

# Catalytic pyrolysis of the Empty Fruit Bunches of the Oil Palm and the Sugarcane Bagasse: Non-Isothermal Thermogravimetric Kinetic Analysis

Victor Pretell, MSc<sup>1</sup>, Raymundo Erazo, Dr<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretell@fip.uni.edu.pe

<sup>2</sup>Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú, ray2erazo@yahoo.es

**Abstract**– The kinetics of the catalytic pyrolysis of the empty fruit bunches of the oil palm (EFB) and the sugarcane bagasse (SCB) were investigated, using the non-isothermal thermogravimetric analysis. Two isoconversional methods were applied, the Friedman differential method and the Ozawa-Flynn-Wall integral method. Five catalysts were evaluated: Equilibrium catalyst of FCC (Z2), ZSM-5 in pellet (Z3), zeolite ZSM-5 in spherical pellet (Z4), Zeolite Y powder (Z5) and zeolite ZSM-5 powder (Z6). The activation energy in the pyrolysis of the biomass with and without catalyst was calculated. Biomass with a particle size between 177 to 250  $\mu\text{m}$  was mixed with an equal amount of catalyst (particle size less than 250  $\mu\text{m}$ ). In the thermogravimetric analyzer, it was heated from 30 °C to 900 °C under non-isothermal conditions at four heating rates 5, 10, 15 and 20 °C/min respectively, using nitrogen at 60 cm<sup>3</sup>/min as inertizing gas. Regarding the SCB, it was obtained that the catalyst Z2 had the lowest activation energy of 123.26 kJ/mol (OFW) and 123.91 kJ/mol (Friedman) and the BCA without catalyst 139.57 kJ/mol (OFW) and 147.88 kJ/mol (Friedman) which indicates that it is the most useful for catalytic pyrolysis of SCB. In the pyrolysis of the EFB, activation energy values of 158.19 kJ / mol (OFW) and 146.56 kJ / mol (Friedman) were obtained without catalyst and that catalyst Z2 had the lowest values of activation energy, 114.48 kJ/mol (OFW) and 102.55 kJ/mol (Friedman), which indicates that it is suitable for catalytic pyrolysis of EFB. The catalyst with the highest activation energy was Z5 for both biomass and both methods (OFW and Friedman). For the SCB, values of 168.47 kJ/mol (OFW) and 168.42 kJ/mol (Friedman) were obtained and for EFB 163.77 kJ / mol (OFW) and 189.27 kJ/mol (Friedman), this indicates that it is not suitable for catalytic pyrolysis of SCB and EFB.

**Keywords**– Pyrolysis, Isoconversion, Thermogravimetric analysis, Kinetic, Catalyst.

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.69>

ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

# Pirólisis Catalítica de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera y el Bagazo de Caña de Azúcar: Análisis Cinético Termogravimétrico No Isotérmico

Victor Pretell, MSc<sup>1</sup>, Raymundo Erazo, Dr<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretell@fip.uni.edu.pe

<sup>2</sup>Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú, ray2erazo@yahoo.es

**Resumen—** Se investigó la cinética de la pirólisis catalítica de los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera (RFV) y del bagazo de caña de azúcar (BCA), usando el análisis termogravimétrico no isotérmico. Se aplicaron dos métodos isoconversionales el método diferencial de Friedman y el método integral de Ozawa-Flynn-Wall. Se evaluaron cinco catalizadores: Catalizador de equilibrio de FCC (Z2), ZSM-5 en pellet (Z3), zeolita ZSM-5 en pellet esférico (Z4), Zeolita Y en polvo (Z5) y zeolita ZSM-5 en polvo (Z6). Se calculó la energía de activación en la pirólisis de la biomasa con y sin catalizador. La biomasa con un tamaño de partícula entre 177 a 250  $\mu\text{m}$  se mezcló con una cantidad igual de catalizador (tamaño de partícula menor a 250  $\mu\text{m}$ ). En el analizador termogravimétrico se calentó de 30 °C a 900 °C en condiciones no isotérmicas a cuatro regímenes de calentamiento 5, 10, 15 y 20 °C/min respectivamente, empleando nitrógeno a 60  $\text{cm}^3/\text{min}$  como gas inertizante. Respecto al BCA se obtuvo que el catalizador Z2 tenía la energía de activación más baja y de 123.26 kJ/mol (OFW) y 123.91 kJ/mol (Friedman) y el BCA sin catalizador 139.57 kJ/mol (OFW) y 147.88 kJ/mol (Friedman) lo que indica que es el más útil para la pirólisis catalítica del BCA. En la pirólisis de los RFV se obtuvo valores de la energía de activación de 158.19 kJ/mol (OFW) y 146.56 kJ/mol (Friedman) sin catalizador y que el catalizador Z2 tuvo los menores valores de la energía de activación, 114.48 kJ/mol (OFW) y 102.55 kJ/mol (Friedman) respectivamente, lo que indica que es el adecuado para la pirólisis catalítica de los RFV. El catalizador con mayor energía de activación fue el Z5 para ambas biomásas y ambos métodos (OFW y Friedman). Para el BCA se obtuvo valores de 168.47 kJ/mol (OFW) y 168.42 kJ/mol (Friedman) y para los RFV 163.77 kJ/mol (OFW) y 189.27 kJ/mol (Friedman).

