

La pressió, com a variable de procés, ha estat motiu d'anàlisi en diverses publicacions (Mok i Antal, 1983a, 1983b; Antal *et al.*, 2000). Tots aquests treballs experimentals s'han realitzat fora de l'àmbit termogravimètric. La poca disponibilitat d'equips TGA capaços d'operar a pressió és la causa principal de l'absència d'estudis previs en aquest camp.

4.5.1. Consideracions prèvies

D'acord amb la planificació descrita en el punt 4.2.3, s'han de realitzar dotze experiments. Per millorar l'estabilitat de la balança a pressió, s'ha preferit treballar amb un gresol ceràmic (d'alúmina) les dimensions del qual es poden consultar en la figura 4.19. La resta de condicions d'operació són idèntiques a les utilitzades en els experiments a pressió atmosfèrica.

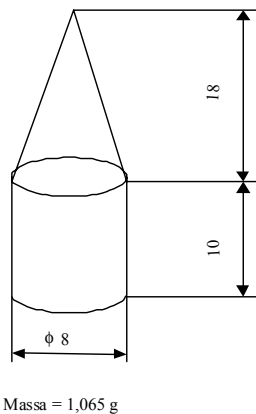


Figura 4.19. Dimensions del gresol ceràmic (en mm)

L'augment de la pressió s'associa amb una pèrdua de sensibilitat de l'aparell, fet que es tradueix en una major inestabilitat de la línia de base o, el que és el mateix, en un efecte boia més pronunciat. La figura 4.20 compara les corbes en blanc obtingudes, per al gresol ceràmic a 5 K/min, en les tres pressions de treball (0,5, 1,0 i 2,0 MPa). Com es pot apreciar, l'efecte boia és cada cop més important a mesura que augmenta la pressió estàtica del sistema.

D'altra banda, s'ha avaluat amb resultats positius el grau de reproducció de dues proves en blanc obtingudes en les mateixes condicions d'operació (vegeu la figura 4.21).

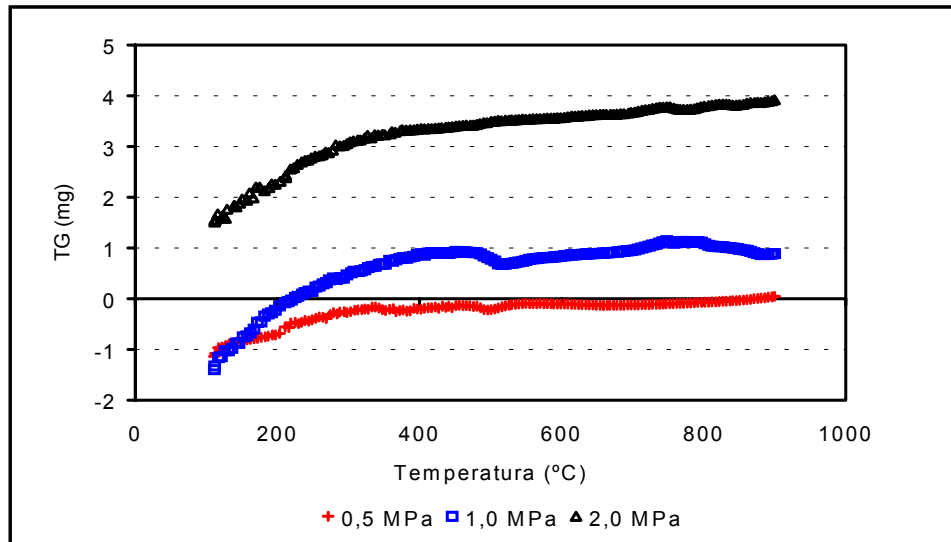


Figura 4.20. Corbes en blanc a 5 K/min per al gresol ceràmic a 0,5, 1,0 i 2,0 MPa

