

Situació actual

Com hem vist en el capítol anterior, la piròlisi constitueix una de les alternatives tecnològiques més interessants per a la revalorització de la biomassa. Però, d'altra banda, és un procés que requereix grans esforços en recerca i desenvolupament per aconseguir la seva viabilitat tècnica i econòmica.

Un dels objectius de recerca fonamental més importants en aquest camp és augmentar el grau de coneixement de la cinètica de la descomposició tèrmica dels materials lignocel·lulòsics. La formulació de models cinètics que prediguin la conversió de la biomassa en funció de les condicions del procés i la posterior implementació d'aquests models cinètics en programes de simulació són fets clau per al desenvolupament tecnològic futur. L'estudi de la descomposició tèrmica de la biomassa en un ambient inert no només és vàlid per al procés de la piròlisi, sinó que ho és també per a la resta de processos termoquímics, ja que en tots aquests el pas inicial és la desvolatilització de les partícules de biomassa.

En el present capítol s'exposen les aportacions més significatives de la comunitat científica sobre la cinètica intrínseca de la piròlisi de la biomassa i la distribució de les diferents fraccions de producte.

2.1. La piròlisi de la biomassa: aspectes generals

A més de les anàlisis immediata i elemental, determinen la composició d'una mostra de biomassa els continguts d'hemicel·lulosa, de cel·lulosa, de lignina, de matèria extractiva, d'humitat i de matèria inorgànica. Cadascun d'aquests components influeix, en major o menor grau, en el procés de descomposició tèrmica.

La cel·lulosa és el carbohidrat més estudiat fins a aquest moment, ja que és el component majoritari de la biomassa. És un polímer de glucosa amb enllaços β -glicosídics. Aquests enllaços formen cadenes lineals que són altament estables i resistents a l'atac químic. El grau de polimerització (quocient entre la massa molecular de la cel·lulosa i la massa molecular de la glucosa) se situa en el rang 7.000–15.000. Pel que fa a la seva degradació tèrmica, la cel·lulosa es descompon (en un ambient inert i a baixes velocitats d'escalfament) entre els 325°C i els 400°C (Di Blasi i Branca, 2001). La corba obtinguda de l'anàlisi termogravimètrica (TGA) de la piròlisi de la cel·lulosa es caracteritza per una brusca caiguda de massa en la zona dels 325°C–350°C i per la baixa massa de sòlid residual (*char*) que s'obté (Antal i Várhegyi, 1995).

L'hemicel·lulosa és un altre carbohidrat format a partir de monosacàrids de cinc carbonis (D-xilosa i L-arabinosa) i de sis carbonis (D-galactosa, D-glucosa i D-manosa). L'hemicel·lulosa és més fàcil d'hidrolitzar que la cel·lulosa i la seva corba TGA de descomposició tèrmica és similar a la del polímer anterior, amb l'única diferència que la caiguda de massa es produeix en un rang de temperatura una mica inferior (225°C–325°C).

La lignina és un polímer d'estructura polifenòlica de gran complexitat, ja que l'estructura molecular del monòmer varia segons el tipus de biomassa de què es tracta. És el component que contribueix més a la formació de *char* durant la seva descomposició tèrmica, que, d'altra banda, es caracteritza per produir-se en un ampli rang de temperatura (200°C–600°C). La major part de la lignina és insoluble en àcids minerals.

Per *matèria extractiva* entenem tots aquells components de la biomassa que no formen part integral de la seva estructura cel·lular (EREN, 2000), com ara terpens, tanins, àcids grassos o resines. Aquests components, en funció de la seva solubilitat, es poden extreure mitjançant solvents polars o apolars, com ara aigua calenta, èter, benzè, etanol o altres solvents que no degradin l'estructura de la biomassa (Fengel i Gerd, 1989).

La quantitat i la composició de la matèria inorgànica present en una mostra de biomassa depèn molt de l'origen d'aquesta. La fracció de matèria inorgànica soluble en aigua té un paper important en la descomposició tèrmica: el seu efecte catalític ha estat corroborat en nombrosos estudis (Antal i Várhegyi, 1995).

De la piròlisi s'obtenen tres fraccions de producte: una fase gasosa combustible, una fase líquida (o condensable) i una fase sòlida carbonosa (*char*). Els rendiments obtinguts per a cada fracció depenen de les condicions d'operació del procés i de la composició de la biomassa.

La millor opció per a la maximització de la fracció gasosa és un procés de piròlisi de flaix (*flash pyrolysis*): velocitat d'escalfament elevada (> 2 K/s) i temperatura elevada (> 600°C). Els compostos majoritaris d'aquest gas són: CO, CO₂, H₂, CH₄ i altres hidrocarburs lleugers. La

seva composició percentual dependrà, entre d'altres factors, de la temperatura final i de la pressió del sistema.

Afaveixen la producció de *char* una temperatura moderada (400°C–500°C), una pressió moderada (1,0 MPa) i un elevat temps de residència per fomentar el contacte entre la fase vaporosa i la fase sòlida que dóna lloc a l'aparició de reaccions secundàries de formació de *char* (Antal *et al.*, 2000). El rendiment de la producció de material carbonós també depèn de la composició inicial de la biomassa. En aquest sentit, la lignina i la matèria extractiva fomenten la generació de *char* (Di Blasi *et al.*, 2001), mentre que la matèria inorgànica (cations alcalins i alcalinoterris) altera el mecanisme de descomposició tèrmica de la biomassa i augmenta la producció de fracció sòlida (Scott *et al.*, 2000).

La fracció condensable està constituïda per dues fases: una fase orgànica, amb un elevat poder calorífic (250.800–292.600 kJ/kg), i una fase aquosa, formada, entre d'altres, per àcid fòrmic, àcid acètic, metanol, etanol i acetona. La millor opció per a la maximització d'aquesta fracció és un procés de piròlisi ràpida (*fast pyrolysis*): temperatura moderada (500°C), pressió atmosfèrica i velocitat d'escalfament elevada. Amb aquestes condicions es poden obtenir rendiments d'un 60%–80% en pes (Morris, 1999).

Com ja s'ha dit anteriorment, la cel·lulosa és el compost majoritari de la biomassa, a més del més abundant en la natura. Per això no resulta sorprenent que els estudis sobre la piròlisi de la cel·lulosa hagin estat extensos, especialment a partir de la dècada dels vuitanta.