**Palabras clave—** Pirólisis, Isoconversión, Análisis termogravimétrico, Cinética, Catalizador.

**Abstract—** The kinetics of the catalytic pyrolysis of the empty fruit bunches of the oil palm (EFB) and the sugarcane bagasse (SCB) were investigated, using the non-isothermal thermogravimetric analysis. Two isoconversional methods were applied, the Friedman differential method and the Ozawa-Flynn-Wall integral method. Five catalysts were evaluated: Equilibrium

catalyst of FCC (Z2), ZSM-5 in pellet (Z3), zeolite ZSM-5 in spherical pellet (Z4), Zeolite Y powder (Z5) and zeolite ZSM-5 powder (Z6). The activation energy in the pyrolysis of the biomass with and without catalyst was calculated. Biomass with a particle size between 177 to 250  $\mu\text{m}$  was mixed with an equal amount of catalyst (particle size less than 250  $\mu\text{m}$ ). In the thermogravimetric analyzer, it was heated from 30 °C to 900 °C under non-isothermal conditions at four heating rates 5, 10, 15 and 20 °C/min respectively, using nitrogen at 60  $\text{cm}^3/\text{min}$  as inertizing gas. Regarding the SCB, it was obtained that the catalyst Z2 had the lowest activation energy of 123.26 kJ/mol (OFW) and 123.91 kJ/mol (Friedman) and the BCA without catalyst 139.57 kJ/mol (OFW) and 147.88 kJ/mol (Friedman) which indicates that it is the most useful for catalytic pyrolysis of SCB. In the pyrolysis of the EFB, activation energy values of 158.19 kJ/mol (OFW) and 146.56 kJ/mol (Friedman) were obtained without catalyst and that catalyst Z2 had the lowest values of activation energy, 114.48 kJ/mol (OFW) and 102.55 kJ/mol (Friedman), which indicates that it is suitable for catalytic pyrolysis of EFB. The catalyst with the highest activation energy was Z5 for both biomass and both methods (OFW and Friedman). For the SCB, values of 168.47 kJ/mol (OFW) and 168.42 kJ/mol (Friedman) were obtained and for EFB 163.77 kJ/mol (OFW) and 189.27 kJ/mol (Friedman), this indicates that it is not suitable for catalytic pyrolysis of SCB and EFB.

**Keywords—** Pyrolysis, Isoconversion, Thermogravimetric analysis, Kinetic, Catalyst.

## I. INTRODUCCIÓN

La demanda mundial de energía es creciente y para el 2040 se espera que el 85 % se cubra con energías renovables y con gas natural, además las energías renovables serán la mayor fuente de generación de energía eléctrica [1]. La biomasa es una de las tres fuentes de energía primaria más abundante en el planeta después del carbón y los hidrocarburos fósiles (petróleo y gas natural).

El Perú es un país de ingresos medios que en los últimos veinte años ha tenido un crecimiento sostenido, esto se ha reflejado en el campo de los cultivos agroindustriales para exportación y uso doméstico. Cultivos la palma aceitera y la

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.69>

ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

caña de azúcar que en el año 2000 producían 181,155 toneladas y 7.13 millones de toneladas, al año 2018 produjeron 921,001 toneladas y 11.72 millones de toneladas respectivamente, esto ha significado prácticamente quintuplicar la producción de palma aceitera y casi duplicar la producción de caña de azúcar. Este crecimiento trae aparejada la producción de grandes cantidades de residuos lignocelulósicos como los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera (RFV) y el bagazo de caña de azúcar (BCA), que pueden originar problemas de tipo ambiental y de salud como la propagación de enfermedades en los cultivos [2]. Esta biomasa residual es una carga atractiva como fuente potencial de hidrocarburos y productos químicos con casi cero emisiones de dióxido de carbono [3].

La pirólisis es un proceso termoquímico donde la biomasa es sometida a calentamiento en ausencia de oxígeno y puede ser convertida en productos gaseosos, líquidos (tar) y sólidos (char), estos productos pueden ser usados como combustibles o precursores para la obtención de productos químicos, las ventajas de la pirólisis respecto a la gasificación y combustión es que tiene menores requerimientos de temperatura, que procede en ausencia de oxígeno y da productos líquidos de alta calidad [3], [4], [5], [6], pese a ello la transformación de la biomasa por pirólisis es altamente dependiente de la cinética de las reacciones de pirólisis, por eso es necesario conocer la cinética de la pirólisis de la biomasa para poder diseñar, modelar y optimizar adecuadamente el reactor, equipo clave en los procesos a escala industrial [7].

Las zeolitas son un tipo de aluminosilicato cristalino con poros homogéneos y estructura tridimensional, formado por tetraedros de silicio y aluminio que están coordinados por puentes de oxígeno no lineales. Debido a sus propiedades ácidas y a la selectividad de forma se aplican en la pirólisis catalítica de la biomasa lignocelulósica y por ello están siendo estudiadas extensamente. Las zeolitas como la ZSM-5 son efectivas para convertir los compuestos altamente oxigenados contenidos en el biopetróleo en aromáticos como el benceno, tolueno y xileno (BTX). El catalizador de equilibrio de los procesos de craqueo catalítico fluidizado que se emplean en la refinación del petróleo esta básicamente compuestos por zeolita-Y con cantidades variables de aditivos que pueden ser ZSM-5, cada cierto periodo de tiempo se retira una cantidad del catalizador para ser reemplazado por catalizador fresco porque el catalizador va perdiendo parte de su actividad catalítica ya que se depositan coque y metales sobre su superficie. Se estima que en una unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC) se puede generar entre 300-600 ton/año de catalizador gastado [8], [9].

La cinética de la pirólisis de la biomasa es comúnmente estudiada por análisis termogravimétrico (TGA), esta técnica permite medir la pérdida de masa versus el tiempo o la temperatura en una atmósfera sin oxígeno y a una velocidad de calentamiento constante. El análisis termogravimétrico se puede desarrollar a condiciones isotérmicas o no isotérmicas. Se prefieren las condiciones no isotérmicas porque pese a que son más sensibles al ruido experimental son menos

susceptibles a los errores en la medición de la masa, y también se requieren menos datos que en el caso del análisis isotérmico [10], [11]. La Confederación Internacional para Análisis Térmicos y Calorimetría (ICTAC) a través de su comité de cinética ha establecido una serie de lineamientos para la obtención de datos cinéticos válidos que se centran en el control de la temperatura, velocidad de calentamiento, tipo y flujo de la atmósfera gaseosa y presión que se establecen en el equipo y la forma y tamaño de la muestra a procesar [12]. El propósito del análisis cinético desde el punto de vista computacional es establecer relaciones matemáticas entre la velocidad de descomposición de la biomasa, la conversión y la temperatura, para ello la forma más directa es determinar el triplete cinético: Energía de activación ( $E_a$ ), factor de frecuencia ( $A$ ) y modelo de la reacción  $f(\alpha)$  [13]. Para ello hay varios métodos que se pueden aplicar, los cuales se pueden clasificar en dos tipos generales: a) ajuste de las funciones y b) cinética libre (isoconversional). En el primer caso los datos termogravimétricos se ajustan por correlación estadística a una serie de modelos matemáticos (diferenciales o integrales) que determinan los modelos cinéticos de la reacción. En el segundo caso no se requiere suponer un modelo de la reacción y se puede determinar los parámetros cinéticos precisos basados en los datos termogravimétricos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento [14], [15]. El método isoconversional se subdivide en diferencial e integral, para el caso diferencial la aproximación propuesta por Friedman es la más usada; en el caso integral hay varias aproximaciones como las de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Starink [13].

