

Influencia de varios factores en el rendimiento de los productos de la pirolisis rápida de paja de arroz en lecho fluidizado.

L. M. García Rojas, L. Aguiar Trujillo, F. Márquez Montesino.

Departamento Mecánica Facultad Geología Mecánica.

Universidad de Pinar del Río.

Calle Martí N° 270. Pinar del Río.

luism@meca.upr.edu.cu, Teléfono 725676.

(Recibido el 21 de octubre de 2007; aceptado el 10 de enero de 2008)

Resumen.

La biomasa ha recibido considerable atención como una alternativa para la obtención de energía. Un gran número de procesos, tanto químicos como biológicos y térmicos, han sido propuestos para convertir esta biomasa en combustible de alta calidad. Entre ellos, se ha usado ampliamente el de pirolisis, que consiste en la destilación destructiva de la materia orgánica a altas temperaturas y en ausencia de oxígeno. En este trabajo se analizará la influencia de determinados factores termodinámicos en la pirolisis rápida de la paja de arroz para la obtención de biocombustibles.

Palabras claves: Pirolisis rápida, lecho fluidizado.

1. Análisis granulométrico de la paja de arroz.

En este trabajo fue investigada la influencia del diámetro de la partícula de la paja de arroz en el proceso de pirolisis. Antes hubo la necesidad de hacer el análisis granulométrico de la paja de arroz. El material fue molido en molino de cuchillas de la marca Rone con motor de 1 HP, que gira a 60 rpm, posee cuatro cuchillas de 4 cm de largo. Después la biomasa fue separado en fracciones gruesas (encima de 2mm) y finas (menor de 2mm) en los conjunto de tamices seleccionados. Las fracciones gruesas pasan por el tamizado 10 veces.

Después de separadas las fracciones en gruesas y finas, es almacenada adecuadamente, cada fracción fue mezclada y separadas en 4 partes, cada parte fue mezclada nuevamente y separada en 4 partes otra vez, así sucesivamente hasta que se obtiene la masa de 200 g para cada fracción. El análisis granulométrico de cada fracción fue efectuado utilizando un conjunto de tamices de la serie *Tyler-Mesh*, y un equipamiento vibratorio de 60 Hz e ½ HP, marca Produtest. Para análisis granulométrico de las fracciones gruesas y finas donde se utilizó una serie de 6 tamice de malla cuadrada.

La distribución granulométrica para cada una de las fracciones es presentada en las Tablas I y II respectivamente. Para el cálculo de el diámetro medio de las partículas de paja de arroz se utilizó la expresión desarrollada por Howard [Howard, 1989]. De acuerdo con la ecuación 1 el diámetro medio de las partículas es (d_p):

$$d_p = \left[\sum_{m=1}^N \frac{x_p}{d_{p,m}} \right]^{-1} \quad (1)$$

Donde :

N : número de tamices utilizados;

$d_{p,m} = \frac{d_{p_i} + d_{p_{i-1}}}{2}$: Diámetro medio de las partículas retenidas entre un tamiz y el subsiguiente, μm ;

x_p : Fracción másica de las partículas con diámetro medio igual a $d_{p,m}$.

Sustituyendo los valores de las Tablas I y II en la ecuación 1 se obtiene el diámetro medio para las fracciones finas y gruesas igual a 621,83 y 5.360,74 μm respectivamente.

Tabla I – Análisis granulométrico de la paja de arroz.

Abertura de los tamices (μm)	Diámetro medio, d_{p_i} (μm)	Fracción de masa retenida, x_i (%)
-3350 + 2830	3090	0,3065
-2830 + 1680	2255	0,1395
-1680 + 1410	1545	0,0354
-1410 + 840	1125	0,1265
-840 + 595	717,5	0,07308
-595 + 297	446	0,2076
>297	148,5	0,1106

Tabla II – Análisis granulométrico de la paja de arroz.

