

Pirólisis de Biomasa

Cuesco de palma
de aceite

Alexánder Gómez
Wolfgang Klose
Sonia Rincón

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, Colombia

Instituto de Ingeniería Térmica
Facultad de Ingeniería Mecánica
Universidad de Kassel
Kassel, Alemania

Kassel 2008

kassel
university 
press

Las labores experimentales del presente trabajo se llevaron a cabo en las instalaciones de la División de Termodinámica del Instituto de Ingeniería Térmica de la Universidad de Kassel, Alemania. El proyecto ha sido un desarrollo del Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos -BIOT, de la Universidad Nacional de Colombia.

Autores:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Klose

División de Termodinámica - Instituto de Ingeniería Térmica

Universidad de Kassel, Kassel, Alemania

Dr.-Ing. Sonia Rincón,

Dr.-Ing. Alexander Gómez

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica -Facultad de Ingeniería Universidad

Nacional de Colombia, Bogotá, D.C., Colombia

Kassel 2008

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen

Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über

<http://dnb.ddb.de> abrufbar

ISBN 978-3-89958-457-8

URN urn:nbn:de:0002-4572

2008, kassel university press GmbH, Kassel

www.upress.uni-kassel.de

Prefacio

En este documento se presentan los resultados de varios proyectos de investigación realizados como parte de la cooperación académica desarrollada desde 1999 entre la División de Termodinámica del Instituto de Ingeniería Térmica de la Universidad de Kassel, en Kassel, Alemania y el Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia, en Bogotá, Colombia.

Los autores expresan su agradecimiento a la Universidad de Kassel, a la Universidad Nacional de Colombia, al Servicio Alemán de Intercambio Académico - DAAD y al Instituto Colombiano para el Avance de la Ciencia y la Tecnología - Colciencias, por el apoyo económico y de recursos que han hecho posible la realización del presente trabajo.

Queremos expresar muy especialmente nuestro agradecimiento al Dr.-Ing. Wolfgang Wiest por sus discusiones y recomendaciones valiosas durante el desarrollo del trabajo y a todos los demás asistentes y trabajadores de la División de Termodinámica del Instituto de Ingeniería Térmica de la Universidad de Kassel por su apoyo. De igual manera agradecemos a todos los estudiantes del Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Universidad Nacional de Colombia que han tomado parte en las labores del intercambio académico entre las dos instituciones y cuyos trabajos han contribuido al desarrollo del proyecto.

Resumen

Se presentan y discuten los resultados de un proyecto de investigación centrado en el estudio del proceso de pirólisis de biomasa y en la determinación de la velocidad de reacción química de este proceso para el cuesco de palma (endocarpio del fruto de la palma de aceite), a través de un estudio experimental realizado en un equipo de termogravimetría. En la primera parte se presentan de manera resumida las hipótesis planteadas para explicar los mecanismos que pueden presentarse a nivel molecular durante las reacciones de la pirólisis de la biomasa. Luego se analiza la influencia de los parámetros del proceso en la distribución de los productos generados y se presentan y analizan algunos de los modelos utilizados para representar las secuencias de reacciones durante la pirólisis. La estimación de los parámetros de la cinética química de reacción se hace a través de un esquema de tres reacciones paralelas e independientes. Finalmente se realiza la presentación, análisis y comparación de los estudios experimentales de termogravimetría con los resultados obtenidos a partir de los cálculos teóricos.

Kurzfassung

Die Einflüsse der Prozessparameter auf den Ablauf der Pyrolysereaktionen und die Verteilung der Produkte Pyrolysat, Flüssigkeit und Gas bei der Pyrolyse von Ölpalmschalen (Endokarp der Ölpalmfrüchte) wird durch thermogravimetrische Untersuchungen bestimmt. Diese Untersuchungen erlauben die Versuchsbedingungen und deren kinetische Parameter zu ermitteln, wobei die Pyrolyse im chemisch bestimmten Bereich abläuft. Zunächst wird ein Überblick über den Ablauf der Pyrolysereaktionen, die Einflüsse der Prozessparameter auf die Verteilung der entstandenen Produkte und über verschiedene Modellvorstellungen zur Pyrolyse von Biomasse gegeben. Die theoretischen Grundlagen zur Reaktionskinetik und das verwendete Verfahren zur Bestimmung der formalkinetischen Parameter der Biomassepyrolyse werden dargestellt. Um die formalkinetischen Parameter der Pyrolyse von Ölpalmschalen zu bestimmen, wird ein Modell mit drei unabhängigen Parallelreaktionen angenommen. Anschließend werden die experimentelle und berechnete Ergebnisse diskutiert.

