

## Estudi de la cinètica per mitjà de la termogravimetria

En aquest capítol s'exposa el conjunt de les aportacions relatives a la caracterització cinètica de la piròlisi de materials lignocel·lulòsics per a baixes velocitats d'escalfament en règim dinàmic. Totes les informacions que s'exposen aquí, així com les conclusions obtingudes, es restringeixen al seu àmbit d'aplicació: l'estudi de la cinètica de descomposició tèrmica a partir d'experiments termogravimètrics.

La termogravimetria permet l'estudi de la cinètica de reacció de petites mostres de biomassa sotmeses a programes d'escalfament controlats. Si els experiments es realitzen en unes condicions d'operació adequades (micropartícula, massa reduïda de mostra...) i la termobalança no presenta anomalies significatives (inestabilitat de la línia de base, posicionament incorrecte del termoparell...), es pot garantir el control cinètic del procés.

### 4.1. Introducció a la termogravimetria

La termogravimetria (TGA) és una tècnica que permet fer un seguiment de la variació d'una massa de mostra en funció de la temperatura i/o el temps. La mostra que s'ha d'analitzar ha de generar compostos volàtils, originats per canvis físics i/o químics en el procés, que impliquin una variació de la massa.

Cada experiment s'avalua en funció de les corbes TG (massa *versus* temperatura) i DTG (derivada de la massa respecte al temps *versus* temperatura). La figura 4.1 mostra un exemple de corbes termogravimètriques per a un assaig de piròlisi.

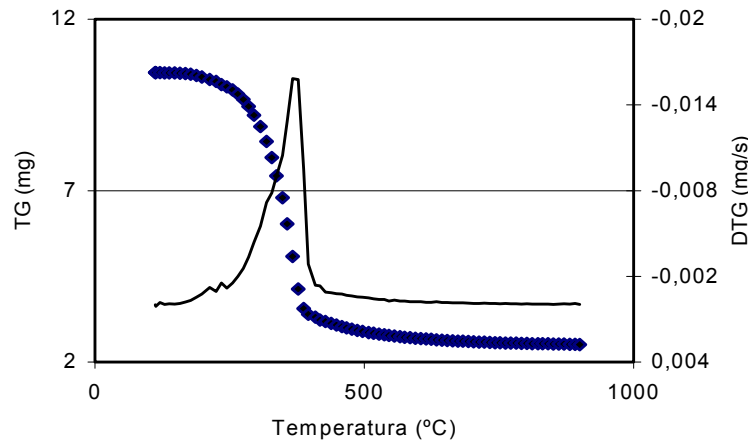


Figura 4.1. Exemple de corbes TG i DTG

Els resultats experimentals obtinguts en una termobalança depenen de factors inherents a l'equip instrumental i a la mostra.

- **Factors instrumentals**

**Geometria del forn.** Cada forn té unes característiques constructives determinades que depenen del seu disseny. Un mal disseny pot originar principalment dos problemes:

- a) Reducció de l'homogeneïtat tèrmica.
- b) Aparició de pertorbacions (amb la consegüent pèrdua de resolució) en el moment que el flux gasós travessa la zona del gresol portamostres.

**Velocitat d'escalfament.** Aquesta variable està condicionada a les prestacions de l'equip instrumental, és a dir, al rang de velocitats d'escalfament a les quals l'equip pot operar. En general, les termobalances convencionals limiten aquesta variable a un valor màxim de 100 K/min. Una velocitat d'escalfament elevada porta associat un augment del gradient tèrmic instrumental (diferència entre la temperatura de l'interior del gresol i la temperatura mesurada pel termoparell de l'equip). És per aquest motiu que els estudis cinètics s'acostumen a fer a baixes velocitats d'escalfament.

**Sensibilitat (resolució en el procés de pesada).** La sensibilitat nominal d'una termobalança la determinen les característiques tècniques de l'equip. Com més petit sigui el forn (i, per extensió, com més petites siguin la zona que s'ha d'escalfar i la massa de mostra emprada), més alta pot arribar a ser la sensibilitat de l'instrument.

- **Factors inherents a la mostra**

**Massa de mostra.** Una massa elevada implica una major influència dels fenòmens de transport i, per tant, pot posar en perill el control cinètic del procés.

**Dimensions de la partícula.** En el cas de mostres sòlides, també la dimensió de la partícula està lligada a una major o menor incidència dels fenòmens de transport.

**Calor de reacció.** El caràcter exotèrmic o endotèrmic d'una reacció pot originar, sobre la mostra, gradients de temperatura no desitjats.

**Conductivitat tèrmica.** Influeix en la transferència de calor i, per tant, pot condicionar la mesura real de la temperatura.

Un altre factor que cal tenir molt en compte és l'anomenat *efecte boia*. Consisteix en l'error de pesada de la mostra provocat per petits desplaçaments del gresol. Aquests desplaçaments són causats per les fluctuacions originades pel gas que travessa la zona de reacció. Per evitar errors importants, convé realitzar proves en blanc (amb el gresol buit i amb les mateixes condicions experimentals amb les quals es pretén treballar) per quantificar l'error de pesada. És convenient contrastar la corba TG corresponent al blanc amb la corba TG de la mostra.

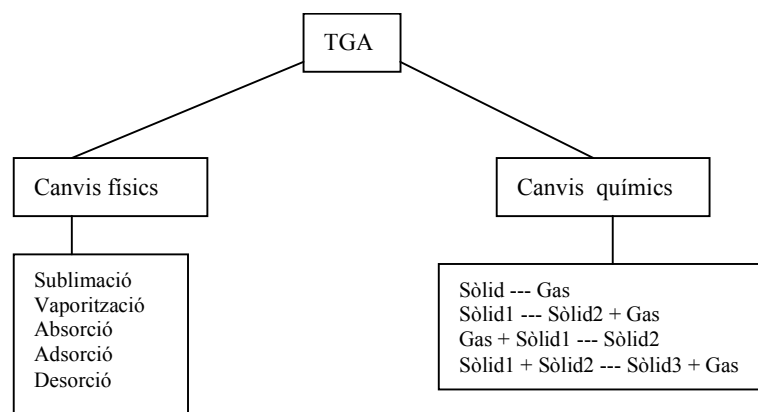


Figura 4.2. Canvis de massa susceptibles de ser analitzats mitjançant termogravimetria

Les aplicacions d'aquesta tècnica instrumental són nombroses i variades. La termogravimetria permet estudiar qualsevol procés que es basi en un canvi de massa, ja sigui físic o químic (vegeu la figura 4.2). L'estudi de la piròlisi, la combustió i la gasificació de combustibles sòlids és una de les principals aplicacions de la termogravimetria. La caracterització cinètica de les reaccions sòlid-gas, l'estudi de reaccions redox, la caracterització de processos de calcinació i torrefacció de minerals, l'estudi de destil·lacions i evaporacions de líquids i l'estudi de sublimacions de sòlids són exemples d'altres aplicacions de l'anàlisi termogravimètrica.

## 4.2. Metodologia experimental

A continuació es descriu la metodologia seguida en el desenvolupament experimental. Les especificacions de la termobalança emprada, les propietats de les mostres seleccionades i els criteris per a la planificació d'experiments es presenten en aquest punt.

### 4.2.1. Descripció de la instal·lació TGA

Tots els experiments han estat realitzats en una termobalança CAHN model TG-151, les característiques de la qual es detallen en la taula 4.1.

Taula 4.1. Principals especificacions tècniques de la termobalança CAHN TG-151

Temperatura màxima a pressió atmosfèrica	1.100°C
Temperatura màxima a 7,1 MPa	1.000°C
Velocitat d'escalfament màxima	25 K/min
Pressió màxima a temperatura ambient	10,4 MPa
Capacitat màxima (en massa)	100 g
Capacitat màxima (en volum)	20 cm <sup>3</sup>
Sensibilitat a pressió atmosfèrica	10 µg

La possibilitat d'operar a pressió és la principal virtut d'aquesta termobalança. La complexitat tecnològica del forn és notable, ja que d'una banda ha de suportar la pressió i de l'altra ha de garantir un control precís de la temperatura per a la zona de reacció. Un tub de quars (de 38 mil·límetres de diàmetre i 320 mil·límetres de longitud) separa la zona de reacció de la zona pressuritzada (mitjançant nitrogen auxiliar). En la part central del tub de quars hi ha el gresol, unit a la balança mitjançant un fil de níquel-crom.

Les dimensions de la termobalança que es requereixen per suportar la pressió fan que la sensibilitat nominal d'aquest instrument no sigui extraordinària en comparació amb la de les termobalances atmosfèriques convencionals (0,1–2 µg).

Es pot visualitzar una fotografia de l'equip instrumental en la figura 4.3.

D'altra banda, la figura 4.4 il·lustra l'esquema de funcionament de la instal·lació experimental. El cos de la termobalança està connectat a tres línies de gas: línia 1, línia 2 i línia 3 (L1, L2 i L3, respectivament). La línia 1 (heli) correspon al gas de purga de la zona superior, on es troba la balança pròpiament dita. La missió de l'heli és evitar el contacte del gas de reacció amb el mecanisme de pesada. La línia 2 (nitrogen) té la finalitat de pressuritzar el dipòsit de reacció i circula per la part externa del tub de quars. Finalment, la línia 3 correspon al gas de reacció, la naturalesa del qual dependrà del procés que s'ha d'estudiar. Els fluxos de L1 i L2 són constants

(2 l/min<sub>(c.n.)</sub> i 1 l/min<sub>(c.n.)</sub>, respectivament), mentre que el flux de gas de reacció (L3) pot variar, en funció de l'experiment, entre 100 i 500 ml/min<sub>(c.n.)</sub>.

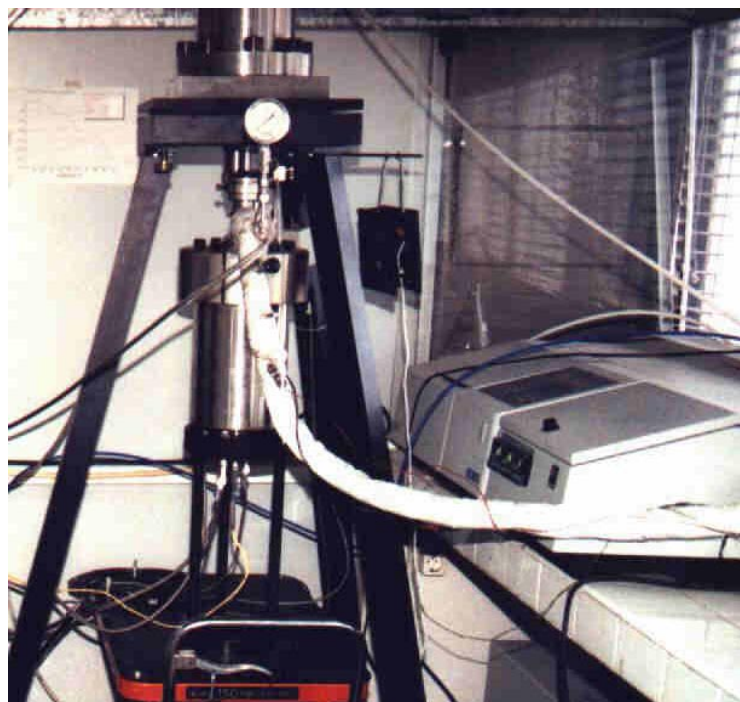


Figura 4.3. Termobalança CAHN TG-151

Durant el funcionament de l'equip, s'ha d'evitar l'aparició de gradients de pressió entre l'interior i l'exterior del tub de quar, ja que diferencials de pressió superiors a 50,7 kPa poden produir el trencament del tub.

Tots els gasos provenen de cilindres de 50 litres de volum, pressuritzats a 20,3 MPa i subministrats per Air Liquide. Les referències comercials dels gasos són: heli N50, nitrogen N45 i aire sintètic N50 (no medicinal). Cada cilindre porta acoblat un manoreductor que ajusta la pressió de la línia a 5,1 MPa.

Les línies L2 i L3 estan connectades per mitjà d'una vàlvula de tres vies que permet canviar el gas de la línia 3 (de nitrogen a gas de reacció o viceversa) durant l'experiment. El flux, en cada línia, es regula mitjançant controladors de cabal màssic (MFC) Fisher-Rosemount model 5850TR. La regulació de pressió de tot el sistema (aigües avall dels MFC) es realitza a través d'un *back pressure regulator* (BPR) de la firma comercial GO.

El forn elèctric té una potència de 2,8 kVA. El control de temperatura es realitza mitjançant un controlador PID específic que compara la lectura del termoparell col·locat a un mil·límetre de la mostra (sonda tipus K de NiAl-NiCr) amb la taula de programació escollida (que permet rampes d'escalfament de 0,5 fins a 25 K/min).