Abertura de los tamices. (μm)	Diámetro medio, d_{p_i} (μm)	Fracción de masa retenida, x_i (%)
-6300 + 5660	5960	0,8180
-5660 + 4000	4002	0,1326
-4000 + 2380	3150	0,04398
2380- + 1680	1855	0,0035
-1680 + 1410	1545	0,000144
-1410 + 1000	1205	0,000027
>1000	500	0,0001

2. Análisis de características fundamentales del arroz y del material inerte.

2.1. Análisis inmediato de la paja de arroz.

El análisis inmediato fue realizado según las normas ASTM [11, 12, 13, 14, 15, 16]. La Tabla III presenta la relación de cada norma con su análisis respectivo. En ellas fueron utilizados pots de porcelana con tapa, estufa de la marca Quimis, modelo Q.314.242, mufla marca Merse, modelo Melf, balanza electrónica, marca Micronal, modelo B200, con precisión de 0,0001g y un desecador de vidrio y sílica gel. La Tabla IV presenta los valores medios de los análisis inmediatos de los residuos de paja de arroz.

Tabla III – Normas ASTM para la realización del análisis inmediato.

Norma	Parámetro
ASTM D-3172 ¹	Carbono fijo
ASTM D-3173	Humedad
ASTM D-3174	Ceniza
ASTM D-3175	Volátiles

¹ Calculado por diferencia

Tabla IV – Análisis inmediato de la paja de arroz en base seca

Volátiles ² (% b.s)	Cenizas (% b.s)	Carbono Fijo (% b.s)
69.3 $\pm$ 0,0044	15.8 $\pm$ 0,0027	14.9 $\pm$ 0,04

2.2. Análisis elemental de la paja de arroz.

El análisis elemental está relacionado con las fracciones másicas de los elementos químicos que constituyen el combustible (en el presente caso, los elementos son C, H y N, el oxígeno es determinado por diferencia). En la Tabla V se presentan los valores relativos al análisis elemental para la paja de arroz.

Tabla V – Resultado da análisis elemental de la paja de arroz en base seca

Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Nitrógeno (%)	Oxígeno (%)
38,9	5,1	2,17	37,9

2.3. Poder calorífico de la paja de arroz.

El poder calorífico de un combustible es el calor producido por la combustión completa de una cantidad unitaria, a volumen constante, en bomba calorimétrica presurizada internamente con oxígeno. De acuerdo con [15], las muestra de aproximadamente 1 g, sufre reacción de combustión en atmósfera de oxígeno a 3000 kPa. Esta técnica determina el poder calorífico superior del combustible, el cual puede ser convertido a poder calorífico inferior por métodos analíticos.

Los materiales para el análisis del poder calorífico son los siguientes:

- Solución patrón de alcali 0,0725 N. Para disolver 3.84 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3) en agua y diluir a 1 litro
- Patrón de ácido benzoico: Constituido de ácido benzoico P.A. que debe ser comprimido en pastilla antes de pesado.
- Indicador anaranjado o rojo de metilo.
- Oxígeno producto comercial sin purificación.

Los procedimientos para determinar el poder calorífico son los siguientes:

- Pesaje de las muestra: Controlar el peso de las muestra (incluyendo cualquier combustible auxiliar) de modo que la elevación de temperatura producida en su combustión sea igual aquella producida por la combustión de 0,9 a 1,1 g de ácido benzoico.
- Adicionar agua en la bomba: Adicione 1,0 ml de agua deionizada en el interior del cuerpo de la bomba antes de cerrarla para la colocación del oxígeno.
- Presurizar la bomba con 30 atm de oxígeno, presión manométrica, a temperatura ambiente.
- Ajustar la temperatura del agua del calorímetro antes de pesar.

En la determinación del poder calorífico (kJ/kg) de la paja de arroz se realizaron 4 ensayos. La Tabla VI presenta los valores para el poder calorífico superior.

Tabla VI – Poder calorífico de la paja de arroz.

Ensayo	Poder calorífico superior
1	15670
2	15674
3	15672
4	15672
Media =	15672

2.4. Densidad de la partícula de paja de arroz y arena.

En la Tabla VI se presentan los valores de las propiedades determinadas para arena y paja de arroz.

Material	Densidad (kg/m ³)
Paja de arroz	1020
Arena	2700

2.5. Análisis granulométrico del material inerte (arena).

Para el material inerte fue efectuado un análisis granulométrico, para lo cual se utilizó un conjunto de tamices de la serie *Tyler-Mesh*, y un equipamiento vibratorio de 60 Hz e ½ HP, marca Prodest. Para el análisis granulométrico se utilizó una serie de 11 tamices de malla cuadrada. La Tabla VII presenta datos referentes al análisis granulométrico del material inerte y diámetro medio utilizando la ecuación 1. El diámetro medio de las partículas de arena encontrado fue de 172 µm.