Contenido

Resumen	IV
Índice de símbolos	VII
1. Introducción	1
2. Planteamiento del problema	5
2.1. Materia Prima: Cuesco de Palma	5
2.2. Proceso de transformación: Pirólisis	11
2.3. Equipo de procesamiento: Termobalanza	13
2.4. Determinación de los parámetros cinéticos de reacción	14
3. Caracterización de materias primas y productos	17
3.1. Caracterización de combustibles	18
3.1.1. Análisis próximo	18
3.1.2. Análisis elemental	20
3.1.3. Poder calorífico	20
3.2. Caracterización estructural	22
3.2.1. Análisis del tamaño de granos	22
3.2.2. Densidad	23
3.2.3. Microestructura	25
4. Mecanismos de reacción y parámetros de la pirólisis de biomasa	27
4.1. Hipótesis sobre los mecanismos de reacción	28
4.1.1. Temperaturas menores a 250 °C	28
4.1.2. Temperaturas de 250 a 500 °C	30
4.1.3. Temperaturas mayores a 500 °C	31
4.2. Parámetros del proceso de pirólisis de biomasa	32
4.2.1. Características físicas y químicas de la biomasa	32
4.2.2. Condiciones de calentamiento	35
4.2.3. Atmósfera de reacción	36

5. Modelos cinéticos de reacción	39
5.1. Modelos de una reacción global sencilla	40
5.2. Modelos de reacciones múltiples	40
5.3. Modelos centrados en la formación de los productos	42
5.4. Modelos semiglobales de reacción	42
5.5. Descripción de los modelos de reacción	42
5.6. Estudios comparativos de los modelos	46
6. Cinética de reacción	51
6.1. Cinética de reacción en la modelación de reactores	51
6.2. Velocidad de reacción	53
6.2.1. Expresión para la velocidad de reacción	54
6.2.2. Determinación de los parámetros cinéticos	56
7. Sección Experimental	59
7.1. Prueba de carbonización a baja temperatura	59
7.2. Plan experimental de termogravimetría	61
7.3. Equipos	62
7.4. Procedimiento y ejecución de experimentos	70
7.5. Resultados y discusión	72
7.5.1. Análisis del experimento estándar	72
7.5.2. Efecto de la velocidad de calentamiento	76
7.5.3. Efecto del tamaño de grano y la altura de cama	78
7.5.4. Efecto del contenido de ceniza	82
7.5.5. Efecto del vapor de agua en la atmósfera de reacción	85
7.5.6. Contracción volumétrica durante el calentamiento	85
7.5.7. Evolución de la composición elemental del residuo sólido	89
7.5.8. Variación de la microestructura durante la pirólisis	91
7.5.9. Resumen	92
8. Cálculo de los parámetros cinéticos de reacción	97
9. Perspectivas	105
9.1. Reacciones primarias de la biomasa	107
9.2. Reacciones secundarias	108
10. Conclusiones	111
Bibliografía	114

Índice de símbolos

Alfabeto latino

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A_{BET}	área interna del sólido	$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	ver DIN ISO 9277
a	Contenido de ceniza	1	$\frac{m_{\text{cen}}}{m_{\text{bm},0}}$
c	Contenido de carbono	1	$\frac{m_{\text{C}}}{m}$
c	Concentración molar	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$\frac{n}{V}$
E_{A}	Energía de activación	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Ec. 6-8
F	Fracción volátil	1	ver DIN 51720
H	Entalpía	J	$U + PV$
H	Altura de cama	m	
H_{o}	Poder calorífico superior	$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$	ver DIN 51857
H_{u}	Poder calorífico inferior	$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$	ver DIN 51857
h	Contenido de hidrógeno	1	$\frac{m_{\text{H}}}{m}$
$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m},i}$	Entalpía molar de la reacción i	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$\sum_i \nu_i H_{\text{m},i}$
k_0	Factor preexponencial	s^{-1}	Ec. 6-8
M_i	Masa molar de la sustancia i	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$\frac{m}{n}$
m	Masa	kg	Dimensión básica
\dot{m}	Flujo de masa	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$	$\frac{m}{t}$
N_{A}	Constante de Avogadro	mol^{-1}	$6,02252 \cdot 10^{23}$
N_i	Número atómico del elemento i	1	nN_{A}
n	Contenido de nitrógeno	1	$\frac{m_{\text{N}}}{m}$
n	Cantidad de materia	mol	Dimensión básica

