

Experimentació en règim isotèrmic

Un cop caracteritzada la cinètica de descomposició per a les biomasses estudiades en règim dinàmic a baixa velocitat d'escalfament, la present tesi pretén avaluar la capacitat predictiva del model additiu desenvolupat per a unes condicions d'elevada velocitat d'escalfament.

Amb aquesta finalitat, es du a terme un estudi experimental a escala de microreactor (a pressió atmosfèrica) amb els mateixos materials lignocel·lulòsics analitzats en el capítol anterior. Per poder contrastar els resultats experimentals amb les prediccions del model, s'ha de garantir que el procés es desenvolupi sota control cinètic, en règim isotèrmic (la major part del temps possible) i en absència de reaccions secundàries.

5.1. Metodologia experimental

Es descriu, en el present punt, la instal·lació experimental i la metodologia adoptades per a la realització dels assaigs de piròlisi ràpida.

5.1.1. Descripció de la instal·lació experimental

El nucli de la instal·lació és un microreactor horitzontal, l'esquema del qual es pot consultar en la figura 5.1.

El dispositiu és molt similar a l'utilitzat per Shafizadeh *et al.* (1979) i Thurner i Mann (1981). El disseny i la construcció del dispositiu es van fer al Departament d'Enginyeria Química de la UPC (Reina, 1999).

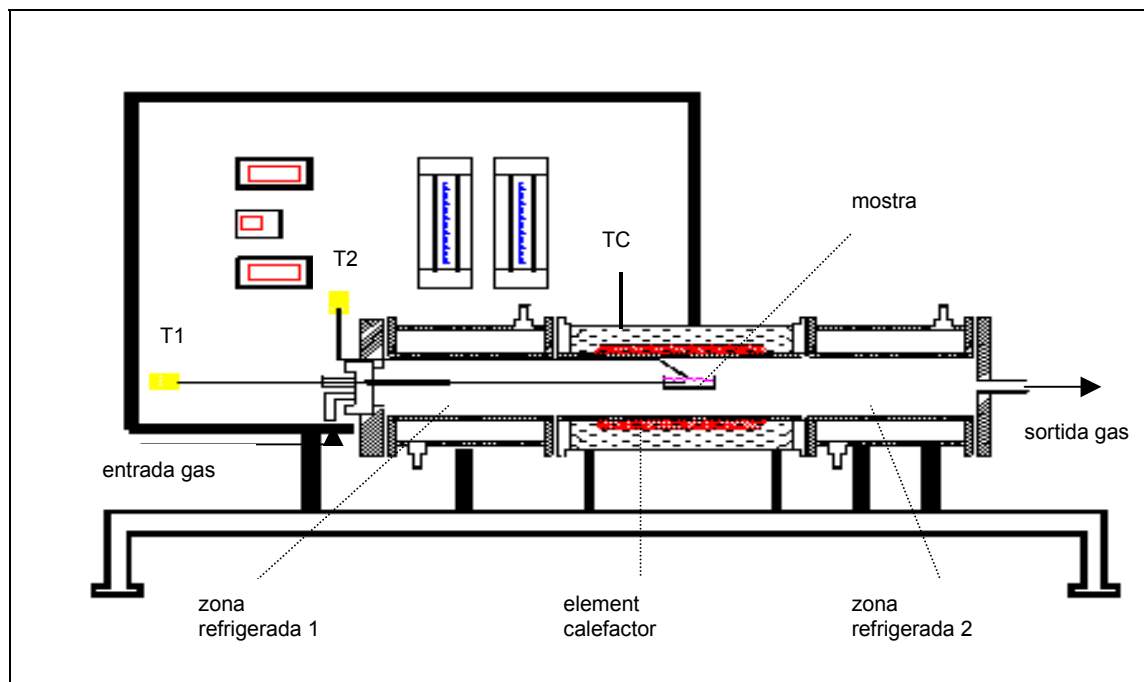


Figura 5.1. Microreactor horitzontal DEQ-UPC

El reactor consisteix en un tub d'acer inoxidable ASTM N08904 (20% Cr, 25% Ni, 4,5% Mo) de 42 mil·límetres de diàmetre interior i 570 mil·límetres de longitud. Només la part central del tub (150 mm) està sotmesa a escalfament, mitjançant una resistència elèctrica d'1 kW de potència. La resta del tub està refrigerada per l'acció de dues camises d'aigua: la zona refrigerada 1 (150 mm), amb la finalitat de mantenir la mostra a temperatura ambient mentre s'assoleix la temperatura desitjada, i la zona refrigerada 2 (270 mm), destinada a la condensació de la matèria volàtil alliberada en el procés.

El control de la temperatura del forn es realitza per mitjà d'un controlador PID (Fuji Electric PYV-4) que actua sobre la resistència en funció de la temperatura adquirida pel termoparell de control (TC). El sistema també permet adquirir els valors de T1 i T2 mitjançant termoparells de tipus K (Ni-Cr / Ni-Al d'1 mm de diàmetre) que mesuren, respectivament, els valors de la temperatura a l'interior de la mostra i a l'interior del tub.

El gresol portamostres és de malla d'acer inoxidable ASTM 316-L, de forma cilíndrica i amb una obertura total a la part superior. El seu volum aproximat és de 2 mil·lilitres.

La circulació d'un gas inert al llarg de tot el reactor té una triple finalitat: garantir l'absència d'aire, extreure els volàtils generats en el procés de piròlisi i disminuir el gradient tèrmic de la zona escalfada. Com a gas inert, s'ha preferit utilitzar heli (qualitat N50 i subministrat per Air Liquide) en lloc de nitrogen, per la menor capacitat calorífica molar del primer. Aquest fet es tradueix en una disminució del gradient tèrmic, a l'interior del reactor, en idèntiques condicions de flux volumètric.

El control del flux d'heli es realitza mitjançant una vàlvula de microregulació (Hoke 1325G4Y) connectada a la sortida d'un manoreductor que, al mateix temps, fixa la pressió de sortida de l'heli a un valor de 121,6 kPa absoluts. El flux volumètric es mesura amb un rotàmetre (Kobold KDG-3145).

La conducció de gas, aigües amunt del reactor, és un tub de polipropilè de 6 mm de diàmetre exterior. Per a la sortida del reactor, la conducció és del mateix diàmetre, però d'acer inoxidable ASTM 316-L. Addicionalment, la línia de sortida permet la captació de mostres de gas.

En la figura 5.2 es pot visualitzar una fotografia del dispositiu experimental.

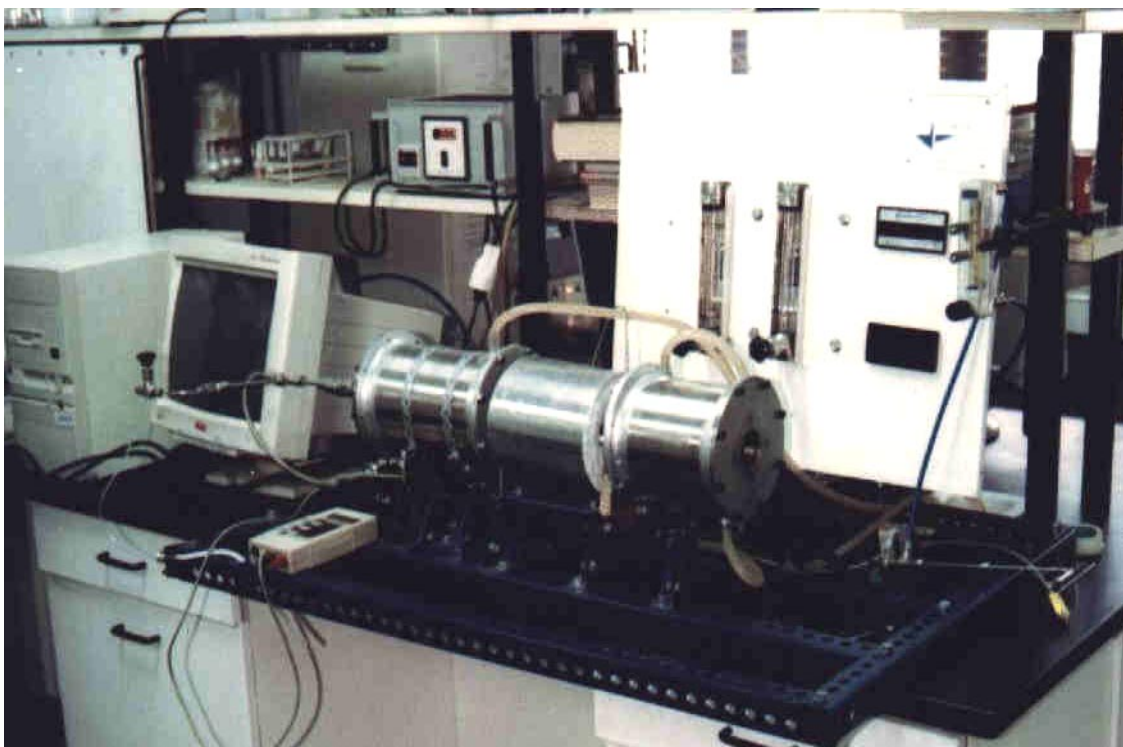


Figura 5.2. Instal·lació experimental de piròlisi ràpida a escala de microreactor

5.1.2. Establiment de les condicions d'operació i de control

Com a pas previ a la realització dels experiments de piròlisi, és important analitzar el comportament de la instal·lació per poder establir, amb posterioritat, les condicions d'operació i de control dels assaigs.

Concentració d'aire a l'interior del reactor

Com que el reactor s'ha d'obrir a l'inici i al final de cada experiment, cal determinar el temps que necessita el gas de purga (heli) per assegurar el desplaçament de l'aire de l'interior del tub. Per aquest motiu, s'han dut a terme una sèrie de proves (amb el portamostres buit) per mesurar

la concentració d'oxigen a la sortida del reactor en funció del temps i per a un rang de valors de flux d'heli comprès entre els 100 l/h_(c.n.) i els 300 l/h_(c.n.).

Amb un flux de gas de purga constant, s'han recollit mostres cada cinc minuts mitjançant bosses de TEDLAR[®] d'un litre de capacitat. La concentració d'oxigen s'ha mesurat en un cromatògraf de gasos Hewlett-Packard 5890 Series II, equipat amb una columna semicapil·lar de sedàs molecular i amb un detector de conductivitat tèrmica (TCD). S'ha utilitzat heli com a gas portador, fet que ha permès millorar la resolució cromatogràfica dels pics d'oxigen.

El gràfic de la figura 5.3 mostra l'evolució de la concentració d'oxigen amb el temps de purga per a un flux d'heli de 180 l/h_(c.n.).

