

## Resum

L'aprofitament de la biomassa per a la producció d'energia primària respon a una demanda social creixent, ja que porta associat un conjunt de beneficis ambientals, socials i econòmics. La conversió termoquímica de la biomassa, destinada a l'obtenció de biocombustibles líquids o gasosos, representa una alternativa renovable a l'ús de combustibles fòssils per a la producció d'energia primària. Tanmateix, les tecnologies més prometedores en aquesta àrea (piròlisi i gasificació) encara es troben en fase de desenvolupament com a conseqüència de la seva notable complexitat (capítol 1, «Introducció general»).

El desenvolupament de processos de revalorització termoquímica de materials lignocel·lulòsics, tant pel que fa al disseny de reactors com pel que fa a l'establiment de les condicions d'operació, requereix, entre d'altres consideracions, un major grau de coneixement de la cinètica de la descomposició tèrmica d'aquests materials.

Un resum de l'estat actual (capítol 2), relatiu a l'estudi de la cinètica intrínseca de la piròlisi de la cel·lulosa i de diversos tipus de biomassa, descriu les principals aportacions que s'han fet a aquest tema. La piròlisi primària de la cel·lulosa pura pot ser modelada, en termes d'evolució de les diferents fraccions de producte, per mitjà de mecanismes de reaccions competitives i/o consecutives (models Broido-Shafizadeh). Aquests mecanismes, però, tenen l'inconvenient que no poden ser validats experimentalment mitjançant termogravimetria a causa de la impossibilitat d'aquesta tècnica instrumental de poder distingir entre la fase gasosa i la fase condensable. Això fa que les conclusions obtingudes amb l'assumpció dels models Broido-Shafizadeh hagin estat qüestionades per nombrosos investigadors, els quals han posat en dubte el control cinètic dels experiments de piròlisi realitzats amb «importants» quantitats de mostra inicial. Una alternativa als mecanismes anteriors consisteix a proposar una única reacció global (irreversible, d'una sola etapa i de primer ordre cinètic) per descriure la pèrdua

de massa d'una mostra de cel·lulosa sotmesa a una velocitat d'escalfament baixa o moderada (models cinètics de pèrdua de massa global).

Pel que fa a la piròlisi de materials lignocel·lulòsics, es presenta una revisió de les consideracions més significatives plantejades en nombrosos treballs previs, d'entre les quals destaca especialment la consolidació de la hipòtesi d'addició. Deixant de banda el tipus de mecanisme adoptat (competitiu o global), la descomposició tèrmica en ambient inert d'una determinada biomassa pot plantejar-se com una superposició de les descomposicions individuals de diferents components (o pseudocomponents) presents en la mostra inicial.

Malgrat tot, la revisió de la situació actual ha posat de manifest la necessitat d'estudiar, amb un major grau de profunditat, la influència que exerceix la composició d'una biomassa en el procés de piròlisi. En aquest sentit, la determinació, per a una mostra en concret, dels percentatges d'hemicel·lulosa, de cel·lulosa i de lignina, no és suficient per al procés de caracterització cinètica: també cal tenir en compte, qualitativament i quantitativa, la presència de matèria mineral per poder-ne predir l'efecte catalític.

D'altra banda, l'estudi cinètic per a elevades velocitats d'escalfament continua sent un repte per a la comunitat científica. L'interès a descriure la cinètica de descomposició tèrmica d'un material lignocel·lulòsic sotmès a un règim d'escalfament instantani respon a una necessitat evident: el desenvolupament tecnològic de reactors de llit fluïditzat per a processos de piròlisi ràpida (*fast pyrolysis*), tecnologia que ha rebut un impuls considerable en els darrers anys i que es fonamenta en l'establiment d'unes condicions d'operació que maximitzen la producció de volàtils condensables. Tanmateix, l'estimació directa dels paràmetres cinètics a partir d'experiments duts a terme a una velocitat d'escalfament elevada no és una tasca senzilla, ja que, per a aquestes condicions, les limitacions per transferència de calor (associades a la dependència energètica del procés) poden esdevenir determinants.

Amb aquesta tesi, la contribució que es pretén no és altra que la de caracteritzar la cinètica corresponent a la piròlisi primària (a pressió atmosfèrica) de dues mostres de biomassa en dos règims d'escalfament diferents: baixa velocitat d'escalfament en règim dinàmic i elevada velocitat d'escalfament fins a la consecució d'un règim isotèrmic (capítol 3, «Objectius»). L'elecció de les mostres (bagàs de canya de sucre i fusta residual provinent de la neteja de parcs i jardins públics) s'ha d'atribuir, principalment, a les diferències que presenten aquestes matèries en la seva composició.