Una de les principals preocupacions de la comunitat científica és el mecanisme de ruptura heterolítica dels enllaços β -glicosídics durant la degradació tèrmica de la cel·lulosa. Aquest fenomen presenta un grau de complexitat notable a causa de l'elevat nombre de compostos que s'hi generen (Pouwels, Eijkel i Boon, 1989). Malgrat tot, Antal i Várhegyi (1995) defensen la teoria que la degradació tèrmica de la cel·lulosa segueix dues vies competitives: una que genera majoritàriament 1,6-anhidre- β -D-glucopiranos¹ i una altra que genera glicolaldehid (CH₂OHCHO), menys estable que l'anterior, com a producte de transició principal. Aquesta teoria és coherent amb el mecanisme proposat per Radlein, Piskorz i Scott (1991), que s'il·lustra en la figura 2.1 i està basat en els treballs experimentals desenvolupats per Piskorz, Radlein i Scott (1986).

Essig, Richards i Schenck (1989) ja havien deduït que, com més elevades fossin la temperatura i la velocitat d'escalfament, més s'afavoria la formació de glicolaldehid i, consegüentment, augmentava la fracció gasosa, a causa de la menor estabilitat de la matèria volàtil generada. El mateix estudi també posava de manifest l'extraordinària influència que exercia la matèria inorgànica en la formació selectiva de glicolaldehid. En concret, van observar que l'addició d'un

1. També conegut per 1,6-anhidre- β -D-glucosa, monòmer del compost anomenat *levoglucosan*.

0,05% de NaCl a una mostra de cel·lulosa pura reduïa el rendiment de *levoglucosan* en un factor de 6, al mateix temps que incrementava en un factor superior a 40 la producció de glicolaldehid. Posteriorment, Richards (1991) va anunciar l'efecte dels ions K^+ , Li^+ i Na^+ en la promoció de *char* i la reducció corresponent de la producció de fracció condensable (el rendiment de la qual està vinculat a la producció de *levoglucosan*). Di Blasi *et al.* (1999) van realitzar un extens estudi de la distribució dels productes de la piròlisi per a biomasses residuals típiques de l'àrea mediterrània en el qual van ratificar l'efecte promotor de la matèria inorgànica en la formació de *char*.

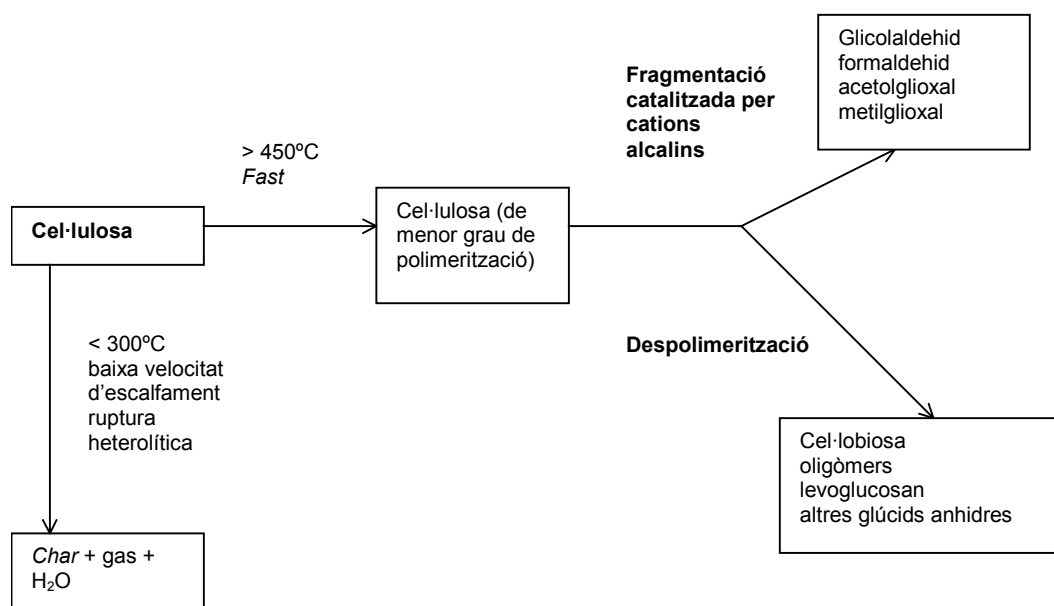


Figura 2.1. Mecanisme de descomposició tèrmica primària de la cel·lulosa proposat per Radlein, Piskorz i Scott (1991)

La conclusió més important d'aquests treballs és que la temperatura no és l'única variable que influeix en la descomposició tèrmica de la biomassa i en la distribució posterior de les fraccions de producte. El contingut de matèria inorgànica i les condicions d'escalfament també són variables que s'han de considerar.

2.2. Cinètica de la piròlisi de la cel·lulosa

A partir dels anys setanta es van publicar nombrosos treballs sobre la caracterització cinètica de la piròlisi de micropartícules de cel·lulosa. El fet que actualment encara existeixin molts fronts de debat oberts dóna una idea de l'extraordinària complexitat del fenomen.

Una de les primeres aportacions a la modelització cinètica de la piròlisi de la cel·lulosa s'ha d'atribuir a Broido i Nelson (1975), que van formular un model de dues reaccions competitives

(vegeu la figura 2.2) després d'haver experimentat amb mostres de cel·lulosa (preescalfades a 230°C–275°C) i d'haver observat rendiments de *char* molt dispersos (13%–27%).

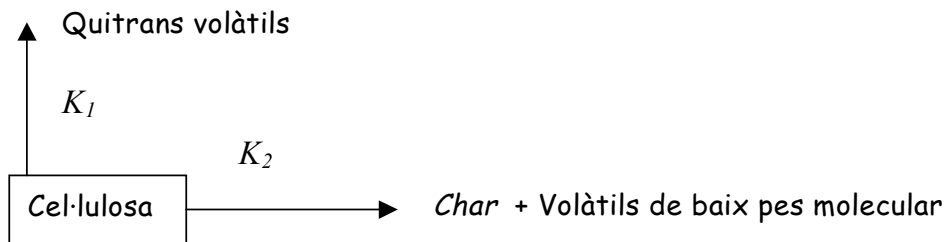


Figura 2.2. Esquema proposat per Broido i Nelson (1975) per a la piròlisi de la cel·lulosa

Broido (1976) va publicar els resultats d'un extens estudi cinètic de la piròlisi de la cel·lulosa realitzat mitjançant l'anàlisi termogravimètrica en buit i en condicions isotèrmiques (226°C). Les dades experimentals van ser simulades amb èxit assumint el mecanisme de la figura 2.3. Es van deduir valors relativament elevats per a l'energia d'activació corresponent a les etapes K_B (222 kJ/mol) i K_2 (170–205 kJ/mol), dada indicativa de la forta dependència tèrmica del procés.