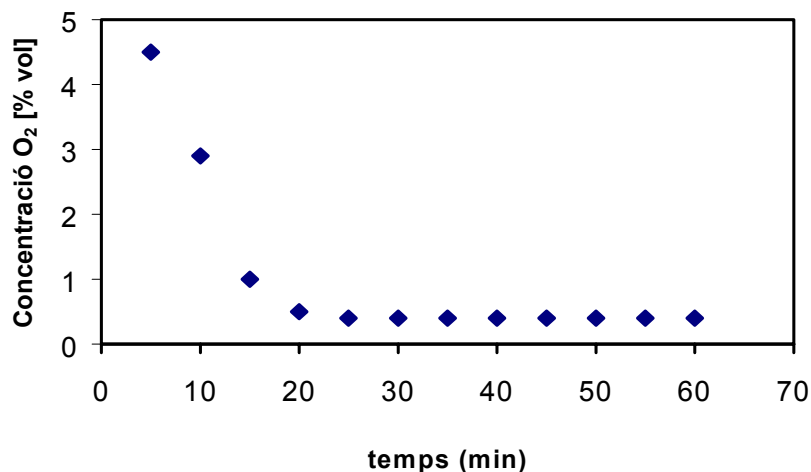


Figura 5.3. Evolució de la concentració d'oxigen, a la sortida del microreactor, per a un flux d'heli de 180 l/h_(c.n.)

Els resultats indiquen que, per a aquest flux de purga establert, vint-i-cinc minuts després d'haver tancat el reactor, la concentració d'oxigen es manté constant en un valor de 0,4%. Aquesta presència d'oxigen residual pot ser atribuïble a entrades d'aire incontrolables durant els processos de captació i anàlisi de la mostra.

Un augment del flux de purga fins a un màxim de 300 l/h_(c.n.) no ha implicat una reducció significativa del temps necessari per al desplaçament de l'aire.

Com a conseqüència d'aquest estudi, s'ha decidit fixar un temps de purga de trenta minuts per a un flux d'heli de 180 l/h_(c.n.). Aquestes condicions es mantindran al llarg de tot el desenvolupament experimental posterior.

Dinàmica d'escalfament

Amb la finalitat de conèixer la dinàmica d'escalfament del reactor, s'han realitzat una sèrie d'assaigs en blanc (amb el portamostres buit). La primera fase de l'estudi ha consistit a analitzar l'evolució de $T1$ amb la temperatura d'imposició del controlador (T_{SP}). Amb aquest propòsit s'ha efectuat l'assaig següent: amb un flux d'heli de 180 l/h (c.n.) i mantenint el portamostres a la zona refrigerada (a temperatura ambient), es fixa un valor de temperatura per a T_{SP} . En el moment que la temperatura indicada pel controlador (TC) assoleix el valor d'imposició i la temperatura de l'interior del reactor ($T2$) s'estabilitza, s'hi introdueix el portamostres i s'anota el valor de la temperatura en estat estacionari corresponent a $T1$ ($T1_{\infty}$). La mateixa prova s'ha efectuat per a deu valors diferents de T_{SP} dins l'interval 200°C–700°C.

Per al rang de temperatures estudiat, s'ha deduït una forta correlació lineal entre $T1_{\infty}$ i T_{SP} (coeficient de regressió lineal igual a 0,9997):

$$T1_{\infty} = -80,94 + 1,04 T_{SP} \quad (5.1)$$

La funció anterior permet quantificar la temperatura d'imposició per a cada valor de temperatura requerit per a les proves de piròlisi ($T1^*$).

La segona part de l'estudi se centra en l'anàlisi de l'evolució dinàmica de la temperatura $T1$ i del temps necessari per a l'assoliment de l'estat estacionari (t^*). Per estudiar aquest fenomen, s'han realitzat diverses proves en blanc seguint el procediment descrit a continuació: per a un valor de $T1^*$ concret, es determina el valor de T_{SP} mitjançant l'equació (5.1). A continuació, es programa el controlador i es fa passar el flux d'heli (fixat a 180 l/h (c.n.)). Un cop s'han estabilitzat les temperatures TC i $T2$, s'hi introdueix el portamostres buit i s'enregistra la variació de $T1$ amb el temps fins que s'assoleix el règim estacionari.

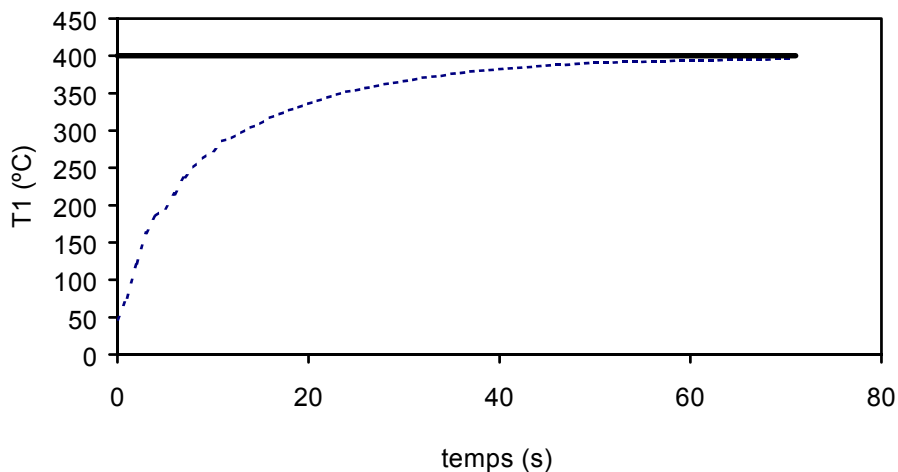
La taula 5.1 mostra els resultats de les proves efectuades. La gran similitud entre els valors de $T1^*$ i $T1_{\infty}$ confirma la utilitat de l'equació (5.1). D'altra banda, el temps d'estabilització (t^*)¹ ha oscil·lat entre 60 i 90 segons i la velocitat mitjana d'escalfament (β_m) ha estat sempre superior a 120 K/min. Per acabar, la màxima velocitat d'escalfament (entre dos registres consecutius) presenta un elevat grau de variabilitat com a conseqüència de l'error experimental comès durant el procés d'adquisició.

En la figura 5.4 es pot veure un exemple gràfic de l'evolució de la temperatura $T1$ (per a $T1^* = 400^{\circ}\text{C}$).

1. t^* és el temps finit que correspon al valor de $T1$ següent: $T1 = 0,99T1_{\infty}$.

Taula 5.1. Resultats de les proves en blanc d'escalfament

$T1^*$ (°C)	$T1_\infty$ (°C)	t^* (s)	β_m (K/min)	$[\Delta T / \Delta t]_{max}$ (K/min)
275	273	86	173	2.240
300	297	76	215	1.760
325	316	67	261	1.980
350	345	67	287	1.860
375	371	69	301	1.920
400	395	65	341	2.760
450	451	68	376	2.540

Figura 5.4. Evolució de la temperatura del portamostres buit ($T1^* = 400^\circ\text{C}$)

Aquest estudi de la dinàmica d'escalfament només té una validesa qualitativa, ja que la capacitat calorífica de la mostra i els efectes tèrmics de la reacció faran variar l'evolució del règim transitori.

5.1.3. Planificació experimental

Nombre d'experiments que s'han de realitzar

Les variables de procés que s'han de considerar són dues: la temperatura i el temps de residència. Per a la temperatura s'han fixat els valors següents per a $T1^*$ (en °C): 275, 300, 325, 350, 375, 400, 450, 500 i 600.

Per establir els valors del temps de residència, s'han considerat els resultats de les proves d'escalfament de l'apartat anterior. Tenint en compte que el temps d'estabilització (t^*) està comprès entre 60 i 90 segons, s'ha decidit fixar un temps de residència mínim (t_{R1}) de 3 minuts

(temps transcorregut des que s'introdueix la mostra, a temperatura ambient, dins la zona de reacció) per assegurar la consecució d'un règim isotèrmic. Per estudiar la influència del temps de residència en el procés, també s'han considerat valors addicionals de 6 i 8 minuts (t_{R2} i t_{R3} , respectivament).

Pel que fa a la massa de mostra inicial, s'ha de considerar que les reduïdes dimensions del gresol portamostres limiten la quantitat de sòlid introduït. De tota manera, no interessa treballar amb masses elevades per no accentuar les interferències associades a fenòmens de transport. Per aquest motiu, s'ha adoptat el criteri d'omplir el gresol de sòlid sense compactar, fet que implica una massa inicial al voltant dels 100 mg per a les mostres de bagàs i una massa d'aproximadament 200 mg per a les mostres de bosc (de major densitat aparent).

El nombre total d'experiments programats és de 108 (4 mostres de biomassa a 9 nivells de temperatura i per a 3 valors de temps de residència), que s'han codificat amb un número de tres xifres: $x_1x_2x_3$,

on x_1 fa referència al tipus de mostra:	1 (bagàs); 2 (bagàs tractat) 3 (bosc); 4 (bosc tractat)
x_2 indica la temperatura de piròlisi ($T1^*$):	1 (275°C); 2 (300°C); 3 (325°C); 4 (350°C); 5 (375°C); 6 (400°C); 7 (450°C); 8 (500°C); 9 (600°C)
i x_3 indica el temps de residència:	1 (3 min); 2 (6 min); 3 (8 min)

Procediment experimental

Tots els assaigs de piròlisi s'han realitzat seguint el mateix procediment, que es descriu a continuació: en primer lloc, es pesa la mostra de biomassa (en una balança SCALTEC, model SBA31 de 220 g de capacitat), s'introdueix en el portamostres i es tanca el reactor.

A continuació, s'inicia l'escalfament del reactor amb la programació del controlador PID amb un valor d'imposició determinat mitjançant l'expressió (5.1) i en funció del valor de $T1^*$, propi de l'experiment que s'ha de realitzar. Es fa passar aigua per les dues camises de refrigeració i es fa circular heli per l'interior del reactor (180 l/h_(c.n.)). Transcorreguts els 30 minuts corresponents al temps de purga, s'introdueix la mostra dins la zona de reacció i es mesura el temps de residència amb l'ajuda d'un cronòmetre.

Passat el temps de residència programat per a l'experiment en qüestió, es retira la mostra de la zona escalfada i es manté uns instants a la zona refrigerada. A continuació, es tanca el pas d'heli i s'obre el reactor per extreure, pesar i guardar en un recipient hermètic la massa de *char* obtinguda.

Anàlisi immediata del *char*

Per a cada experiment, s'ha de realitzar una anàlisi immediata del *char* obtingut. Inicialment, estava previst que totes les anàlisis es realitzessin per termogravimetria a la balança CAHN TG-151 i amb el mateix programa d'escalfament utilitzat per a la caracterització immediata de les biomasses (vegeu la figura 4.5). Tanmateix, l'excessiu temps que requereix la caracterització de 108 mostres (una mostra diària) ha obligat a analitzar alguns *chars* amb la metodologia tradicional, especificada en la norma ASTM D1762-84 (ASTM, 2001).

Segons aquesta norma, l'anàlisi immediata es realitza de la manera següent:

1. Escalfament de la mostra durant 30 minuts a 110°C per a la determinació de la humitat.
2. Carbonització a 950°C durant 6 minuts (amb el gresol ceràmic tancat) per a la determinació de la matèria volàtil.
3. Combustió del residu, obtingut en la fase anterior, a 750°C durant 6 hores per a la determinació de les cendres (residu final).