Tabla VII – Distribución granulométrica del material inerte utilizado en el lecho.

Abertura de los tamices (mm)	Diámetro medio d_{pi} (µm)	Fracción de masa retenida x_i
<3360	3360	0,00
-3360 + 1680	2520	0,0022
-1680 + 840	1260	0,0019
-840 + 590	715	0,0014
-590 + 420	505	0,0096
-420 + 297	359	0,072
-297 + 210	254	0,2064
-210 + 149	180	0,5066
-149 + 105	127	0,182
-105 + 75	90	0,473
-75 + 53	64	0,0054
> 53	26,5	0,00

2.6. Determinación experimental de la velocidad de mínima fluidización de la arena.

La velocidad de mínima fluidización fue determinada con la intención de poder seleccionar cual es la mejor, que represente el menor error en relación a la velocidad determinada experimentalmente. Los ensayos para establecer cual es la velocidad de mínima fluidización para arena de 172 µm fueron realizados en lecho fluidizado de 40 mm de diámetro y altura 1,5m de altura, con placa distribuidora perforada. La Figura 1 representa las pérdidas de carga del lecho contra la velocidad de fluidización. La velocidad de mínima fluidización fue determinada interceptando la curva de pérdida de carga en el lecho y el valor experimental encontrado fue de 0,06 m/s.

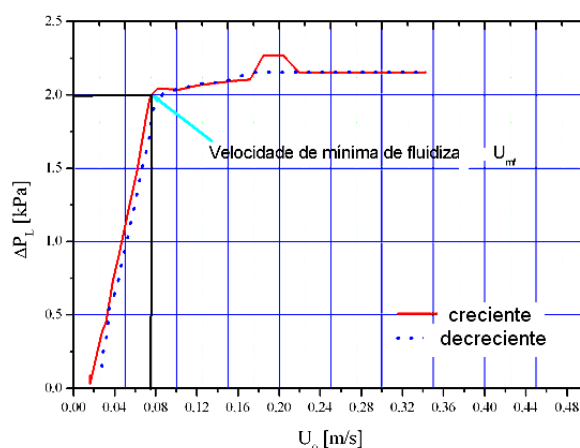


Figura 1 Pérdidas de carga del lecho contra la velocidad de fluidización.

3. Pirolisis en lecho fluidizado.

Se utilizó un reactor de lecho fluidizado de 100 mm de diámetro interno y altura de 2.2 m, un cuerpo cilíndrico con tres zonas, *plenum*, *el lecho fluidizado* y *el freeboard*. Alimentado con los gases de combustión provenientes de una cámara de combustión que quema GLP (gas licuado de petróleo) con relación estequiométrica. Los productos generados por la reacción de pirolisis fueron colectados por una sonda isocinética. Las cenizas y materiales sólidos arrastrados fueron recogidos en un ciclón. La Figura 2 presenta los aspectos generales del montaje. El sistema experimental fue constituido por el reactor de lecho fluidizado (1), sistema de alimentación (2), ciclón (3), sonda isocinética (4), cámara de combustión (5), filtro para particulado (6), frascos para el condensado y recipientes para baño de hielo (7), rotámetro (8), bomba de vacío (9), medidor de gas (10) compresor de tornillo (11).

El gas colectado fue analizado en un cromatógrafo de la marca CG-90, con detector de conductividad térmica

(DCT) que utilizó argón como gas de arrastre. Las columnas utilizadas en el cromatógrafo fueron tamiz Molecular 5 Å, de $3,15 \times 10^{-3}$ m de diámetro y 2 m de longitud y la Porapak N, de $3,175 \times 10^{-3}$ m de diámetro y 6 m de longitud.

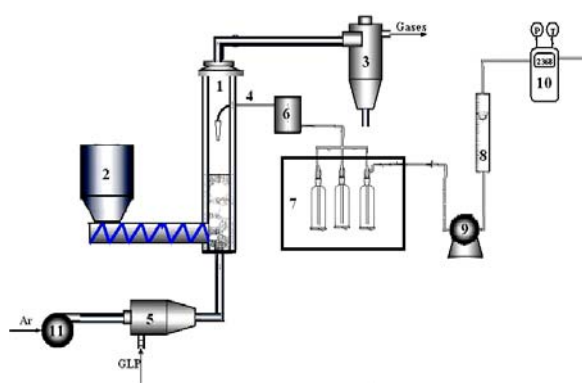


Figura 2. Representación esquemática del sistema experimental del reactor de lecho fluidizado para pirolisis de paja de arroz..