La biomasa lignocelulósica se compone de celulosa, hemicelulosa y lignina más una pequeña cantidad de extraíbles y ceniza. La celulosa es el componente más abundante de la biomasa (40 – 60 %), y está compuesta de cadenas largas de unidades de glucosa, pero difiere en cada biomasa en los extremos de la cadena, grado de polimerización y la cristalinidad. La pirólisis de la celulosa ocurre entre los 315 °C a 400 °C y la energía de activación esta entre 166–250 kJ/mol. La hemicelulosa está compuesta de heteropolisacáridos y es el 15 - 30 % de la biomasa. La pirólisis se da en el rango de 220 °C a 315 °C y la energía de activación entre 169.7–186.8 kJ/mol. La lignina se compone de tres unidades básicas: alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol p-coumarílico. Estas unidades se unen y forman una estructura tridimensional amorfa que representa el 10 - 25 % de la biomasa. La pirólisis de las muestras de lignina ocurre en un rango de temperatura de 44 °C a 824 °C con la energía de activación en el rango de 237.1–266.6 kJ/mol [8], [16].

En este trabajo se investiga la cinética de la pirólisis catalítica de los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera y del bagazo de caña de azúcar, usando el análisis termogravimétrico no isotérmico con el objetivo de comparar la actividad de catalizadores zeolíticos como la zeolita-Y, ZSM-5 y catalizador de equilibrio de FCC.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### A. Muestras de biomasa

Se obtuvieron muestras de dos biomásas residuales: 50 kg de bagazo adquiridos en la Empresa Agroindustrial Pomalca S.A.A. localizada en el distrito de Pomalca, provincia de Chiclayo, Perú y 50 kg de RFV en una plantación particular ubicada en el distrito y provincia de Lamas, Perú. Todas las muestras fueron secadas en un espacio ventilado pero techado durante 15 días hasta que la humedad fue menor al 10%, luego fueron molidas en un molino de cuchillas hasta un tamaño de partícula menor a 850  $\mu\text{m}$  y posteriormente fueron tamizadas a diferentes tamaños de malla según lo requerían los análisis respectivos. Todas las muestras fueron almacenadas en recipientes herméticos y en ambiente ventilado para su uso posterior. La caracterización de la biomasa fue reportada en una publicación anterior [17], parte de ella se muestra en la Tabla I.

TABLA I  
ANÁLISIS ELEMENTAL, PRÓXIMO, QUÍMICO Y PODER CALORÍFICO

Parámetro	Biomasa	
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera
Análisis Elemental (%) <sup>a</sup>		
C	45.13	45.31
H	6.37	6.46
N	0.21	0.47
S	0.05	0.07
O <sup>b</sup>	41.07	41.15
Análisis Próximo (%)		
Humedad	1.80	3.66
Ceniza	7.04	6.30
Materia Volátil	77.78	72.43
Carbono Fijo <sup>c</sup>	13.38	17.61
Análisis Químico (%)		
Holocelulosa	60.13	63.11
Lignina	26.01	27.75
Celulosa	46.63	45.53
Hemicelulosa <sup>d</sup>	13.50	17.58
Poder Calorífico (kJ/kg)		
PCS <sup>e</sup>	18281.79	17313.72

<sup>a</sup> Resultados en base seca

<sup>b</sup> El % oxígeno = 100 - %C - %H - %N - %S - %Ceniza<sub>(base seca)</sub>

<sup>c</sup> El carbono fijo se obtuvo por diferencia

<sup>d</sup> MV = Materia Volátil, CF = Carbono Fijo

<sup>e</sup> PCS, Poder Calorífico Superior

### B. Catalizadores

Los catalizadores empleados se muestran en la Tabla II, se emplearon cinco catalizadores: a) catalizador de equilibrio de craqueo catalítico de una refinería local en la ciudad de

Lima, Perú, en general el catalizador de equilibrio esta compuesto de zeolitas HY o USY, b) zeolita ZSM-5 en pellet, zeolita ZSM-5 en polvo y zeolita Y en polvo adquiridas a ACS Material LLC y c) zeolita ZSM-5 esférica adquirida a Naik Chemical Industry Equipment Packing Co., Ltd., no se realizó ningún pretratamiento a los catalizadores antes de su uso, los pellets fueron molidos a polvo en un mortero de ágata y tamizados a un tamaño menor a 250  $\mu\text{m}$  cuando fue necesario. Para el análisis BET se empleó un analizador Gemini VII 2390t de Micromeritics Instrument Corporation.

TABLA II  
PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES ZEOLÍTICOS

Catalizador	Datos del fabricante				Área superficial BET <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)
	Tipo	Forma	Razón molar, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Densidad aparente (cm <sup>3</sup> /g)	
Cat. de FCC <sup>b</sup>	Granular	N.D.	N.D.	0.934	126
ZSM-5 <sup>c</sup>	Pellet	Na <sup>+</sup>	360	0.68	377
ZSM-5 <sup>d</sup>	Esferas	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	25 - 30	0.60 ~ 0.70	234
Y <sup>c</sup>	Polvo	H <sup>+</sup>	>5	N.D.	596
ZSM5 <sup>c</sup>	Polvo	H <sup>+</sup>	360	N.D.	358

<sup>a</sup> Medido a muestras de catalizador con tamaño de partícula < 250  $\mu\text{m}$

<sup>b</sup> Catalizador de equilibrio de FCC, datos obtenidos de [18]