El forn de mufla utilitzat en el present treball ha estat un WC Heraeus Hanau (model KR-170).

Tots els *chars* obtinguts a un temps de residència de 3 minuts (36 mostres) s'analitzen mitjançant termogravimetria. Per a la resta de les mostres (72), s'adopta la metodologia tradicional (ASTM).

Per contrastar ambdues metodologies s'ha realitzat, amb les dues tècniques, una anàlisi immediata amb 50 mg d'una mostra de bosc sense tractar. El gràfic de la figura 5.5 mostra els resultats obtinguts per a cada metodologia i els percentatges d'error determinats per a cada component.²

La conclusió de l'anàlisi comparativa és que es pot considerar fiable la caracterització immediata d'una mostra tant si es realitza mitjançant termogravimetria com si es realitza seguint la norma de l'ASTM.

2. Percentatge d'error definit segons:

$$\text{error}(\%) = \frac{(x^1 - x^2)}{\left(\frac{x^1 + x^2}{2}\right)} 100$$

on x^1 i x^2 corresponen, respectivament, als resultats obtinguts per a cada component mitjançant la tècnica tradicional (ASTM) i la tècnica TGA.

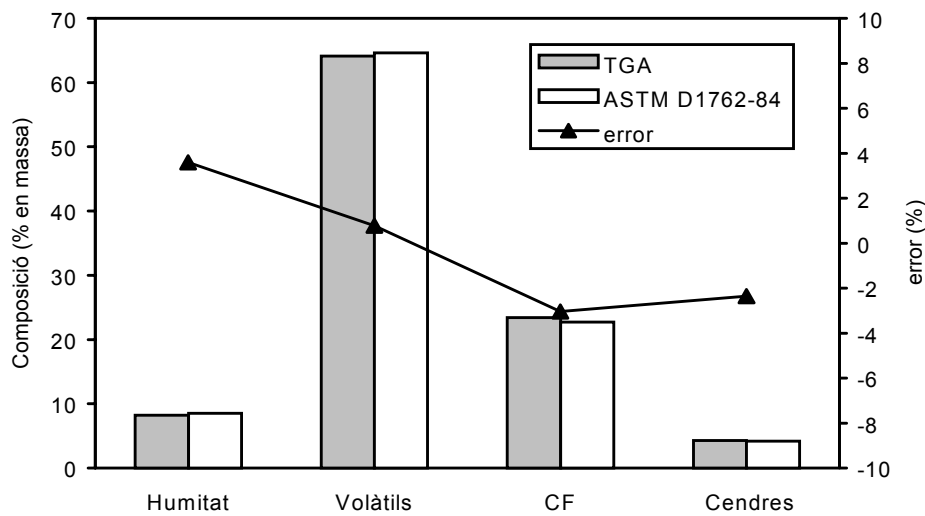


Figura 5.5. Comparació dels resultats obtinguts, amb les dues tècniques utilitzades, per a l'anàlisi immediata de bosc sense tractar

5.2. Anàlisi dels resultats experimentals

En aquest punt s'analitzen els resultats obtinguts en el microreactor com a pas previ a l'estudi de la cinètica. L'annex III recull, per als cent vuit experiments realitzats, els resultats numèrics més significatius.

5.2.1. Producció de *char*

La producció de *char* es defineix, d'acord amb Antal *et al.* (2000), mitjançant l'equació següent:

$$y_{char} = \frac{w_{char}}{w_{bio}} \quad (5.2)$$

on w_{char} és la massa de residu sòlid obtingut al final del procés de piròlisi (en base seca) i w_{bio} és la massa inicial de biomassa (en base seca).

Cal fer algunes consideracions prèvies sobre els resultats exposats en l'annex III:

- No s'ha fixat un valor constant per a la massa inicial en base humida (w_0). Per a cada biomassa, la mitjana aritmètica i la desviació tipus han estat: 118,0 mg ± 11,1 (bagàs sense tractar), 115,9 mg ± 11,3 (bagàs tractat), 213,3 mg ± 13,6 (bosc sense tractar) i 218,6 mg ± 11,1 (bosc tractat).
- La desviació entre els valors de $T1^*$ i $T1_\infty$ per als 108 experiments (3,6°C ± 6,7°C) ha estat lleugerament superior a l'esperada si tenim en compte els resultats de les proves en blanc

d'escalfament. L'error experimental i la influència de la massa de mostra en el procés d'escalfament poden justificar aquest resultat. La massa de mostra i la calor de reacció incideixen, bàsicament, en l'evolució del règim transitori. Tanmateix, l'estat estacionari també pot estar influenciat per la massa inicial de mostra com a conseqüència d'un canvi en el valor dels paràmetres de convecció i radiació del portamostres.

Amb la finalitat d'analitzar la influència de la composició de la primera matèria en la producció de *char*, les figures 5.6–5.8 mostren, per a cada temps de residència i per a cada tipus de biomassa, l'evolució de la pèrdua de massa amb la temperatura experimental ($T1_{\infty}$). A partir de l'observació dels tres gràfics es dedueix:

- La major producció de volàtils amb l'augment de la fracció d'holocel·lulosa. Aquest fet justifica la major producció de *char* per a les mostres de bosc, amb una major composició de lignina.
- L'efecte catalític de la matèria inorgànica soluble en aigua (a causa dels cations K^+ i Na^+ , principalment). Aquest efecte és especialment rellevant per a les mostres de bagàs, més riques en matèria inorgànica soluble i amb una major composició de sodi i potassi que les mostres de bosc. Si analitzem, per a tots els temps de residència, els resultats obtinguts per al bagàs sense tractar i per al bagàs tractat, podem deduir que la matèria inorgànica accelera la descomposició a la zona de baixes temperatures però promou, al mateix temps, la formació de *char*.

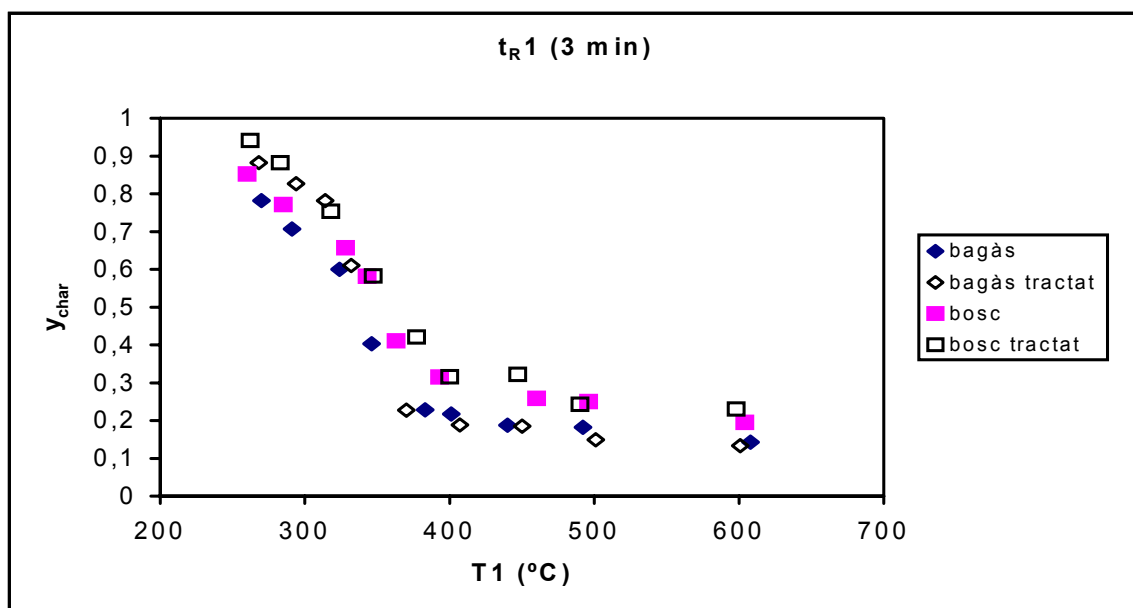


Figura 5.6. Evolució de la pèrdua de massa amb la temperatura ($T1_{\infty}$) per a un temps de residència de tres minuts

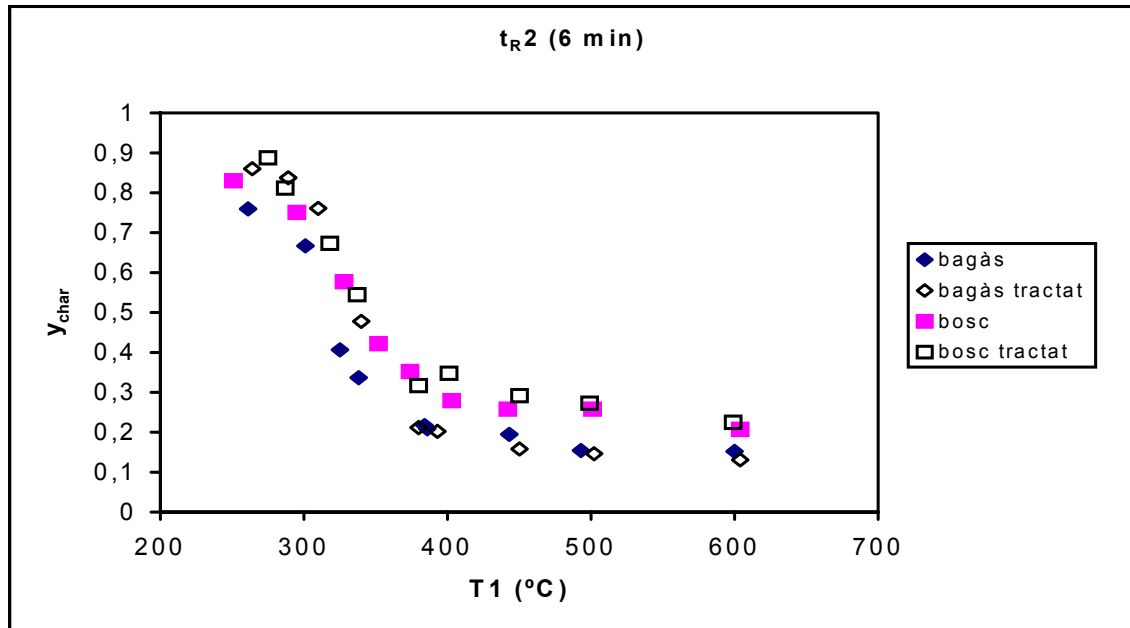


Figura 5.7. Evolució de la pèrdua de massa amb la temperatura ($T1_{\infty}$) per a un temps de residència de sis minuts