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
o	Contenido de oxígeno	1	$\frac{m_O}{m}$
p	Presión	Pa	$\frac{\vec{F} \cdot \vec{n}}{A}$
q_i	Velocidad de reacción en función de T	$\frac{1}{K}$	Ec. 6-12
R	Constante universal de los gases	$\frac{J}{mol K}$	8,3145
r	Radio de poro	m	Sección 3.3.3
r	Velocidad de reacción	$\frac{kg}{s m^3}$	Ec.6-5
r_i	Velocidad de reacción del componente i	$\frac{kg}{s m^3}$	Ec.??
T	Temperatura	K	Dimensión básica
t	Tiempo	s	Dimensión básica
x	Tamaño de grano	m	Sección 3.3.1
x_i	Fracción de cantidad de materia	1	$\frac{n_i}{n}$
V	Volumen	m^3	$\int dr^3$
w	Contenido de humedad	1	$\frac{m_{H_2O}}{m_{i,0}}$
w_i	Fracción en masa del componente i	1	$\frac{m_i}{m_0}$
w_F	Fracción en masa del sólido	1	$\frac{m_F}{m_{bm,0}}$
w_k	Fracción en masa del condensado	1	$\frac{m_k}{m_{bm,0}}$
$w_{w,i}$	Contenido de agua de la sustancia i	1	$\frac{m_{H_2O}}{m_{i,0}}$

Alfabeto griego

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
β_i	Grado de formación de la sustancia i	1	$\frac{m_i}{m_{bm,0}}$
ϵ	Porosidad de la partícula	1	$1 - \frac{\rho_s}{\rho_w}$
κ	Velocidad de calentamiento	$\frac{K}{s}$	$\frac{dT}{dt}$
ν	Coeficiente estequiométrico	1	ver DIN 13345
ξ	Variable de transformación	mol	$\frac{n_i - n_{0,i}}{\nu}$
ρ_b	Densidad a granel	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{m_F}{V_t}$ (Sección 3-2)

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
ρ_s	Densidad aparente	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\frac{m_F}{V_F}$ (Sección 3-2)
ρ_w	Densidad verdadera	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\frac{m_F}{V_F}$ (Sección 3-2)

Subíndices

Índice	Término
atm	Condiciones atmosféricas
bm	Sustancia orgánica
bm, i	Sustancia orgánica de la reacción i
DR	Dubinin-Radushkevich
E	experimental
F	Sólido
g	Gaseoso, fase gaseosa
Hg	Mercurio
i	Componente
kum	Acumulado
k	Condensado
Ma	Macroporos
Me	Mesoporos
mez	Relativo a la mezcla gaseosa
Mi	Microporos
m	Relativo a la masa
OS	Cuesco de palma
P	Partícula
p	Poros
p	Pirolizado
py	Pirólisis
R	Reactor, Reacción

Índice	Término
sec	Secado
T	Teórico
t	Total
<i>waf</i>	Libre de agua y de ceniza
<i>wf</i>	Libre de agua
0	Estado de referencia; sustancia pura
∞	Estado final

1 Introducción

Las reservas de combustibles fósiles son finitas y su utilización para la generación de energía ha contribuido al aumento de emisiones gaseosas que contaminan el medio ambiente y pueden incentivar el calentamiento de la atmósfera terrestre. Factores de tipo económico, de disposición de los residuos generados y de seguridad en el funcionamiento de los reactores en algunos países, han impedido el crecimiento de la oferta de la energía atómica. Estos problemas han motivado las labores de investigación y desarrollo de procesos de producción y transformación de nuevas fuentes energéticas, que permitan suplir la creciente y elevada demanda de energía en el mundo. La utilización de tecnologías de energías renovables como la eólica, la geotérmica, la hidráulica, la solar y la obtenida a partir de la biomasa se presentan como alternativas en el mediano y largo plazo para el reemplazo de los combustibles fósiles.

La biomasa es toda la materia que se puede derivar directa o indirectamente de la fotosíntesis de las plantas, encontrándose en forma vegetal o animal, es decir, la biomasa es energía solar transformada. La biomasa para fines energéticos puede provenir de fuentes como las cosechas de plantaciones perennes, las herbáceas de cosecha anual, las gramíneas y las oleaginosas, entre otras. También se obtiene de los residuos de la agricultura, de la industria procesadora de alimentos, de la industria manufacturera de productos de madera y de los residuos sólidos de fuente industrial y municipal. Actualmente se estima una contribución cercana al 10 % por parte de los combustibles a partir de biomasa en el suministro primario de energía en el mundo, siendo en promedio del 5 % en los países industrializados y cerca del 30 % en los países en vías de desarrollo [60].