Per a l'estudi de la piròlisi a baixa velocitat d'escalfament en règim dinàmic s'ha dut a terme un desenvolupament experimental mitjançant anàlisi termogravimètrica (capítol 4, «Estudi de la cinètica per mitjà de la termogravimetria»). L'evolució experimental de la pèrdua de massa per a les mostres sotmeses a programes lineals d'escalfament (5, 10 i 20 K/min) s'ha reproduït

satisfactòriament mitjançant un model cinètic additiu de pèrdua global i definit per tres pseudocomponents. Per a cadascun d'aquests, s'ha considerat un mecanisme d'una sola etapa de reacció, de primer ordre cinètic per als dos primers pseudocomponents i de tercer ordre cinètic per al pseudocomponent vinculat a la lignina (un estudi addicional de piròlisi amb mostres de lignina pura ha posat de manifest que per mitjà d'un model d'ordre de reacció igual a tres s'aconsegueix reproduir els resultats experimentals amb un major grau d'exactitud). Els paràmetres cinètics han estat quantificats a partir de les corbes DTG experimentals i per mitjà d'un algorisme de minimització de diferències quadràtiques per a funcions no lineals.

D'altra banda, un senzill pretractament de la primera matèria (rentatge amb aigua calenta) ha servit per corroborar l'efecte catalític de la matèria inorgànica en el procés de piròlisi. Aquest efecte, però, ha estat més significatiu en la descomposició tèrmica de les mostres de bagàs.

També en aquest capítol s'inclouen els resultats d'un estudi complementari que ha consistit en la realització d'una sèrie d'assaigs termogravimètrics a tres nivells de pressió diferents (0,5, 1,0 i 2,0 MPa). De l'anàlisi de les dades experimentals es dedueix una dependència del procés respecte a la pressió estàtica del sistema: fins a 1,0 MPa, augmenta la producció de volàtils, mentre que, per a una pressió concreta de 2,0 MPa, augmenta notablement la producció de residu sòlid.

S'ha realitzat un nou desenvolupament experimental, a escala de microreactor i per a les mateixes mostres de biomassa, amb la finalitat d'avaluar la incidència d'una elevada velocitat d'escalfament en la cinètica de la descomposició tèrmica (capítol 5, «Experimentació en règim isotèrmic»).

Malgrat que la massa de mostra inicial utilitzada (100–200 mg) pot posar en perill el control cinètic del procés, una anàlisi qualitativa dels resultats experimentals obtinguts ha permès descartar la presència significativa d'intrusions associades als fenòmens de transport.

L'evolució de la pèrdua de massa experimental amb la temperatura i el temps de residència s'ha reproduït satisfactòriament per mitjà del model additiu de pèrdua global de l'expressió (5.12), desenvolupat en aquesta tesi a partir dels resultats termogravimètrics. Un procediment senzill d'ajust paramètric ha estat suficient per corroborar l'eficàcia del model a l'hora de predir l'evolució dinàmica de la conversió per a les mostres estudiades de biomassa, sotmeses a una ràpida velocitat d'escalfament fins a la consecució d'un règim isotèrmic.

Les dades experimentals obtingudes en règim isotèrmic també s'han reproduït mitjançant un model basat en un mecanisme de reaccions competitives (model de Miller i Bellan) i vàlid, segons els autors, per a qualsevol mostra de biomassa sempre que se'n conegui la composició en hemicel·lulosa, cel·lulosa i lignina. El grau de similitud entre les estimacions realitzades amb el model de Miller i Bellan i els punts experimentals ha estat, en línies generals, pitjor que

l'aconseguit amb el model additiu de pèrdua global. Aquest resultat s'ha d'atribuir al fet que els paràmetres del model desenvolupat en aquesta tesi s'han quantificat individualment per a cada mostra. Així, el model té en compte l'efecte de la matèria inorgànica, encara que sigui d'una manera implícita.

Els resultats obtinguts al llarg del present treball confirmen la validesa dels diferents procediments utilitzats, tant pel que fa a les tècniques experimentals com pel que fa a les metodologies adoptades per al tractament de les dades generades. La principal aportació d'aquesta tesi és, per a les dues mostres de biomassa analitzades, la possibilitat de poder descriure la cinètica de la descomposició tèrmica en diferents règims d'escalfament. Al mateix temps, pren cos la possibilitat d'establir una metodologia general destinada a la caracterització cinètica de la piròlisi per a un determinat material lignocel·lulòsic sotmès a diferents velocitats d'escalfament (capítol 6, «Conclusions»).