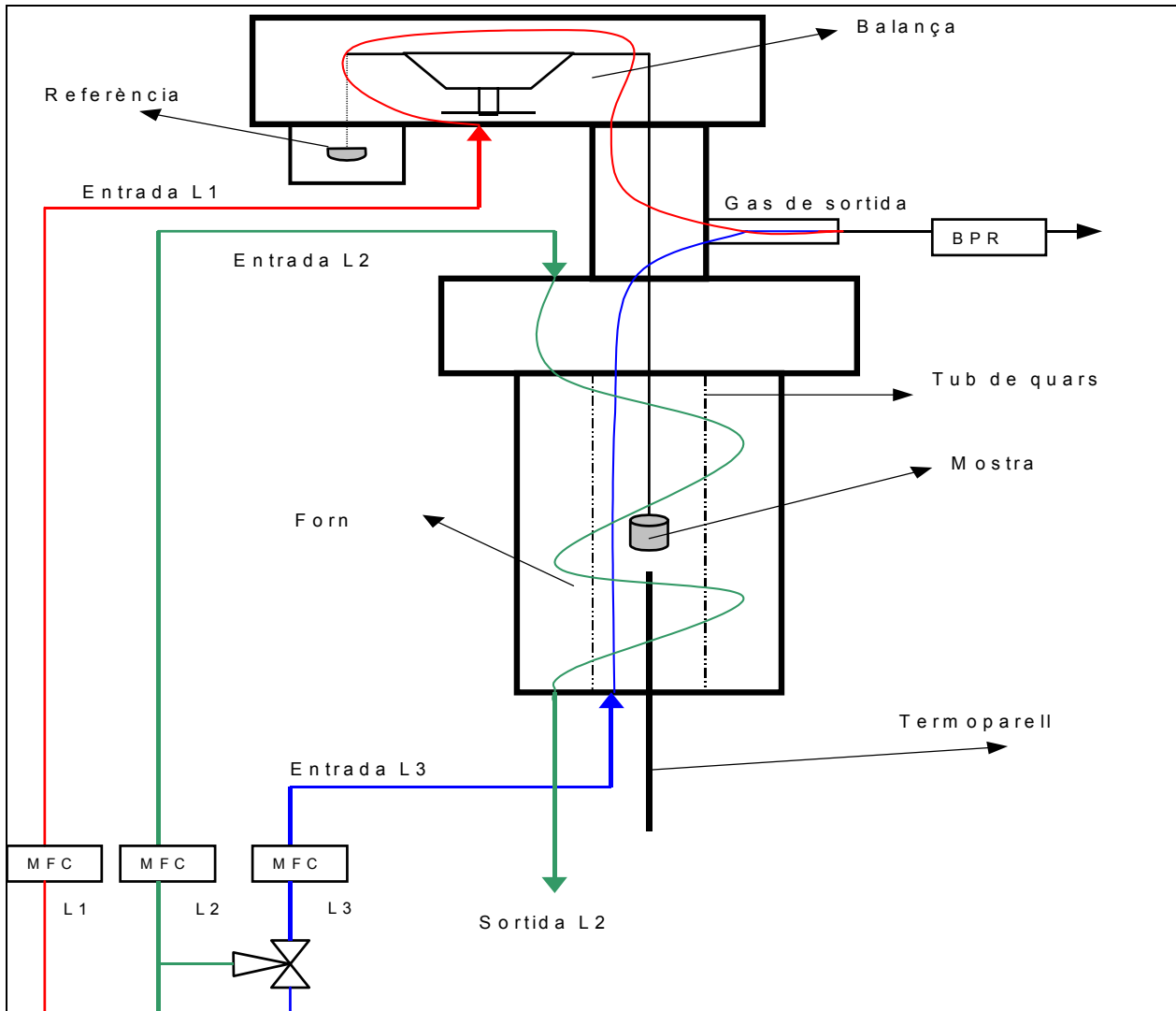


Figura 4.4. Esquema de funcionament de la instal·lació TGA

El sistema d'adquisició de dades permet enregistrar l'evolució de la temperatura, de la massa i de la pressió amb una freqüència màxima de 6 punts per minut. El sistema està connectat a un PC (AMD Athlon a 800 MHz amb 64 MB de RAM) on hi ha instal·lat el programa Setup/acquisition V1.2 (© 1995 Analytical Technology). Per a cada experiment, el programari enregistra un fitxer de sortida en format ASCII (\*.prn) que es pot editar, per a càlculs posteriors, per mitjà del programa Microsoft Excel 97.

#### 4.2.2. Característiques de les biomasses seleccionades

##### Presentació

Per a la realització de la present tesi han estat seleccionats dos tipus de biomassa residual:

- **Bagàs de canya de sucre:** producte residual dels processos industrials d'obtenció de sucre. La mostra que hem utilitzat prové de la República Argentina (regió de Tucumán, Ingenio Concepción). Destaca per la seva morfologia fibrosa i la corresponent baixa densitat. Tanmateix, la seva valorització energètica *in situ* és molt interessant perquè cobriria part de la demanda del procés de producció sense costos de transport associats.
- **Fusta residual:** es designa amb el terme *bosc* i correspon a la fracció de residus urbans provinents de la neteja dels parcs i jardins municipals de l'àrea metropolitana de Barcelona. La característica principal d'aquesta mostra és l'heterogeneïtat de la seva composició, com a conseqüència de les nombroses espècies vegetals que conté.

Les mostres de bagàs, un cop van arribar a les instal·lacions de la UPC, es van triturar. Atesa la naturalesa d'aquesta matèria, va ser impossible seleccionar una determinada fracció granulomètrica. Tot el treball desenvolupat amb aquesta mostra es va realitzar amb una mescla de partícules fines (de diàmetre inferior a 250  $\mu\text{m}$ ) i fibres (de longitud inferior a 1,2 mm).

Les mostres de bosc van ser triturades i sedassades. Per a la realització de tots els assaigs, es va triar la fracció granulomètrica de 0,25–1,2 mm.

Amb la finalitat de poder analitzar la influència de la fracció soluble en aigua de la matèria inorgànica en el fenomen de descomposició tèrmica, les dues mostres de biomassa van ser sotmeses a un rentatge amb aigua desionitzada a 80°C (125 ml per a un gram de biomassa) durant dues hores en un bany termostàtic amb agitació magnètica. Teng i Wei (1998) ja van fer servir aquest procediment, seguint les recomanacions d'Antal i Várhegyi (1995). Al llarg de tot el treball, la biomassa sotmesa a aquest tractament es qualificarà amb l'adjectiu *tractada*.

### Anàlisi immediata

La taula 4.2 mostra els resultats de les anàlisis immediates efectuades per a les quatre mostres.

Les anàlisis es van realitzar a la termobalança per a mostres de 50 mg i es van sotmetre al programa d'escalfament corresponent a la figura 4.5. Per a cada anàlisi, cal considerar quatre valors de massa:  $m_{ini}$  (massa inicial),  $m_1$  (massa a 110°C),  $m_2$  (massa a 900°C en ambient inert) i  $m_3$  (massa final estable).

Els resultats es determinen segons les expressions següents:

$$\text{Percentatge d'humitat} = 100 [(m_{ini} - m_1) / m_{ini}] \quad (4.1)$$

$$\text{Percentatge de volàtils} = 100 [(m_1 - m_2) / m_{ini}] \quad (4.2)$$

$$\text{Percentatge de carboni fix} = 100 [(m_2 - m_3) / m_{ini}] \quad (4.3)$$

$$\text{Percentatge de cendres} = 100 [m_3 / m_{in}] \quad (4.4)$$

Taula 4.2. Anàlisis immediates de les mostres de biomassa

Tipus de biomassa	Humitat (% pes)	Volàtils (% pes)	Carboni fix (% pes)	Cendres (% pes)
Bosc	8,23	64,08	23,36	4,33
Bosc tractat	5,67	70,05	21,74	2,54
Bagàs	2,20	74,98	17,80	5,02
Bagàs tractat	3,99	79,35	15,51	1,15

Els assaigs termogravimètrics es van realitzar per duplicat per a cada mostra i es va considerar com a resultat representatiu el valor corresponent a la mitjana aritmètica dels dos registres.

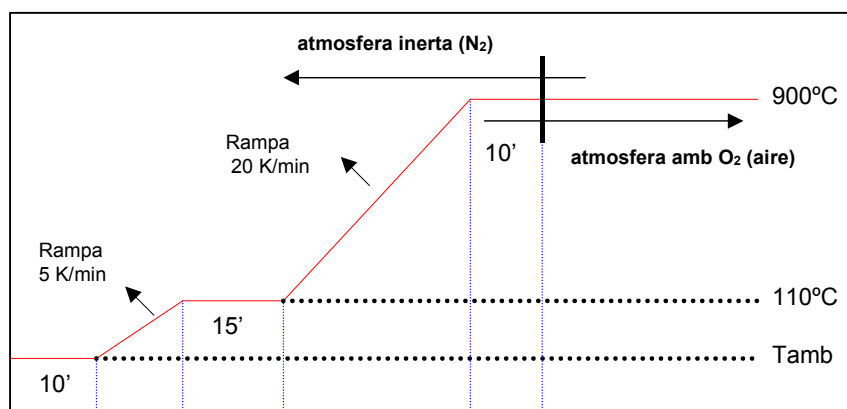


Figura 4.5. Programa d'escalfament per a la caracterització immediata

## Anàlisi elemental

La taula 4.3 recull els resultats de les anàlisis elementals realitzades al Laboratori de Cromatografia i Microanàlisi de la Universitat de Barcelona mitjançant un analitzador elemental CE Instruments (model EA 1108). La quantificació del percentatge d'oxigen es va efectuar per diferència.

Taula 4.3. Anàlisis elementals de les mostres de biomassa lliures d'elements inerts (percentatges en pes)

Tipus de biomassa	% C	% H	% O	% N	% S
Bosc	45,72	5,79	48,05	0,44	< 0,1
Bosc tractat	45,73	5,59	48,46	0,22	< 0,1
Bagàs	43,60	5,52	50,63	0,25	0,07
Bagàs tractat	44,48	5,70	49,63	0,19	< 0,1



## Fluorescència de raigs X

Al Laboratori d'Anàlisi Elemental i Molecular de la Universitat de Barcelona es va realitzar una caracterització dels elements inerts, corresponents a les dues mostres de biomassa sense tractar. En concret, es va dur a terme una anàlisi semiquantitativa mitjançant la tècnica de fluorescència de raigs X en condicions estàndard. La intensitat de fluorescència es va mesurar amb un espectrofotòmetre Philips PW 2400, emprant, com a font d'excitació, un tub amb ànode de rodi.

La taula 4.4 mostra els resultats obtinguts (expressats en percentatge de pes) per a les cendres de les dues mostres.

Taula 4.4. Resultats de la caracterització dels elements inerts mitjançant fluorescència de raigs X

	Ca	Si	K	Mg	Fe	P	Al	S	Ti	Zn	Cr	Cu	Na	Mn	Ba
<b>Bagàs</b>	3,46	30,0	11,9	0,80	2,58	1,26	1,82	0,39	0,75	0,85	0,37	0,41	0,23	0,34	0,06
<b>Bosc</b>	48,1	2,59	5,04	-	1,04	1,86	0,81	1,39	1,05	0,13	0,08	0,09	0,18	0,12	-

### 4.2.3. Planificació d'experiments

Per a l'estudi termogravimètric de la cinètica de descomposició tèrmica, es van planificar tres fases experimentals: assaigs amb cel·lulosa pura, assaigs amb les mostres a pressió atmosfèrica i assaigs a pressió moderada.

A continuació es detallen les condicions experimentals i el nombre d'experiments programats per a cada fase.

#### Assaigs amb cel·lulosa pura

Amb l'objectiu de garantir la fiabilitat dels resultats experimentals obtinguts en la termobalança, es va considerar la recomanació de Gronli, Antal i Várhegyi (1999) i, en conseqüència, es va planificar la realització d'un assaig amb cel·lulosa químicament pura en les mateixes condicions experimentals (massa inicial, velocitat d'escalfament...) que van adoptar els participants de l'estudi comparatiu de Gronli i els seus col·laboradors.

En concret, es va realitzar un assaig de piròlisi amb una massa inicial de 5 mg de cel·lulosa Avicel PH-101, a una velocitat d'escalfament de 5 K/min, a una pressió absoluta de 121,6 kPa i amb un flux de gas de reacció (nitrogen) de 200 ml/min <sub>(c.n.)</sub>. El gresol utilitzat era de malla de platí. En la figura 4.6 se'n presenten les dimensions.