<sup>c</sup> ACS Material LLC, USA

<sup>d</sup> Naik Chemical Industry Equipment Packing Co., Ltd., China

N.D. No Disponible

TABLA III  
CODIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS

Código	Descripción
BCA o RFV	Biomasa sin catalizador
Z2	Catalizador de equilibrio de FCC + Biomasa
Z3	ZSM-5 en pellet (G360) + Biomasa
Z4	ZSM-5 en pellet esférico + Biomasa
Z5	Zeolita Y (Y-RE16), polvo + Biomasa
Z6	ZSM-5 polvo (P-360), polvo + Biomasa

### C. Análisis termogravimétrico no isotérmico

Para el análisis termogravimétrico no isotérmico se empleó un analizador TGA 4000 de Perkin Elmer. Las muestras de biomasa con un tamaño de partícula entre 177 a 250  $\mu\text{m}$  fueron mezcladas con una cantidad igual de catalizador (tamaño de partícula menor a 250  $\mu\text{m}$ ), se colocaron en un desecador por 12 horas y luego se tomó 1 a 2 mg de esa mezcla y se lo colocó en un crisol de alúmina y se calentó de 30 °C a 900 °C en condiciones no isotérmicas a cuatro regímenes de calentamiento 5, 10, 15 y 20 °C/min respectivamente. La primera etapa de calentamiento fue de 30 °C a 105 °C a 5 °C/min y se mantuvo en 105 °C por 15 minutos para eliminar la humedad residual de las muestras, luego se calentó de 105 °C a 900 °C según la velocidad de calentamiento deseada (5, 10, 15 y 20 °C/min) y cuando se

llegó a 900 °C se mantuvo por 10 minutos. Como gas inertizante se usó nitrógeno a 60 cm<sup>3</sup>/min durante todo el proceso. Cada experimento se repitió al menos tres veces para asegurar la repetibilidad.

#### D. Análisis cinético

Considerando la conversión  $\alpha$  de la muestra como:

$$\alpha = \frac{m_o - m}{m_o - m_f} \quad (1)$$

Donde:  $m_o$  es la masa inicial de la muestra,  $m$  la masa en cualquier momento y  $m_f$  la masa final de la muestra. Luego la descomposición térmica de la biomasa se puede expresar por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Siendo:  $T$  la temperatura,  $f(\alpha)$  el modelo de la reacción y  $k(T)$  la constante de la velocidad de la reacción expresada por la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (3)$$

Donde:  $A$  es el factor de frecuencia (min<sup>-1</sup>),  $E$  la energía de activación (kJ/mol),  $R$  la constante universal de los gases (8.314 x 10<sup>-3</sup> kJ/K.mol) y  $T$  la temperatura en K. Para determinar la energía de activación empleando los datos generados por el análisis termogravimétrico hay varias aproximaciones de las cuales consideramos una aproximación isoconversional diferencial (Friedman) e isoconversional integral (Ozawa-Flynn-Wall).

1) *Método de Friedman*: Si se tiene que el programa de calentamiento varía linealmente según:

$$T = T_o + \beta t \quad (4)$$

Donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento, diferenciando la ecuación (4) respecto a  $t$  y combinando con la ecuación (2) y (3) se tiene:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = (e^{-E/RT})(A f(\alpha)) \quad (5)$$

Tomado logaritmo natural a la ecuación (5) se tiene:

$$\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})_{\alpha,i} = \ln(A_\alpha f(\alpha)) - \frac{E}{RT_{\alpha,i}} \quad (6)$$

Donde  $\alpha$  es la conversión e  $i$  denota la velocidad de calentamiento  $\beta$ . Luego para un  $\alpha$  cualquiera el valor de  $E_\alpha$  se puede hallar de la pendiente de la recta obtenida por graficar

$$\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})_{\alpha,i} \text{ vs. } \frac{1}{T_{\alpha,i}}$$

0.1 a 0.9 para la conversión  $\alpha$  y a un paso de 0.05. El método de Friedman tiene como ventaja que se puede aplicar no solamente a un programa de calentamiento lineal sino que podemos aplicarlo a la temperatura real de la muestra la cual se puede desviar de la temperatura establecida por el efecto térmico inducido por el proceso, su desventaja radica en que es sensible al ruido experimental de los datos termogravimétricos que son de naturaleza integral [19].

2) *Método de Ozawa-Flynn-Wall (OFW)*: Los datos integrales son mejor tratados por métodos isoconversionales integrales, si combinamos la ecuación (2) y (3) se tiene:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = Ae^{-E/RT} dt \quad (7)$$

Integrando la ecuación (7) tenemos:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t Ae^{-E/RT} dt \quad (8)$$

Como  $f(\alpha)$  no se conoce, entonces  $\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$  puede ser

expresada como  $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$  lo que viene a ser la forma

integral del modelo de reacción, acomodando la ecuación (8) queda como:

$$g(\alpha) = A \int_0^t e^{-E/RT} dt \quad (9)$$

si el programa de calentamiento es lineal y expresado por la ecuación (4), diferenciando respecto a  $T$  y reemplazando en la ecuación (9) se tiene:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (10)$$

La integral no tiene una solución analítica y se resuelve por integración numérica o por una función de aproximación. OFW propone la aproximación de Doyle [20] para  $p(x) = 0.0048e^{-1.052E/RT}$ , reemplazando en la ecuación (10) se

tiene  $\beta = (\frac{AE}{Rg(\alpha)})(0.00484)e^{-1.052E/RT}$ , tomando logaritmo

natural y acomodando queda:

$$\ln(\beta) = \ln(\frac{AE}{Rg(\alpha)}) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT_{\alpha,i}} \quad (11)$$

Entonces para un  $\alpha$  cualquiera el valor de  $E_\alpha$  se puede obtener de la pendiente de la recta obtenida de graficar  $\ln(\beta)$  vs.  $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$ .

