

Evaluación cinética de la descomposición térmica de diferentes tipos de biodiesel mediante termogravimetría

Ramón Piloto Rodríguez, Roger Sierens* y Sebastian Verhelst.*

Centro de Estudio de Tecnologías Energéticas Renovables, Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría", Calle 114 No.11901, Marianao 15, Ciudad de La Habana, Cuba. Correo electrónico: rpiloto@ceter.cujae.edu.cu *Department of Flow, Heat and Combustion Mechanics, Ghent University, Belgium.

Recibido: 16 de enero de 2009. Aceptado: 11 de mayo de 2009.

Palabras clave: análisis térmico, biodiesel, energía de activación, cinética, termogravimetría.
Key words: thermal analysis, biodiesel, activation energy, kinetics, thermogravimetry.

RESUMEN. El objetivo del presente trabajo fue la evaluación térmica y cinética del proceso de descomposición térmica de tres tipos de biodiésel, así como de una muestra de diésel de referencia. Las muestras analizadas provienen de biodiésel obtenido a partir de aceites de soya, higuera y remolacha. Los parámetros cinéticos fueron evaluados mediante termogravimetría y se obtuvieron estimados de orden de reacción, factor pre-exponencial de Arrhenius y energía de activación. Para la estimación de estos se utilizaron modelos matemáticos basados en la teoría de Vyazovkin. El criterio de selección de los parámetros cinéticos adecuados en este trabajo se basó en los mejores coeficientes de correlación obtenidos, así como en el estudio del efecto de compensación cinética. Los perfiles termogravimétricos de las muestras de biodiésel y diésel mostraron una descomposición térmica en una sola etapa, con curvas de pérdida de masa y de su primera derivada muy similares para las muestras de biodiésel y distintas al diésel en cuanto a las temperaturas de comienzo y fin de la reacción de descomposición térmica. La energía de activación del diésel osciló entre 41 y 44 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y la de las muestras de biodiésel entre 52 y 67 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La reacción de descomposición térmica del diésel es de primer orden y en el caso de las muestras de biodiésel es de 1,2. La estabilidad térmica del biodiésel es mayor que el diésel.

ABSTRACT. The purpose of this work is to evaluate the thermal and kinetic behavior of biodiesel derived from three natural oil sources and a reference diesel. The biodiesel samples come from soybean, higuera and beet oils, and a standard diesel sample as reference. The kinetic parameters were obtained by thermal analysis, estimating reaction order, pre-exponential factor and activation energy. For estimation of them a kinetic model based on Vyazovkin theory was used. The selection criterion of best fits was based on correlation coefficient of the linear regression and compensation effect of the kinetic parameters. The criterion of best fit for the models is based on the best correlation coefficients obtained for the Arrhenius plots and the study of the compensation effect. The thermogravimetric profile of biodiesel samples indicated one decomposition step, with similar mass loss curves and the first derivatives, and different from the obtained for diesel respect onset and offset temperatures of their thermal decomposition processes. The diesel activation energy varies between 41 and 44 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and between 52 and 67 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for biodiesel samples. The evaluated reaction order is first order in case of diesel and 1,2 respect biodiesel. The biodiesel thermal stability is higher than diesel.

INTRODUCCIÓN

Con la disminución de las fuentes convencionales de energía y los problemas asociados a precios y suministro de petróleo en todo el mundo, se hace necesario buscar alternativas energéticas, fundamentalmente renovables. Respecto a los biocombustibles, se han reportado numerosos trabajos de sus pruebas y uso en motores de combustión interna para la producción de energía. Los más utilizados en este sentido son los aceites vegetales y el biodiésel (BD) derivado de estos. Este último es obtenido mediante un proceso conocido por transesterificación; la reacción entre un éster y un alcohol

(metanol o etanol) en presencia de un catalizador, produciendo así, los metil o etil ésteres (BD) y glicerina, un subproducto con aplicaciones industriales. La masa molar cercana al diésel y las similares características físico químicas hacen del BD un buen sustituto para el diésel en un motor de combustión interna. Los aceites vegetales son otro tipo de biocombustible más problemático, pues presentan mucha mayor viscosidad que el diésel, normalmente 25 veces superior. Este problema es resuelto mediante el uso de sistemas de precalentamiento o precisamente mediante la reacción de trans-esterificación convirtiendo los ácidos grasos en metil o etilésteres.^{1,2}

El análisis térmico es actualmente utilizado en un gran número de aplicaciones científico técnicas. Se ha convertido en una herramienta muy eficiente para la determinación de propiedades termodinámicas como entalpías, capacidades calóricas y temperaturas de transición de fases.³ Los métodos desarrollados para el análisis térmico permiten estudiar la cinética de procesos térmicamente estimulados como la descomposición térmica, procesos de oxidación, reducción, cristalización, polimerización y combustión.