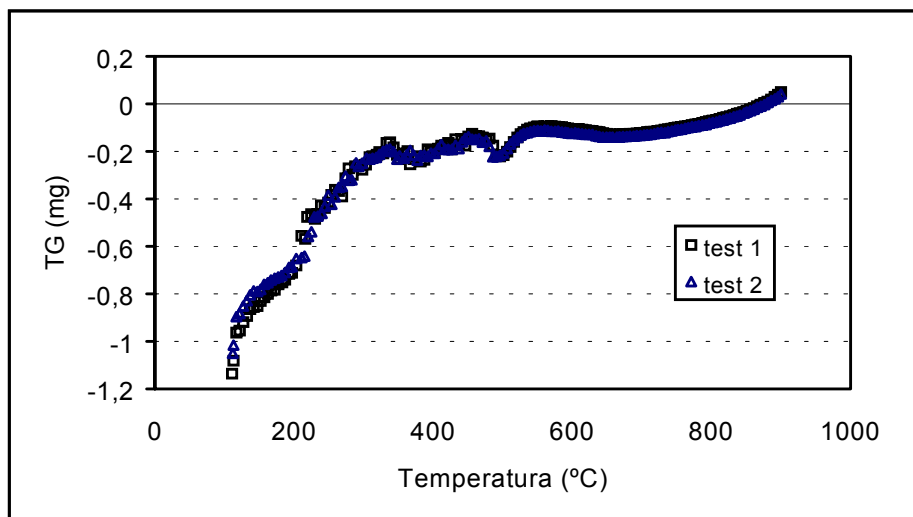


Figura 4.21. Reproducció de la corba en blanc obtinguda a 5 K/min i a 0,5 MPa

També, per a aquesta fase, a la massa experimental obtinguda es restarà la massa aparent corresponent obtinguda en l'assaig en blanc en les mateixes condicions de treball. Conscients que la línia de base presenta importants variacions de massa aparent (2,5 mg per a 2,0 MPa) que suposen un percentatge destacat de la massa experimental inicial (al voltant dels 10 mg), s'ha considerat necessari realitzar un experiment per duplicat amb la finalitat d'avaluar el grau d'incidència de l'efecte boia.

Si s'observa la figura 4.22 es dedueix que els resultats obtinguts són força acceptables tenint en compte que les dades experimentals no s'han sotmès a cap procés de suavització. Només per a la zona compresa entre els 420°C i els 450°C s'observen discrepàncies originades per una inestabilitat transitòria de la balança.

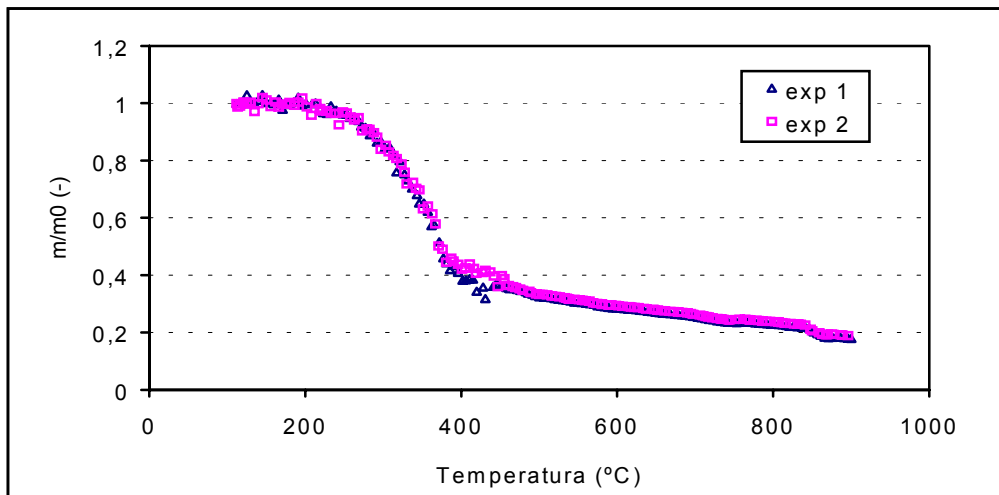


Figura 4.22. Reproducció d'un experiment a 2,0 MPa (bosc tractat a 5 K/min)

4.5.2. Anàlisi dels resultats experimentals

Introducció

Estudis fonamentals sobre la influència de la pressió en la piròlisi de la biomassa han mostrat que la producció de *char* augmenta a mesura que s'incrementa la pressió en un recipient tancat (Mok *et al.*, 1992; Antal *et al.*, 1996). La pressió, per tant, afavoreix la formació de *char* a partir de les reaccions secundàries de piròlisi promogudes per la interacció sòlid-vapor.

En el present treball, els vapors són extrets ràpidament de la zona de descomposició i, per tant, la incidència de les reaccions secundàries és mínima. En conseqüència, els resultats obtinguts no poden ser comparats amb els resultats publicats en els treballs esmentats anteriorment.

Metodologia

A partir dels resultats experimentals obtinguts s'han determinat els paràmetres cinètics per mitjà de la metodologia desenvolupada en aquesta tesi per a l'avaluació dels experiments a pressió atmosfèrica. S'ha assumit el model additiu de l'equació (4.12).