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### A. Análisis termogravimétrico no isotérmico

En la Fig. 1 se identifican tres regiones, en la primera región desde la temperatura inicial hasta 120 °C se da la etapa de deshidratación y pérdida parcial de volátiles, la segunda etapa se da entre 120 °C hasta 410 °C que implica la descomposición de la hemicelulosa (220 °C – 315 °C) y la celulosa (315 °C – 400 °C) así como el desprendimiento de compuestos volátiles, aquí ocurre la máxima descomposición de la biomasa, luego en una tercera etapa entre 410 °C a 650 °C se da la descomposición de la lignina, y la oxidación del biochar [21]. De la Fig. 1 (curva DTG) se obtienen las temperaturas de máxima descomposición de las biomásas estudiadas, para el BCA a 350.72 °C se ha descompuesto hasta el 55.27 %, para los RFV a 317.28 °C se descompone hasta el 46.83 %. La biomasa que se descompone más es el BCA, seguido por los RFV. Este orden es similar al establecido por

la relación MV/CF expuesta en la Tabla I. Si analizamos la Fig. 2 vemos que, a los regímenes de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min, todas las curvas TGA muestran un comportamiento similar con las tres regiones mencionadas anteriormente, el comportamiento es análogo para los RFV.

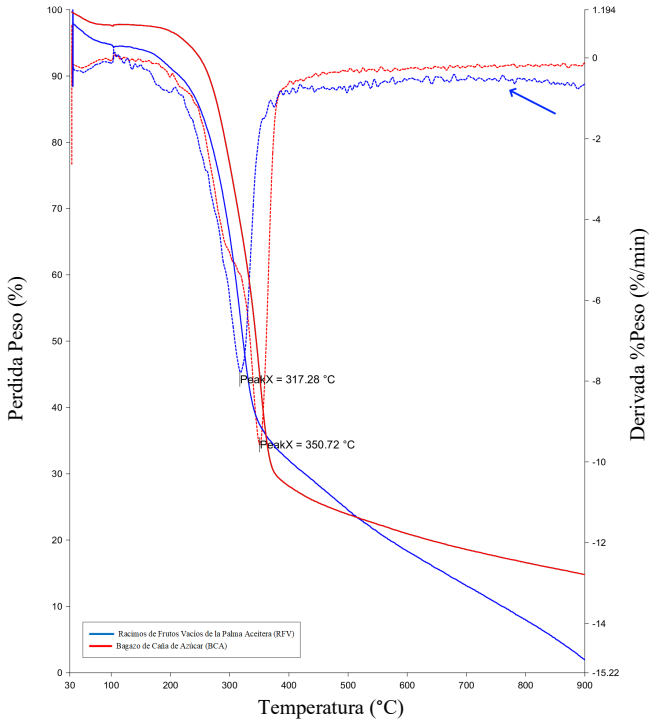


Fig. 1 Curvas TGA y DTG del Bagazo de Caña de Azúcar y de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera, obtenidas a  $\beta=10$  °C/min, flujo de  $N_2$  de 60 cm<sup>3</sup>/min

B. Análisis cinético

De los resultados obtenidos por el análisis termogravimétrico se decidió trabajar en el rango de 200 °C a 700 °C para el análisis cinético empleando los métodos de Ozawa-Flynn-Wall y Friedman, para determinar la energía de activación de las muestras de biomasa y de los diferentes catalizadores evaluados.

1) *Bagazo de caña de azúcar*: En las Tablas IV y V se muestran los valores de la energía de activación para el rango de conversión de 0.05 a 0.80 calculado por los métodos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) y Friedman respectivamente. En ambos métodos el coeficiente de regresión lineal promedio  $R^2$  está entre 0.823 a 0.991 para el método de OFW y 0.807 a 0.991. En la Fig. 3 se graficó la energía de activación promedio del BCA sin y con catalizador, según los dos métodos cinéticos empleados. Si el catalizador adecuado es aquel que presenta la energía de activación promedio más baja respecto al de la biomasa sin catalizador se tiene que Z2 (catalizador de equilibrio de FCC) es el mejor según ambos métodos cinéticos. Asimismo, Z5 (zeolita HY) no es adecuada porque su energía de activación es mayor que el de la biomasa sin catalizador. Los otros catalizadores Z3, Z4 y Z6 son

diferentes formas del ZSM-5 y todos presentan valores relativamente cercanos entre sí.

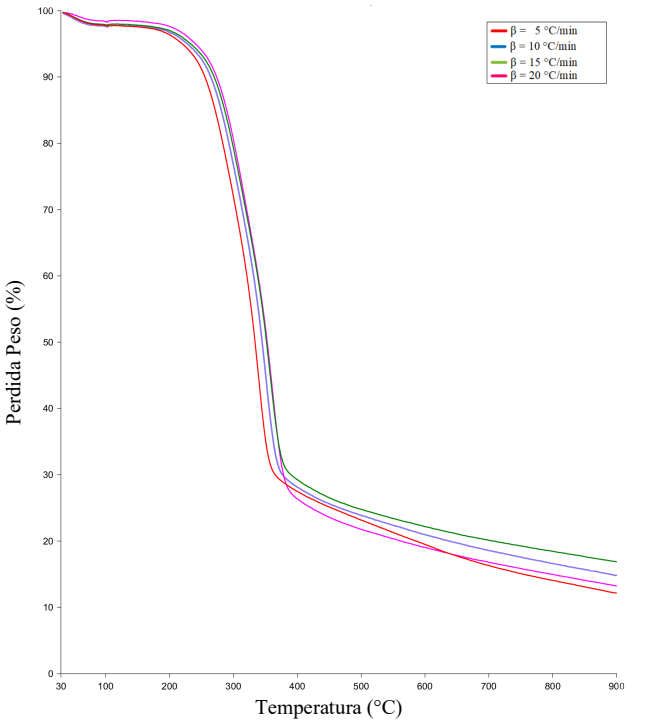


Fig. 2 Curvas TGA a diferentes velocidades de calentamiento para el Bagazo de Caña de Azúcar