El análisis térmico es una técnica muy empleada actualmente para evaluar los parámetros cinéticos de reacciones de descomposición en estado sólido, pero también ha tenido su aplicación en estudio de combustibles líquidos. Se ha reportado su aplicación en aceites de girasol,⁴ palma,⁵ algodón⁶ y maíz.⁷

El objetivo del presente trabajo consistió en estudiar mediante termogravimetría (TG) y termogravimetría diferencial (TGD) tres muestras de BD de diferentes fuentes naturales, así como comparar su perfil termogravimétrico con el del diésel y evaluar los parámetros cinéticos de sus reacciones de descomposición térmica. Las muestras fueron de BD producido a partir de aceite de soya, higuera y remolacha. En todos los casos, la obtención del BD (metilésteres de ácidos grasos) se realizó mediante reacción de trans-esterificación con etanol.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha desarrollado un grupo de métodos para obtener los parámetros cinéticos a partir de datos termogravimétricos en el estudio de los mecanismos de reacción. Los métodos más usados son Coats-Redfern,⁸ Horowitz-Metzger, Kissinger, Madhusudanan y Model Free-Kinetics o modelo de Vyazovkin.⁹⁻¹⁰ Con estos métodos es posible obtener a partir de los datos térmicos de parámetros cinéticos como la energía de activación (E_a), el orden de reacción (n) y el factor pre-exponencial de Arrhenius (A).

El modelo de Vyazovkin está basado en técnicas iso-convencionales. Los métodos iso-convencionales permiten la estimación de E_a como una función del grado de extensión de la reacción de descomposición o conversión (α) sin asumir un modelo de reacción. Así, el análisis cinético está basado en asumir el principio de que la velocidad de reacción a un valor constante de conversión es solo función de la temperatura.¹⁰⁻¹¹

El modelo de Vyazovkin es un método diferencial que se basa en las ecuaciones siguientes:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

$$\ln \frac{\beta}{T^2 \alpha} = \ln \left[\frac{RA}{E_a g(\alpha)} \right] - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T\alpha} \quad (2)$$

donde:

β velocidad de calentamiento.

R constante universal de los gases.

T temperatura (K).

t tiempo (s).

$g(\alpha)$ término dependiente del grado de conversión que involucra el mecanismo de la reacción. Su selección depende del tipo de mecanismo que se asuma para la descomposición térmica y su expresión puede ser encontrada en la literatura.^{4,6,9-11}

La ecuación (2) permite obtener la energía de activación y el factor pre-exponencial, a partir de la recta de Arrhenius (regresión lineal), en un gráfico:

$$y = \ln \frac{\beta}{T^2} \quad y \quad x = \frac{1}{T}$$

Una vez realizado el ajuste lineal, se evalúa el coeficiente de correlación de la regresión lineal como criterio de buen ajuste de los datos experimentales. A partir de la recta de Arrhenius, se evalúa la energía de activación mediante la pendiente y mediante el intercepto se obtiene el valor del factor pre exponencial correspondiente a la energía de activación obtenida. La selección del valor de n , parte de una selección de $g(\alpha)$ basada en el orden de reacción. Se asume un valor de n que brinde una mayor correlación lineal de cada par de valores de E_a y factor pre exponencial. Este es el llamado efecto de compensación cinética que consiste en que el modelo seleccionado es aquel que brinda una mayor correlación lineal $\ln A$ vs. E_a . El efecto de compensación es descrito matemáticamente por:^{3,11}

$$\ln A_a = a + bE_{a_a} \quad (3)$$

donde:

α factor que causa la variación en los valores de los parámetros cinéticos, en este caso la variación de la masa.

La selección correcta del orden de reacción debe entonces estar determinada por el mayor ajuste lineal de la recta de Arrhenius y el mayor efecto de compensación cinética.