Per al tercer pseudocomponent no s'han pogut determinar els paràmetres cinètics mitjançant l'ús de l'algorisme NLLS. La poca resolució de l'equip termogravimètric per a temperatures superiors a 500°C (especialment a 2,0 MPa) dona molt poca fiabilitat als punts experimentals obtinguts en aquesta zona, els quals posteriorment s'han de sotmetre a un procediment d'optimització. Per aquest motiu, els paràmetres cinètics per al tercer pseudocomponent s'han fixat amb els valors següents:

E_3 : 55,5–61,5 kJ/mol

A_3 : 99–118 s⁻¹

$$V^*_3 = m_0 - m_{last} - V^*_1 - V^*_2$$

Per als paràmetres A_3 i E_3 , els valors es basen en els resultats obtinguts a pressió atmosfèrica. El valor definitiu adoptat ha estat determinat d'una manera aproximada a partir del criteri del millor ajust de les dades experimentals.

Resultats

Les taules 4.15 i 4.16 mostren els resultats obtinguts per als quatre tipus de mostra en les tres pressions establertes i a una única velocitat d'escalfament (5 K/min). Cal destacar que no s'han reportat els valors corresponents al rendiment experimental de *char* obtingut a la temperatura final (900°C). Com ja s'ha comentat anteriorment, la poca resolució de la pesada per a temperatures superiors a 500°C resta fiabilitat a les masses enregistrades en el rang de temperatures elevades.

Discussió

Cal destacar dos fets significatius en relació amb els resultats exposats:

- El comportament correcte del model additiu per a la simulació de les corbes TG dels experiments efectuats a pressió. El grau d'ajust amb els punts experimentals ha estat acceptable (vegeu la taula 4.16) malgrat la pèrdua de resolució experimental. La figura 4.23 mostra un exemple de simulació (per a la resta d'assaigs, consulteu l'annex II).
- Una disminució del rendiment de *char* (a 500°C) per a una pressió del sistema d'1,0 MPa. Tanmateix, per a una pressió de 2,0 MPa s'adverteix un canvi de tendència i s'obtenen produccions de *char* elevades. En línies generals, aquest comportament es produeix en les quatre mostres estudiades (vegeu la figura 4.24) i es pot resumir de la manera següent:

$$\eta_{500} (0,5 \text{ MPa}) > \eta_{500} (1,0 \text{ MPa})$$

$$\eta_{500} (1,0 \text{ MPa}) < \eta_{500} (2,0 \text{ MPa})$$

La major taxa de desvolatilització obtinguda a pressions moderades (fins a 1,0 MPa) ha estat, sens dubte, el resultat més destacat de l'estudi a pressió. Es tracta d'un resultat experimental inicial que convé analitzar, de manera més detallada, en treballs posteriors.

Taula 4.15. Paràmetres cinètics estimats per als experiments a pressió

		1r pseudocomponent			2n pseudocomponent			3r pseudocomponent		
		ξ	A	E	ξ	A	E	ξ	A	E
		[-]	[s ⁻¹]	[kJ/mol]						
Bagàs	0,5 MPa	0,140	4,7E15	188,8	0,416	1E18	235,4	0,246	101	58,0
	1,0 MPa	0,143	4,7E15	196,2	0,423	1E18	241,0	0,252	101	55,5
	2,0 MPa	0,128	4,7E15	193,0	0,406	1E18	239,9	0,216	106	57,0
Bagàs tractat	0,5 MPa	0,158	4,7E15	194,8	0,463	1E18	240,8	0,207	102	60,2
	1,0 MPa	0,161	4,7E15	192,4	0,518	1E18	244,9	0,190	111	59,0
	2,0 MPa	0,130	4,7E15	194,3	0,445	1E18	242,1	0,239	110	59,5
Bosc	0,5 MPa	0,123	4,7E15	187,9	0,316	1E18	239,5	0,307	99	59,2
	1,0 MPa	0,131	4,7E15	191,3	0,339	1E18	244,9	0,353	100	58,0
	2,0 MPa	0,113	4,7E15	196,1	0,280	1E18	242,0	0,352	117	58,8
Bosc tractat	0,5 MPa	0,106	4,7E15	185,5	0,342	1E18	240,9	0,309	105	59,9
	1,0 MPa	0,102	4,7E15	189,3	0,329	1E18	247,2	0,393	100	58,5
	2,0 MPa	0,111	4,7E15	190,4	0,305	1E18	245,0	0,363	101	61,5

Taula 4.16. Percentatge d'error en l'ajust de les corbes TG experimentals i rendiments de *char* a 500°C

		<i>fit</i> (%)	η_{500} (%)
Bagàs	0,5 MPa	2,73	23,8
	1,0 MPa	1,19	21,5
	2,0 MPa	2,76	30,0
Bagàs tractat	0,5 MPa	1,65	21,3
	1,0 MPa	1,37	16,7
	2,0 MPa	2,01	27,7
Bosc	0,5 MPa	1,62	32,2
	1,0 MPa	2,11	25,5
	2,0 MPa	2,63	33,6
Bosc tractat	0,5 MPa	1,23	32,5
	1,0 MPa	2,02	27,7
	2,0 MPa	2,22	32,5