TABLA IV ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA EL BCA – MÉTODO OFW						
$\alpha$	Energía de Activación (kJ/mol)					
	BCA	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
0.05	133.64	137.24	120.80	151.76	215.30	141.46
0.10	124.77	120.96	113.45	122.04	147.49	123.00
0.15	124.63	122.40	113.34	116.19	140.25	121.60
0.20	128.16	124.99	115.68	116.91	138.70	122.82
0.25	132.55	127.00	119.22	119.61	136.86	124.55
0.30	136.81	128.89	121.75	122.09	135.44	125.43
0.35	140.92	131.59	123.46	123.70	135.68	126.51
0.40	144.64	131.59	124.92	125.04	135.79	128.13
0.45	143.62	132.17	126.48	125.54	137.52	127.50
0.50	145.48	133.56	127.38	126.15	140.89	127.73
0.55	142.72	136.46	128.89	128.45	159.65	130.34
0.60	143.15	140.22	131.99	133.36	400.01	134.15
0.65	143.60	170.79	144.58	166.60	188.88	168.81
0.70	143.94	33.55	165.58	158.23	194.94	169.83
0.75	144.48	59.81	193.63	139.58	155.66	146.96
0.80	160.05	140.95	154.38	121.97	132.48	129.63
Media	139.57	123.26	132.84	131.08	168.47	134.28

Para el BCA sin catalizador Ounas [7] empleando el método de OFW reporto valores de la energía de activación de 163 – 235 kJ/mol en un rango de conversión de 0.2 a 0.9 y Jayaraman [22] empleando el método de Friedman reporto valores de la energía de activación entre 121 – 276 kJ/mol en un rango de conversión de 0.2 a 0.6, los valores promedios hallados en esta investigación para un rango de conversión de 0.05 a 0.80 son de 139.57 kJ/mol aplicando el método de OFW y 147.88 kJ/mol empleando el método de Friedman, ambos valores están en concordancia con los de las investigaciones citadas.

TABLA V  
ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA EL BCA – MÉTODO DE FRIEDMAN

$\alpha$	Energía de Activación (kJ/mol)					
	BCA	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
0.05	122.74	119.22	110.43	124.71	173.05	122.53
0.10	119.91	113.54	107.86	106.41	128.94	113.33
0.15	124.58	118.52	111.45	107.96	126.89	115.82
0.20	131.83	125.02	116.25	113.56	130.13	120.17
0.25	139.14	128.49	121.39	119.72	131.18	124.01
0.30	143.45	129.78	124.50	123.47	131.29	125.02
0.35	146.17	132.25	125.73	124.56	134.04	125.20
0.40	146.93	132.94	126.57	125.64	140.21	127.21
0.45	142.50	134.93	128.88	127.28	155.96	128.20
0.50	142.40	142.52	132.90	131.15	176.36	131.63
0.55	139.48	160.89	140.33	137.35	197.93	140.06
0.60	139.88	177.07	147.13	140.40	460.62	143.37
0.65	144.63	205.47	156.08	169.33	184.81	174.85
0.70	161.74	3.38	163.75	152.30	181.04	167.40
0.75	191.23	41.73	182.42	124.74	129.63	136.05
0.80	229.43	116.78	131.88	101.36	112.67	111.48
Media	147.88	123.91	132.97	126.87	168.42	131.65

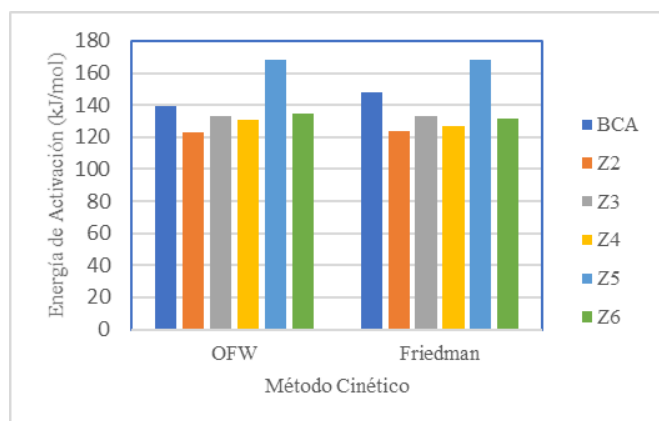


Fig. 3 Energía de activación promedio de la biomasa BCA con y sin catalizador, calculada según OFW y Friedman

2) *Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera (RFV)*: En las Tablas VI y VII se muestran los valores de la energía de activación para el rango de conversión de 0.05 a 0.80 calculado por los métodos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) y Friedman respectivamente. En ambos métodos el coeficiente de regresión lineal promedio  $R^2$  está entre 0.937 a 0.995 para el método de OFW y 0.880 a 0.980 para el método de Friedman, solo se están reportando valores de la energía de activación en el rango lineal y con un  $R^2$  mayor a 0.8. En la Fig. 4 se graficó la energía de activación promedio del RFV con y sin catalizador, según los dos métodos cinéticos empleados. Como la energía de activación representa la mínima energía requerida para que la reacción se inicie [14], entonces el catalizador adecuado sería el que presente la energía de activación promedio más baja respecto al de la biomasa sin catalizador, luego Z2 (catalizador de equilibrio de FCC) es el mejor según ambos métodos cinéticos, Los catalizadores Z6 (ZSM-5 polvo) y Z3 (ZSM-5 en pellet) muestran la misma tendencia en ambos análisis cinéticos, no sucede lo mismo con el Z4 (ZSM-5 en pellet esférico) el cual cumple el criterio de la energía de activación según el método de OFW, pero no según el método de Friedman, asimismo para el caso del Z5 (zeolita HY) la energía de activación es mayor que el de la biomasa sin catalizador para ambos casos.

TABLA VI  
ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA LOS RFV – MÉTODO OFW

$\alpha$	Energía de Activación (kJ/mol)					
	RFV	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
0.05	432.64	N.A.	147.95	189.02	193.18	136.12
0.10	177.97	N.A.	136.27	174.94	165.63	119.45
0.15	147.66	149.45	130.84	160.09	153.56	114.58
0.20	137.68	132.24	130.04	153.70	152.80	115.41
0.25	131.82	118.94	129.23	153.05	152.43	114.27
0.30	125.62	108.04	129.98	152.37	154.26	113.45
0.35	126.11	96.69	130.86	153.91	156.57	117.48
0.40	124.12	N.A.	135.89	157.11	181.77	117.99
0.45	124.48	N.A.	144.16	173.85	N.A.	122.79
0.50	123.24	N.A.	168.99	N.A.	N.A.	129.90
0.55	126.42	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	171.95
0.60	127.54	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.65	151.22	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.70	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.75	N.A.	103.60	109.27	N.A.	N.A.	N.A.
0.80	N.A.	92.43	84.46	91.28	N.A.	N.A.
Media	158.19	114.48	131.49	155.93	163.77	124.85