4. Resultados y discusión.

En la Tabla VIII aparecen relacionados los valores de las variables empleadas en los experimentos y en la IX los valores de los rendimientos de los productos de la pirolisis a partir de las condiciones de la tabla VIII.

La temperatura se presenta como el efecto más significativo para las dos respuestas rendimiento de la fracción gaseosa y fracción líquida, indicando que el proceso de pirolisis, independientemente de los varios pasos que el proceso parece envolver, parece existir algún consenso acerca de que el padrón de liberación de los volátiles ocurre en dos estadios principales, un primer estadio caracterizado por una reacción rápida a

bajas temperatura, que produce la mayor parte de los volátiles y un estadio posterior con reacciones lentas a temperaturas más elevadas con liberación de la fracción remanentes. La rápida liberación inicial puede ocurrir cerca de 80 a 90% de los volátiles, en cuanto que el estadio posterior es bastante más lento y contribuirá solamente con 10 a 20%.

Tabla VIII – Variables y niveles para el planeamiento factorial 2^3 con punto Central.

Nivel	Temp (°C)	Altura del lecho fijo (mm)	Velocidad de fluidización (m/s)
-1	400	0,18	0,3
0	500	0,135	0,4
1	600	0,18	0,5

El segundo efecto más significativo estadísticamente para las dos respuestas divergirá. Para el rendimiento de la fracción gaseosa el efecto de interacción entre la velocidad y altura fue el más significativo. El que se explica por la relación intrínseca que la velocidad y la altura tiene el tiempo de residencia. La liberación del 70% de los volátiles puede ocurrir en los primeros 25 a 35% del tiempo total para desvolatilización de la partícula, lo que indica que el tiempo que los volátiles permanecen en el lecho influye en la producción de gases. Por otro lado, el rendimiento de la fracción líquida fue afectado por la interacción entre temperatura y velocidad.

El aumento de la velocidad de fluidización provoca, a su vez, el aumento en el tamaño de las burbujas, lo que disminuye el área total de transferencia de calor y masa entre las fases sólidas y las burbujas. El tamaño y velocidad de las burbujas causan modificaciones en el padrón de mezcla de sólidos en el lecho y los volátiles son libertados en fase emulsión a una velocidad proporcional a velocidad de mixtura de los sólidos.

Tabla IX – Resultados de un planeamiento factorial 2^3 con punto central teniendo como respuesta el rendimiento de gas, rendimiento líquido y rendimiento de sólidos.

Ensayo	Temperatura (°C)	Velocidad fluidización (m/s)	Altura del lecho fijo (mm)	Rendimiento de gas	Rendimiento de liquido	Rendimiento sólidos
01	+	+	+	54,5	27,3	16,5
02	-	+	+	27,2	52,7	18,2
03	+	-	+	56,2	28,4	12,4
04	-	-	+	29,3	51,7	14,2
05	+	+	-	53,7	24,4	16,5
06	-	+	-	26,3	49,2	19,2
07	+	-	-	59,5	22,3	17,4
08	-	-	-	23,4	61,3	16,4
09	0	0	0	39,5	32,4	13,2
10	0	0	0	41,1	30,4	14,7

Con todo esto, es necesario tener en cuenta que la velocidad de mezcla de los sólidos es función de la posición de los puntos de alimentación, velocidad de fluidización, altura del lecho y geometría del reactor.

En los ensayos experimentales realizados en este trabajo, la alimentación de la paja de arroz fue efectuada en la base del lecho, luego encima de la placa distribuidora, el que tornó posible la observación de las partículas de paja de arroz durante los períodos iniciales de su presencia en el reactor.

El efecto de interacción entre temperatura y velocidad es significativo para rendimiento de la fracción de sólidos, dependiendo así de las características hidrodinámicas del lecho fluidizado.

Los residuos obtenidos en el lecho fueron sometidos a análisis en termogravimetría para evaluar si existía alguna cantidad restante de carbono. La tasa de calentamiento fue de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de $50\text{ ml}/\text{min}$ y temperatura final de 1000°C . Se demostró que los residuos recogidos en el interior del reactor presentaron una cantidad de material que fue decompuesta térmicamente, indicando la existencia de una cantidad de carbono y material volátil, dicha descomposición se muestra en la figura 3.