En 1997 varias naciones del mundo se comprometen a implementar una serie de medidas para conservar el medio ambiente y firman el Protocolo de Kyoto. Entre las medidas de este protocolo se establecen metas para la disminución de los gases, que como el dióxido de carbono pueden contribuir en el calentamiento de la atmósfera terrestre (efecto invernadero). El uso sostenible de la biomasa como fuente de energía permite disminuir la emisión neta de este gas. Otra ventaja del uso de la biomasa residual con fines energéticos es la disposición ambiental adecuada que se le puede dar a residuos sólidos indeseados en el ambiente.

El cultivo de la palma de aceite se ha extendido a grandes áreas de Asia, África y América Latina convirtiéndose en un sector económico en continuo crecimiento en estas regiones. Del fruto de la palma se extrae aceite comestible y otros insumos para la industria química. La utilización de la biomasa residual que se genera durante el proceso de extracción del aceite de palma puede contribuir a hacer más eficiente el proceso de extracción del aceite al proveerse la energía térmica necesaria para el proceso y al desarrollo de aplicaciones comerciales y ambientalmente limpias para productos que actualmente se consideran desechos. Este es el caso del endocarpio del fruto de la palma de aceite, que en este trabajo se identifica como hueso de palma. En el aspecto ambiental se tienen adicionalmente las ventajas asociadas al reemplazo en el consumo de combustibles fósiles por biomasa.

Los procesos de transformación de la biomasa se agrupan en tres grandes grupos: los bioquímicos por acción microbiológica, los termoquímicos, a través de tratamientos térmicos, y los físico-químicos. Los procesos de transformación termoquímica son la pirólisis, la gasificación, la combustión y la licuefacción. A través de estos procesos se producen diferentes fracciones de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos y energía térmica, como se ilustra en la Figura 1-1. La fracción en masa de cada uno de estos productos puede ser influenciada por medio de la variación de los parámetros del proceso. El presente trabajo se enfoca especialmente en el proceso de pirólisis.

La pirólisis es la degradación térmica o volatilización de la biomasa en ausencia de oxígeno y aire [70]. A través de la variación de los parámetros del proceso de pirólisis como el tipo de biomasa, la temperatura máxima, las condiciones de la atmósfera de reacción, la tasa de calentamiento y el tiempo de permanencia de los productos en el reactor, es posible influir en la distribución y características de sus principales productos. El material sólido o carbonizado obtenido se puede utilizar como combustible en procesos industriales, en la cocción de alimentos o como materia prima para la producción de carbón activado. El gas producido se utiliza para la generación de energía mecánica y térmica o puede ser sintetizado para la producción de otros productos químicos. El producto líquido, también identificado como condensado o bioaceite, puede ser convertido en un combustible rico en hidrocarburos para su combustión en motores y en la generación de energía mecánica y térmica.

De acuerdo al producto cuya generación se requiere optimizar se selecciona el tipo de reactor que permita controlar las variables de los procesos de transformación termoquímica de la biomasa de manera adecuada. La clasificación de los reactores se hace en cuatro