N.A. valores de E que no son lineales y con  $R^2 < 0.8$

Para los RFV sin catalizador Nyakuma [23] empleando el método de OFW reporto valores de la energía de activación promedio de 146.63 kJ/mol en un rango de

conversión de 0.1 a 0.7, otras investigaciones aplicando los métodos de Popescu y DAEM han reportado valores promedio de la energía de activación de 137.85 kJ/mol para un  $\alpha$  de 0.05 a 0.70, 147.08 kJ/mol para un  $\alpha$  de 0.05 a 0.70 y 177.33 kJ/mol para un  $\alpha$  de 0.0.1 a 0.9; esta investigación tiene un valor promedio de la energía de activación de 158.19 kJ/mol para un  $\alpha$  de 0.05 a 0.80 [24], [10], [5], la revisión bibliográfica realizada no ha hallado trabajos sobre la cinética de los RFV aplicando el método de Friedman pero lo reportado está en concordancia con los valores hallados según OFW para  $\alpha$  0.05 a 0.65.

TABLA VII  
ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA LOS RFV – MÉTODO DE FRIEDMAN

$\alpha$	Energía de Activación (kJ/mol)					
	RFV	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
0.05	302.02	59.39	131.68	175.21	191.78	119.01
0.10	136.89	136.03	123.64	159.04	159.30	108.00
0.15	119.72	115.62	121.77	150.57	152.30	105.48
0.20	117.77	99.39	122.92	147.02	155.70	109.66
0.25	117.60	N.A.	124.89	149.47	165.18	111.94
0.30	114.70	N.A.	129.68	154.89	187.35	113.70
0.35	116.93	N.A.	139.78	172.36	219.29	122.39
0.40	118.51	N.A.	155.82	197.66	283.28	133.25
0.45	122.00	N.A.	178.54	243.99	N.A.	155.49
0.50	127.42	N.A.	214.94	N.A.	N.A.	179.79
0.55	146.12	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	244.90
0.60	164.09	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.65	201.55	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.70	N.A.	102.32	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.75	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.80	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Media	146.56	102.55	144.37	172.24	189.27	136.69

N.A. valores de E que no son lineales y con  $R^2 < 0.8$

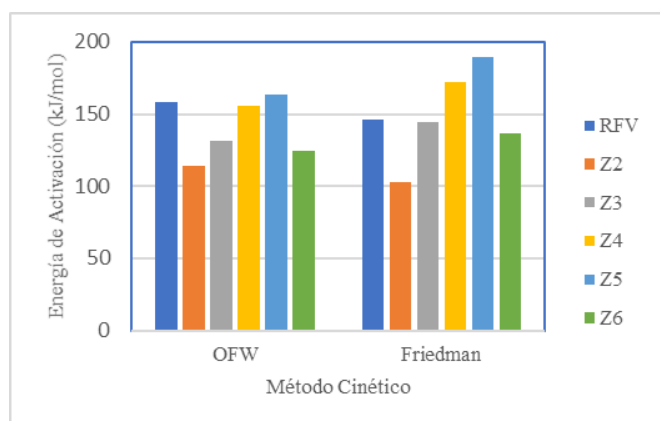


Fig. 4 Energía de activación promedio de la biomasa RFV con y sin catalizador, calculada según OFW y Friedman

Los resultados hallados de la energía de activación de las biomásas sin catalizador muestran una excelente correlación con investigaciones similares. Las energías de activación de la biomasa más el catalizador no han podido ser comparados con similares porque como afirma Yang en [25] hay muchos estudios sobre la cinética de la pirólisis de la biomasa pero hay mucho menos sobre la cinética de la pirólisis catalítica de la biomasa y en este caso particular menos sobre la pirólisis catalítica empleando zeolitas como catalizador para la pirólisis del bagazo de caña de azúcar y de los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera, la mayoría de los trabajos se han enfocado en el efecto del catalizador sobre los rendimientos de productos líquidos, gaseosos y sólidos.

En el caso de la pirólisis catalítica del BCA el catalizador Z5 (zeolita HY) es el único con energía de activación mayor al de la biomasa sin catalizador, esto ocurre también para los RFV, pero solo para el catalizador Z4 y cuando la energía de activación es calculada por el método de Friedman. Como señala Navqi en [26] después de la descomposición inicial de la biomasa los productos líquidos alquitranados se carbonizan y ese carbono puede aumentar la energía de activación. Las zeolitas macroporosas como la HY (Z5) permiten una rápida difusión de los reactantes y llevan a la formación de grandes compuestos poliaromáticos que producen coque, en cambio las zeolitas mesoporosas como la ZSM-5 producen más hidrocarburos aromáticos y menos coque debido a su tamaño de poro más pequeño, lo que sugiere que un tamaño de poro pequeño impide la entrada de los grandes precursores del coque [16].

Los resultados de la energía de activación calculadas para los RFV y el catalizador Z4 aplicando el método de Friedman pueden estar influenciadas por el ruido de los datos experimentales ya que los datos son esencialmente del tipo integral [19].

#### IV. CONCLUSIONES

Se investigó la cinética de la pirólisis catalítica de los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera y del bagazo de caña de azúcar, usando el análisis termogravimétrico no isotérmico, se aplicaron dos métodos isoconversionales el método diferencial de Friedman y el método integral de Ozawa-Flynn-Wall, se evaluaron cinco catalizadores y se concluye que el catalizador de equilibrio de FCC (Z2) presenta la menor energía de activación respecto a la energía de activación de la pirólisis de la biomasa sin catalizador y por tanto sería el más útil para la pirólisis catalítica del BCA y de los RFV. La zeolita HY (Z5) es el catalizador con la mayor energía de activación y el menos útil para el proceso de pirólisis catalítica.

El análisis cinético por métodos isoconversionales integrales aplicado a los datos termogravimétricos no isotérmicos permite determinar de modo fiable las energías de activación en la pirólisis con y sin catalizador de las biomásas lignocelulósicas.