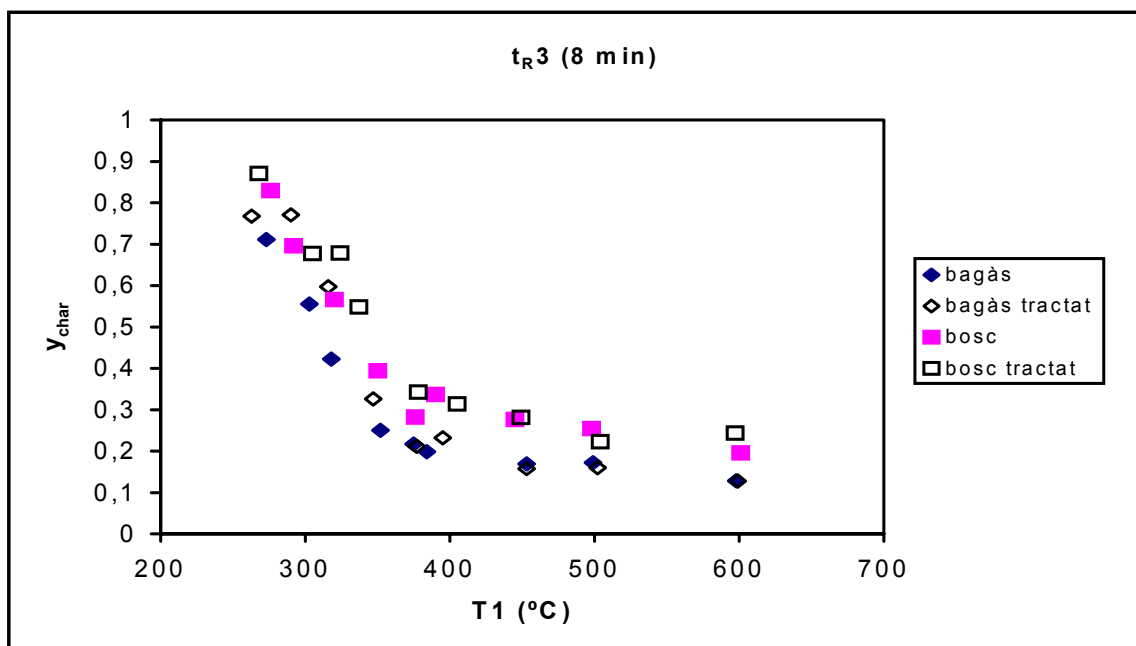


Figura 5.8. Evolució de la pèrdua de massa amb la temperatura ($T1_{\infty}$) per a un temps de residència de vuit minuts

La influència de la matèria inorgànica per a aquest règim d'escalfament és similar, des d'un punt de vista qualitatiu, a la deduïda per a baixes velocitats d'escalfament. Tanmateix, cal fer un parell de consideracions:

- La disminució de la producció de *char* amb l'eliminació de la matèria inorgànica de les mostres de bagàs, per a la zona de relativa temperatura elevada (> 375°C), ha estat més discreta que l'observada en el capítol 4.
- Fruit de la comparació dels resultats obtinguts per a les mostres de bosc sense tractar i de bosc tractat, s'observa, per a la zona de baixes temperatures, un efecte catalític que en els experiments a la termobalança no es va detectar. Ara bé, no es pot deduir cap increment de la taxa de desvolatilització (a temperatura elevada) per a les partícules de bosc tractat en relació amb les partícules de bosc sense tractar.

Aquestes diferències poden ser degudes a canvis en el mecanisme de descomposició provocats per l'augment de la velocitat d'escalfament. El fet que la mostra estigui menys temps a la zona de baixes temperatures pot perjudicar la formació de residu sòlid en benefici de la producció de volàtils i, per aquest motiu, l'efecte promotor de la matèria inorgànica en la generació de *char* es pot reduir.

5.2.2. Proporció de carboni fix en els *chars* obtinguts

En el present punt s'analitza l'evolució conjunta de la producció de *char* i del percentatge de carboni fix en funció del temps de residència. La finalitat d'aquesta anàlisi comparativa és detectar la possible incidència de les reaccions secundàries en els resultats experimentals.

La proporció de carboni fix (lliure de cendres) per a cada *char* obtingut es determina, a partir dels resultats de l'anàlisi immediata, mitjançant l'expressió següent:

$$\%CF_{(\text{lliure de cendres})} = 100 \left(\frac{100 - \%MV - \%cendres}{100 - \%cendres} \right) \quad (5.3)$$

on *%MV*, percentatge de matèria volàtil, es calcula prèviament amb l'equació (5.4).

$$\%MV = 100 \left(\frac{w_{char} - m_{cc}}{w_{char}} \right) \quad (5.4)$$

on *m_{cc}* és la massa de *char* carbonitzat (en base seca) que no s'ha descompost durant la fase d'escalfament en ambient inert.

Les figures 5.9–5.12 mostren, en un mateix gràfic, l'evolució experimental de les variables *y_{char}* i *%CF* en funció de *T1_∞* per a diferents temps de residència (*t_{R1}* = 3 min, *t_{R2}* = 6 min i *t_{R3}* = 8 min).

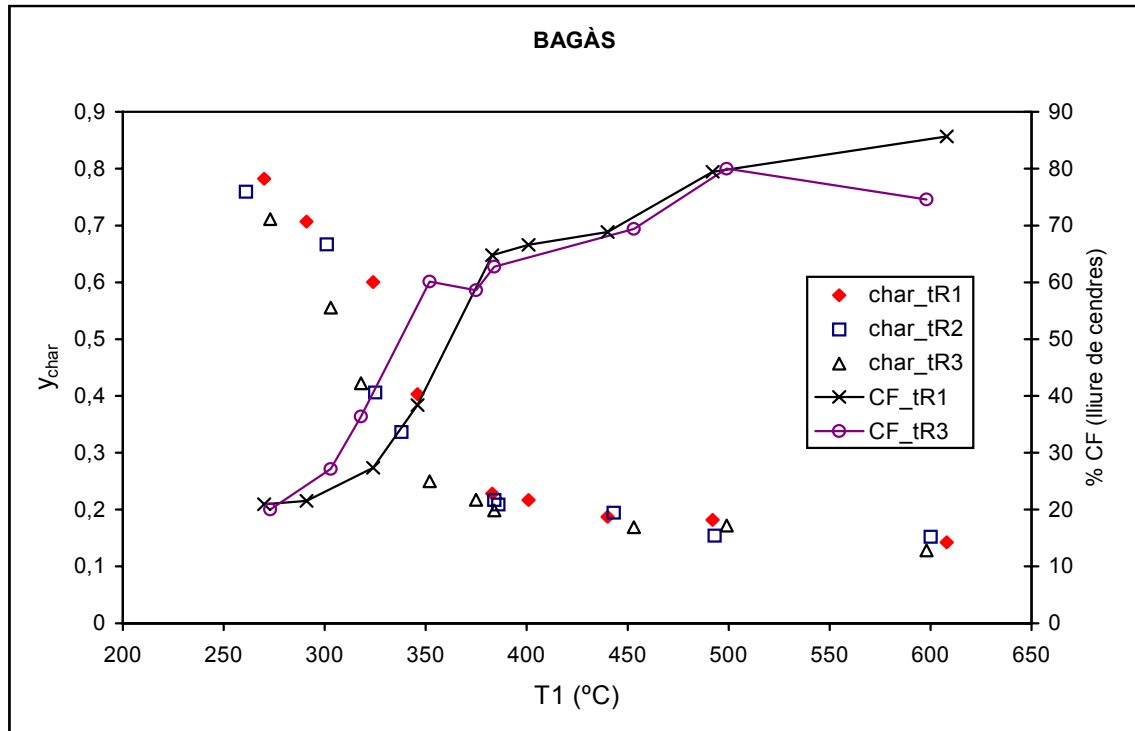


Figura 5.9. Evolució de la pèrdua de massa i del percentatge de carbonització en funció de la temperatura ($T1_{\infty}$) i del temps de residència (bagàs sense tractar)

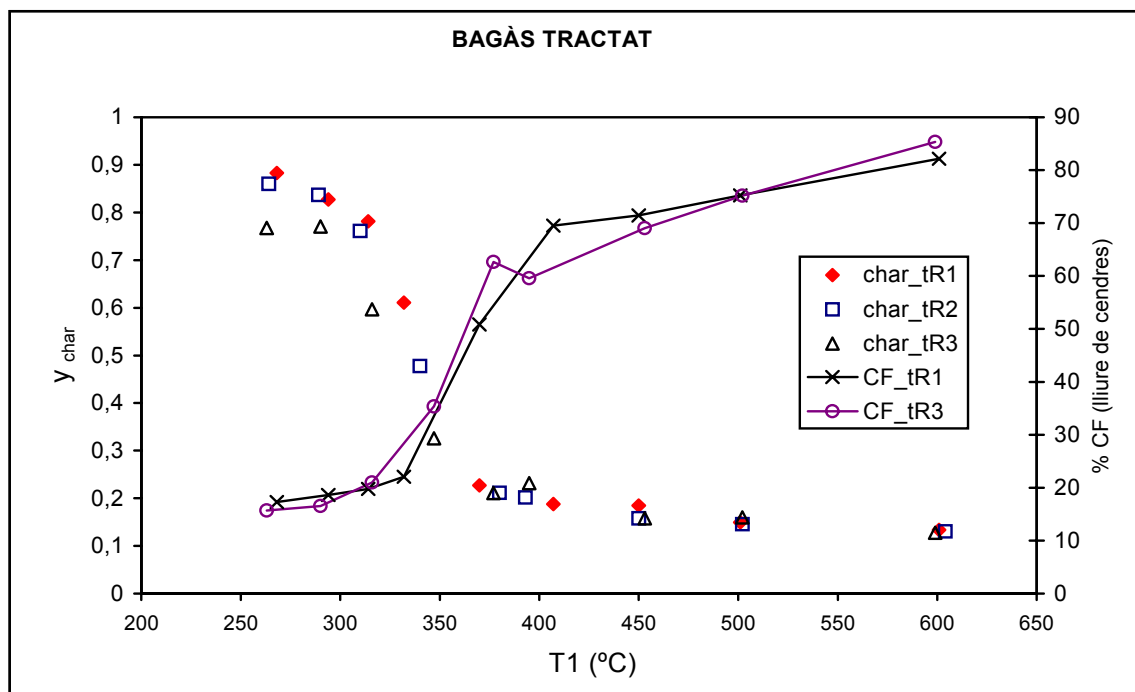


Figura 5.10. Evolució de la pèrdua de massa i del percentatge de carbonització en funció de la temperatura ($T1_{\infty}$) i del temps de residència (bagàs tractat)