### Assaigs amb les biomasses a pressió atmosfèrica

Aquest conjunt de proves constitueix el nucli del desenvolupament experimental del present capítol de la tesi.

Les quatre mostres (bagàs, bagàs tractat, bosc i bosc tractat) van ser sotmeses a programes dinàmics d'escalfament en aquestes condicions:

Massa de mostra	10 mg, aprox.
Gresol emprat	de malla de platí (vegeu la figura 4.6)
Velocitat d'escalfament	5, 10 i 20 K/min
Temperatura final	1.173 K
Flux de gas (N <sub>2</sub> )	200 ml/min (c.n.)
Adquisició de dades	1 punt cada 60 s

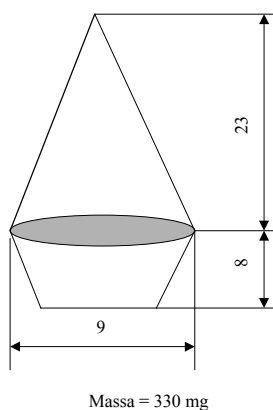


Figura 4.6. Dimensions del gresol de platí (en mm)

Per a aquesta fase es va programar un nombre total de dotze experiments.

### Assaigs amb les biomasses a pressió

Es van realitzar experiments a tres nivells de pressió absoluta (0,5, 1,0 i 2,0 MPa) i a una única velocitat d'escalfament (5 K/min). La resta de condicions d'operació van ser, en principi, les mateixes que en l'apartat anterior. Es va programar un nombre total de dotze experiments.

### 4.3. Test amb cel·lulosa pura

A continuació es presenten els resultats obtinguts en el test realitzat amb una mostra de cel·lulosa químicament pura: Avicel<sup>®</sup> PH-101 (marca registrada per FMC Corporation). Es tracta de cel·lulosa microcristalina amb un diàmetre de partícula d'aproximadament 50 μm. El producte va ser subministrat per Fluka (ref. 11365).

### 4.3.1. Consideracions prèvies

Els vuit laboratoris europeus, que van realitzar l'estudi conjunt amb mostres de cel·lulosa Avicel PH-105 (Gronli, Antal i Várhegyi, 1999), van fer servir termobalances amb una sensibilitat compresa entre els 0,1  $\mu\text{g}$  i els 1,2  $\mu\text{g}$  (TA Instruments SDT 2960, Perkin-Elmer TGS2/TGA7, Mettler Toledo TGA/SDTA 851 i Netzsch STA 409C). La termobalança utilitzada en aquesta tesi té una sensibilitat nominal de 10  $\mu\text{g}$ , valor molt superior als anteriors. Tanmateix, la utilització conjunta d'un gresol de malla de platí (de petites dimensions) i d'una massa reduïda de mostra ha fet possible millorar la sensibilitat de la balança fins a un valor aproximat d'1  $\mu\text{g}$ .

La incidència de l'efecte boia en l'avaluació posterior dels resultats experimentals és notable. Es va realitzar un assaig amb el gresol buit i en les mateixes condicions a què es va sotmetre la mostra d'Avicel PH-101. La corba TG corresponent a l'assaig en blanc, presentada en la figura 4.7, mostra l'evolució dinàmica de l'error experimental atribuïble a l'efecte boia.

El procediment per obtenir la corba en blanc és el mateix que se segueix en tots els assaigs termogravimètrics. És el següent:

1. Es treu la brida que connecta el forn amb la balança i, amb l'ajuda d'un carretó pneumàtic, abaixem la camisa exterior i fem possible l'accés al gresol.
2. Amb l'ajuda d'unes pinces, es retira el gresol, es neteja i es torna a col·locar en la posició original. Aquest pas s'ha de realitzar amb molt de compte per evitar excessives fluctuacions de la balança.
3. En el moment que la balança s'ha estabilitzat, es procedeix a tarar-la. Tot seguit, si no es tracta d'una assaig en blanc, es pesa la mostra.
4. A continuació, s'apuja el forn i es connecta la brida d'unió. S'obren les vàlvules dels gasos, el flux dels quals desestabilitza la balança temporalment.
5. Un cop la balança s'ha estabilitzat, s'executa el programa d'escalfament.

El resultat de l'assaig amb el gresol buit presenta les característiques següents:

1. El signe positiu de la corba TG, fet atribuïble al paper dominant del flux d'heli, de sentit descendent.
2. L'elevat valor de l'error experimental (0,9–1 mg), que obliga a restar la corba en blanc de la corba obtinguda per a la cel·lulosa pura.

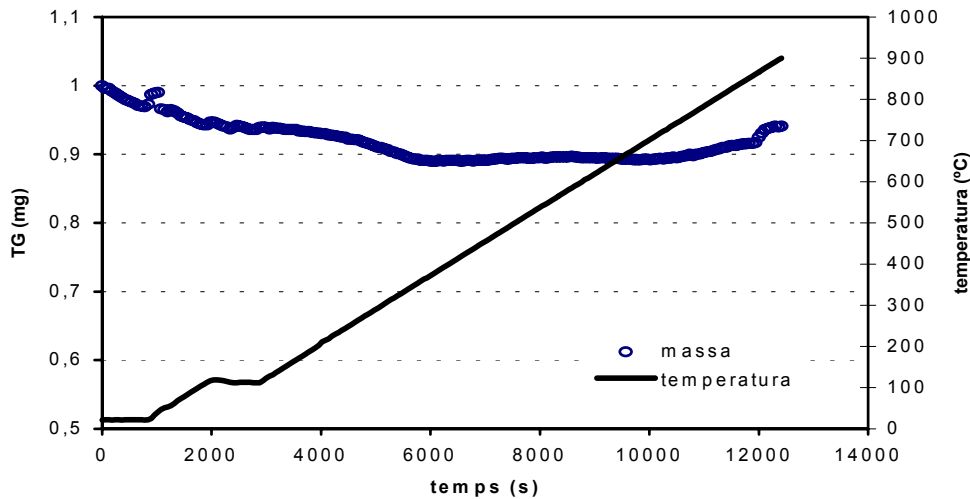


Figura 4.7. Corba en blanc per al gresol de platí a 5 K/min

#### 4.3.2. Avaluació dels resultats

Un cop obtinguda la corba termogravimètrica per a la mostra d'Avicel PH-101 a 5 K/min, es va procedir a analitzar-ne el resultat.

Es va considerar el model cinètic enunciat per Cooley i Antal (1988), expressat en forma matemàtica mitjançant l'equació (2.1), en la qual  $\alpha$  és el grau de conversió definit a (2.2).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT)(1 - \alpha) \quad (2.1)$$

Els paràmetres cinètics que s'han d'ajustar són tres: el factor preexponencial ( $A$ ), l'energia d'activació aparent ( $E$ ) i la fracció massica residual ( $\varphi = m_f / m_0$ ). L'equació (2.1) es pot expressar de la manera següent:

$$-\frac{dm_t}{dt} = m_0 \left( \frac{m_t}{m_0} - \varphi \right) A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4.5)$$

L'equació anterior és del tipus  $y = F(x, z)$  on:

$x = m_t$  (dada de la corba TG);  $y = -(dm_t / dt)$  (dada de la corba DTG) i  $z = T^{-1}$  (dada).

Es van seleccionar els punts experimentals més propers al pic màxim de la corba DTG (vint-i-dos punts, en concret) i es va utilitzar un algorisme de mínims quadrats per a funcions no

lineals<sup>1</sup> per determinar els paràmetres a partir de l'equació (4.5) (en l'annex I es poden consultar els fitxers d'entrada de dades i de resultats corresponents al test efectuat amb cel·lulosa pura).

Els resultats de l'ajust paramètric depenen dels valors considerats per a la solució inicial (requerits per a l'execució del programa NLREG). Per a la cel·lulosa, es van considerar els valors inicials següents:

$$A = 1E18 \text{ s}^{-1}; E = 238 \text{ kJ/mol}; \varphi = 0,08$$

Els paràmetres cinètics obtinguts i la comparació d'aquests amb els paràmetres publicats en l'estudi de Gronli i els seus col·laboradors es mostren en la taula 4.5.

Taula 4.5. Resultats de l'avaluació cinètica per a la cel·lulosa Avicel PH-101 a 5 K/min

	Prova experimental UPC (CAHN TG-151)	Mitjana aritmètica dels paràmetres cinètics obtinguts en l'estudi de Gronli i els seus col·laboradors	Desviació tipus dels paràmetres cinètics obtinguts en l'estudi de Gronli i els seus col·laboradors
<i>E</i> (kJ/mol)	<b>243,3</b>	244,0	10,0
<i>logA</i> (log s <sup>-1</sup> )	<b>18,0</b>	19,0	1,1
[1 - <i>m<sub>t</sub></i> / <i>m<sub>0</sub></i> ] (-)	<b>0,900</b>	0,916	0,024
% <i>fit</i> (corba simulada)	1,1	0,6	0,2

La simulació de la corba experimental amb els paràmetres ajustats (vegeu la figura 4.8) es va obtenir mitjançant la resolució numèrica de l'equació diferencial (2.1) feta amb el programa Polymath, versió 4.1 (Cutlip i Shacham, 1999). Aquest programa (utilitzat al llarg de tot el treball) permet la integració d'un sistema d'equacions diferencials amb l'ús combinat, en funció del grau de dificultat del sistema, de l'algorisme Runge-Kutta-Fehlberg (RKF) de pas variable (Forsythe, Malcolm i Moler, 1977) i del mètode d'integració de Bader-Deuflhard (Press *et al.*, 1992). El grau d'ajust de la corba simulada (*fit*) es pot quantificar mitjançant l'expressió següent:

$$fit (\%) = \frac{100 \sqrt{\left( \frac{S_{TG}}{N} \right)}}{m_0} \quad (4.6)$$

on  $S_{TG}$  és la suma de diferències quadràtiques (entre la massa simulada i la massa experimental) per a un nombre  $N$  de punts avaluats. En aquest cas, es van considerar els deu punts corresponents a la màxima velocitat de descomposició. Recordem que  $m_0$  és la massa estabilitzada a 110°C (massa inicial absent d'humitat).

1. NLREG versió 3.3, © 1992–1995 Phillip Sherrod, Nashville (TN). Aquest programa implementa un algorisme de minimització de diferències quadràtiques per a funcions no lineals (NLLS). Per a més informació, consulteu la pàgina web <http://www.nlreg.com>.

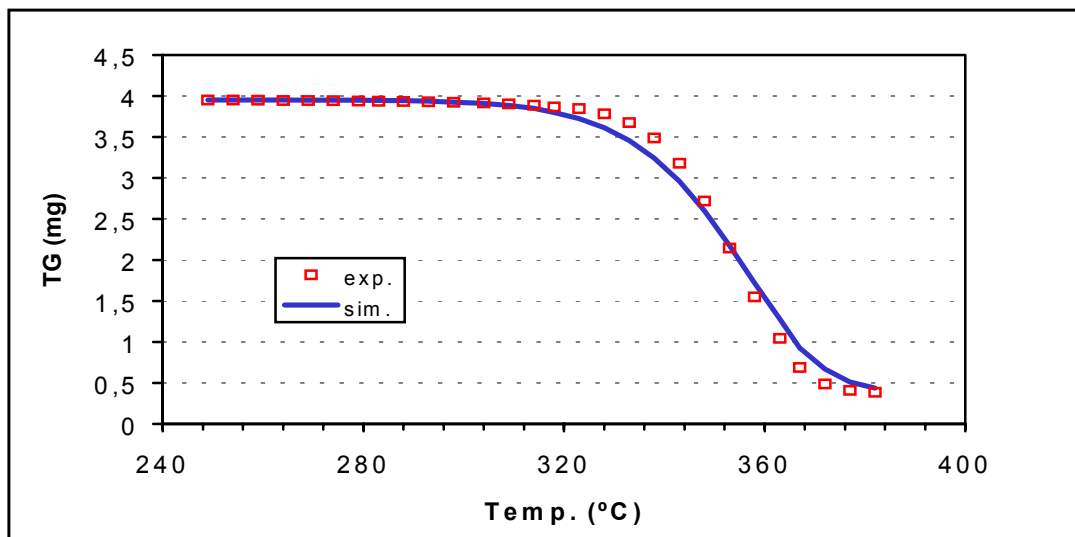


Figura 4.8. Simulació de la corba experimental per a la piròlisi d'Avicel PH-101 a 5 K/min

Els resultats exposats en la taula 4.5 mostren un bon grau de concordança amb les dades obtingudes per altres laboratoris. Tanmateix, la corba experimental obtinguda en l'equip CAHN TG-151 presenta un valor de temperatura, per a la màxima velocitat de descomposició, molt elevat (d'aproximadament 340°C) en comparació amb els resultats obtinguts en l'estudi comparatiu de Gronli i els seus col·laboradors (327°C ± 5°C). Aquest resultat, que repercuteix en el valor ajustat per al factor preexponencial, s'ha de considerar inherent a l'equip instrumental utilitzat en el present estudi (inèrcia tèrmica del forn, posició del termoparell...).