Els mecanismes anteriors no tenen en compte la reactivitat de la fracció condensable i, per tant, no consideren la possible generació de *char* i de gas mitjançant reaccions secundàries de piròlisi. Per aquest motiu, Shafizadeh i Chin (1977) van proposar un nou mecanisme de reaccions paral·leles per a la descomposició primària i la descomposició secundària (vegeu la figura 2.4) que, a més a més, permetia predir l'evolució de les diferents fraccions de producte (model distributiu).

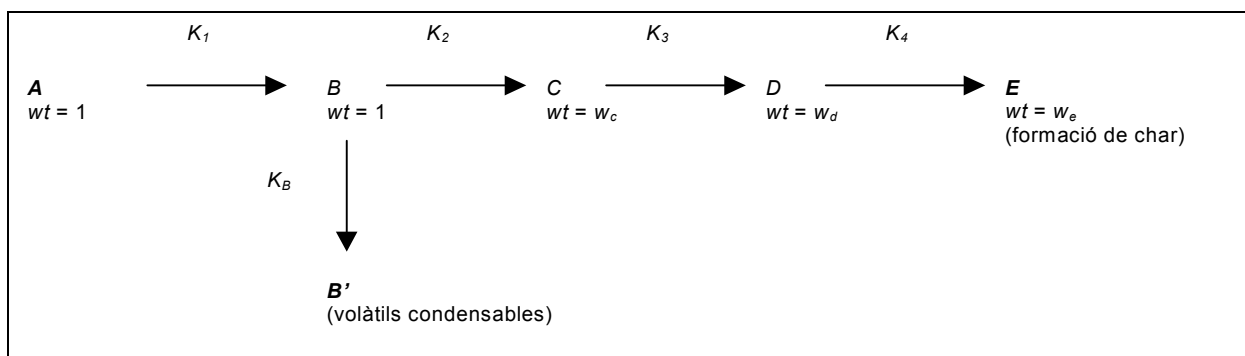


Figura 2.3. Mecanisme de múltiples etapes proposat per Broido (1976)

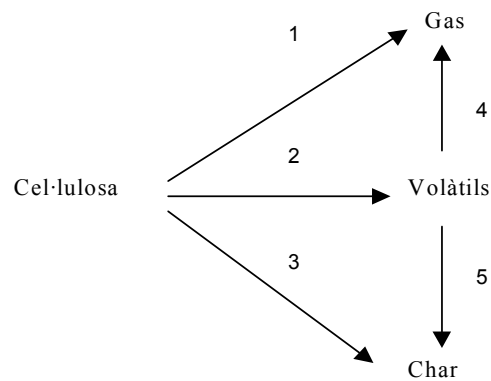


Figura 2.4. Mecanisme proposat per Shafizadeh i Chin (1977)

L'any 1978, el laboratori del professor Shafizadeh va realitzar un estudi cinètic en buit (amb mostres de 250 mg) a una temperatura compresa entre els 259°C i els 407°C (Bradbury, Sakai i Shafizadeh, 1979). Una integració numèrica dels resultats obtinguts (basada en el millor ajust dels punts experimentals) va permetre enunciar un nou mecanisme per a la piròlisi primària de la cel·lulosa (vegeu-ne l'esquema en la figura 2.5).

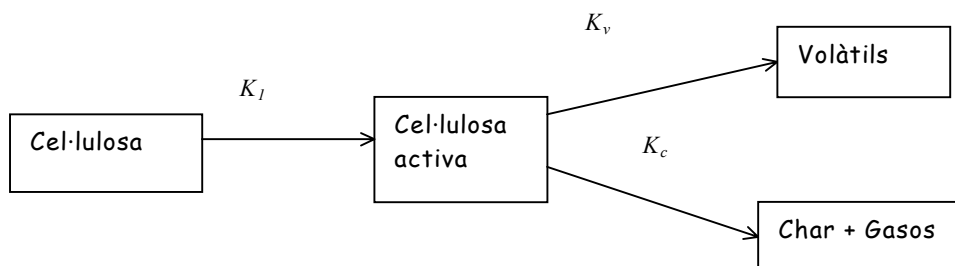


Figura 2.5. Esquema simplificat del model de Bradbury, Sakai i Shafizadeh (1979)

Tots aquests models es basen en mecanismes de reaccions competitives, totes irreversibles i de primer ordre cinètic. Assumeixen que la formació de *char* és el producte d'una reacció competitiva amb una energia d'activació reduïda i que, per tant, domina en la zona de baixes temperatures. Aquesta tipologia de models es coneix amb el nom genèric de *models Broido-Shafizadeh* o també amb el de *models Arsenau-Várhegyi*. Aquests darrers són molt semblants als primers, però no consideren les reaccions d'activació, pel seu poc sentit físic i per la seva poca influència en la velocitat de descomposició. Els models Arsenau-Várhegyi són el resultat d'un extens treball experimental realitzat en els darrers anys i que, d'una manera parcial, ha corroborat la validesa dels models Broido-Shafizadeh (Várhegyi, Jakab i Antal, 1994).

D'altra banda, Di Blasi (1994) va assumir el mecanisme cinètic (vegeu la figura 2.5) proposat per Bradbury, Sakai i Shafizadeh (1979) per a la formulació d'un model macropàrtícula

(incorporació de les propietats físiques de la partícula sòlida), amb el qual va simular satisfactòriament l'evolució experimental de les tres fraccions de producte obtingudes a escala de microreactor.