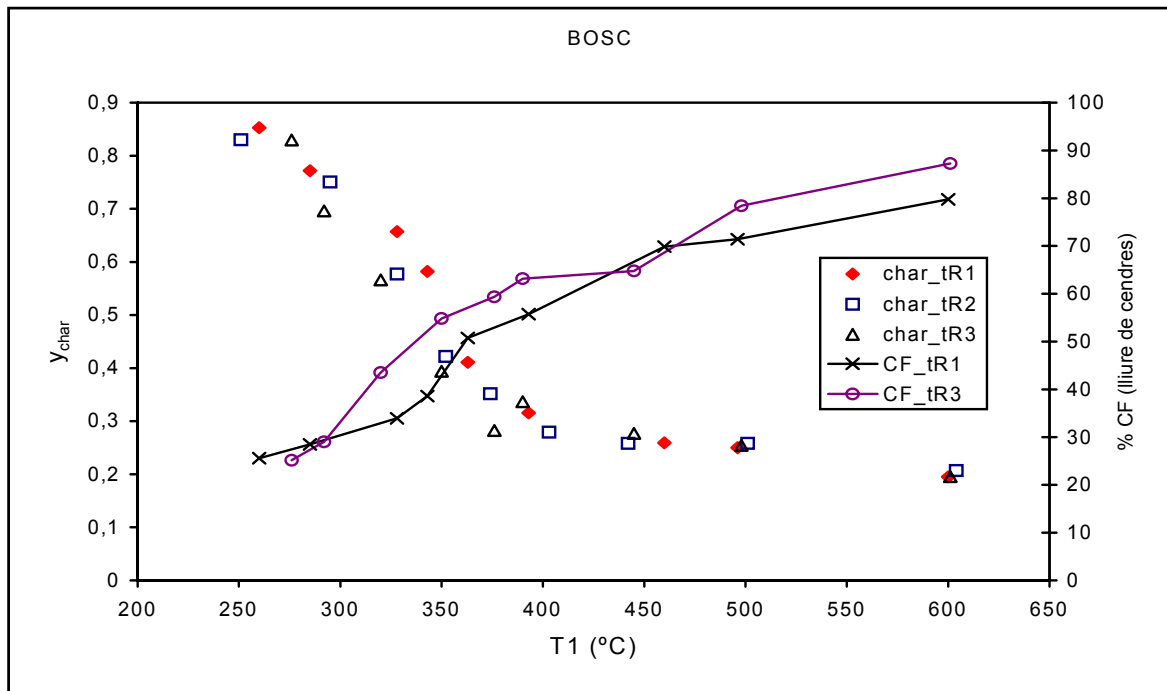


Figura 5.11. Evolució de la pèrdua de massa i del percentatge de carbonització en funció de la temperatura ($T1_{\infty}$) i del temps de residència (bosc sense tractar)

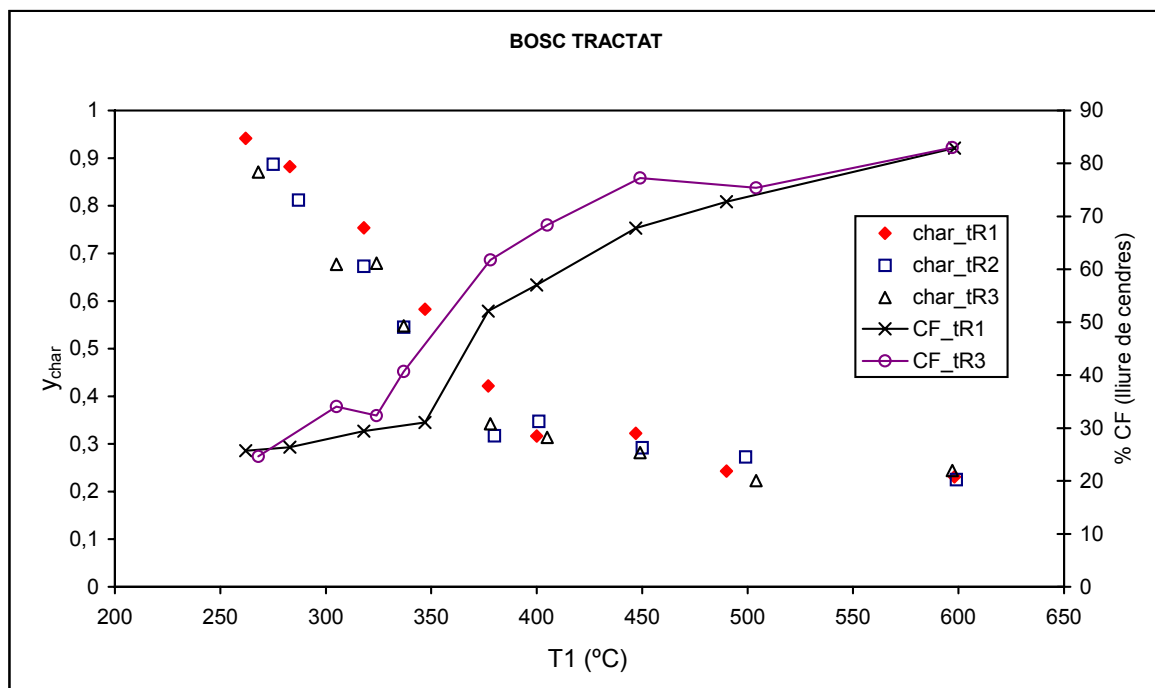


Figura 5.12. Evolució de la pèrdua de massa i del percentatge de carbonització en funció de la temperatura ($T1_{\infty}$) i del temps de residència (bosc tractat)

En les quatre mostres de biomassa s'observa un comportament similar pel que fa a l'evolució de la pèrdua de massa i del percentatge de carbonització dels *chars* obtinguts. A partir d'un

determinat nivell tèrmic, no es detecta cap augment de la producció de *char* amb l'augment del temps de residència. A més a més, tampoc no es detecta un augment significatiu del percentatge de carboni fix amb el temps de residència per als *chars* obtinguts a temperatures elevades.

Aquests resultats són coherents amb l'afirmació següent: la variació de la producció i la composició del residu sòlid amb el temps de residència és atribuïble, únicament, a diferències en el grau de conversió de les reaccions primàries de descomposició tèrmica. En conseqüència, el grau d'incidència de les reaccions secundàries de piròlisi (amb el corresponent increment de la fracció sòlida), en els experiments efectuats, es pot qualificar de poc significatiu malgrat la utilització d'una massa inicial de mostra relativament elevada (100–200 mg).

5.3. Estudi cinètic en règim isotèrmic

Un cop analitzats els resultats experimentals des d'un punt de vista qualitatiu, ha arribat el moment d'avaluar la capacitat predictiva de certs models cinètics. En concret, s'analitzarà el comportament de dos models:

- El model cinètic de Miller i Bellan (1997), basat en un esquema de reaccions competitives que té en compte la composició de la biomassa gràcies a l'assimilació de la hipòtesi d'addició i que ha estat validat per a unes condicions d'elevada velocitat d'escalfament.
- El model cinètic additiu, que ha estat desenvolupat al llarg del capítol 4 de la present tesi i que es basa en un esquema d'una única reacció de pèrdua de massa global per a cada pseudocomponent.

Com que els paràmetres d'aquest darrer model han estat obtinguts a partir d'experiments termogravimètrics, és lògic esperar certes discrepàncies entre les seves prediccions i els resultats experimentals com a conseqüència de la major velocitat d'escalfament. Si aquestes discrepàncies no són insalvables, es realitzarà un procés d'ajust paramètric.

5.3.1. Model de Miller i Bellan

Presentació

Malgrat que en el capítol 2 (relatiu a la situació actual) ja s'introdueix el model de Miller i Bellan (1997), convé repassar-ne les característiques i les propietats.

Aquest model cinètic es basa en l'assimilació del mecanisme proposat per Bradbury, Sakai i Shafizadeh (1979) per a la piròlisi de la cel·lulosa (vegeu la figura 5.13).

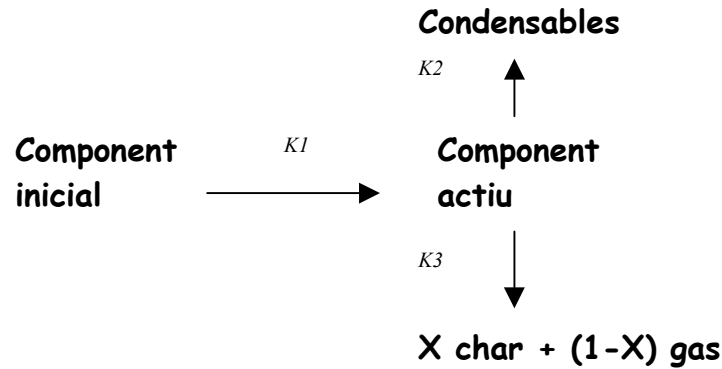


Figura 5.13. Esquema adoptat per Miller i Bellan per a la piròlisi primària de cadascun dels tres polímers naturals presents en una mostra de biomassa

Els autors apliquen el mateix esquema per descriure la piròlisi primària de l'hemicel·lulosa, de la cel·lulosa i de la lignina. D'aquesta manera, i d'acord amb el principi d'addició, es pot predir l'evolució de les diferents fraccions de producte per a la piròlisi d'una biomassa qualsevol sempre que es coneguin les composicions inicials dels tres polímers naturals presents a la mostra.

L'expressió matemàtica del model es presenta a continuació:

$$\frac{d(y_{comp})}{dt} = -K_1 \cdot y_{comp} \quad (5.5)$$

$$\frac{d(y_a)}{dt} = K_1 \cdot y_{comp} - (K_2 + K_3) \cdot y_a \quad (5.6)$$

$$\frac{d(y_t)}{dt} = K_2 \cdot y_a \quad (5.7)$$

$$\frac{d(y_c)}{dt} = X \cdot K_3 \cdot y_a \quad (5.8)$$

$$\frac{d(y_g)}{dt} = (1 - X) \cdot K_3 \cdot y_a \quad (5.9)$$

On y_{comp} , y_a , y_t , y_c i y_g corresponen, respectivament, a les fraccions de sòlid sense descompondre, de sòlid «activat», de volàtils condensables, de *char* generat com a producte de la piròlisi i de gas.

D'altra banda, convé ressaltar la diferència entre les variables y_c i y_{char} , aquesta última definida mitjançant l'expressió (5.2). Per quantificar la variable y_{char} a partir de la resolució de les equacions diferencials (5.5–5.9), s'ha utilitzat l'equació següent:

$$y_{char}(t) = \sum_{i=1}^3 c_i \cdot [1 - y_t(t) - y_g(t)]_i \quad (5.10)$$

on c_i és la composició en base seca de cada polímer natural (designats amb el subíndex i) present en la biomassa.

Els paràmetres del model, publicats a Miller i Bellan (1997), es presenten en les taules 5.2 i 5.3.

Taula 5.2. Valors, per a cada polímer natural, del paràmetre X de la reacció K_3

	Hemicel·lulosa	Cel·lulosa	Lignina
$X (-)$	0,60	0,35	0,75

Taula 5.3. Paràmetres cinètics per a les reaccions de primer ordre pròpies del model de Miller i Bellan

Reacció	$A [s^{-1}]$	$E [kJ/mol]$
$K1 (cel.)$	2,8E19	242,4
$K2 (cel.)$	3,3E14	196,5
$K3 (cel.)$	1,3E10	150,5
$K1 (hem.)$	2,1E16	186,7
$K2 (hem.)$	8,7E15	202,4
$K3 (hem.)$	2,6E11	145,7
$K1 (lig.)$	9,6E8	107,6
$K2 (lig.)$	1,5E9	143,8
$K3 (lig.)$	7,7E6	111,4

Simulació dels resultats experimentals obtinguts en el microreactor

Per poder resoldre el sistema d'equacions diferencials ordinàries del model, cal plantejar una equació matemàtica que relacioni la temperatura ($T1$) amb el temps. En aquest sentit, s'ha tingut en compte la recomanació formulada per Miller i Bellan (1997), que consisteix en la modelització de l'evolució dinàmica de la temperatura per mitjà d'una funció empírica del tipus tangencial hiperbòlic.