Malgrat tot, els resultats d'aquest test han estat favorables, ja que han pogut ser reproduïts mitjançant el model cinètic de pèrdua global establert per a la descomposició tèrmica de mostres de cel·lulosa pura a baixes velocitats d'escalfament (Antal i Várhegyi, 1995).

La conclusió més important que es pot treure dels resultats obtinguts en aquesta prova és la següent: l'error sistemàtic (associat a la mesura de la temperatura) de l'equip CAHN TG-151 no és crític i, per tant, els resultats experimentals que aquest equip instrumental pugui generar es poden considerar vàlids.

#### 4.4. Estudi de la piròlisi a pressió atmosfèrica

En el present punt analitzarem els resultats obtinguts per a les mostres de biomassa residual. En un principi es va adoptar el model proposat per Teng i Wei (1998) per descriure la cinètica de reacció de la descomposició tèrmica de materials lignocel·lulòsics. Els paràmetres cinètics van ser ajustats a partir dels termogrames obtinguts.

#### 4.4.1. Consideracions prèvies

La massa de mostra utilitzada és de 10 mil·ligrams, valor que no és excessivament baix i, per tant, no assegura l'absència de limitacions per fenòmens de transport. La raó per la qual no s'ha treballat amb masses inferiors és, fonamentalment, la poca homogeneïtat de la composició de les mostres. Tanmateix, un estudi recent (Stenseng, Jensen i Dam-Johansen, 2001) palesa que la massa inicial de biomassa, a diferència del que passa amb la cel·lulosa pura, no té una influència tan decisiva en el procés de caracterització cinètica.

Un altre aspecte que cal tenir en compte és el que fa referència a les dimensions de la partícula. El límit superior considerat per a les mostres de biomassa (1.200  $\mu\text{m}$ ) no descarta una possible pèrdua del control cinètic, atribuïble a les limitacions per la difusió intrapartícula. La massa inicial de mostra i la seva granulometria esdevindran, doncs, factors que caldrà tenir molt en compte a l'hora d'interpretar els resultats generats del present treball.

En aquesta fase també s'ha quantificat l'error experimental causat per l'efecte boia. S'han realitzat diversos assaigs amb el gresol buit a les tres velocitats d'escalfament previstes: 5, 10 i 20 K/min (la figura 4.9 mostra els resultats obtinguts).

Els assaigs en blanc s'han realitzat per duplicat per a cada velocitat d'escalfament. Entre els dos termogrames obtinguts a la mateixa velocitat no s'han observat diferències significatives.

En la figura 4.9, en canvi, sí que s'observen diferències en comparar els resultats obtinguts a diferents règims d'escalfament. Aquest fet resulta lògic, ja que la dinàmica del sistema canvia en modificar el programa d'escalfament del forn.

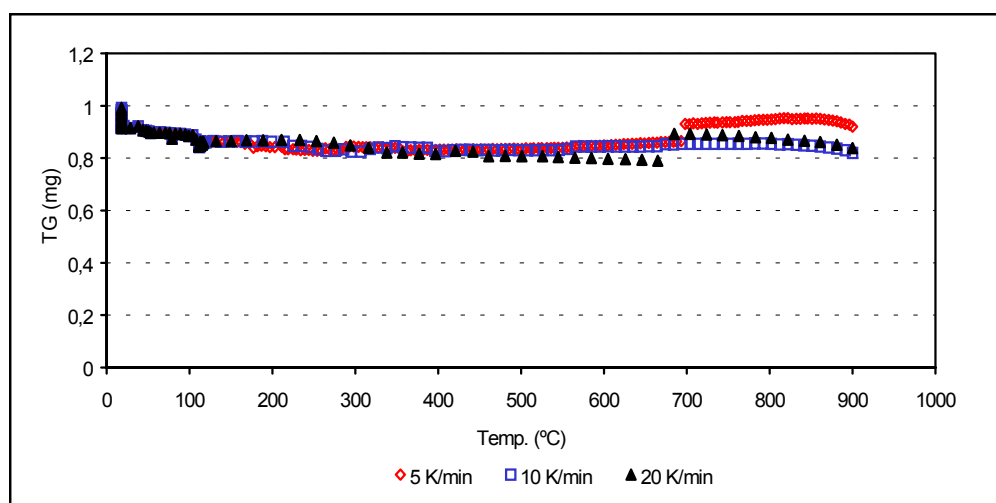


Figura 4.9. Corbes en blanc per al gresol de platí a 5, 10 i 20 K/min

Com a conseqüència de tot això, es restarà als resultats experimentals obtinguts la corba en blanc corresponent a la velocitat d'escalfament de l'assaig efectuat.

D'altra banda, la planificació d'experiments no considera la repetició dels assaigs sempre que aquests es desenvolupin sense incidències. De tota manera, a fi de garantir la capacitat de l'equip instrumental per reproduir un determinat experiment es va considerar oportú realitzar per triplicat un mateix assaig (en concret, bosc tractat a 10 K/min).

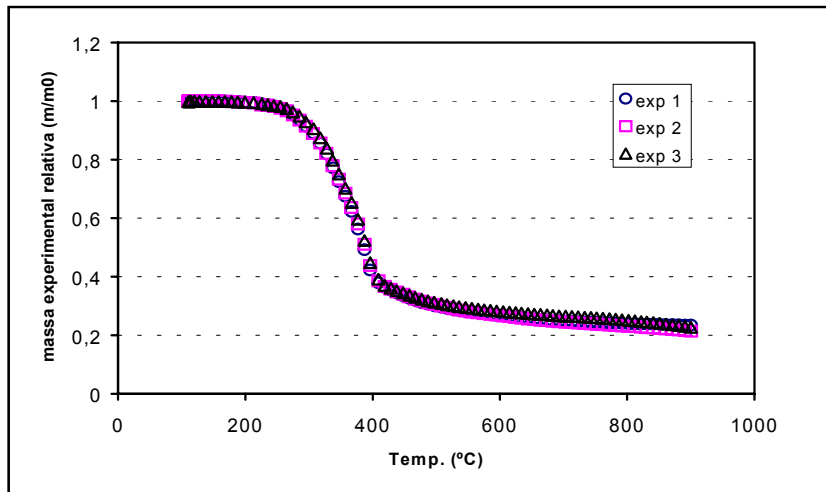


Figura 4.10. Reproducció d'un experiment determinat (bosc tractat a 10 K/min)

El resultat de la prova comparativa (vegeu la figura 4.10) ha estat satisfactori. Les diferències obtingudes no són significatives i estan compreses dins el rang atribuïble a l'error experimental i/o a l'heterogeneïtat de la mostra.

#### 4.4.2. Avaluació inicial dels resultats

##### Metodologia

En el present punt es descriu la metodologia d'avaluació dels termogrames obtinguts per a les quatre mostres estudiades.

S'assumeix que no hi ha interacció entre les descomposicions individuals de cada polímer natural. El model cinètic (per a un mecanisme que considera una única reacció global, irreversible i de primer ordre cinètic) es pot expressar, per a cada polímer, en termes de producció acumulada de volàtils (Teng i Wei, 1998), tal com mostra l'equació (4.7).

$$\frac{dV}{dt} = A \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] (V^* - V) \quad (4.7)$$



Si sumem les aportacions de cada component, obtindrem l'evolució del procés de desvolatilització per a la biomassa, com indica l'equació (2.3), ja presentada en el capítol 2.

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^3 A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) (V^*_i - V_i) \quad (2.3)$$

Tanmateix, i d'acord amb Orfao, Antunes i Figueiredo (1999), els subíndexs  $i$  no fan referència, en aquest estudi, als polímers naturals que integren la biomassa. En concret, cal parlar de tres pseudocomponents, que són:

- $i = 1$ . Primer pseudocomponent: fracció d'hemicel·lulosa que es descompon a baixa temperatura (a la zona del primer pic de la corba DTG).
- $i = 2$ . Segon pseudocomponent: fracció de cel·lulosa que es descompon a baixa temperatura (a la zona del segon pic de la corba DTG).
- $i = 3$ . Tercer pseudocomponent: lignina a més a més de les fraccions residuals d'hemicel·lulosa i de cel·lulosa (minoritàries ambdues i que es descomponen a elevades temperatures) i de la matèria extractiva.

Per a l'estimació paramètrica es farà servir l'algorisme NLLS, presentat en el punt 4.3.2. En aquest cas, les variables de la funció són:  $V(x)$ ,  $dV/dt(y)$ , i  $T^{-1}(z)$ . Els valors de les variables es calculen a partir de la corbes TG i DTG experimentals. D'altra banda, els paràmetres que s'han d'ajustar són:  $A$ ,  $E$  i  $V^*$ , el darrer dels quals és la massa acumulada de volàtils en temps infinit (paràmetre constant amb la temperatura).

A partir de la corba DTG experimental (per a cada mostra i per a cada velocitat d'escalfament) es prenen els punts propers al primer pic (corresponents a la màxima velocitat de descomposició de l'hemicel·lulosa). Amb aquest conjunt de punts experimentals es calculen els paràmetres cinètics corresponents a la descomposició individual del primer pseudocomponent, adoptant, com a valors inicials, els paràmetres de l'equació d'Arrhenius publicats per Teng i Wei (1998) per a l'hemicel·lulosa present en mostres de pel·lofa d'arròs ( $E = 160,0$  kJ/mol;  $A = 1,7E12$  s<sup>-1</sup>). Finalment, se simula (per mitjà de la resolució numèrica de l'equació (4.7)) l'evolució de la pèrdua de massa deguda exclusivament a aquest pseudocomponent.

Arribats a aquest punt, cal plantejar la qüestió següent: les pèrdues de massa experimentals adquirides corresponen únicament a la degradació de l'hemicel·lulosa o poden existir interferències amb la desvolatilització de la lignina? Segons diferents referències estudiades (Evans i Milne, 1987; Ouensanga i Picard, 1988; Williams i Besler, 1993), la lignina es descompon en un interval molt ampli de temperatura i, en conseqüència, és molt probable que es pugui sobredimensionar la generació de volàtils que du a terme l'hemicel·lulosa.

Per esmenar aquest possible error, s'ha desenvolupat un procediment d'ajust del paràmetre  $V^*$ , quantificat inicialment per al primer pseudocomponent: es divideix el valor corresponent al primer pic de la corba DTG experimental pel valor màxim de la corba DTG simulada per a la descomposició individual del primer pseudocomponent. Definim el quocient entre aquests dos valors com el factor de correcció  $f_1$ , que multiplica el valor inicial estimat per a  $V^*_1$ .

Per a l'estimació dels paràmetres cinètics associats a la descomposició del segon pseudocomponent es prenen els valors de massa experimentals propers al segon pic de la corba DTG i que coincideixen amb el màxim absolut de la corba. Als valors de producció acumulada de volàtils ( $m_t - m_0$ ), se'ls resta la producció acumulada de volàtils simulada per al primer pseudocomponent. A continuació s'aplica l'algorisme NLLS per a la determinació inicial dels paràmetres cinètics associats a la descomposició individual del segon pseudocomponent. En aquest cas, es prenen com a valors inicials els resultats obtinguts per a la cel·lulosa Avicel PH-101 ( $E = 243,3$  kJ/mol;  $A = 1,0E18$  s<sup>-1</sup>). El paràmetre  $V^*_2$  se sotmet a un procés d'ajust mitjançant el factor  $f_2$ , obtingut de manera anàloga a la quantificació de  $f_1$ .

Finalment, per al darrer pseudocomponent es prenen els punts experimentals suficientment allunyats (+ 80°C) del valor màxim absolut de la corba DTG. Els valors experimentals de generació de volàtils són atenuats pels valors simulats de generació individual de volàtils corresponents als dos pseudocomponents anteriors. A continuació s'ajusten els paràmetres cinètics associats a la piròlisi del darrer pseudocomponent, considerant com a valors inicials els paràmetres obtinguts per Teng i Wei (1998) per a la lignina present en mostres de pellofa d'arròs ( $E = 35,0$  kJ/mol;  $A = 0,8$  s<sup>-1</sup>).