Tanmateix, molts autors han posat en dubte la utilitat dels mecanismes competitiu i han qüestionat seriosament que la formació de *char* sigui únicament conseqüència de la descomposició primària de la cel·lulosa. En aquest sentit, Antal (1982) va plantejar interrogants respecte als resultats obtinguts per Broido (1976): l'elevada massa de mostra (100 mg) utilitzada per Broido en els seus assaigs termogravimètrics podria originar un major contacte de la fase volàtil amb el sòlid residual, a causa de les limitacions per transferència de matèria, i podria originar *char* per mitjà de reaccions secundàries (repolimerització de la matèria volàtil).

La interacció sòlid-vapor i la influència d'aquesta en el rendiment de *char* ha estat molt estudiada durant tot aquest temps. Mok i Antal (1983a, 1983b) van mesurar la calor de reacció de la piròlisi de la cel·lulosa mitjançant la calorimetria diferencial de rastreig (DSC). Els resultats obtinguts van posar en evidència la gran influència de la interacció sòlid-vapor. En unes condicions experimentals que minimitzaven el temps de residència de la fase vaporosa, els autors van verificar el caràcter fortament endotèrmic de la piròlisi de la cel·lulosa. Tanmateix, l'afavoriment d'un major contacte entre la fase vaporosa i la fase sòlida va alterar el comportament anterior fins al punt que el calorímetre va detectar un comportament exotèrmic.

Posteriorment, Alves i Figueiredo (1989a, 1989b) van observar una disminució del grau de conversió per a l'interval 0,6–0,9 durant la piròlisi isotèrmica d'unes mostres de cel·lulosa (mitjançant TGA i amb masses de mostra d'aproximadament 10 mg). Segons els investigadors, dues possibles causes poden justificar aquest fet: una forta demanda de calor durant el procés endotèrmic i una major interacció sòlid-vapor, que incrementaria la formació de *char*.

Mok *et al.* (1992) van demostrar que la fracció de *char* s'incrementava si s'utilitzava un gresol tancat i van detectar una correlació lineal entre el grau d'exotermicitat i el rendiment de *char* obtingut. Continuant aquesta línia de treball, Richard i Antal (1994) van realitzar una sèrie d'experiments que van servir per justificar, un cop més, la dependència del rendiment de *char* respecte a les condicions de la fase vaporosa. En concret, van observar que una disminució del flux gasós de purga (gas inert) incrementava notablement la producció de *char*. D'altra banda, també van evidenciar que la fracció sòlida augmentava amb la pressió (fins a un 41% a 1,0 MPa).

Darrerament, estudis experimentals amb equips simultanis TGA-DTA o TGA-DSC han corroborat el caràcter endotèrmic de la piròlisi de la cel·lulosa pura (Stenseng, Jensen i Dam-Johansen, 2001; Völker i Rieckmann, 2002). Els mateixos estudis han detectat la formació d'importants gradients tèrmics com a conseqüència de la forta demanda energètica del procés.

Antal *et al.* (1985) van realitzar un ampli estudi mitjançant l'anàlisi termogravimètrica. Aquesta tècnica instrumental permet enregistrar la variació de massa d'una mostra sotmesa a un programa d'escalfament i en unes condicions que assegurin, sempre que les condicions d'operació siguin correctes, el control cinètic del procés. Tanmateix, aquesta tècnica no permet quantificar la distribució dels volàtils en la fracció gasosa i en la fracció condensable. Els assaigs del grup del professor Antal es van realitzar amb mostres de cel·lulosa químicament pura (Avicel PH-105) i els resultats experimentals que es van obtenir es van analitzar mitjançant la metodologia de Friedman (Friedman, 1965), que es va combinar amb la utilització d'algorismes de mínims quadrats per a funcions no lineals (NLLS) per a l'estimació dels paràmetres cinètics. L'ús d'algorismes NLLS, plantejat per primera vegada per Broido i Weinstein (1971), suposa una alternativa als mètodes de linealització clàssics (Freeman i Carrol, Newkirk, Horowitz i Metzger...), els quals manipulen excessivament les dades experimentals (Conesa *et al.*, 2001).

Com a resultat de l'avaluació de les dades experimentals, Antal i els seus col·laboradors plantegen la possibilitat que la cinètica de la piròlisi de la cel·lulosa pugui ser descrita mitjançant un model molt més senzill i alternatiu als models Broido-Shafizadeh. L'argument de la proposta dels autors és l'elevada dependència del procés respecte a la temperatura i la transferència de calor.

La majoria dels mecanismes basats en reaccions competitives no han pogut ser validats mitjançant la termogravimetria, especialment aquells que prediuen l'evolució de les fraccions de gas i de condensables, com ara, per exemple, el model de Shafizadeh i Chin (1977). Si es tenen en compte el caràcter endotèrmic del procés i la influència del contacte sòlid-vapor en la generació addicional de *char*, es poden qüestionar els resultats de molts treballs experimentals (duts a terme en microreactors i amb elevades masses de mostra).

Cooley i Antal (1988) van realitzar nous experiments termogravimètrics amb mostres d'Avicel PH-105 a baixes velocitats d'escalfament (1–5 K/min) i amb masses de mostra reduïdes (5–7 mg), condicions que redueixen les interferències associades a fenòmens de transferència de matèria i de calor. Els resultats obtinguts van servir per validar un nou model, molt més senzill, basat en una única reacció irreversible, d'una sola etapa i de cinètica de primer ordre. Aquest model de pèrdua de massa global es pot expressar de la manera següent:

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

on A és el factor preexponencial d'Arrhenius, E és l'energia d'activació aparent, R és la constant dels gasos ideals i α és el grau de conversió, definit segons:

$$\alpha = 1 - \frac{(m_t - m_f)}{(m_0 - m_f)} \quad (2.2)$$

on m_t correspon a la massa experimental per a cada temps d'adquisició, m_f és la massa final (paràmetre del model) i m_0 és la massa inicial, absent d'humitat.

Amb el model anterior, Cooley i Antal van obtenir un excel·lent grau d'ajust de les dades experimentals i van observar que el valor estimat per al paràmetre E corresponia a un valor elevat (al voltant de 200 kJ/mol).

Amb l'objectiu de minimitzar els problemes associats a l'aparició de gradients tèrmics a l'interior de la mostra, Várhegyi *et al.* (1988a, 1988b) van estudiar petites mostres (0,2–0,5 mg) de cel·lulosa Avicel PH-105 amb un ampli ventall de velocitats d'escalfament (2–80 K/min). Els resultats termogravimètrics obtinguts van confirmar la validesa del model presentat en l'equació (2.1).