Els paràmetres de la funció esmentada s'han determinat mitjançant l'algorisme NLLS del programa NLREG, emprat al llarg de tot el present treball, a partir dels resultats obtinguts en els experiments d'escalfament amb el portamostres buit presentats en el punt 5.1.2. A partir de les proves realitzades per a cada valor de $T1^*$ (vegeu la taula 5.1), s'ha aproximat l'evolució de la temperatura mitjançant l'expressió següent:

$$T1 = T1^* \cdot \left(\frac{e^{0.15t} - 1}{e^{0.15t} + 1} \right) \tag{5.11}$$

En la figura 5.14 es pot visualitzar un exemple d'aproximació de la corba en blanc d'escalfament mitjançant l'equació (5.11). Encara que el grau d'ajust no sigui excel·lent, cal valorar positivament el comportament de l'equació empírica.

El fet de no tenir en compte la massa de mostra en la modelització de l'evolució de la temperatura $T1$ pot representar una font considerable d'error en les prediccions del model, ja que no es té en compte la possible aparició de gradients tèrmics originats per la demanda energètica del procés de piròlisi. Tanmateix, si analitzem les diferències experimentals entre $T1^*$ i $T1_\infty$ de l'annex III, ens adonem que no són gaire més elevades que les obtingudes per a les proves en blanc d'escalfament. En conseqüència, no es dedueix cap comportament fortament endotèrmic del procés de piròlisi que provoqui un descens significatiu del valor de $T1$ corresponent a l'estat estacionari, fet coherent amb els resultats calorimètrics recents obtinguts per Stenseng, Jensen i Dam-Johansen (2001).

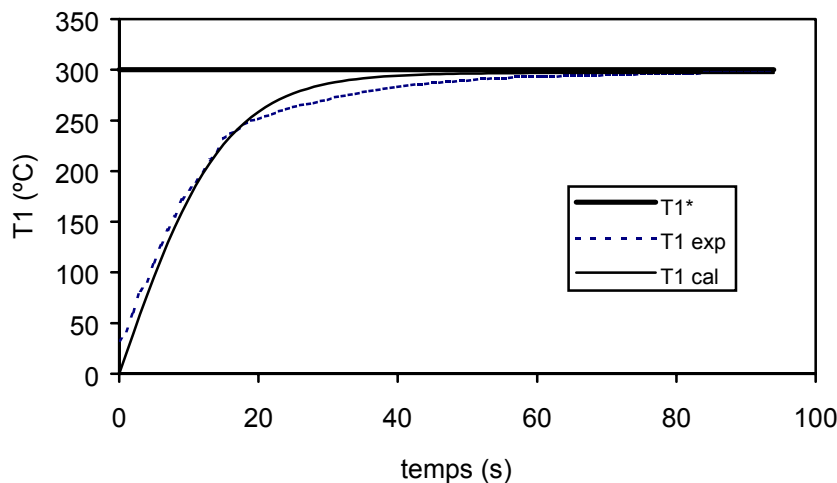


Figura 5.14. Evolució dinàmica de $T1$ (experimental i simulada mitjançant la funció tangencial hiperbòlica) per al portamostres buit ($T1^* = 300^\circ\text{C}$)

L'adopció de l'equació (5.11) permet la resolució numèrica de les equacions diferencials amb l'ús del programa Polymath versió 4.1 (Cutlip i Shacham, 1999), les característiques del qual ja han estat comentades en el punt 4.3.2. La integració s'ha de realitzar per a cada valor de $T1^*$, per a un temps final de 8 minuts (t_{R3}) i per a unes condicions inicials ($t = 0$) següents:

$$y_{comp}(0) = 1; y_a(0) = 0; y_i(0) = 0; y_c(0) = 0; y_g(0) = 0.$$

Per conèixer l'evolució de la variable y_{char} , cal saber la composició inicial de les biomasses en termes d'hemicel·lulosa, cel·lulosa i lignina. Per al present treball s'han considerat les composicions estimades a partir de la caracterització cinètica, determinades en el punt 4.4.5. Per a les mostres sense tractar, s'han corregit els percentatges (sense alterar la proporció) per tenir en compte la major presència de matèria mineral. La taula 5.4 presenta els resultats de

l'estimació efectuada per a la determinació de la composició inicial de les biomasses estudiades.

Taula 5.4. Composició aproximada de les biomasses estudiades (en base seca)

	Hemicel·lulosa (%)	Cel·lulosa (%)	Lignina (%)	Matèria inorgànica (%)
Bagàs tractat	24,9	54,9	19,0	1,2
Bagàs	23,9	52,7	18,3	5,1
Bosc tractat	18,3	37,4	41,6	2,7
Bosc	17,9	36,7	40,7	4,7

Un cop satisfets tots els requeriments del model cinètic de Miller i Bellan, s'han obtingut els resultats corresponents a la simulació de tots els experiments realitzats. Si s'analitzen els gràfics comparatius dels resultats de la simulació i els punts experimentals (gràfics que mostren l'evolució de la variable y_{char} amb $T1_{\infty}$ per a cada mostra i per a cada temps de residència), s'observa que la capacitat predictiva del model de Miller i Bellan depèn del tipus de biomassa. Tots els gràfics de simulació es poden consultar en l'annex IV.

Per a les mostres de bagàs sense tractar, biomassa amb matèria mineral molt activa, el model ha reproduït molt satisfactòriament els resultats experimentals per a temperatures superiors als 300°C (vegeu, a tall d'exemple, la figura 5.15). Tanmateix, el model no ha tingut el mateix comportament per a la resta de mostres de biomassa: les discrepàncies amb els resultats experimentals han estat més significatives (vegeu la figura 5.16).

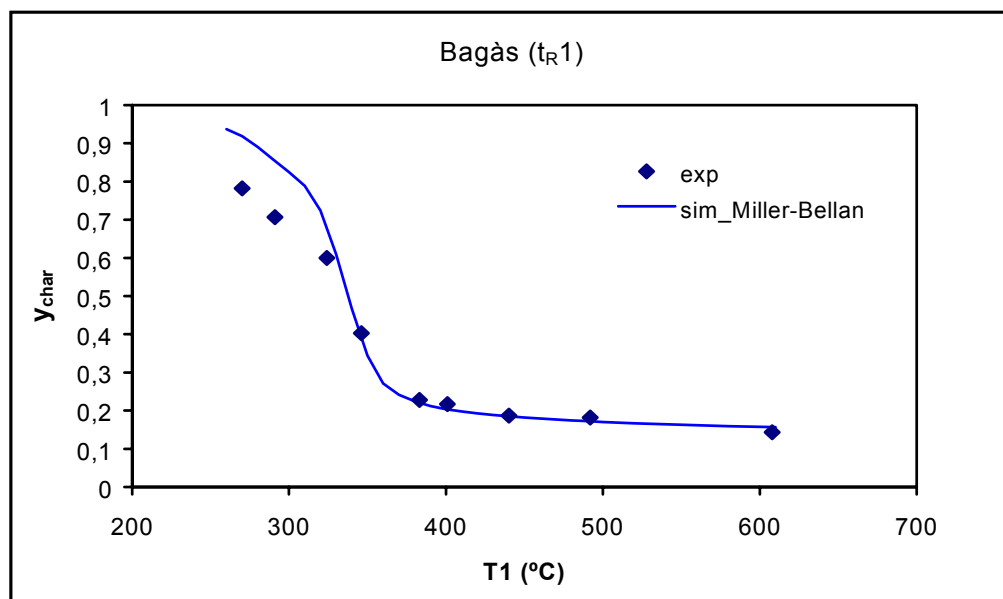


Figura 5.15. Simulació, amb el model de Miller i Bellan, dels resultats experimentals obtinguts per a bagàs sense tractar a un temps de residència de tres minuts

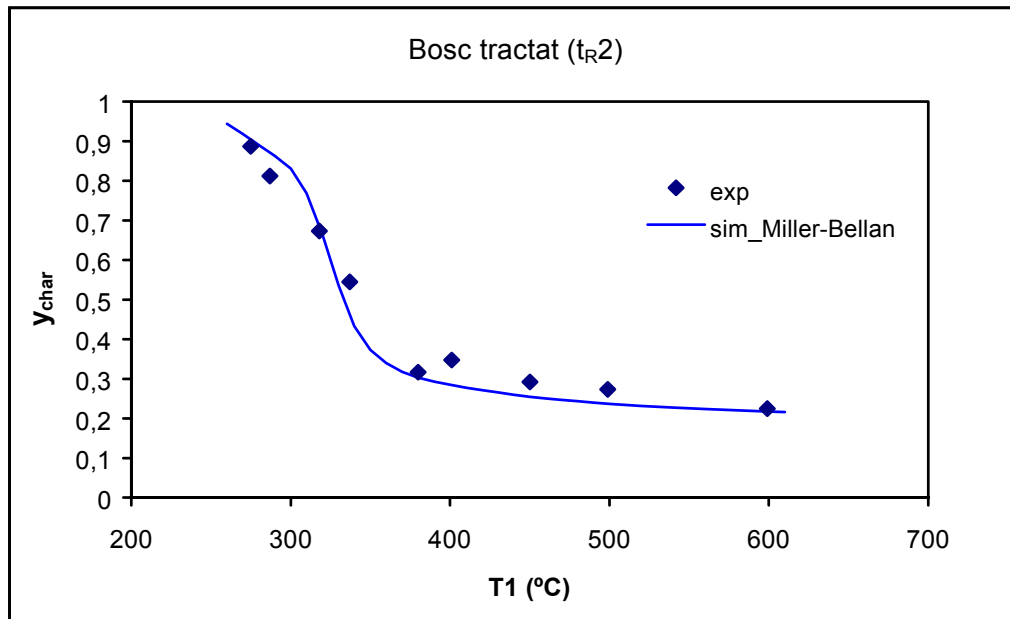


Figura 5.16. Simulació, amb el model de Miller i Bellan, dels resultats experimentals obtinguts per a bosc tractat a un temps de residència de sis minuts

L'avaluació dels resultats de la simulació ha permès deduir una sèrie de consideracions importants:

- El bon comportament del model de Miller i Bellan, especialment per a les mostres de bagàs sense tractar, certifica la «qualitat» dels resultats experimentals obtinguts en el present treball. Podem garantir, doncs, que el procés ha transcorregut sota control cinètic.
- Al mateix temps, els resultats de la simulació confirmen l'estimació correcta de la composició de les biomasses analitzades. Per tant, la metodologia de caracterització aproximada d'una biomassa (presentada en el punt 4.4.5) es pot considerar adequada.
- La major desviació obtinguda per a les mostres sense matèria inorgànica activa es deu al fet que el model cinètic no té en compte, d'una manera explícita, l'efecte d'aquest component en el procés de descomposició. Cal tenir present que els paràmetres del model general s'han obtingut a partir d'experiments amb biomasses sense tractar (Miller i Bellan, 1997).