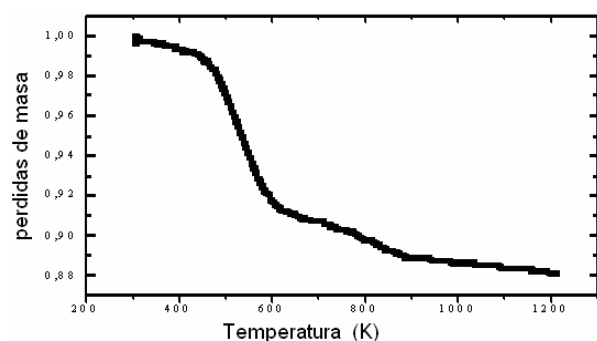


Figura 3. Curva de pérdida de masa de los residuos sólidos retirado de el interior del reactor.

Una de las variables más importantes y que afecta de forma dramática el proceso de combustión del carbón es la temperatura de operación del reactor. La comparación de la evolución de la temperatura a lo largo del reactor es fundamental también para interpretar y comprender el comportamiento de las diferentes especies gaseosas en el reactor, y en particular el monóxido de carbono.

En la figura 4 son presentados los perfiles de temperatura obtenidos durante la pirolisis rápida de la paja de arroz en lecho fluidizado para cada condición de operación de el reactor.

Una primera cuestión que importa esclarecer es considerar que la temperatura del lecho se mantiene constante durante el ensayo, ya que realmente los valores de temperatura presentados son, medias temporal de las fluctuaciones de temperatura del lecho.

Se observa la ocurrencia de oscilaciones de la temperatura del lecho fluidizado durante el proceso de pirolisis.

La fluctuación de la temperatura del lecho está de cierto modo asociada al padrón de circulación de los sólidos en el lecho. En un primer análisis se puede pensar que esa fluctuación de temperatura fuese debida a la calidad de fluidización del lecho. No obstante, se puede considerar que el lecho estaba perfectamente fluidizado, presentando un burbujear vigoroso, el que también se podía constatar mediante observación visual de la superficie del lecho. La inyección de biomasa en el lecho fluidizado conduce a una disminución de la temperatura del lecho por la necesidad de calor que la reacción de pirolisis necesita. Enseguida la temperatura vuelve a su punto de partida cuando termina la reacción.

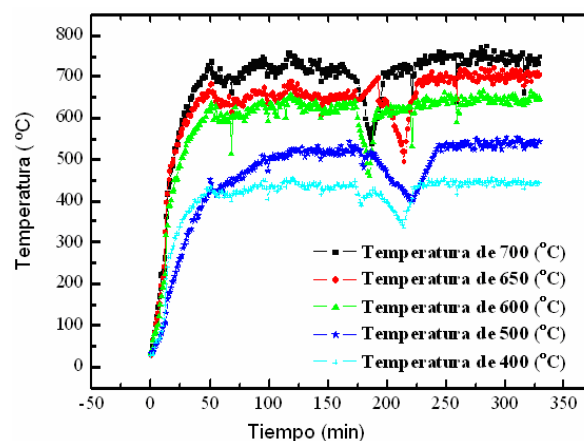


Figura 4. Perfil de temperatura del lecho fluidizado para las condiciones experimentales.

El análisis del comportamiento del CO en el reactor es imprescindible, no solo como indicador de eficiencia del proceso de pirolisis, también en su relación con otras especies presentes en el ambiente de degradación térmica, en particular su interacción con la emisión de otras especies gaseosas.

En ese sentido, se estudió el comportamiento del CO para cinco temperaturas ($400, 500, 600, 650, 700^{\circ}\text{C}$), para una tasa de alimentación de $104\text{ g}/\text{min}$ durante 1 minuto, después la inyección de biomasa era suspendida. La velocidad de fluidización fue mantenida constante con el valor de $0,3\text{ m/s}$.

Si se compara los perfiles, se observa que durante la pirolisis de la paja de arroz existe una variación de la concentración de CO, apareciendo mayores valores para las temperaturas superiores. Se observa después del máximo de la concentración de CO, una disminución brusca en los valores de concentración cayendo para los valores iniciales como se observa en la figura V. Se cree que ese comportamiento fue debido a la liberación de volátiles que consumen el mismo carbono volátil, necesario para la formación de CO.