Para los análisis TG se utilizaron diésel estándar y BD obtenido mediante trans-esterificación con etanol, de tres fuentes naturales; aceite de soya, de higuera (ricino ricinus communis) y de remolacha. El equipo utilizado para el análisis TG fue una termobalanza Shimadzu modelo 51H. La atmósfera utilizada en los análisis fue aire a $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a presión atmosférica. Las muestras fueron analizadas a $5, 10, 20$ y $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Los perfiles termogravimétricos fueron obtenidos de las curvas TG. Solo fueron procesados datos térmicos en el intervalo de conversión entre 5 y 90% debido a las inestabilidades que se presentan al inicio y final de la reacción de descomposición térmica.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los perfiles termogravimétricos (curvas TG-TGD) presentaron en todos los casos solo una etapa de pérdida de masa. En el caso del diésel entre 50 y $310 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 1), fue atribuida a la descomposición y volatilización de las sustancias que lo componen. Se observó que el diésel es térmicamente estable en aire hasta $50 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. La forma suave de la curva de pérdida de masa evidenció la ocurrencia de una reacción de descomposición en una etapa. El mismo comportamiento fue observado a otras velocidades de calentamiento, con excepción de un ligero desplazamiento de las curvas TG-TGD hacia mayores temperaturas.

En el caso de los BD de soya (BD-soya), higuera (BD-hig.) y remolacha (BD-rem.) fue observado el mismo comportamiento entre los tres tipos de BD, con muy pocas diferencias en cuanto a las temperaturas de comienzo y terminación de la reacción de descomposición térmica, así como de la temperatura del pico de la primera derivada. El perfil termogravimétrico obtenido para BD-soya a $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (Fig. 2), presentó algunas diferencias comparado con el obtenido para diésel. En todos los casos, se observó que el BD es más estable térmicamente

que el diésel, pues sus reacciones de descomposición comienzan cerca de los 200 °C y finalizan cerca de 300 °C. El pico de primera derivada en el caso del BD se atribuyó a la volatilización, combustión y pirolisis de los etilésteres que presentan en su composición. La temperatura de comienzo de la reacción fue cercana a 200 °C en todos los casos, muy estables con respecto al diésel que comienza la reacción a 50 °C. También resultó evidente en el caso del BD, una reacción en una sola etapa. La temperatura más baja de comienzo de reacción demuestra la mayor volatilidad del diésel respecto al BD. Este resultado está de acuerdo con lo reportado por Goodrum.¹²

Se observó que cuando la reacción de descomposición térmica del diésel está terminando, la de BD está aún comenzando (Figuras 1 y 2). El pico de temperatura se asume como la temperatura a la que la primera derivada de la masa tiene su máximo valor.

Las curvas termogravimétricas obtenidas revelan claramente las diferencias entre los tipos de combustible (Fig. 3). Estas curvas muestran una dependencia con la velocidad de calentamiento para todos los combustibles analizados. Esta dependencia carece de importancia en el caso del uso de los métodos iso-conversionales, que consisten en evaluar cada parámetro cinético a diferentes grados de conversión. Así, cada recta de Arrhenius es obtenida para un grado de conversión determinado con los resultados de los datos térmicos que incluyen las cuatro velocidades de calentamiento empleadas en este trabajo. Las E_a obtenidas fueron diferentes para cada combustible aunque muy cercanas entre sí en el caso de las muestras de BD.

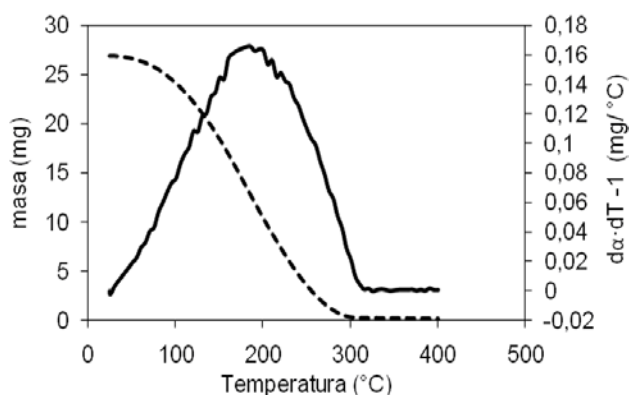


Fig. 1. Curvas TG-TGD de diésel a 5 °C·min⁻¹ en atmósfera de aire.