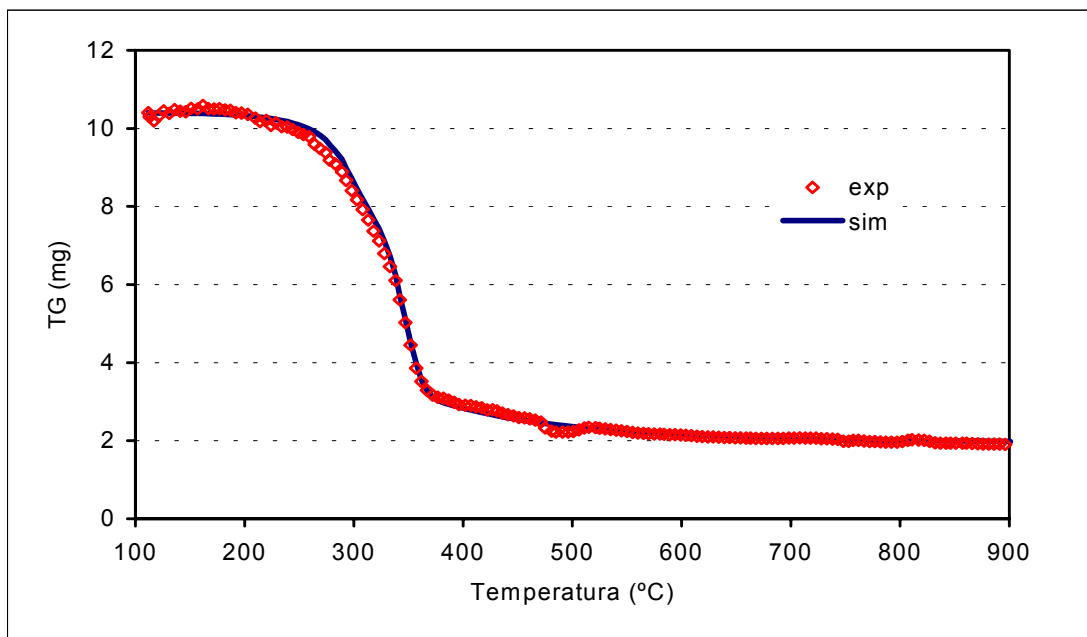


Figura 4.23. Simulació de la corba TG experimental per al bagàs sense tractar a 1,0 MPa

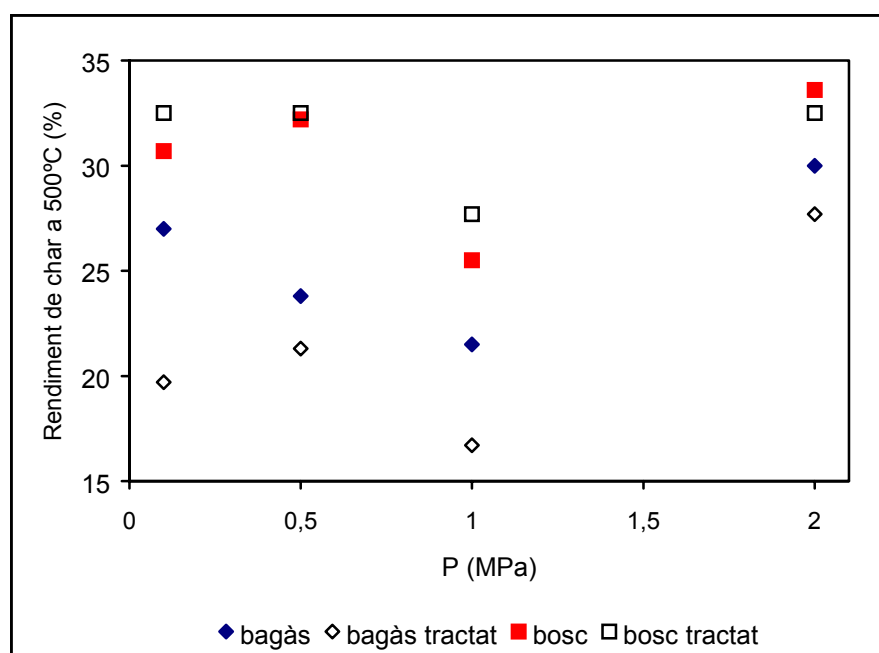


Figura 4.24. Rendiment experimental de la producció de *char* a 500°C