

## Conclusions

En els paràgrafs següents s'exposen els aspectes més significatius de la contribució realitzada per la present tesi.

S'ha dut a terme un extens procés de revisió bibliogràfica al voltant de l'estudi de la cinètica intrínseca de la piròlisi primària de la cel·lulosa i dels materials lignocel·lulòsics. Malgrat els esforços de nombrosos grups de recerca, l'establiment d'un model cinètic general (vàlid per a qualsevol mostra caracteritzada de biomassa i per a qualsevol règim d'escalfament) encara continua sent, avui dia, un objectiu excessivament ambiciós. El contingut de matèria mineral present en una mostra de biomassa i la velocitat d'escalfament, que implica un major o menor temps de permanència de la mostra en la zona de baixes temperatures, són factors que alteren el mecanisme de descomposició. Aquests efectes, que impliquen variacions del temps de conversió i de la distribució de les diferents fraccions de producte, no són gens fàcils d'implementar en un model cinètic «general».

Pels motius exposats anteriorment, s'ha preferit centrar aquest treball de tesi en el desenvolupament d'una sèrie de procediments amb els quals s'ha aconseguit reproduir amb èxit un conjunt de resultats experimentals obtinguts a baixes i a elevades velocitats d'escalfament. Aquests experiments s'han realitzat amb dues mostres de biomassa residual: bagàs de canya de sucre (bagàs) i fusta residual provinent de la neteja de parcs i jardins públics (bosc). L'elecció d'aquests materials es deu, principalment, a les diferències que presenten aquests en la seva composició.

La primera fase de l'estudi experimental s'ha dut a terme mitjançant anàlisi termogravimètrica per a un règim dinàmic d'escalfament (rampes de 5, 10 i 20 K/min). L'ús d'aquesta tècnica instrumental amb l'establiment d'unes condicions d'operació adequades permet minimitzar la incidència dels fenòmens de transport en el procés de descomposició tèrmica en ambient inert.

Els resultats obtinguts (corbes TG i DTG) han estat sotmesos a un exhaustiu procés d'avaluació amb la finalitat de poder validar un model cinètic per a aquestes condicions. El model adoptat es basa en un mecanisme d'una única reacció global (irreversible, d'una sola etapa i, en principi, de primer ordre) per a cadascun dels tres pseudocomponents, considerats en aquest treball per definir la composició d'una mostra de biomassa. A més a més, el model assumeix la hipòtesi d'addició, és a dir: la pèrdua de massa d'una mostra està determinada per la suma de les pèrdues de massa atribuïdes a la descomposició individual de cada pseudocomponent.

Les conclusions més destacades de l'estudi termogravimètric han estat les següents:

- A partir dels resultats d'un estudi complementari amb mostres de lignina pura s'ha evidenciat que, per al tercer pseudocomponent, l'adopció d'una equació cinètica de tercer ordre, en comptes d'una de primer, ha permès simular les corbes TG experimentals amb més exactitud. Pel que fa als valors obtinguts en el procés d'estimació paramètrica, cal destacar que, per al segon pseudocomponent, s'han quantificat uns paràmetres cinètics molt similars als publicats en nombrosos treballs previs per a petites mostres de cel·lulosa pura. Per al primer pseudocomponent, en canvi, els valors obtinguts per a l'energia d'activació (194–200 kJ/mol) han estat superiors als determinats per altres autors amb l'adopció de models additius de primer ordre cinètic per a totes les reaccions superposades.
- Els experiments termogravimètrics han posat de manifest la influència de la matèria inorgànica soluble en aigua en el procés de descomposició tèrmica. En les mostres originals de bagàs, amb destacades quantitats de sodi i potassi, s'ha corroborat l'efecte catalític de la matèria mineral, associat a un augment de la producció de sòlid carbonós. En conseqüència, es considera adequat el tractament usat en el present estudi per a l'eliminació parcial de la matèria mineral present en les mostres originals (dues hores en aigua a 80°C).
- Un aspecte complementari que també ha estat motiu d'estudi, aprofitant les característiques de l'equip termogravimètric utilitzat, és la influència que exerceix la pressió en la piròlisi primària dels materials lignocel·lulòsics. Malgrat que la resolució en el procés de pesada s'ha reduït sensiblement quan s'ha incrementat la pressió (fet que ha implicat un menor grau de rigorositat en els procediments d'estimació paramètrica), s'ha pogut deduir un augment de la producció de volàtils per a una pressió d'1,0 MPa. Tanmateix, i per als experiments realitzats a 2,0 MPa, s'ha detectat un canvi de tendència en les quatre mostres analitzades (originals i tractades) que s'ha traduït en un augment significatiu de la producció de fracció sòlida.

Amb la finalitat d'avaluar la incidència d'una velocitat d'escalfament elevada ( $> 2$  K/s) en la cinètica de descomposició tèrmica, s'ha dut a terme un desenvolupament experimental en règim isotèrmic a escala de microreactor (massa inicial de sòlid: 100–200 mg). Una anàlisi preliminar dels resultats obtinguts ha permès descartar, d'una banda, una producció significativa de *char* originat per reaccions secundàries de degradació dels volàtils i, de l'altra, una pèrdua evident del control cinètic malgrat les possibles limitacions per transferència de calor inherents a unes condicions d'escalfament ràpid.