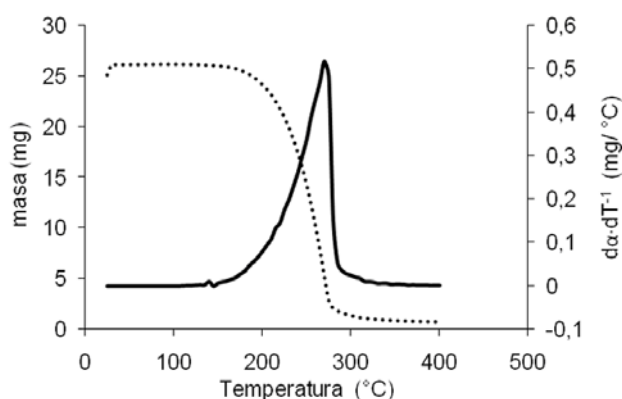


Fig. 2. Curvas TG-TGD de BD-soya a 5 °C·min⁻¹ en atmósfera de aire.

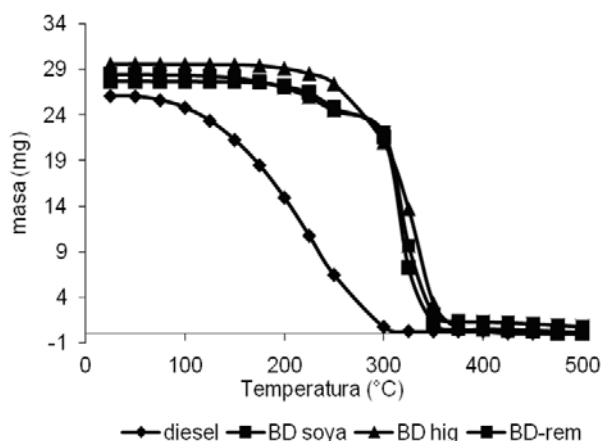


Fig. 3. Curvas TG para los combustibles a 10 °C·min⁻¹.

El análisis de los resultados de la evaluación de los parámetros cinéticos se realizó con los resultados obtenidos para 5, 10 y 20 % de conversión (Tabla 1), aunque el estudio abarcó hasta un 90 % de conversión. Los coeficientes de correlación corresponden a los ajustes de las rectas de Arrhenius a los respectivos grados de conversión mostrados.

Los órdenes de reacción que se reportan son aquellos a los cuales se obtuvieron los mejores efectos de compensación cinética en los gráficos de $\ln A$ vs. E_a . Para el diésel se obtuvo el mejor coeficiente de correlación para $n = 1$ con $r = 0,9964$.

Para las muestras de BD fue realizado el mismo análisis, pero en los tres casos, los mejores efectos de compensación cinética se obtuvieron a $n = 1,2$. En el caso de BD-soya, el mejor efecto de compensación se obtuvo con una $r = 0,9942$, el ajuste para BD-hig. mostró una $r = 0,9977$ y para BD-rem. fue $r = 0,9562$. El estudio realizado cubrió todo el intervalo de conversión hasta un 90 %. En este trabajo solo se muestran resultados para tres niveles de conversión representativos del comienzo de la reacción de descomposición térmica.

Una de las ventajas de la evaluación del efecto de compensación cinética es que permite comparar o correlacionar parámetros cinéticos obtenidos mediante modelos diferentes.^{7,13-14} En todos los casos, la E_a fue menor para el diésel. Souza⁶ analizó BD de maíz por cuatro métodos diferentes aunque no incluía Vyazovkin y encontró n entre 0,25 y 0,44 en atmósfera de aire. Dantas⁷ reportó E_a entre 74 y 82 kJ·mol⁻¹ para un orden de reacción entre 0 y 2/3, utilizando BD de aceite de maíz. Asimismo, encontró tres etapas en el proceso de descomposición térmica en atmósfera de nitrógeno y una sola etapa en atmósfera de aire. En el caso del diésel, encontró una sola etapa entre 50 y 280 °C, muy similar a los resultados del presente trabajo, en la que $n = 0,15$ y $E_a = 73,49$ kJ·mol⁻¹ para $\beta = 10$ °C·min⁻¹ y $n = 0,42$ con $E_a = 85,29$ kJ·mol⁻¹ para $\beta = 20$ °C·min⁻¹.