En general todos los catalizadores del tipo ZSM-5 mostraron energías de activación similares lo que indica que potencialmente todos ellos podrían ser útiles en el proceso de pirólisis catalítica.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica de la UNI por el apoyo prestado para la realización de este proyecto.

#### REFERENCIAS

- [1] British Petroleum, "BP Energy Outlook 2019 edition The Energy Outlook explores the forces shaping the global energy transition out to 2040 and the key uncertainties surrounding that," 2019.
- [2] Ministerio de Agricultura y Riego, "Serie de Estadísticas de Producción Agrícola," *Serie de Estadísticas de Producción Agrícola (SEPA)*, 2020. [Online]. Available: [http://frenteweb.minagri.gob.pe/sisca/?mod=consulta\\_cult](http://frenteweb.minagri.gob.pe/sisca/?mod=consulta_cult). [Accessed: 15-Jan-2020].
- [3] V. S. Y. Soon, B. L. F. Chin, and A. C. R. Lim, "Kinetic study on pyrolysis of oil palm frond," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 121, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1757-899X/121/1/012004.
- [4] K. G. Santos, T. S. Lira, V. V. Murata, M. Ganesella, and M. A. S. Barrozo, "Pyrolysis of sugarcane bagasse: A consecutive reactions kinetic model from TGA experiments," *Mater. Sci. Forum*, vol. 660–661, pp. 593–598, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.593.
- [5] F. Surahmanto, H. Saptoadi, H. Sulistyio, and T. A. Rohmat, "Investigation of the slow pyrolysis kinetics of oil palm solid waste by the distributed activation energy model," *Biofuels*, vol. 0, no. 0, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1080/17597269.2017.1387750.
- [6] Z. Chen *et al.*, "Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 192, pp. 441–450, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.05.062.
- [7] A. Ounas, A. Aboulkas, K. El harfi, A. Bacaoui, and A. Yaacoubi, "Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 24, pp. 11234–11238, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.09.010.
- [8] X. Chen *et al.*, "Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield," *Fuel Process. Technol.*, vol. 196, no. August, 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106180.
- [9] A. Strubinger, F. Morales, and K. Aponte, "Environmental risk and use of FCC spent catalyst in mortars mixtures," *Rev. la Fac. Ing.*, vol. 29, no. 4, pp. 93–106, 2014.
- [10] B. B. Nyakuma, A. Ahmad, A. Johari, and T. A. T. Abdullah, "Thermogravimetric and kinetic analyses of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) Pellets using the distributed activation energy model," *J. Phys. Sci.*, vol. 27, no. 3, pp. 67–83, 2016, doi: 10.21315/jps2016.27.3.5.
- [11] P. Luangkiattikhun, C. Tangsathitkulchai, and M. Tangsathitkulchai, "Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 5, pp. 986–997, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.03.001.
- [12] S. Vyazovkin *et al.*, "ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations," *Thermochim. Acta*, vol. 590, pp. 1–23, 2014, doi: 10.1016/j.tca.2014.05.036.
- [13] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data," *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 1–19, 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [14] Z. Ma, D. Chen, J. Gu, B. Bao, and Q. Zhang, "Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods," *Energy Convers. Manag.*, vol. 89, pp. 251–259, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2014.09.074.
- [15] A. K. Varma and P. Mondal, "Physicochemical Characterization and Pyrolysis Kinetic Study of Sugarcane Bagasse Using Thermogravimetric Analysis," *J. Energy Resour. Technol.*, vol. 138, no. 5, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1115/1.4032729.
- [16] M. M. Rahman, R. Liu, and J. Cai, "Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review," *Fuel Process. Technol.*, vol. 180, no. June, pp. 32–46, 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.08.002.
- [17] V. Pretell and R. Erazo, "Evaluation of the Physicochemical and Thermogravimetric Properties of Three Peruvian Biomasses for their Energetic use," in *Industry, Innovation, and Infrastructure for Sustainable Cities and Communities: Proceedings of the 17th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education and Technology*, 2019, no. July 2019, pp. 24–26, doi: <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.282>.
- [18] D. Uriarte, "Experimentación de la obtención de combustibles líquidos a partir del polietileno de alta densidad," Universidad Nacional de Ingeniería, 2018.
- [19] S. Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Springer International Publishing, 2015.
- [20] C. D. Doyle, "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 15, pp. 285–292, 1961, doi: [doi.org/10.1002/app.1961.070051506](https://doi.org/10.1002/app.1961.070051506).
- [21] M. A. A. Mohammed, A. Salmiaton, W. A. K. G. Wan Azlina, and M. S. Mohamad Amran, "Gasification of oil palm empty fruit bunches: A characterization and kinetic study," *Bioresour. Technol.*, vol. 110, pp. 628–636, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.056.
- [22] K. Jayaraman, I. Gokalp, S. Petrus, V. Beldandria, and S. Bostyn, "Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 132, no. February 2017, pp. 225–236, 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.02.003.
- [23] B. B. Nyakuma, S. Wong, and O. Oladokun, "Non-oxidative thermal decomposition of oil palm empty fruit bunch pellets: fuel characterisation, thermogravimetric, kinetic, and thermodynamic analyses," *Biomass Convers. Biorefinery*, 2019, doi: 10.1007/s13399-019-00568-1.
- [24] B. B. Nyakuma *et al.*, "Kinetic analysis of Oil Palm Empty Fruit Bunch (OPEFB) pellets as Feedstock for Pyrolysis," *PeerJ Prepr.*, vol. 3, no. e1150v1, pp. 1–8, 2015, doi: [dx.doi.org/10.7287/peerj.preprints.1150v1](https://doi.org/10.7287/peerj.preprints.1150v1).
- [25] H. Yang, G. Ji, P. T. Clough, X. Xu, and M. Zhao, "Kinetics of catalytic biomass pyrolysis using Ni-based functional materials," *Fuel Process. Technol.*, vol. 195, no. March, p. 106145, 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106145.
- [26] S. R. Naqvi, Y. Uemura, N. Osman, and S. Yusup, "Kinetic study of the catalytic pyrolysis of paddy husk by use of thermogravimetric data and the Coats-Redfern model," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 12, pp. 9743–9755, 2015, doi: 10.1007/s11664-015-1962-0.