Estudis posteriors (Bilbao, Arauzo i Millera, 1987a, 1987b; Bilbao, Millera i Arauzo, 1989; Antal *et al.*, 1990; Várhegyi, Szabo i Antal, 1994a) van confirmar que l'aproximació mitjançant el model irreversible d'una sola etapa, proposat per Antal i els seus col·laboradors, descriu el fenomen amb un notable grau d'exactitud. Antal i Várhegyi (1995) van concloure, després d'anys de treball, que la descomposició tèrmica de petites mostres de cel·lulosa pura a velocitats d'escalfament baixes i moderades està controlada per una sola etapa limitadora (probablement l'etapa de despolimerització) i que es pot descriure mitjançant un model irreversible, d'una sola etapa, de primer ordre cinètic i amb una elevada energia d'activació (238 kJ/mol).

Les conclusions anteriors van ser posades en dubte per Milosavljevic i Suuberg (1995). Aquests autors defensaven la teoria que la degradació tèrmica de la cel·lulosa es fa en dues etapes: una en la zona de baixes temperatures i amb una elevada energia d'activació (218 kJ/mol) i una altra en la zona d'altres temperatures i amb una energia d'activació reduïda (140–155 kJ/mol). Antal, Várhegyi i Jakab (1998) van qüestionar la validesa de les tesis anteriors per una raó fonamental: la poca fiabilitat de les dades experimentals. L'elevada massa de mostra emprada en l'estudi de Milosavljevic i Suuberg (30 mg) genera limitacions per difusió que es tradueixen en un major contacte de la fase vaporosa amb la fase sòlida (amb la consegüent formació de *char*). D'altra banda, el gradient tèrmic (entre la temperatura real de la mostra i la temperatura adquirida pel termoparell de la termobalança) s'incrementa amb la velocitat d'escalfament i la massa inicial de mostra, de manera que s'intensifica l'anomenat *efecte de compensació* (Chornet i Roy, 1980), que comporta una estimació erràtica dels paràmetres cinètics (disminució dels valors d' A i E mantenint constant el seu quocient).

Segons Antal, Várhegyi i Jakab (1998), els experiments de Milosavljevic i Suuberg no es van realitzar sota control cinètic, sinó sota control per transferència de calor. En la mateixa publicació, els autors van exposar que la dispersió evident dels paràmetres cinètics publicats fins a l'actualitat s'ha d'atribuir a les fonts d'error experimental dels equips termogravimètrics (causats per l'aparició de gradients tèrmics), i no a diferents interpretacions del mecanisme global de descomposició tèrmica.

Amb la finalitat de mesurar la incidència de les fonts d'error experimental en l'estimació dels paràmetres cinètics, Gronli, Antal i Várhegyi (1999) van coordinar un estudi cinètic conjunt de la piròlisi de mostres d'Avicel PH-105 en vuit laboratoris europeus. Els resultats obtinguts van confirmar l'excel·lent comportament del model d'Antal i els seus col·laboradors i, cosa que és més important, que els valors dels paràmetres cinètics estimats (de manera independent en cada centre de recerca) no mostraven discrepàncies considerables. La conclusió de l'estudi que ha de tenir en compte la comunitat científica és òbvia: tots els estudis termogravimètrics que es realitzin en aquest camp han de considerar, amb absolut rigor, les fonts d'error experimental, amb la finalitat de no treure conclusions errònies.

A pesar de les fites aconseguides amb el model global d'una sola etapa, l'aplicació de la tècnica TGA a la caracterització cinètica presenta una gran limitació: la velocitat d'escalfament (no superior a 25–100 K/min, en funció dels equips). L'estudi de la cinètica de la piròlisi a elevades velocitats d'escalfament és una de les principals tasques que cal desenvolupar. En aquest sentit, diversos treballs (Antal, Friedman i Roger, 1980; Simmons i Gentry, 1986; Radlein, Piskorz i Scott, 1991; Bilbao *et al.*, 1992; Völker i Rieckmann, 2002) han posat de manifest l'extraordinària influència de les limitacions per transferència de calor en la piròlisi de la cel·lulosa a alta temperatura i a elevada velocitat d'escalfament. En aquestes condicions, els valors estimats per a l'energia d'activació (per al model global d'una sola etapa) són força més reduïts que el valor proposat de 238 kJ/mol (deduït per a baixes velocitats d'escalfament), ja que la possible pèrdua del control cinètic del procés condiciona els resultats de l'estimació paramètrica. Hajaligol *et al.* (1982) i Narayan i Antal (1996) obtenen valors d'energia d'activació d'aproximadament 134 kJ/mol.

2.3. Cinètica de la piròlisi de la biomassa

Si els estudis cinètics sobre la piròlisi de la cel·lulosa pura han evidenciat la complexitat del procés, s'ha d'afegir un grau addicional de dificultat a la caracterització del procés anàleg per a materials lignocel·lulòsics: la influència de la variada composició d'aquests.

Faix *et al.* (1988) i Várhegyi *et al.* (1989) van mostrar que les anàlisis termogravimètriques de petites mostres de biomassa sotmeses a baixes velocitats d'escalfament es caracteritzaven per la presència de tres pics en la corba diferencial de pèrdua de massa (DTG), corresponents a la cel·lulosa (pic principal), l'hemicel·lulosa (quasi superposat a l'anterior) i la lignina (pic molt atenuat, a causa, segons Evans i Milne (1987), del seu ampli rang tèrmic de descomposició).

Várhegyi *et al.* (1988a, 1988b) van atribuir el grau de superposició dels pics DTG a l'acció de la matèria mineral present en les mostres de biomassa, que catalitza la descomposició pirolítica d'una manera imprevisible. Aquest fet justifica la necessitat d'extreure la matèria inorgànica de la biomassa per poder diferenciar els pics principals i, en definitiva, poder estudiar el procés en unes condicions que redueixin l'efecte catalític.

Per eliminar la matèria mineral d'una mostra de biomassa, Antal i Várhegyi (1995) van proposar una sèrie de tractaments possibles:

- i. 4 hores en una solució 0,1 M d'àcid clorhídric a 25°C.
- ii. 4 hores en una solució 1 M d'àcid acètic a 25°C.
- iii. 2 hores en aigua a 80°C.