CONCLUSIONES

El análisis termogravimétrico es una herramienta eficaz para el análisis de combustibles líquidos en cuanto a la caracterización de sus parámetros cinéticos para la reacción de descomposición térmica.

Los perfiles termogravimétricos obtenidos para diésel y las distintas muestras de biodiésel en atmósfera de aire indican la ocurrencia de una reacción de descomposición térmica en una sola etapa, asociada a la volatilización, descomposición y pirolisis de los combusti-

Tabla 1. Parámetros cinéticos para la descomposición térmica.

Combustible	Parámetro	Conversión (%)		
		5	10	20
Diésel	Ea (kJ · mol ⁻¹)	41,16	42,31	44,04
	A (min ⁻¹)	264,61	318,84	363,82
	n	1	1	1
	r	0,992 0	0,987 9	0,983 9
Biodiésel-soya	Ea (kJ · mol ⁻¹)	67,57	62,42	61,73
	A (min ⁻¹)	7,21 · 10 ³	2,09 · 10 ³	1,04 · 10 ⁵
	n	1,2	1,2	1,2
	r	0,999 7	0,991 0	0,999 2
Biodiésel-higuereta	Ea (kJ · mol ⁻¹)	52,31	55,58	61,11
	A (min ⁻¹)	83,51	212,01	478,65
	n	1,2	1,2	1,2
	r	0,993 0	0,993 0	0,993 5
Biodiésel-remolacha	Ea (kJ · mol ⁻¹)	58,86	61,11	59,06
	A (min ⁻¹)	2,17 · 10 ³	2,88 · 10 ³	1,26 · 10 ³
	n	1,2	1,2	1,2
	r	0,991 2	0,986 0	0,993 2

bles; en el caso del biodiésel, la descomposición de los etilésteres presentes en su composición y en el caso del diésel, los hidrocarburos saturados.

El diésel presenta la menor temperatura de descomposición y es el de mayor volatilidad. El comportamiento térmico de los tres biodiésel es bastante similar.

La aplicación del método de Vyazovkin indica $n = 1$ para diésel y $n = 1,2$ para las muestras de biodiésel. La energía de activación es superior en el caso del biodiésel con respecto al diésel y oscila entre 52 y 67 kJ · mol⁻¹ y entre 41 y 44 kJ · mol⁻¹ respectivamente.

El efecto de compensación cinética es un buen criterio para seleccionar el modelo que mejor ajusta los parámetros cinéticos del proceso de descomposición térmica de estos combustibles y permite así seleccionar el adecuado orden de reacción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agarwal AK. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2007;33: 233-271.
2. Demirbas A. Biodiesel: A realistic fuel alternative for Diesel engines. Chapter 1, First Edition, London: Springer-Verlag; 2008:pp.15-30.
3. Vyazovkin S. Thermal analysis. *Anal Chem*. 2002;74:2749-2762.
4. Souza AG., Oliveira JC., Conceição MM., Dantas MC. and Prasad SA thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2004;21:265-273.
5. Wan WB, Ani BN and Masjuki HH. Thermal stability evaluation of palm oil as energy transport media. *Energy Conversion and Management*. 2005;46:2198-2215.
6. Souza AG *et al.* Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007;90:945-94.
7. Dantas AAF *et al.* Characterization and kinetic compensation effect of corn biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007;87:847-851.
8. Kok MV. Thermal investigation of Seyitomer oil shale. *Thermochimica Acta*. 2001;369:149-155.
9. Vyazovkin S and Wight CA. Estimating realistic confidence intervals for the activation energy determined from thermoanalytical measurements. *Anal. Chem*. 2000;72:3171-3175.
10. Vyazovkin S and Wight CA. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*. 1999;53:340-341.
11. Brown ME and Galwey AK. The significance of the compensation effect appearing in data published in computational aspects of kinetic analysis. *Thermochimica Acta*. 2002;387:173-183.
12. Goodrum JW. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass & Bioenergy*. 2002;22: 205-211.
13. Dantas MB. Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho. Tesis en opción del título de Master en Ciencias Químicas, Universidade Federal da Paraíba, Mayo, 2006.
14. Olivella MA and Heras FXC. Evaluation of linear kinetic methods from pyrolysis data of Spanish oil shales and coals. *Oil Shale*. 2008;25:227-245.