5.3.2. Model additiu de pèrdua de massa global

Comportament inicial del model

El model cinètic additiu, validat a baixes velocitats d'escalfament i presentat en l'expressió (4.12), es pot formular en funció de la producció acumulada de volàtils normalitzada per la massa inicial en base seca (ξ , v):

$$\frac{dv}{dt} = A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)(\xi_1 - v_1) + A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)(\xi_2 - v_2) + A_3 \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right) \left(\frac{(\xi_3 - v_3)^3}{(\xi_3)^2} \right) \quad (5.12)$$

Per simular els resultats experimentals en règim isotèrmic s'ha assumit l'equació (5.11), que relaciona la temperatura (T_1) amb el temps de residència.

La integració numèrica de l'equació diferencial (5.12), mitjançant el programa Polymath versió 4.1 i amb els paràmetres cinètics deduïts a 20 K/min (vegeu les taules 4.6 i 4.10), ha permès obtenir els valors teòrics per a la variable y_{char} ($y_{char} = 1 - v$).

És evident que l'assimilació d'uns paràmetres deduïts a partir d'experiments termogravimètics (a una velocitat d'escalfament més baixa) pot originar errors considerables a l'hora de reproduir els resultats experimentals obtinguts en el microreactor. Efectivament, la comparació dels resultats experimentals i els resultats simulats confirma l'existència d'una diferència sensible en els valors de y_{char} . La figura 5.17 mostra el gràfic comparatiu per a bosc sense tractar i per a un temps de residència de tres minuts (la resta de gràfics, de tendència similar, es poden consultar en l'annex IV).

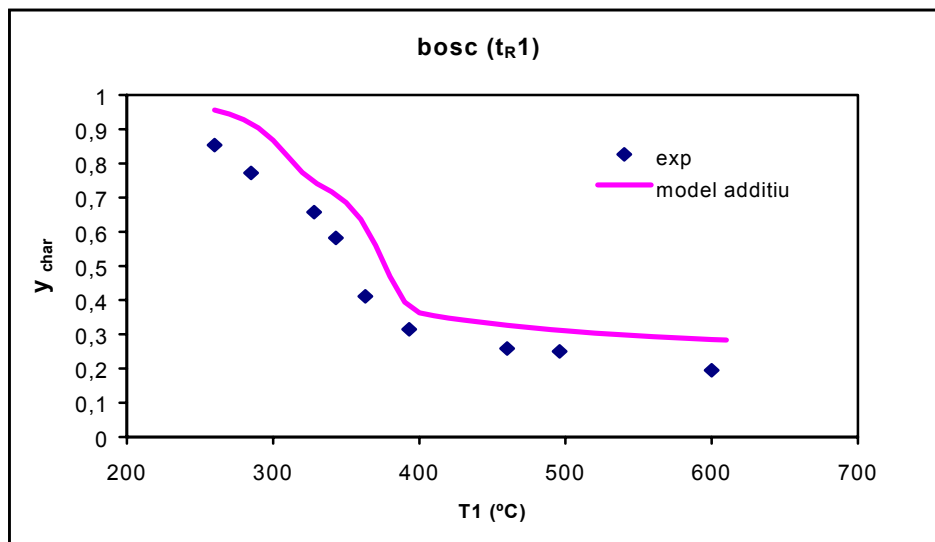


Figura 5.17. Simulació, amb el model additiu de pèrdua global (amb paràmetres deduïts a 20 K/min), dels resultats experimentals obtinguts per a bosc sense tractar a un temps de residència de tres minuts

Si s'analitza el gràfic anterior, es pot observar que la tendència de les dues sèries és molt similar. Aquest fet és molt important, ja que les discrepàncies obtingudes poden ser corregides mitjançant un ajust dels paràmetres cinètics considerats inicialment.

Ajust paramètric del model

Per a la consecució d'aquesta tasca, no s'ha considerat adient ajustar els paràmetres cinètics a partir dels resultats experimentals mitjançant un algorisme de minimització de diferències quadràtiques. L'explicació és senzilla: cal trobar un punt d'equilibri entre fiabilitat i capacitat predictiva del model cinètic amb vista a l'establiment d'una metodologia general.

Els paràmetres inicials del model s'ajustaran d'acord amb els criteris següents:

- **Augment dels paràmetres ξ_i**

Per a l'adopció d'aquest criteri s'ha tingut en compte la dependència (directament proporcional) de la pèrdua de massa amb la velocitat d'escalfament.

- **Augment del logaritme del factor preexponencial mantenint invariable l'energia d'activació aparent**

Aquest procediment, que suposa una correcció de la temperatura màxima de descomposició sense alterar significativament la llei cinètica aparent (Várhegyi *et al.*, 2001), s'aplica en la simulació de corbes termogravimètriques per compensar l'error associat a l'aparició de gradients tèrmics (diferències entre la temperatura mesurada i la temperatura real de la mostra).

Adicionalment i amb la finalitat de simplificar el procediment d'ajust, s'ha considerat que la variació percentual dels paràmetres sigui la mateixa per a cadascun dels tres pseudocomponents.

Els nous paràmetres del model additiu han estat quantificats, per a cada mostra de biomassa, d'acord amb el criteri de trobar un grau d'ajust acceptable (amb els punts experimentals) de les corbes simulades amb diferents variacions enteres dels paràmetres $\log A_i$ i ξ_i . Els resultats obtinguts es presenten en la taula 5.5.

Els resultats de la simulació, amb els nous paràmetres cinètics, es poden considerar molt satisfactoris. Les figures 5.18–5.21 mostren un exemple per a cada tipus de biomassa (per a la resta de casos estudiats, consulteu l'annex IV). En els gràfics també es compara la capacitat predictiva del model additiu de pèrdua global amb la del model de Miller i Bellan.

Taula 5.5. Resultats obtinguts en el procediment d'ajust paramètric del model additiu

		1r pseudocomp.	2n pseudocomp.	3r pseudocomp.	% variació ³
Bagàs	$\log A_i$ (log s ⁻¹)	16,45	18,90	2,71	+ 5
	E_i (kJ/mol)	198,0	246,5	57,3	0
	ξ_i (-)	0,155	0,479	0,209	+ 10
Bagàs tractat	$\log A_i$ (log s ⁻¹)	16,45	18,90	2,40	+ 5
	E_i (kJ/mol)	202,4	253,5	52,3	0
	ξ_i (-)	0,186	0,439	0,265	+ 5
Bosc	$\log A_i$ (log s ⁻¹)	16,45	18,90	2,45	+ 5
	E_i (kJ/mol)	199,5	251,0	53,8	0
	ξ_i (-)	0,157	0,341	0,297	+ 5
Bosc tractat	$\log A_i$ (log s ⁻¹)	16,38	18,90	2,29	+ 5
	E_i (kJ/mol)	201,9	255,6	51,5	0
	ξ_i (-)	0,150	0,336	0,277	+ 5

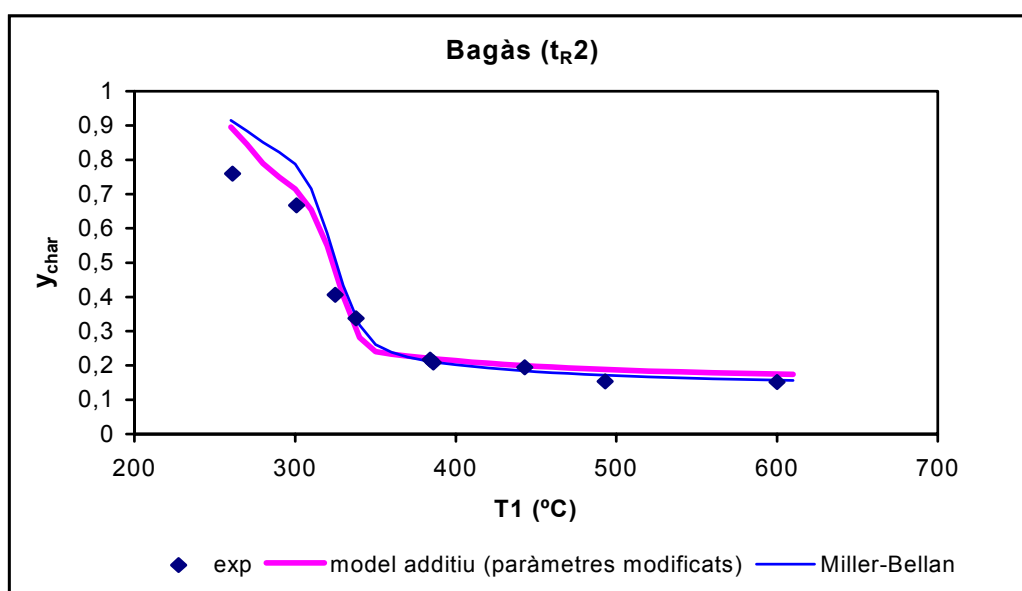


Figura 5.18. Simulació, amb el model additiu de pèrdua global (amb paràmetres modificats), dels resultats experimentals obtinguts per a bagàs sense tractar a un temps de residència de sis minuts

3. Variació percentual dels valors dels paràmetres cinètics deduïts a 20 K/min.

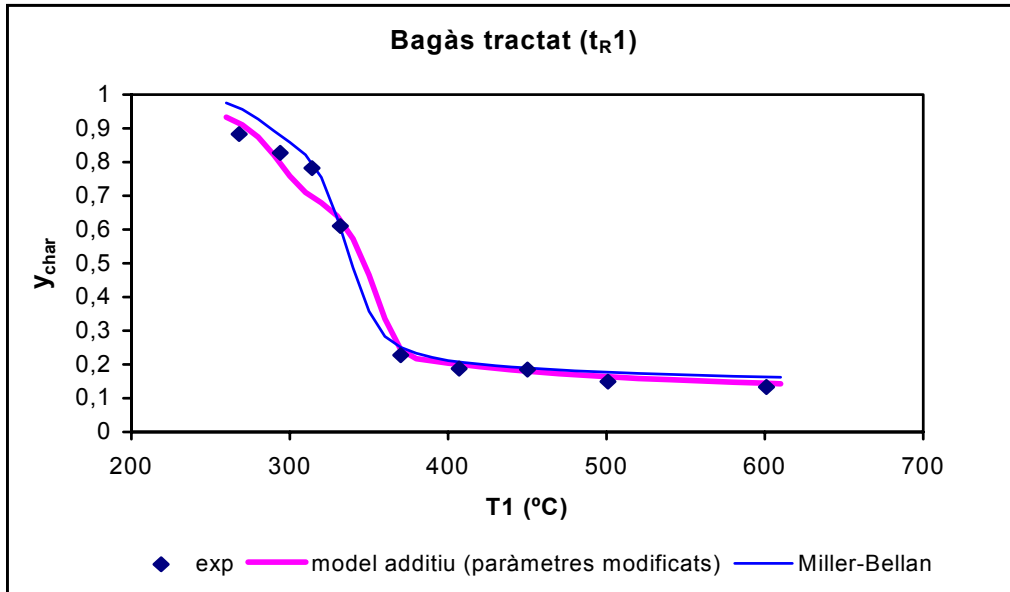


Figura 5.19. Simulació, amb el model additiu de pèrdua global (amb paràmetres modificats), dels resultats experimentals obtinguts per a bagàs tractat a un temps de residència de tres minuts