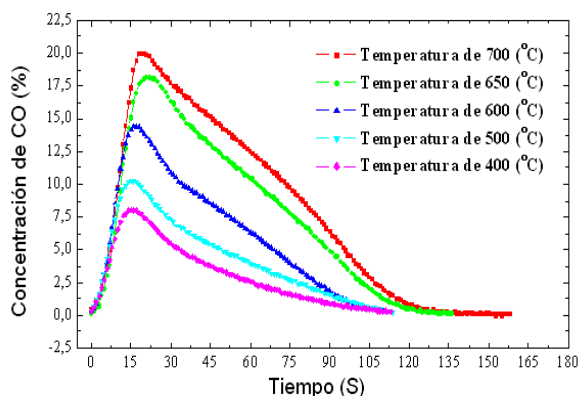


Fig. 5 – Perfiles de Concentración de CO para el proceso de pirolisis rápida de la paja de arroz.

5. Conclusiones.

Los resultados de la pirolisis rápida de la paja de arroz en lecho fluidizado en las condiciones de nuestra investigación nos permite concluir que:

1. La temperatura tiene la influencia más significativa en los porcentajes de gas y líquido durante la pirolisis rápida de la paja de arroz.
2. En la medida que aumenta la temperatura disminuye el porcentaje a líquido contrario al aporte a gas.
3. El tiempo que los volátiles permanecen en el lecho influye en la producción de gases.
4. El rendimiento de la fracción líquida depende de la interacción entre temperatura y velocidad.
5. El rendimiento de la fracción de sólidos depende de las características hidrodinámica del lecho fluidizado.

6. Referencias.

1. Abdel-Azim A., Mahmoud B. H., Farhat M. S, Synthesis of unsaturated polyester resins for large

sized composites, Polymer for Advanced Technologies, v.5, p.269-274, 1994.

2. Abd El-Wahab, M.M.M., Thermal decomposition kinetics of some new unsaturated polyesters, *Thermochimica Acta*, v.256, p. 271-280, 1995.
3. Associação Brasileira Materiais Compositos. Dados de mercados, São Paulo, 2002. Disponível em <http://www.abmaco.org.br>. Novembro de 2002.
4. Associação Brasileira De Normas Técnicas (1987). NBR 10.004 Resíduos Sólidos: classificação Rio de Janeiro, 1987, 24 p.
5. Agarwal, P.K., Genetti, W.E.; Lee, Y.Y. Model for Devolatilization of Coal Particles in Fluidized Beds, *Fuel*, v. 63, p.1157-1165, 1984.
6. Agrawal, P. K., Distributed kinetic parameters for methane evolution during coal pyrolysis, *Fuel*, v. 64, p. 870-872, 1985.
7. Agrawal R. K. e Sivasubramanian M.S., Integral approximation for nonisothermal kinetics, *AIChE Journal*, v.33, p.1212-1214, 1987.
8. Agrawal R. K., Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose I. The three reaction model, *The Canadian Journal of Chemical engineering*, v.66, p.403-412, 1988.
9. Aiman S., Stubington J. F. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates *Biomass and Bioenergy*, v. 5, p. 113-120, 1993.
10. Alves S. S., Figueiredo J. L., Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multistage isothermal thermogravimetry *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 13, p. 123-134, 1988.
11. ASTM, D-3172, v.05.05, Philadelphia:, 1983a.
12. ASTM, D-3173, v. 05.05, Philadelphia:, 1983b.
13. ASTM, D-3174, v. 05.05, Philadelphia:, 1983c.
14. ASTM, D-3175, v. 05.05, Philadelphia:, 1983d.
15. ASTM, D-2015, v. 05.05, Philadelphia:, 1983e.
16. ASTM Standard guide for the development of standards relating the proper use recycles plastics. D5033-90 Philadelphia, v.8.3, 1991.

Influence of several factors in the products performances of the fast pyrolysis of rice in bed fluidized.

Abstract.

The biomass has received considerable attention as an alternative for the obtaining energy. A great number of processes, chemical as biological and thermal, they have been proposed to convert this biomass in high-quality fuel. Among them, it has been used extensively that of pyrolysis, that consists of the destructive distillation of the organic matter to high temperatures and in absence of oxygen. In this work we will analyze the influence of you determined factors thermodynamics in the fast pyrolysis of the straw of rice for the obtaining of biofuel.

Key words: fast pyrolysis, bed fluidized.