Una vegada han estat determinats tots els paràmetres cinètics, se simula la corba TG amb la resolució numèrica de l'equació diferencial (2.3) i s'avalua el grau d'ajust (amb els punts experimentals) per mitjà de l'expressió (4.6). Per garantir que els resultats de l'estimació paramètrica han estat correctes, es compara la corba DTG experimental amb les corbes DTG simulades per a la descomposició individual dels tres pseudocomponents (la figura 4.11 mostra, a tall d'exemple, un resultat acceptable per a aquest procés de comparació).

## Resultats

La taula 4.6 agrupa els valors dels paràmetres cinètics determinats, seguint la metodologia descrita anteriorment, per a cada pseudocomponent i per a cada experiment. Per al paràmetre  $V^*$ , no se'n presenta el valor absolut, sinó el valor de  $\xi$ : quocient entre  $V^*$  i la massa experimental inicial ( $m_0$ ). Si per a cada biomassa analitzem la desviació estadística dels paràmetres  $A$  i  $E$  (vegeu la taula 4.7), ens adonem que els resultats obtinguts per als dos primers pseudocomponents es poden considerar acceptables. Tanmateix, els valors dels

paràmetres cinètics per al tercer pseudocomponent presenten una excessiva variabilitat, fet que qüestiona la validesa del model per a aquest pseudocomponent.

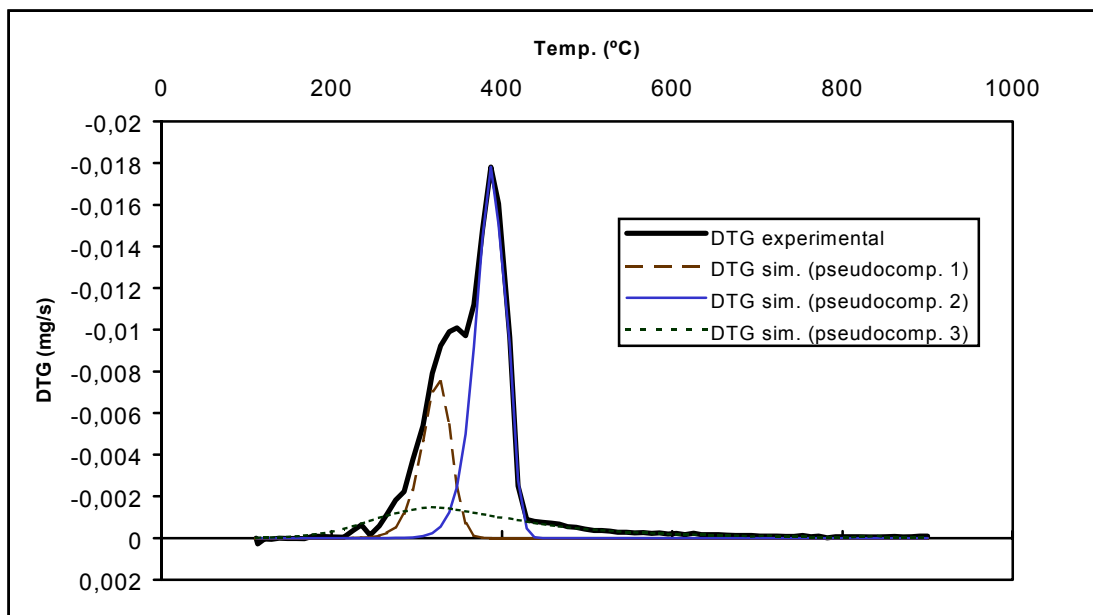


Figura 4.11. Exemple de comparació entre corbes DTG (per a bagàs tractat a 10 K/min)

Taula 4.6. Paràmetres cinètics calculats per a cada pseudocomponent

		1r pseudocomponent			2n pseudocomponent			3r pseudocomponent		
		$\xi$	<b>A</b>	<b>E</b>	$\xi$	<b>A</b>	<b>E</b>	$\xi$	<b>A</b>	<b>E</b>
		[-]	[s <sup>-1</sup> ]	[kJ/mol]						
<b>Bagàs</b>	5 K/min	0,126	4,7E15	194,0	0,392	1E18	243,3	0,220	0,7	37,0
	10 K/min	0,134	4,7E15	197,0	0,399	1E18	245,0	0,207	0,8	36,1
	20 K/min	0,141	4,7E15	198,0	0,435	1E18	246,5	0,175	0,1	15,1
<b>Bagàs tractat</b>	5 K/min	0,169	4,7E15	200,0	0,449	1E18	249,6	0,186	69,2	62,5
	10 K/min	0,184	4,7E15	201,5	0,447	1E18	252,3	0,183	0,2	27,0
	20 K/min	0,177	4,7E15	202,4	0,418	1E18	253,5	0,235	0,1	6,6
<b>Bosc</b>	5 K/min	0,119	4,7E15	196,9	0,295	1E18	245,7	0,275	10,1	51,4
	10 K/min	0,121	4,7E15	197,0	0,281	1E18	249,7	0,277	2,1	40,2
	20 K/min	0,150	4,7E15	199,5	0,325	1E18	251,0	0,256	0,4	29,4
<b>Bosc tractat</b>	5 K/min	0,108	4,7E15	199,5	0,279	1E18	250,8	0,304	1,1	40,2
	10 K/min	0,129	4,7E15	199,7	0,309	1E18	253,0	0,266	0,8	35,5
	20 K/min	0,143	4,0E15	201,9	0,320	1E18	255,6	0,240	0,3	26,5

Taula 4.7. Mesura de la dispersió dels paràmetres cinètics amb la velocitat d'escalfament

		$A_1$	$E_1$	$A_2$	$E_2$	$A_3$	$E_3$
Bagàs	Mitjana aritmètica	4,7E15	196,3	1,0E18	244,9	0,5	29,4
	Desviació tipus	0,0	2,1	0,0	1,6	0,4	12,4
Bagàs tractat	Mitjana aritmètica	4,7E15	201,3	1,0E18	251,8	23,0	32,0
	Desviació tipus	0,0	1,2	0,0	2,0	39,9	28,3
Bosc	Mitjana aritmètica	4,7E15	197,8	1,0E18	248,8	4,0	40,3
	Desviació tipus	0,0	1,5	0,0	2,8	5,2	11,0
Bosc tractat	Mitjana aritmètica	4,0E15	200,4	1,0E18	253,1	0,7	34,1
	Desviació tipus	4,0E14	1,3	0,0	2,4	0,4	6,9

D'altra banda, la taula 4.8 presenta els valors numèrics corresponents al grau d'ajust, amb els punts experimentals, de les corbes simulades de pèrdua de massa. Els resultats (calculats mitjançant l'equació (4.6) per a tots els punts de la corba a partir de 110°C) confirmen que, en general, no s'ha obtingut un grau d'ajust excel·lent amb les dades experimentals (la figura 4.12 mostra un exemple de simulació de la corba TG per a un assaig determinat).

Taula 4.8. Percentatges d'error en l'ajust de les corbes TG experimentals

		<i>fit (%)</i>
Bagàs	5 K/min	2,33
	10 K/min	2,69
	20 K/min	1,32
Bagàs tractat	5 K/min	2,88
	10 K/min	1,63
	20 K/min	6,71
Bosc	5 K/min	3,46
	10 K/min	3,14
	20 K/min	1,79
Bosc tractat	5 K/min	3,57
	10 K/min	2,71
	20 K/min	2,17

El baix grau d'ajust obtingut, especialment per a la zona dominada per la descomposició del tercer pseudocomponent, obliga a replantejar la formulació del model additiu. La principal sospita radica en l'equació cinètica adoptada inicialment per descriure la descomposició del tercer pseudocomponent, el principal integrant del qual és la lignina.

Com a conseqüència de tot això exposat anteriorment, s'ha decidit realitzar un estudi cinètic de la descomposició tèrmica de mostres de lignina pura. Aquest estudi es presenta a continuació.

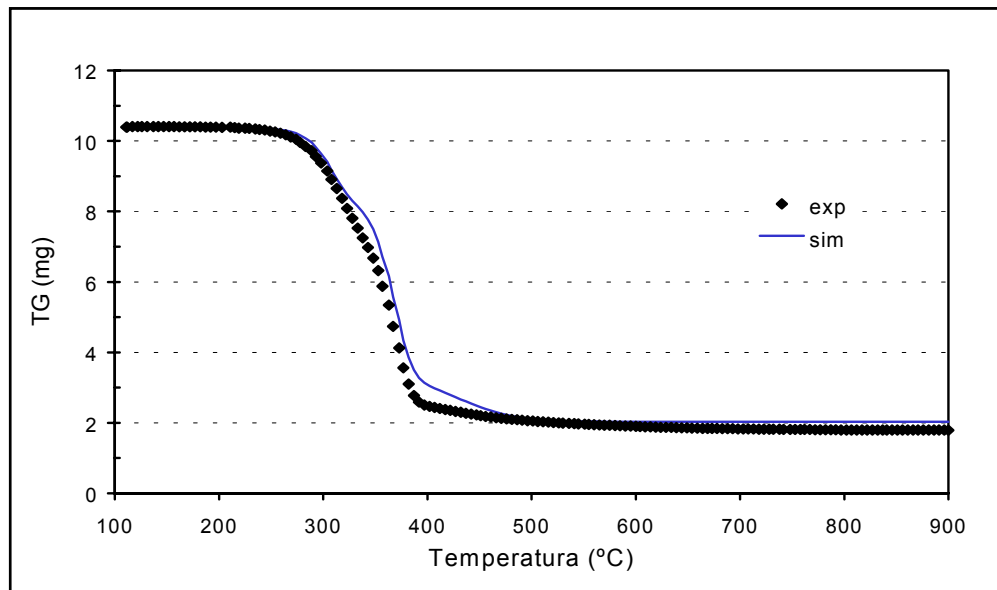


Figura 4.12. Simulació de la corba TG experimental per al bagàs tractat a 5 K/min

#### 4.4.3. Estudi cinètic de la descomposició tèrmica de mostres de lignina

S'han dut a terme una sèrie d'experiments termogravimètrics amb mostres de lignina pura (KRAFT Alkali Lignin), subministrada per Sigma-Aldrich (referència 37,095-9). Aquest producte s'ha obtingut de l'acidificació d'extractes alcalins de fusta generats en el procés KRAFT per a l'obtenció de polpa de paper (The Lignin Institute, 2001).

Els assaigs s'han realitzat en les mateixes condicions experimentals a les quals es van sotmetre les mostres de biomassa (vegeu el punt 4.2.3). Concretament, s'han obtingut les corbes TG corresponents a la descomposició tèrmica de 10 mg de lignina a 5, 10 i 20 K/min.

Per a l'estudi de la cinètica del procés s'ha seguit la metodologia clàssica de descomposició a temperatura programada (TPDE), adoptant l'equació diferencial linealitzada següent:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dTf(\alpha)}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{RT} \quad (4.8)$$

on  $\beta$  és la velocitat d'escalfament i  $f(\alpha)$ , l'equació cinètica no isoterma.

El procés d'ajust dels paràmetres cinètics és molt senzill: per a una determinada  $f(\alpha)$  i a partir dels punts experimentals de la corba TG s'obté una recta que és el resultat d'aplicar l'expressió (4.8). A partir del punt d'origen de l'ordenada i del pendent d'aquesta recta s'obtenen, respectivament, el factor preexponencial i l'energia d'activació aparent.

Pel que fa al cas que ens ocupa, s'ha adoptat un model d'ordre de reacció ( $n$ ) que correspon a una corba creixent regressiva (Conesa *et al.*, 2001).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4.9)$$

Les dades experimentals obtingudes a 5 K/min han estat ajustades (per a tots els punts compresos entre els 200°C i els 800°C) mitjançant les equacions (4.8) i (4.9), amb diferents valors per a l'ordre de reacció. En concret, s'han pres per a  $n$  els valors 0,5, 1, 2 i 3, que corresponen, respectivament, als mecanismes R2, G1, S i T descrits per Sesták (1984).

El millor ajust (coeficient de regressió lineal igual a 0,9889) s'ha obtingut per al mecanisme T, amb uns paràmetres cinètics de 52,2 kJ/mol per a l'energia d'activació i de 20 s<sup>-1</sup> per al factor preexponencial. Per a la resta de mecanismes avaluats, els valors per als coeficients de regressió lineal han estat molt reduïts (inferiors a 0,85).