La figura 2.6 il·lustra l'eficàcia dels tres tractaments per a la separació dels pics en mostres de palla de blat (Várhegyi, Szabo i Antal, 1994b).

El darrer tractament es considera el més indicat, ja que la hidròlisi no és tan pronunciada i, per tant, la solubilització dels carbohidrats és menor. El tractament amb aigua calenta permet, en definitiva, extreure la matèria mineral soluble sense alterar significativament l'estructura inicial de la biomassa (Teng i Wei, 1998).

La possibilitat de separar els dos pics principals (associats a l'hemicel·lulosa i a la cel·lulosa) va permetre formular la hipòtesi següent: la desvolatilització de l'hemicel·lulosa, i probablement la de la lignina, no altera la piròlisi de la cel·lulosa (Antal i Várhegyi, 1995). Aquest raonament ja havia estat plantejat, molt temps enrere, per Shafizadeh i McGinnis (1971).

Alves i Figueiredo (1988), Koufopoulos, Maschio i Lucchesi (1989), Font *et al.* (1991) i Várhegyi, Jakab i Antal (1994) van realitzar diversos estudis experimentals els resultats dels quals confirmen la no-interacció. La possibilitat de formular un model cinètic additiu per simular la piròlisi de la biomassa s'ha començat a considerar malgrat el reduït nivell de coneixement de la descomposició tèrmica de la lignina. En línies generals, aquests models assumeixen l'equació de pèrdua global d'Antal i els seus col·laboradors no només per a la cel·lulosa, sinó també per a la resta de polímers.

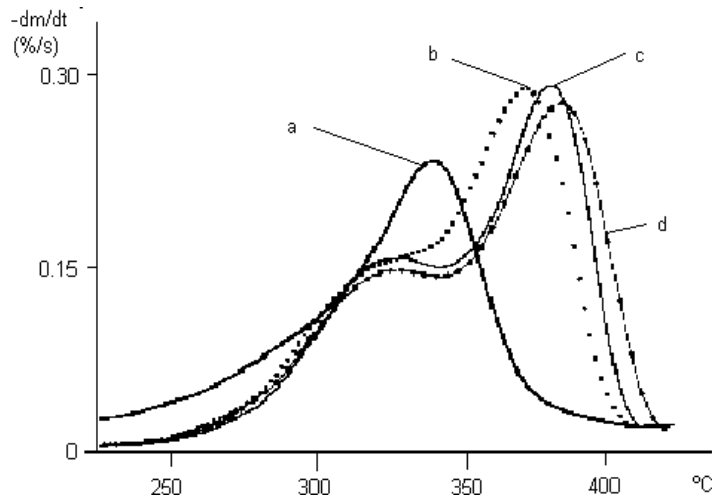


Figura 2.6. Efecte dels pretractaments en les corbes DTG a 20 K/min (palla de blat): (a) cap pretractament, (b) 4 hores en una solució d'HCl 0,1 M a 25°C, (c) 2 hores en aigua a 80°C i (d) 4 hores en una solució d'àcid acètic 1 M a 25°C. Font: Várhegyi, Szabo i Antal (1994b)

Teng i Wei (1998) van desenvolupar un model additiu per descriure la piròlisi de la pellofa d'arròs. Els autors esmentats van adoptar models independents, d'una sola etapa i de primer ordre cinètic, per a cada polímer natural. La producció acumulada de volàtils en cada instant de temps (V) s'obté en sumar les contribucions de volàtils associades a la descomposició de cada polímer (V_i), tal com indica el model de l'equació (2.3).

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

on V_i^* és la producció acumulada de volàtils, en temps infinit, provinent de la piròlisi del component i . Els paràmetres cinètics A_i , E_i i V_i^* s'obtenen mitjançant un algorisme NLLS i a partir dels resultats termogravimètrics.

Teng i Wei van simular els resultats experimentals amb el model additiu. Els resultats obtinguts van ser satisfactoris a pesar del valor excessivament baix determinat per a l'energia d'activació aparent corresponent a la piròlisi de la lignina, en comparació amb els valors enunciats per Nunn *et al.* (1985) i per Williams i Besler (1993). Els autors mateixos eren conscients d'aquest fet, però no el van justificar d'una manera convincent.

Recentment, Sorum, Gronli i Hustad (2001) van caracteritzar la cinètica de la descomposició, en una atmosfera inerta, de la fracció orgànica de RSU mitjançant un model additiu d'estructura idèntica a la del model esmentat anteriorment. L'anàlisi de les corbes DTG els va permetre obtenir uns paràmetres cinètics per a la cel·lulosa molt semblants als obtinguts en els treballs anteriors (a partir de mostres de biomassa) i molt semblants als obtinguts per Antal i els seus

col·laboradors per a mostres de cel·lulosa químicament pura. Aquesta dada confirma, a més de la no-interacció, la poca influència que exerceixen el grau de polimerització i l'estructura cristal·lina en la descomposició tèrmica de la cel·lulosa.

Orfao, Antunes i Figueiredo (1999), en la mateixa línia de treball, van analitzar el comportament d'un model additiu (definit per a tres pseudocomponents) en diferents mostres de fusta per mitjà d'un estudi experimental termogravimètric (10 mg de massa de mostra i amb una rampa d'escalfament de 5 K/min). En línies generals, la capacitat d'aquest model per ajustar els punts experimentals es va avaluar de manera satisfactòria. En la mateixa publicació es va presentar una metodologia interessant per quantificar els continguts inicials dels tres polímers presents en una mostra de biomassa a partir de la determinació dels paràmetres V_i^* . Els autors van deduir, assumint una sèrie d'hipòtesis (que estudis posteriors hauran de validar), que una mostra de biomassa es pot caracteritzar a partir tan sols d'un assaig termogravimètric en règim dinàmic d'escalfament.