Per reproduir els resultats experimentals de pèrdua de massa en règim isotèrmic s'han considerat dos models cinètics: el model general de Miller i Bellan (basat en un mecanisme de reaccions competitives) i el model additiu de pèrdua global, validat en aquesta tesi a partir d'experiments termogravimètrics i sotmès a un procés de correcció paramètrica. Els resultats de la simulació mitjançant ambdós models permeten plantejar les consideracions següents:

- Les desviacions entre les dades experimentals i les prediccions obtingudes amb el model de Miller i Bellan han estat acceptables per a les mostres originals de bagàs, amb presència de matèria inorgànica activa. En la resta de mostres, en canvi, el grau de reproducció dels punts experimentals pel model ha empitjorat. Aquest comportament és lògic si es té en compte que la validació del model de Miller i Bellan es va fer a partir de resultats experimentals obtinguts per a diferents materials lignocel·lulòsics sense sotmetre cap d'aquests materials a cap tractament d'eliminació parcial de la matèria mineral.
- L'aplicació de la proposta de Miller i Bellan a una mostra de biomassa determinada requereix conèixer la composició inicial de la mostra en hemicel·lulosa, cel·lulosa i lignina. En les mostres estudiades en el present treball, els continguts dels tres polímers naturals s'han estimat a partir dels valors determinats per als paràmetres relatius a la producció de volàtils en temps infinit ( $\xi_i$ ), propis del model additiu de pèrdua de massa global i deduïts a partir dels resultats termogravimètrics. El relatiu bon comportament del model de Miller i Bellan confirma la validesa del mètode escollit per a l'estimació aproximada de la composició d'una mostra de biomassa. Aquest senzill mètode de quantificació suposa una seriosa alternativa als costosos procediments analítics.
- El model additiu de pèrdua de massa global desenvolupat al llarg de la present tesi ha estat capaç, després de l'aplicació d'un procediment d'ajust paramètric, de reproduir els experiments isotèrmics amb un notable grau de similitud. Els paràmetres del model tenen en compte, encara que sigui d'una manera implícita, l'efecte de la matèria inorgànica, ja que han estat determinats individualment per a cada tipus de mostra. En el procés d'ajust paramètric, una dada molt interessant ha estat la similitud de les variacions percentuals que

han experimentat els valors inicials dels paràmetres cinètics, deduïts a 20 K/min (vegeu la taula 5.5).

En definitiva, es pot concloure que l'aportació més important d'aquesta tesi és la possibilitat de simular l'evolució de la pèrdua de massa de dos tipus de materials lignocel·lulòsics sotmesos a un escalfament ràpid fins a la consecució d'un règim isotèrmic, mitjançant un mecanisme de descomposició tèrmica aproximat i basat en tres reaccions independents, irreversibles, d'una sola etapa, de primer ordre cinètic per als dos primers pseudocomponents i de tercer ordre cinètic per al tercer (vinculat a la lignina). Aquest mecanisme, que implica un nombre de paràmetres molt més reduït que els mecanismes basats en reaccions competitives i/o consecutives (models Broido-Shafizadeh), es pot validar, per a qualsevol mostra de biomassa, a partir d'experiments termogravimètrics, i posteriorment els paràmetres cinètics deduïts es poden sotmetre a un procediment de correcció per compensar la possible influència en el mecanisme que una velocitat d'escalfament elevada pugui originar.

### **Perspectives de futur**

Els resultats del present treball són prometedors, ja que poden establir les bases per al plantejament d'una metodologia general per a la caracterització cinètica de la piròlisi primària de materials lignocel·lulòsics. Tanmateix, per a la consecució d'aquest objectiu encara calen molts més treballs d'experimentació. El primer d'aquests hauria de consistir a aplicar els mateixos procediments desenvolupats en aquesta tesi en un conjunt estadísticament representatiu de biomasses amb diferències evidents en la seva composició. En cas que el resultat d'aquest estudi fos favorable, esdevindria factible l'establiment d'una metodologia per caracteritzar cinèticament la piròlisi primària d'un material lignocel·lulòsic a partir, tan sols, d'un nombre reduït d'experiments termogravimètrics.

Un altre aspecte que mereix ser considerat és la impossibilitat dels models cinètics de pèrdua global, com és el cas del model desenvolupat en aquest treball, de predir l'evolució de les fraccions de producte corresponents a la fase gasosa i a la fase condensable. Per tractar aquest problema és convenient relacionar, encara que sigui des d'un punt de vista empíric, l'evolució experimental d'aquestes fraccions amb la temperatura i el temps de residència del sòlid.

No s'ha d'oblidar que en tot moment ens hem referit a la piròlisi primària de micropartícules. En conseqüència, i a causa de l'extraordinària complexitat del fenomen, el problema objecte d'estudi s'ha restringit a unes condicions d'absència de reaccions secundàries de degradació de volàtils i a unes dimensions de partícula que fan possible que la difusió no esdevingui determinant. No hi ha dubte que l'activitat principal de recerca en aquest camp s'haurà de

centrar, en un futur immediat, en l'estudi de les reaccions secundàries (i la implicació d'aquestes en la distribució de les diferents fraccions de producte) i en el desenvolupament de models cinètics macropartícula (amb la incorporació de les propietats físiques de la partícula sòlida).