Amb l'assimilació del mecanisme T, l'equació cinètica corresponent a la descomposició tèrmica de la lignina adquireix la forma següent:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1 - \alpha)^3 \quad (4.10)$$

$\alpha$ , definida en l'equació (2.2), es pot expressar com el quocient  $V / V^*$ . D'aquesta manera, i després de realitzar un petit desenvolupament matemàtic, podem escriure l'equació (4.10) en funció de la producció acumulada de volàtils:

$$\frac{dV}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \frac{(V^* - V)^3}{(V^*)^2} \quad (4.11)$$

Per comparar el model cinètic de l'expressió (4.11) amb el model de primer ordre assumit inicialment és convenient determinar els paràmetres cinètics per a cada ordre de reacció que minimitzin les diferències quadràtiques entre els valors experimentals i els valors calculats. Amb aquesta finalitat s'ha utilitzat el programa NLREG per ajustar els paràmetres d'ambdós models als punts experimentals (de la corba DTG) compresos en el rang 275°C–525°C (interval tèrmic de major velocitat de pèrdua de massa).

Com a valors inicials s'han considerat els obtinguts per a la lignina en el treball de Teng i Wei (per al model de primer ordre) i els obtinguts, en el present treball, en el procés d'estimació de la millor funció no isoterma mitjançant la metodologia TPDE (per al model de tercer ordre). Pel que fa al valor inicial del paràmetre  $V^*$ , s'ha adoptat per a ambdós casos el valor obtingut

experimentalment a 900°C. La taula 4.9 mostra els resultats del procés d'estimació paramètrica.

Taula 4.9. Paràmetres cinètics deduïts per a la lignina a 5 K/min

	model ( $n = 1$ )	model ( $n = 3$ )
Valors inicials	$A = 0,8 \text{ s}^{-1}$	$A = 20,0 \text{ s}^{-1}$
	$E = 35,0 \text{ kJ/mol}$	$E = 52,2 \text{ kJ/mol}$
	$V^* = 4,8 \text{ mg}$	$V^* = 4,8 \text{ mg}$
Valors finals	$A = 1,2 \text{ s}^{-1}$	$A = 407,7 \text{ s}^{-1}$
	$E = 38,0 \text{ kJ/mol}$	$E = 65,4 \text{ kJ/mol}$
	$V^* = 3,4 \text{ mg}$	$V^* = 4,3 \text{ mg}$
$S_{TG} (N = 38)$	2,17E-7	1,53E-7

Amb l'equació (4.11) i els paràmetres cinètics obtinguts per a aquest model s'ha simulat la corba DTG corresponent a la descomposició de KRAFT Alkali Lignin a 5 K/min. El resultat ha estat d'allò més satisfactori, tal com indica la figura 4.13. En la mateixa figura es pot comprovar el pitjor comportament del model cinètic de primer ordre.

En els experiments a 10 i 20 K/min s'ha obtingut un comportament similar a l'anterior.

Tenint en compte els resultats d'aquest estudi, es formularà un nou model cinètic additiu per a la piròlisi de la biomassa. Aquest nou model incorporarà un únic canvi: l'assumpció del model cinètic de tercer ordre, presentat en l'equació (4.11), per al tercer pseudocomponent.

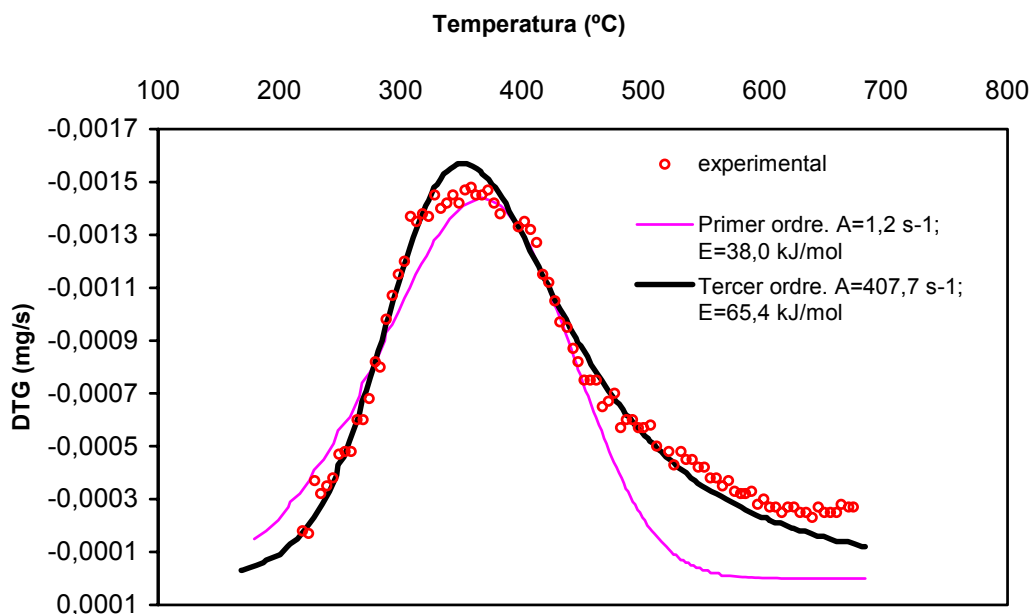


Figura 4.13. Simulació de la corba DTG experimental per a la lignina pura a 5 K/min

#### 4.4.4. Proposta i avaluació d'un nou model additiu

##### Proposta

Si se substitueix l'equació cinètica relativa al tercer pseudocomponent, el nou model cinètic proposat pren la forma següent:

$$\frac{dV}{dt} = A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)(V^*_{1} - V_1) + A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)(V^*_{2} - V_2) + A_3 \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right)\left(\frac{(V^*_{3} - V_3)^3}{(V^*_{3})^2}\right) \quad (4.12)$$

on els subíndexs 1, 2 i 3 fan referència al tipus de pseudocomponent.

La metodologia emprada en el procés d'estimació paramètrica ha estat la mateixa que la presentada en el punt 4.4.2. Els paràmetres deduïts per a la lignina pura ( $E = 65,4$  kJ/mol;  $A = 407,7$  s<sup>-1</sup>) s'han considerat els valors inicials per al tercer pseudocomponent. D'altra banda, l'equació cinètica de tercer ordre no ha suposat cap problema addicional a l'hora de resoldre numèricament l'equació diferencial (4.12).

En l'annex II es poden consultar, per a cada experiment, els gràfics corresponents a la simulació de les corbes TG i DTG amb el nou model additiu.

##### Avaluació dels resultats obtinguts

La taula 4.10 mostra els valors estimats per als paràmetres cinètics del tercer pseudocomponent. Per als altres dos pseudocomponents, els paràmetres són idèntics als exposats en la taula 4.6. En la mateixa taula poden consultar-se els rendiments experimentals de *char* ( $\eta$ )<sup>2</sup>, el grau d'ajust de les corbes TG simulades (sempre calculat segons l'expressió (4.6)) i la reducció percentual, amb el nou model cinètic proposat, de l'error comès amb el model considerat inicialment.

Adicionalment i a tall de resum, la taula 4.11 agrupa els resultats estimats, amb el nou model establert, per a la producció normalitzada de volàtils de cada pseudocomponent ( $\xi_i$ ). Cal destacar el notable grau de concordança entre els valors estimats per al rendiment de volàtils en temps infinit i els valors experimentals de pèrdua de massa obtinguts a 900°C.

2. Rendiments a 500°C ( $\eta_{500}$ ) i a 900°C ( $\eta_{900}$ ) i definits com:  $\eta_{900} = m_{last} / m_0$ ;  $\eta_{500} = m_{exp(500^\circ C)} / m_0$ .



Taula 4.10. Paràmetres cinètics per al tercer pseudocomponent (cinètica de tercer ordre). Rendiments experimentals de *char* i percentatges d'error en el procés d'ajust de les corbes TG experimentals amb el nou model additiu

		Tercer pseudocomponent			$\eta_{500}$ (%)	$\eta_{900}$ (%)	% fit	Reducció de l'error (%)
		$\log A$ (log s <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ/mol)	$\xi$ (-)				
Bagàs	5 K/min	1,90	53,6	0,254	27,0	25,1	1,08	53,6
	10 K/min	2,65	59,6	0,230	27,7	24,0	0,83	69,1
	20 K/min	2,58	57,3	0,190	26,8	23,1	1,17	11,4
Bagàs tractat	5 K/min	2,32	58,2	0,219	19,7	17,2	0,89	68,9
	10 K/min	2,23	54,7	0,201	20,3	16,9	0,92	43,5
	20 K/min	2,28	52,3	0,252	19,7	16,2	1,51	77,5
Bosc	5 K/min	2,15	57,5	0,332	30,7	27,2	0,69	80,1
	10 K/min	2,00	53,9	0,330	34,6	27,1	0,88	72,0
	20 K/min	2,33	53,8	0,283	29,6	23,8	0,99	44,7
Bosc tractat	5 K/min	2,34	60,9	0,341	32,5	26,0	1,69	52,7
	10 K/min	1,79	49,7	0,310	32,0	25,6	1,59	36,2
	20 K/min	2,18	51,5	0,264	34,4	26,8	1,30	40,1

Taula 4.11. Resultats de l'estimació per a la producció de volàtils en temps infinit

		$\xi_1$	$\xi_2$	$\xi_3$	suma $\xi_i$	$1 - (\eta_{900} / 100)$	diferència <sup>3</sup>
Bagàs	5 K/min	0,126	0,392	0,254	0,772	0,749	0,023
	10 K/min	0,134	0,399	0,230	0,763	0,760	0,003
	20 K/min	0,141	0,435	0,190	0,766	0,769	0,003
	Mitjana	<b>0,134</b>	<b>0,409</b>	<b>0,225</b>			
	$\sigma_{n-1}$	0,007	0,023	0,032			
Bagàs tractat	5 K/min	0,169	0,449	0,219	0,837	0,828	0,009
	10 K/min	0,184	0,447	0,201	0,832	0,831	0,001
	20 K/min	0,177	0,418	0,252	0,847	0,838	0,009
	Mitjana	<b>0,177</b>	<b>0,438</b>	<b>0,224</b>			
	$\sigma_{n-1}$	0,007	0,017	0,026			
Bosc	5 K/min	0,119	0,295	0,332	0,746	0,728	0,018
	10 K/min	0,121	0,281	0,330	0,732	0,729	0,003
	20 K/min	0,150	0,325	0,283	0,758	0,762	0,004
	Mitjana	<b>0,130</b>	<b>0,300</b>	<b>0,315</b>			
	$\sigma_{n-1}$	0,017	0,022	0,028			
Bosc tractat	5 K/min	0,108	0,279	0,341	0,728	0,740	0,012
	10 K/min	0,129	0,309	0,310	0,748	0,744	0,004
	20 K/min	0,143	0,320	0,264	0,727	0,732	0,005
	Mitjana	<b>0,127</b>	<b>0,303</b>	<b>0,305</b>			
	$\sigma_{n-1}$	0,018	0,021	0,039			

3. Diferència, en valor absolut, entre la producció de volàtils experimental i la producció calculada en temps infinit ( $\xi_1 + \xi_2 + \xi_3$ ).

A continuació s'exposen algunes consideracions relatives als resultats mostrats en les taules 4.6, 4.10 i 4.11:

- Els valors dels paràmetres cinètics calculats per a la degradació del segon pseudocomponent (vinculat a la cel·lulosa) són molt similars als obtinguts en el test efectuat amb cel·lulosa pura (vegeu la taula 4.5). Per al valor d'energia d'activació aparent, s'ha obtingut una desviació màxima d'un 4,5% respecte al valor de referència de 244 kJ/mol (255,6 kJ/mol per a bosc tractat a 20 K/min). Aquest resultat ratifica la poca influència del grau de polimerització i de la cristal·linitat en la cinètica de descomposició de la cel·lulosa. D'altra banda, podem assegurar el control cinètic del procés i podem descartar limitacions per difusió significatives per als experiments realitzats amb 10 mil·ligrams de partícules de biomassa (d'una dimensió compresa entre 0,2 i 1,2 mm, valor, aquest darrer, relativament elevat que podria ser susceptible de provocar la pèrdua del control cinètic).
- Per al primer pseudocomponent (hemicel·lulosa), els valors dels paràmetres obtinguts han estat sensiblement superiors als publicats per Teng i Wei (1998). Però encara més notables han estat les diferències amb altres treballs: d'una banda, Cozzani *et al.* (1997) publiquen valors compresos entre 72,8 i 103,2 kJ/mol per a l'energia d'activació de la piròlisi de l'hemicel·lulosa present en mostres de diferents fustes (pi, àlber i faig) i, de l'altra, Font *et al.* (1991) obtenen un valor de 98,3 kJ/mol per a l'hemicel·lulosa present en mostres de closca d'ametlla. Les interferències produïdes per la descomposició del tercer pseudocomponent (que en el present treball s'han tractat de minimitzar) poden alterar la quantificació paramètrica de la fracció d'hemicel·lulosa que es descompon a baixes temperatures (obtenció de valors més baixos per a l'energia d'activació i el factor preexponencial). Malgrat tot, no es pot ignorar la possible influència de la metodologia adoptada en el procés d'ajust paramètric. No podem oblidar que, en tots els casos, els valors dels paràmetres cinètics són valors aparents per a un pseudocomponent d'un model additiu.
- Els valors calculats en aquesta tesi per a l'energia d'activació aparent del tercer pseudocomponent presenten una certa variabilitat. Aquest resultat pot ser atribuïble al fet que el tercer pseudocomponent representa una mescla complexa de substàncies, i, per tant, el procés de quantificació dels paràmetres cinètics porta associat un cert grau d'incertesa. Un altre factor a tenir en compte és el fet que la propagació de l'error comès en el procés d'ajust paramètric recau, principalment, en el tercer pseudocomponent.
- Si s'analitzen conjuntament els resultats experimentals obtinguts per a la producció acumulada de volàtils a 900°C i els resultats de l'estimació paramètrica (per a  $\xi_i$ ) de la taula 4.11, es dedueix:

— El rendiment més elevat del residu sòlid (especialment a 500°C) en les mostres de bosc. Justifica aquest fet el baix percentatge de carbohidrats presents en les mostres de fusta residual, tal com indiquen els valors estimats per a  $\xi_1$  i  $\xi_2$ . En conseqüència, la major presència de lignina augmentarà la producció de sòlid carbonós.

