] Volpe R, Menendez JMB, Reina TR, et al. Evolution of chars during slow pyrolysis of citrus waste. *Fuel Processing Technology* 2017; 158: 255–263.
- [17] Damartzis T, Zabaniotou A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011; 15: 366–378.
- [18] Slopiecka K, Bartocci P, Fantozzi F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy* 2012; 97: 491–497.
- [19] Duan W, Yu Q, Wu T, et al. The steam gasification of coal with molten blast furnace slag as heat carrier and catalyst: Kinetic study. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016; 41: 18995–19004.
- [20] Mallick D, Mahanta P, Moholkar VS. Co-gasification of coal and biomass blends: Chemistry and engineering. *Fuel* 2017; 204: 106–128.
- [21] Fernandez A, Saffe A, Pereyra R, et al. Kinetic study of regional agro-industrial wastes pyrolysis using non-isothermal TGA analysis. *Applied Thermal Engineering* 2016; 106: 1157–1164.
- [22] Fernandez A, Saffe A, Mazza G, et al. Kinetic analysis of regional agro-industrial waste combustion. *Biofuels* 2017; 8: 71–80