Tanmateix, Orfao i els seus col·laboradors van realitzar assaigs addicionals (en les mateixes condicions experimentals) amb mostres de cel·lulosa pura (Avicel PH-101), d'hemicel·lulosa (xilà, codi SIGMA núm. X0627) i de lignina provinent de fusta de pi (Westvaco Co.). Els resultats van posar de manifest el fet següent: el model d'una sola etapa i de primer ordre cinètic s'adapta perfectament a la descomposició de la cel·lulosa, però no descriu correctament la piròlisi de l'hemicel·lulosa i, encara menys, la descomposició de la lignina. Per a aquest darrer, i més concretament per al pseudocomponent relatiu a la lignina, els autors alerten que l'adopció d'una llei cinètica tan senzilla per descriure'n la piròlisi pot ser una aproximació excessiva.

Tenint en compte que la lignina es descompon en un ampli rang de temperatura, Orfao, Antunes i Figueiredo (1999) van pensar que un model basat en una funció de distribució contínua d'energies d'activació podria ser una alternativa a l'equació de primer ordre. Tanmateix, els autors no van considerar aquesta possibilitat en el seu treball per no augmentar el grau de complexitat del model.

Els models cinètics amb funcions contínues per a l'energia d'activació es basen, majoritàriament, en el model d'Anthony i Howard (1976). Aquest model assumeix un nombre infinit de reaccions paral·leles de primer ordre amb una energia d'activació diferent per a cada reacció, però amb el mateix factor preexponencial. L'equació següent resumeix el model d'Anthony i Howard:

$$\frac{V^* - V}{V^*} = \int_0^{\infty} \exp \left[- A \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \right] f(E) dE \quad (2.4)$$

Generalment, s'adopta per a $f(E)$ una funció gaussiana, ja que la major part de la descomposició es produeix al voltant d'un pic d'energies d'activació, de major o menor extensió en funció del tipus de material (Conesa *et al.*, 2001).

Utilitzant el model anterior per a cadascun dels tres components principals de la biomassa i assumint la hipòtesi d'addició, Biagini *et al.* (2002) van aconseguir reproduir experiments termogravimètrics de piròlisi amb mostres de serradures de pi. Tanmateix, el grau d'ajust de les corbes simulades amb els punts experimentals no va ser millor que els graus d'ajust obtinguts, per exemple, per Teng i Wei (1998) i Sorum, Gronli i Hustad (2001) amb models additius més senzills.

El desenvolupament de models additius, amb l'aproximació per mitjà d'una reacció global per a cada component, ha suposat un pas important, ja que aquests models tenen en compte la composició de la biomassa per predir l'evolució de la descomposició tèrmica d'aquesta. Malgrat tot, aquests models només han estat validats per mitjà de la termogravimetria en règim dinàmic d'escalfament a baixes velocitats.

Liou, Chang i Lo (1997) i Reina *et al.* (1998) van analitzar mitjançant termogravimetria la piròlisi de diversos materials lignocel·lulòsics. Aquests autors no tenen en compte la hipòtesi d'addició i caracteritzen la cinètica global del procés amb la biomassa com a únic component. Ambdós treballs mostren que l'energia d'activació aparent varia amb el grau de conversió, dada que demostra, segons Reina i els seus col·laboradors, que la piròlisi d'aquests materials està basada en un mecanisme de dues etapes (amb paràmetres cinètics independents) en el qual la composició de la biomassa té un paper molt important a l'hora de caracteritzar cadascuna d'aquestes etapes.

Els treballs anteriors ofereixen una alternativa als models additius, malgrat que no consideren l'efecte de la composició d'una manera explícita i que la definició discreta de l'energia d'activació en funció de la conversió no sembla una opció fàcil d'implementar.

L'impuls de noves tecnologies com ara la piròlisi ràpida o la gasificació, en què en molts casos s'opera amb reactors de llit fluïditzat, crea la necessitat de caracteritzar la cinètica de la piròlisi de la biomassa per a unes condicions d'elevada velocitat d'escalfament (> 120 K/min) i fins a l'assoliment d'un règim isotèrmic. En aquest sentit, cal tenir presents les limitacions per transferència de calor pròpies dels experiments realitzats en aquestes condicions (Antal i Várhegyi, 1995).

Els resultats d'alguns experiments realitzats a elevada velocitat d'escalfament (Nunn *et al.*, 1985; Bingyan *et al.*, 1992; Stubington i Aiman, 1994) han comportat una estimació de valors molt reduïts de l'energia d'activació global del procés en comparació amb els valors obtinguts a baixa velocitat d'escalfament. Aquests treballs es van efectuar amb micropartícules (diàmetres

inferiors a 1.000 μm) i en unes condicions que minimitzaven la formació de gradients intrapartícula (valors reduïts del nombre de Biot). Antal i Várhegyi (1995) atribueixen el valor reduït de l'energia d'activació a limitacions per transferència de calor (en l'àmbit extrapartícula) degudes a la forta demanda energètica del procés. Malgrat tot, Antal i Várhegyi admeten que el mecanisme de descomposició pot variar a elevades velocitats d'escalfament, ja que la mostra s'està menys temps a la zona de baixes temperatures.

Darrerament, un estudi d'anàlisi tèrmica amb un equip simultani TGA-DSC (Stenseng, Jensen i Dam-Johansen, 2001) va revelar que el valor corresponent a la variació d'entalpia global del procés per a la piròlisi de mostres de palla de blat era positiu però molt reduït en comparació amb el corresponent a la cel·lulosa pura. Aquesta dada, segons els autors, indica que la formació de gradients tèrmics no és tan important i que, per tant, la caracterització cinètica de la piròlisi de materials lignocel·lulòsics no es veu tan afectada per la massa inicial de mostra. Stenseng i els seus col·laboradors no van observar variacions significatives de les corbes DTG per a un rang de masses inicials comprès entre 2 i 20 mil·ligrams.

Per a la caracterització cinètica del procés en règim isotèrmic, molts investigadors consideren més adequats els mecanismes competitius (models Broido-Shafizadeh) que els models de pèrdua global d'una sola etapa (additius o no). Aquests darrers prediuen una taxa final de desvolatilització en règim isotèrmic pràcticament invariable amb la temperatura, com a conseqüència de considerar el paràmetre de conversió final (V^*) constant amb la temperatura (Di Blasi, 1996; Miller i Bellan, 1997). Nombrosos experiments han evidenciat que la producció final de *char*, en règim isotèrmic, decreix a mesura que la temperatura del reactor augmenta (Scott i Piskorz, 1982; Liden, Berruti i Scott, 1988; Scott *et al.*, 1988; Koufopoulos *et al.*, 1991; Hallgren i Wanzl, 1994; Maschio, Lucchesi i Koufopoulos, 1994; Güell *et al.*, 1994).