— La reducció important de formació de *char* en les mostres de bagàs tractat. Aquesta dada reforça la teoria sobre el paper que té la matèria inorgànica (soluble en aigua) en el procés de piròlisi. A més d'accelerar la descomposició en la zona de baixes temperatures, la matèria mineral promou la formació de *char*. Aquest resultat experimental corrobora l'acció selectiva que exerceix la matèria inorgànica (els cations  $K^+$  i  $Na^+$ , especialment) en la descomposició tèrmica de la cel·lulosa (basada en la reducció del rendiment de *levoglucosan*, que comporta una disminució del rendiment de volàtils condensables en benefici de *char* i gasos). Aquest fenomen ja havia estat analitzat, entre d'altres, per Antal i Várhegyi (1995). La figura 4.14 presenta una gràfica comparativa de la corba DTG d'una mostra de bagàs sense tractar i la corba DTG d'una mostra de bagàs tractat, obtingudes en les mateixes condicions d'operació.

— Curiosament, aquest darrer resultat no s'ha obtingut per a les mostres de bosc tractat, on els rendiments de *char* no han estat inferiors als obtinguts per a les mostres originals de bosc. La composició desigual de la matèria inorgànica present en les dues biomasses pot justificar aquest resultat. Mentre que per al bagàs la composició de matèria inorgànica soluble (en base seca) és d'un 3,9%, per a les mostres de bosc aquest valor se situa tan sols en un 2,0% (resultats calculats a partir de la taula 4.2). D'altra banda, cal destacar la major quantitat de potassi i de sodi presents en les mostres de bagàs (vegeu la taula 4.4).

Pel que fa a la capacitat predictiva, el grau d'ajust amb els punts experimentals per part de les corbes simulades amb el nou model additiu ha estat molt superior a l'aconseguit amb el model proposat inicialment. Per fer més il·lustrativa aquesta millora, es poden consultar les figures 4.15, 4.16, 4.17 i 4.18, corresponents a les mostres de biomassa descompostes a 5 K/min (per a la resta dels assaigs, consulteu l'annex II). Per a les mostres de bagàs sense tractar, ambdós models prediuen una massa simulada superior a la massa experimental per a la zona de baixes temperatures (200°C–300°C). La causa d'aquestes desviacions pot ser la descomposició de la matèria extractiva (s'observa un petit pic al voltant dels 215°C en les corbes DTG obtingudes per al bagàs sense tractar).

El resultat d'aquest estudi ha permès la consecució del primer objectiu plantejat en el capítol 3. A partir dels resultats experimentals obtinguts a la termobalança i com a conseqüència d'un procés d'avaluació exhaustiu, s'ha proposat un nou model additiu per a la descripció de la

cinètica de reacció corresponent a la piròlisi primària (a baixa velocitat d'escalfament i a pressió atmosfèrica) de dos tipus diferents de biomassa.

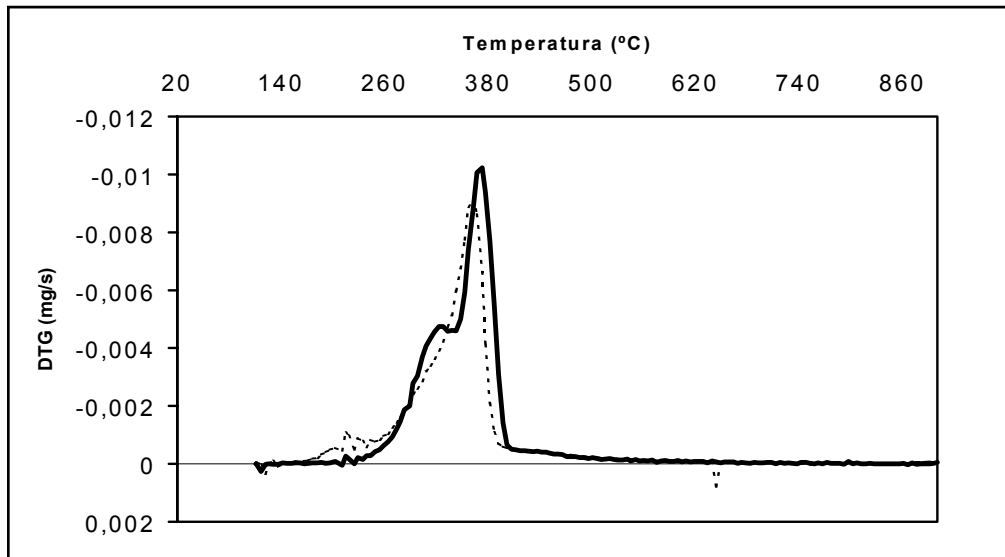


Figura 4.14. Comparació entre les corbes DTG de desvolatilització a 5 K/min per a bagàs sense tractar (línia discontinua) i per a bagàs tractat (línia contínua)

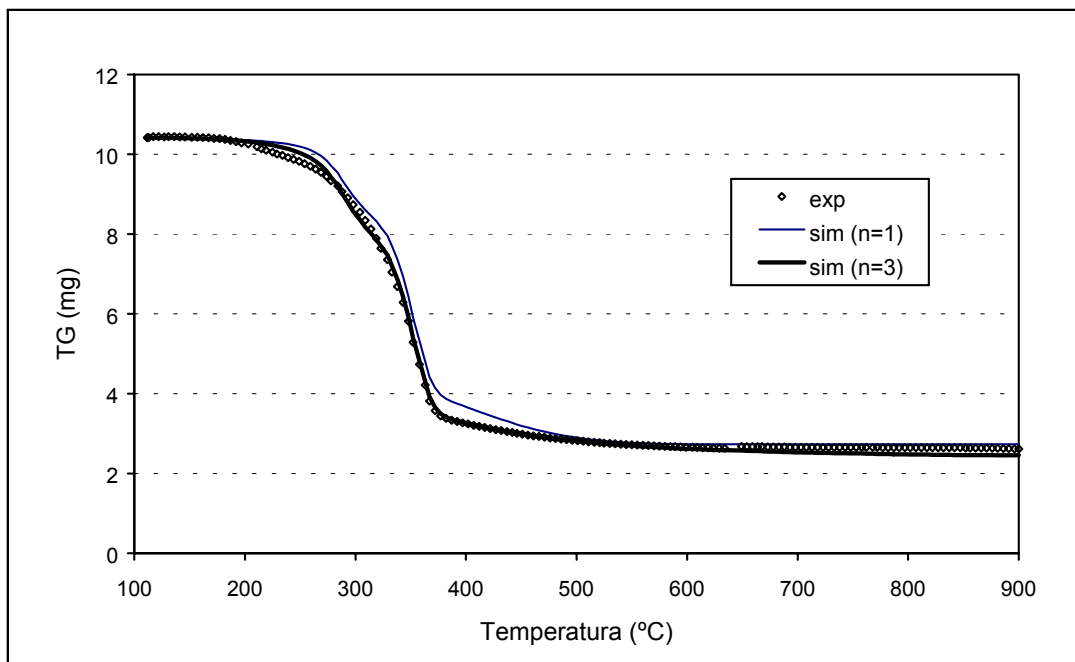


Figura 4.15. Simulació de la corba TG experimental (bagàs sense tractar a 5 K/min) amb el model inicial ( $n = 1$ ) i amb el nou model additiu proposat ( $n = 3$ )

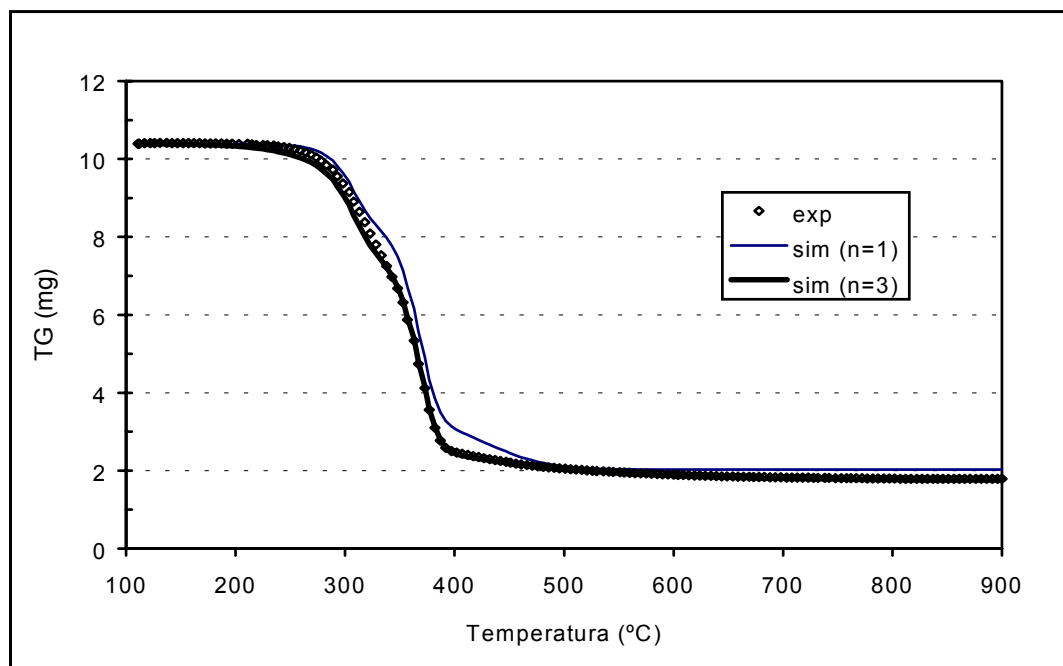


Figura 4.16. Simulació de la corba TG experimental (bagàs tractat a 5 K/min) amb el model inicial ( $n = 1$ ) i amb el nou model additiu proposat ( $n = 3$ )

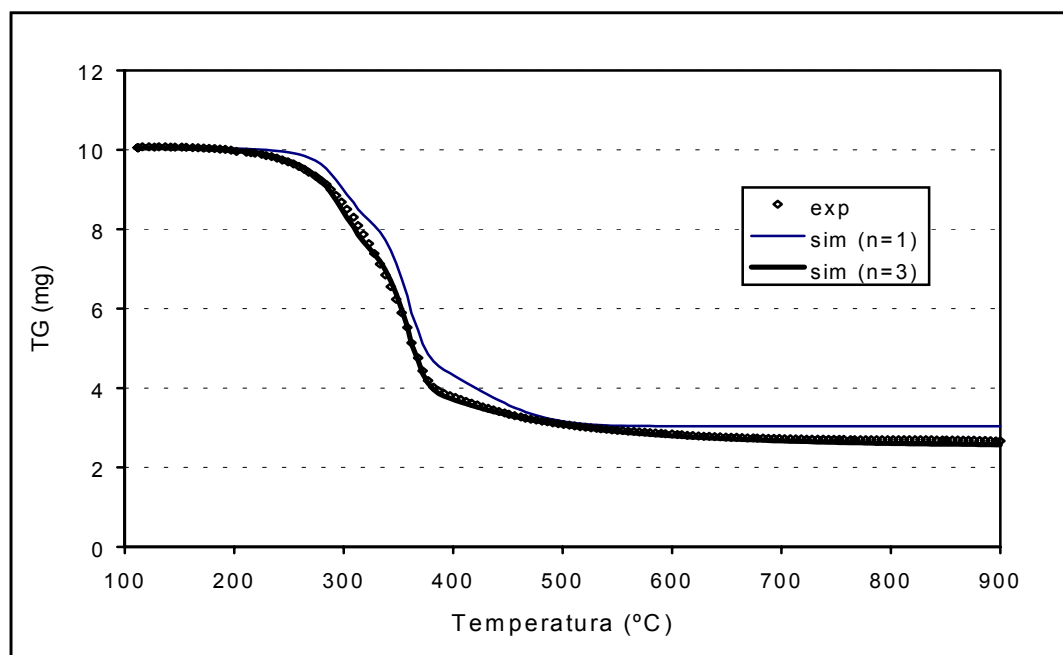


Figura 4.17. Simulació de la corba TG experimental (bosc sense tractar a 5 K/min) amb el model inicial ( $n = 1$ ) i amb el nou model additiu proposat ( $n = 3$ )