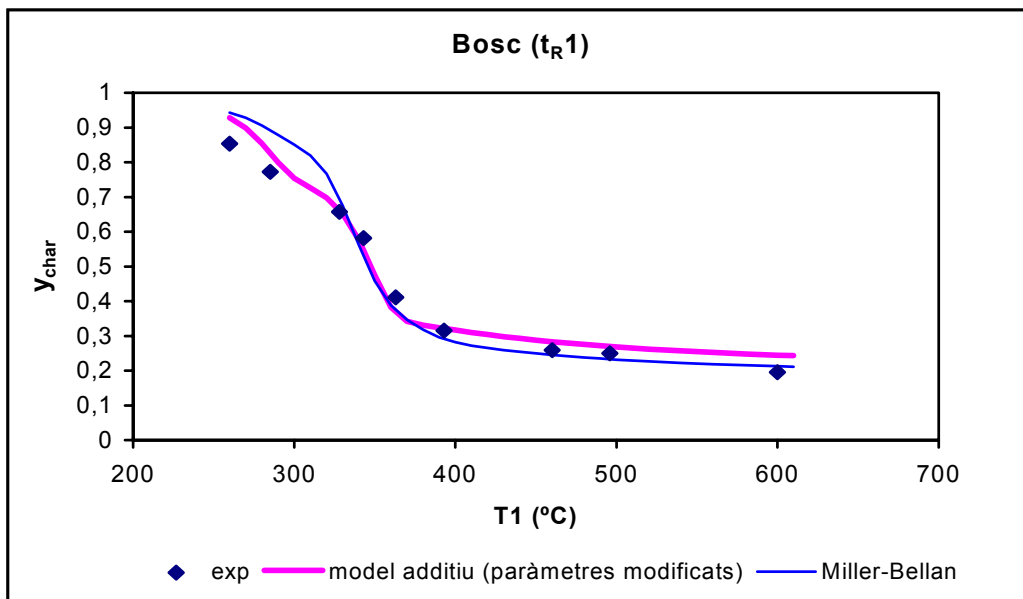


Figura 5.20. Simulació, amb el model additiu de pèrdua global (amb paràmetres modificats), dels resultats experimentals obtinguts per a bosc sense tractar a un temps de residència de tres minuts

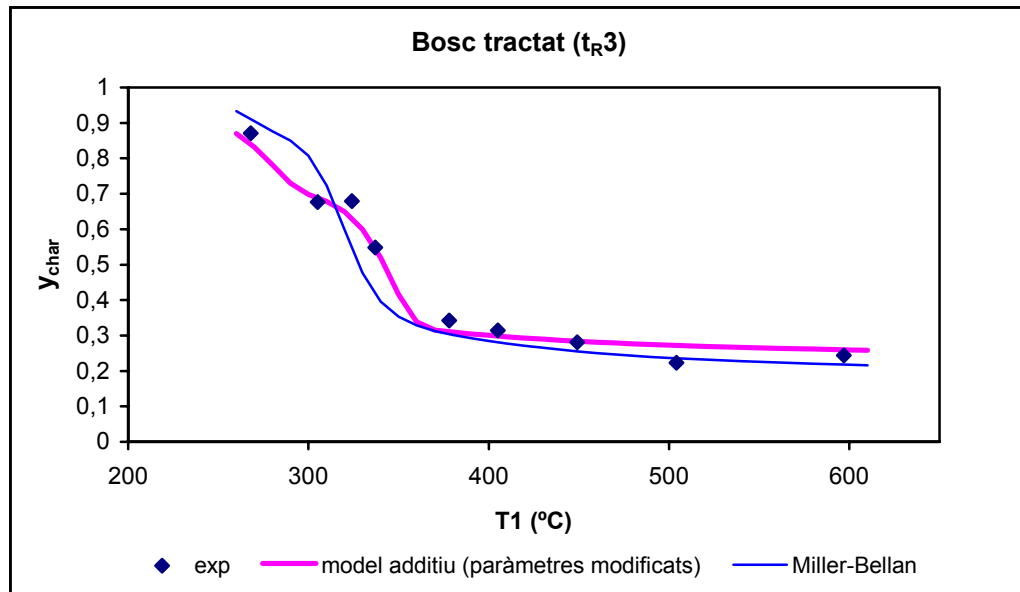


Figura 5.21. Simulació, amb el model additiu de pèrdua global (amb paràmetres modificats), dels resultats experimentals obtinguts per a bosc tractat a un temps de residència de vuit minuts

El millor comportament del model cinètic additiu de pèrdua global respecte al de Miller i Bellan, especialment per a les mostres sense matèria mineral activa, es deu al fet que els paràmetres cinètics han estat determinats a partir de la caracterització individual de les quatre biomasses estudiades. D'aquesta manera, i encara que sigui implícitament, el model additiu té en compte l'efecte de la matèria inorgànica en el procés de desvolatilització.

D'altra banda, el model cinètic additiu (basat, recordem, en un mecanisme d'una única reacció de pèrdua global) s'ha mostrat eficient per reproduir experiments efectuats en règim isotèrmic. Malgrat la no-dependència envers la temperatura dels paràmetres associats a la conversió en temps infinit (ξ_i), el model prediu, per a temps de residència suficientment elevats, una producció de volàtils variable amb la temperatura del reactor.

5.3.3. Proposta d'una metodologia general per a la caracterització cinètica de la piròlisi primària d'un material lignocel·lulòsic

Els resultats obtinguts en el punt anterior estableixen les bases per a la formulació d'un procediment general per a la caracterització cinètica de la descomposició tèrmica d'una biomassa en règim isotèrmic.

El procediment proposat es pot resumir de la manera següent: per a una biomassa determinada, s'obtidrien les corbes termogravimètriques de piròlisi a 20 K/min per a la mostra original i per a la mostra tractada. Per a cada mostra, els paràmetres cinètics es deduirien seguint la metodologia desenvolupada en el capítol 4 amb l'assimilació del model cinètic additiu

de l'expressió (4.12). A continuació, se simularia la pèrdua de massa respecte a la temperatura i al temps de residència per a un règim d'escalfament ràpid. Per a la consecució d'aquest propòsit, es variarien els paràmetres cinètics en funció del grau d'activitat de la matèria mineral present en la mostra: si aquesta fos activa, s'augmentarien en un 5% els paràmetres $\log A_i$ i en un 10% els paràmetres ξ_i . En cas contrari, l'augment seria el mateix (5%) tant per als paràmetres $\log A_i$ com per als paràmetres ξ_i . En la figura 5.22 es mostra el diagrama de flux del procediment proposat.

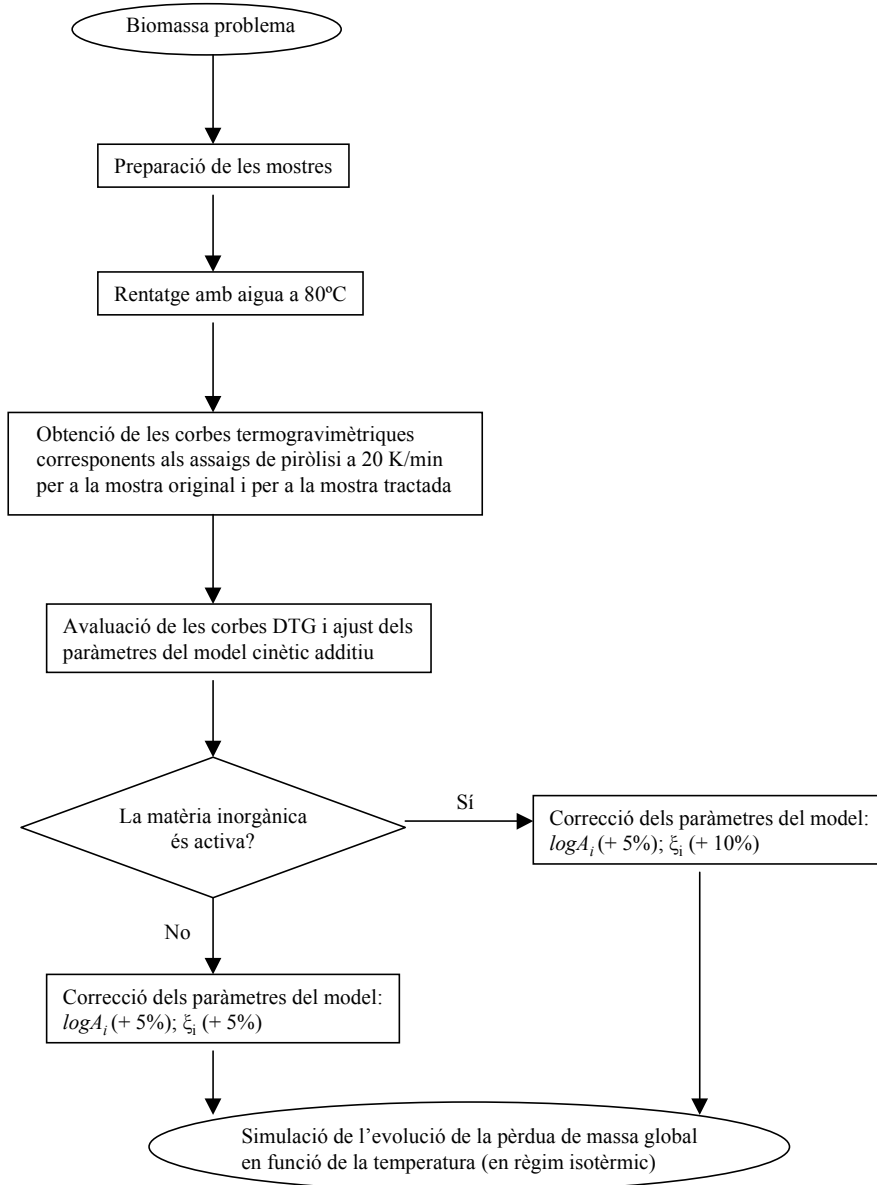


Figura 5.22. Diagrama de flux del procediment proposat per a l'estimació dels paràmetres del model additiu de pèrdua de massa global

Encara que la metodologia proposada ha de ser validada per a un nombre estadísticament representatiu de diferents materials lignocel·lulòsics, els resultats obtinguts per a les biomasses

estudiades en aquesta tesi són prometedors. En conseqüència, es pot concloure que el present treball ha satisfet amb escreix els requeriments plantejats en el seu inici.