En els mecanismes de reaccions competitives, les variacions en la producció de *char* es deuen a la competència entre dues (o més) reaccions primàries: una que domina a baixes temperatures i afavoreix la producció de *char* i una que genera volàtils condensables i que domina a altes temperatures (Miller i Bellan, 1997). Aquest mateix esquema, però amb tres reaccions primàries en paral·lel, ha estat assumit per Di Blasi (1993) i per Di Blasi i Russo (1994) a partir d'una versió modificada del model de descomposició primària de la fusta proposat per Turner i Mann (1981).

Més recentment, Di Blasi i Branca (2001) van proposar un model cinètic vàlid per a condicions de piròlisi ràpida (per a mostres de fusta de faig) basant-se en l'esquema proposat per Shafizadeh i Chin (1977). A partir d'experiments isotèrmics realitzats a escala de microreactor (amb pesada de la mostra en continu i a una velocitat d'escalfament d'aproximadament 1.000 K/min), els autors van determinar els paràmetres cinètics aparents per a un model que

era capaç de predir el rendiment de les tres fraccions de producte respecte a la temperatura. Malgrat tot, aquests darrers models, desenvolupats per Di Blasi i els seus col·laboradors, no consideren la forta dependència del procés respecte a la composició de la biomassa.

Un esquema de reaccions competitives que tenia en compte la composició de la primera matèria (amb la consideració que les cinètiques de descomposició de l'hemicel·lulosa, la cel·lulosa i la lignina es podien superposar) va ser formulat, per primera vegada, per Koufopoulos, Maschio i Lucchesi (1989). La capacitat predictiva d'aquest model va ser analitzada per Miller i Bellan (1996) amb resultats decebedors, ja que les prediccions del rendiment de *char* per a la cel·lulosa diferien sensiblement dels resultats experimentals isotèrmics obtinguts per Shafizadeh *et al.* (1979) i Scott *et al.* (1988), reproduïts satisfactòriament amb el model de Bradbury, Sakai i Shafizadeh (1979).

Miller i Bellan (1997) van portar a terme una continuació del treball iniciat per Koufopoulos i els seus col·laboradors amb l'ambiciosa proposta d'un model general vàlid per a condicions isotèrmiques. Miller i Bellan van adoptar el mecanisme proposat per Bradbury, Sakai i Shafizadeh (1979) per a la descomposició individual de cada component de la biomassa (vegeu la figura 2.7).

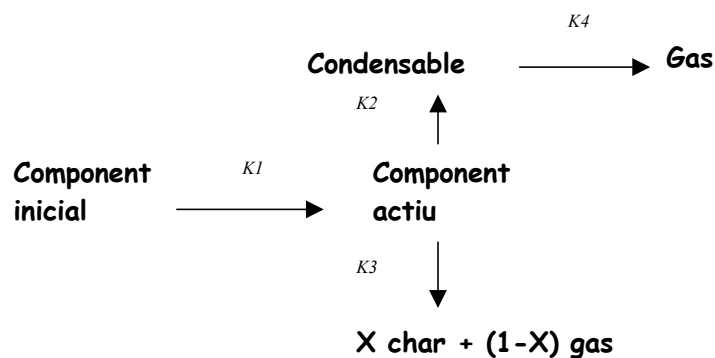


Figura 2.7. Esquema genèric de reacció (per a cada polímer) adoptat en el model de Miller i Bellan (1997)

Miller i Bellan van plantejar equacions cinètiques d'Arrhenius, irreversibles i de primer ordre. Van obtenir les dades experimentals directament de la bibliografia (Turner i Mann, 1981; Ward i Braslaw, 1985) i es van basar en experiments isotèrmics realitzats en microreactors en condicions d'inhibició de reaccions secundàries (evacuació ràpida de la fase vaporosa), fet que els va permetre prescindir de la reacció consecutiva K_4 . Miller i Bellan van prendre els valors dels paràmetres cinètics publicats en diverses referències (Ward i Braslaw, 1985; Koufopoulos, Maschio i Lucchesi, 1989; Di Blasi, 1994) per simular les dades experimentals i els van sotmetre, *a posteriori*, a un extensiu procés de reestimació.

Malgrat l'absència d'un treball experimental propi, Miller i Bellan van afirmar que el model ajustat era capaç de descriure la cinètica de reacció a elevades velocitats d'escalfament (el model predeia de manera acceptable el rendiment final de *char* en règim isotèrmic). Per consolidar aquesta afirmació, els autors es van basar en l'excel·lent grau d'ajust del model amb les dades experimentals obtingudes per Güell *et al.* (1994), els quals van dur a terme assaigs de piròlisi amb petites quantitats de mostra (fusta de pi) sotmesa a una velocitat d'escalfament molt elevada (al voltant de 1.000 K/s). Tanmateix, el model general no reproduïa correctament els experiments realitzats, a baixes velocitats d'escalfament i en règim dinàmic, per Várhegyi *et al.* (1989). Les desviacions més importants s'observaven en la zona de baixes temperatures.

La conclusió més important que es pot treure de l'anàlisi de la situació actual relativa a la cinètica de la piròlisi de la biomassa és evident: el grau de coneixement encara és reduït. S'ha de continuar treballant en la caracterització cinètica de la piròlisi a baixes velocitats d'escalfament i en unes condicions que assegurin el control cinètic del procés i, al mateix temps, s'ha d'intentar establir una justificació dels resultats experimentals obtinguts a elevades velocitats d'escalfament en règim isotèrmic. Per a aquest darrer estat, cal considerar la possibilitat que hi hagi canvis en el mecanisme de descomposició i que per tant, sigui útil el plantejament de mecanismes basats en reaccions competitives malgrat l'elevat nombre de paràmetres cinètics que s'associa a aquestes. Tanmateix, no es pot obviar ni la incidència dels fenòmens de transport ni la formació de *char* per mitjà de reaccions secundàries de la fase volàtil. L'alternativa dels mecanismes additius de pèrdua global pot ser molt interessant per la seva major simplificació, sempre que se n'eliminin les limitacions a l'hora de predir l'evolució del grau de conversió amb la temperatura per a un règim isotèrmic.