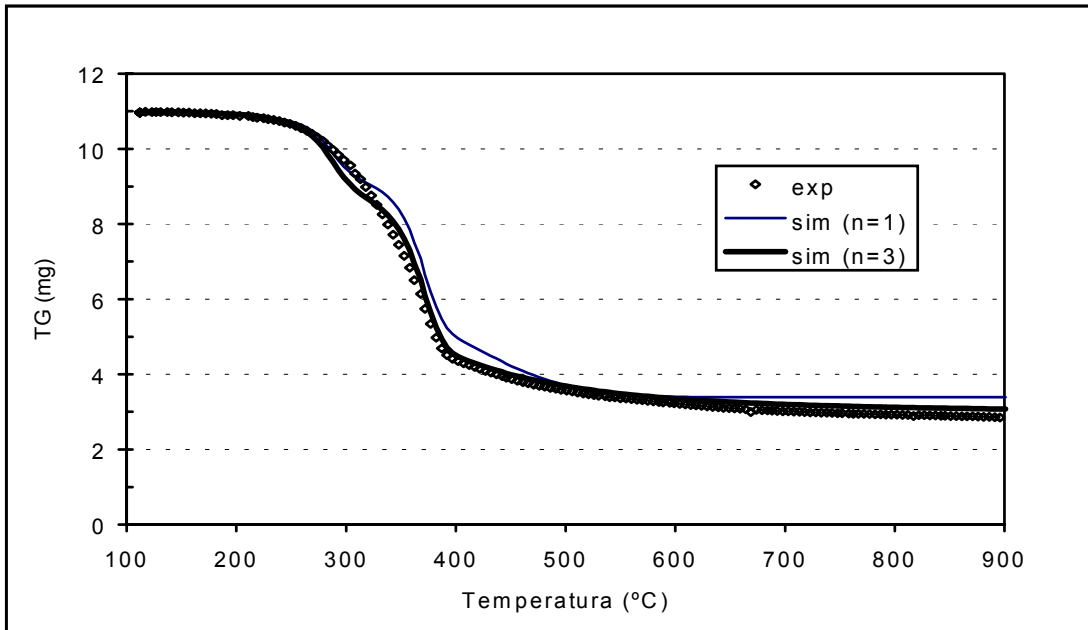


Figura 4.18. Simulació de la corba TG experimental (bosc tractat a 5 K/min) amb el model inicial ( $n = 1$ ) i amb el nou model additiu proposat ( $n = 3$ )

### Paràmetres cinètics globals

Una alternativa al procés d'estimació paramètrica individual per a cada corba TG és l'adopció d'un conjunt de paràmetres cinètics idèntic per a tot el rang de velocitats d'escalfament analitzat. Aquesta opció és més útil si l'objectiu del treball és únicament la caracterització cinètica per a un règim de baixa velocitat d'escalfament.

Per prendre en consideració l'efecte de compensació (accentuat amb l'augment de  $\beta$ ) cal introduir un grau d'incertesa en algun dels paràmetres cinètics. En aquest treball s'ha adoptat el criteri de traslladar la variabilitat associada a l'efecte de compensació al paràmetre  $\log A$ . Una variació del factor preexponencial (mantenint constant el valor de l'energia d'activació aparent) implica un desplaçament dels pics de la corba DTG (amb el canvi dels valors de temperatura corresponent), però en cap cas suposa un canvi en la forma dels pics esmentats (Antal, Várhegyi i Jakab, 1998; Várhegyi *et al.*, 2001).

Per a la quantificació dels paràmetres globals (vàlids per al rang de velocitats d'escalfament comprès entre els 5 K/min i els 20 K/min) per a cada mostra de biomassa s'ha seguit el procediment descrit a continuació: s'ha considerat, per als valors corresponents als paràmetres  $\xi_i$ , la mitjana aritmètica dels paràmetres quantificats individualment (vegeu la taula 4.11); en canvi, per als paràmetres de l'equació d'Arrhenius s'han considerat inicialment els valors deduïts a 5 K/min. Amb aquest escenari s'han simulat les corbes TG experimentals obtingudes a 10 i a 20 K/min i s'han modificat els paràmetres  $\log A_i$  fins a aconseguir un grau acceptable d'ajust amb els punts experimentals.

Els resultats obtinguts es mostren en la taula 4.12. Amb aquests nous paràmetres, el grau d'ajust de les corbes TG simulades amb els punts experimentals també ha estat satisfactori (vegeu la taula 4.13).

Taula 4.12. Paràmetres cinètics globals per al rang de velocitats d'escalfament estudiat

		$\xi$ [-]	$\log A$ [ $\log s^{-1}$ ]	$E$ [kJ/mol]
Bagàs	1r pseudocomponent	0,13	$15,5 \pm 0,1$	194,0
	2n pseudocomponent	0,41	$17,9 \pm 0,1$	243,3
	3r pseudocomponent	0,22	$2,0 \pm 0,2$	53,6
Bagàs tractat	1r pseudocomponent	0,18	$15,6 \pm 0,1$	200,0
	2n pseudocomponent	0,44	$17,9 \pm 0,1$	249,6
	3r pseudocomponent	0,22	$2,4 \pm 0,2$	58,2
Bosc	1r pseudocomponent	0,13	$15,7 \pm 0,1$	196,9
	2n pseudocomponent	0,30	$18,0 \pm 0,1$	245,7
	3r pseudocomponent	0,31	$2,3 \pm 0,4$	57,5
Bosc tractat	1r pseudocomponent	0,13	$15,7 \pm 0,1$	199,5
	2n pseudocomponent	0,30	$18,1 \pm 0,1$	250,8
	3r pseudocomponent	0,31	$2,5 \pm 0,1$	60,9

Taula 4.13. Percentatges d'error en l'ajust de les corbes TG experimentals (paràmetres globals)

		<i>fit</i> (%)
Bagàs	5 K/min	0,89
	10 K/min	0,93
	20 K/min	1,68
Bagàs tractat	5 K/min	0,99
	10 K/min	1,11
	20 K/min	1,08
Bosc	5 K/min	0,65
	10 K/min	0,90
	20 K/min	3,00
Bosc tractat	5 K/min	0,82
	10 K/min	1,25
	20 K/min	1,22

#### 4.4.5. Determinació aproximada dels continguts inicials d'hemicel·lulosa, de cel·lulosa i de lignina

En el punt 4.2.2 s'han presentat les característiques de les mostres de biomassa emprades en el present estudi. Entre les diferents dades reportades no figuren ni l'anàlisi quantitativa d'hemicel·lulosa, de cel·lulosa i de lignina, ni la quantificació de la matèria extractiva. La raó

principal d'aquesta absència no és altra que l'elevat cost i la dificultat de la realització dels procediments analítics corresponents.

En algunes referències bibliogràfiques, com ara a Di Blasi *et al.* (1999), es realitza la caracterització completa de la biomassa. La matèria extractiva se sol determinar mitjançant l'extracció amb algun solvent orgànic (acetona o etanol) i el contingut se situa entre un 2% i un 5% (en massa), en funció de l'origen de la biomassa. Per a la lignina, es determina primer la fracció insoluble en àcids minerals per mitjà d'una digestió amb àcid sulfúric concentrat (mètode de Klason). La lignina soluble (fracció minoritària) es quantifica mitjançant una via més sofisticada. Finalment, per a la determinació del contingut d'holocel·lulosa (hemicel·lulosa + cel·lulosa) se segueix un procediment d'extracció força complex i no excessivament rigorós (mètode de Kurschener-Hoffer).

A més de la dificultat associada als mètodes analítics, no tots els investigadors segueixen la mateixa metodologia. Amb l'objectiu de normalitzar el conjunt dels procediments analítics involucrats, el laboratori d'energies renovables del Departament d'Energia dels Estats Units (NREL) va publicar un conjunt de metodologies estàndard fruit de la unificació de procediments ASTM i TAPPI (NREL, 2002).

Com a alternativa a tots aquests procediments analítics, Orfao, Antunes i Figueiredo (1999) proposen un procediment senzill per calcular la composició aproximada dels tres polímers naturals presents en un material lignocel·lulòsic. Per al present treball s'ha considerat interessant aplicar aquest mètode (amb lleugeres modificacions) per caracteritzar les biomasses estudiades.

Els continguts inicials (en base seca) d'hemicel·lulosa, de cel·lulosa i de lignina es poden determinar mitjançant les expressions següents:

$$\% \text{ hem.} = 100 \left( \frac{\xi_1}{f_H} \right) \quad (4.13)$$

$$\% \text{ cel.} = 100 \left( \frac{\xi_2}{f_C} \right) \quad (4.14)$$

$$\% \text{ lignina (incloent-hi la matèria extractiva)} = 100 - \% \text{ hem} - \% \text{ cel} - \% \text{ cendres (en b.s.)} \quad (4.15)$$

$\xi_1$  i  $\xi_2$  corresponen, respectivament, als valors estimats per a la generació de volàtils en temps infinit per al primer i el segon pseudocomponents. Per als càlculs, s'ha considerat la mitjana aritmètica corresponent a les mostres tractades (vegeu la taula 4.11) per minimitzar la influència de la matèria inorgànica en el procés d'avaluació.



$f_H$  és la fracció de volàtils que genera l'hemicel·lulosa en el rang de temperatures propi del primer pseudocomponent. El valor de  $f_H$  (0,712) ha estat determinat experimentalment per Orfao i els seus col·laboradors a partir d'una mostra de xilà (codi Sigma-Aldrich núm. X0627). Anàlogament, i per relacionar la cel·lulosa amb el segon pseudocomponent, es defineix  $f_C$ , deduït a partir d'experiments amb Avicel PH-101 i quantificat en 0,802 (Orfao, Antunes i Figueiredo, 1999).

Els resultats obtinguts amb les equacions anteriors per a les mostres de bosc i de bagàs es presenten en la taula 4.14. Per al bagàs, i tal com calia esperar, s'ha obtingut una composició rica en carbohidrats (especialment en cel·lulosa). Els resultats són força comparables amb els reportats per Drummond i Drummond (1996): hemicel·lulosa, 21%–31%, cel·lulosa, 41%–51%, i lignina, 20%–25%.

Taula 4.14. Composició aproximada de les mostres de biomassa (en base seca)

	Hemicel·lulosa (%)	Cel·lulosa (%)	Lignina + matèria extractiva <sup>4</sup> (%)	Matèria inorgànica (%)
Bagàs tractat	<b>24,9</b>	<b>54,9</b>	<b>19,0</b>	<b>1,2</b>
Bosc tractat	<b>18,3</b>	<b>37,4</b>	<b>41,6</b>	<b>2,7</b>

Per a les mostres de bosc, els resultats obtinguts són els propis d'una fusta tova, com per exemple la fusta de pi o d'abet. La característica principal d'aquest tipus de fusta és l'elevat contingut de lignina, en perjudici de l'hemicel·lulosa. Amb les fustes dures (roure, faig...) passa exactament el contrari (Reina, 1999). Encara que les mostres de bosc estiguin constituïdes per diverses espècies vegetals, és lògic pensar que la majoria són fustes toves (sobretot la de pi, molt abundant a la zona).

Per tancar aquest apartat es pot concloure que el mètode proposat ha permès una determinació aproximada dels continguts d'hemicel·lulosa, de cel·lulosa i de lignina per a les biomasses estudiades. Més endavant, en el capítol 5, s'avaluarà amb més profunditat la validesa d'aquest mètode de quantificació.

#### 4.5. Estudi de la piròlisi a pressions moderades

L'aplicació de la termogravimetria a l'estudi de la piròlisi de biomassa a pressió (fins a 2,0 MPa) constitueix una aportació destacada del present treball. No es té constància, a partir de les fonts bibliogràfiques consultades, de cap experimentació anterior en aquestes condicions.

4. Matèria extractiva insoluble en aigua a 80°C.