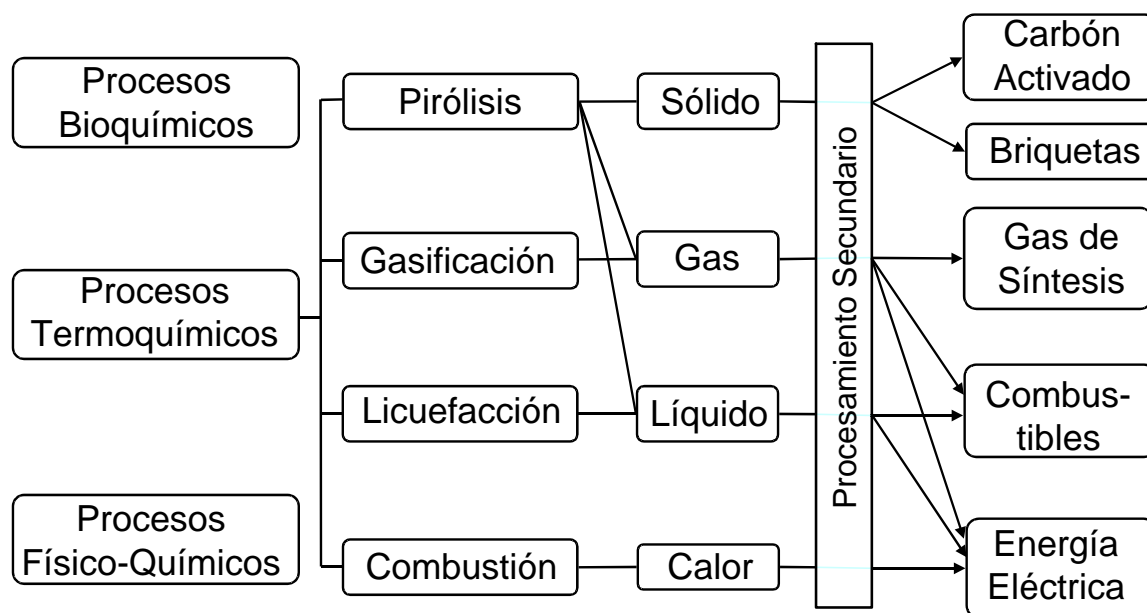


Figura 1-1: Procesos termoquímicos para la transformación de biomasa y y sus principales productos y aplicaciones.

grupos principales, según el movimiento relativo de las fases sólida y volátil, en reactores de lecho fijo, móvil, fluidizado y de flujo. La característica básica de esta clasificación es la velocidad relativa de las fases sólida y volátil respecto al reactor. Así se pueden lograr condiciones diferentes de permanencia y contacto entre ellas dentro del reactor. Los equipos de termogravimetría se clasifican como reactores de lecho fijo a escala de laboratorio, que permiten la variación y control adecuados de la velocidad de calentamiento y del tiempo de permanencia de la fase sólida y volátil dentro del reactor y el registro simultáneo de las curvas de variación de la masa sólida durante el proceso.

En este estudio se emplea una termobalanza con calentamiento indirecto a escala de laboratorio, con capacidad para procesar hasta 10 g de biomasa. El problema central del trabajo es el estudio del desarrollo del proceso de pirólisis de biomasa y del comportamiento de los parámetros del proceso en la distribución de los productos sólidos, líquidos y gaseosos generados. El objetivo es establecer una cinética de reacción bajo condiciones cercanas al rango dominado por las reacciones químicas del proceso. Los parámetros cinéticos que se determinen podrán emplearse posteriormente en la modelación matemática con el objetivo de apoyar las labores de desarrollo, optimización y de escalación a plantas de mayor tamaño de transformación de la biomasa. Estas labores requieren desarrollar un esquema de reacción formal para la pirólisis, que puede deducirse con el apoyo parcial del trabajo experimental de termogravimetría.

2 Planteamiento del problema

En este capítulo se hace una presentación de los criterios empleados para la selección de la materia prima (cuesco de palma), del proceso de transformación (pirólisis), del equipo para el procesamiento (termobalanza) y de los objetivos específicos del trabajo. Finalmente se presenta la estructura planeada para la determinación de los parámetros cinéticos de reacción.

2.1. Materia Prima: Cuesco de Palma

El uso de combustibles como la biomasa sólida y el carbonizado obtenido a partir de ella es elevado en los países en vías de desarrollo. Para América Latina la participación promedio de las fuentes renovables de energía en el suministro total de energía primaria es cercana al 29 % para el año 2004 [60]. De esta participación aproximadamente el 60 % proviene de biomasa (Tabla 2-1).

Tabla 2-1: Participación de las energías renovables en el suministro total de energía primaria [60]. Entre paréntesis se indican los valores correspondientes en millones de toneladas equivalentes de petróleo, Mtoe.

Region	Participación en el suministro de energía primaria / % (Mtoe) ¹	
	Energías renovables	Participación de la biomasa
Latinoamérica	28,9 (140)	62,4 (87,4)
Colombia	27,7 (7,6)	54,4 (4,1)
Alemania	3,8 (13,2)	65,8 (8,7)
Mundial	13,1 (1404,0)	79,4 (1114,8)

¹ 1 kg oe=10000 kcal=41,868 MJ

El crecimiento de la participación de la biomasa como fuente primaria de combustibles está determinado por varios factores económicos y técnicos por parte de sus tecnologías de transformación. En este sentido, en el área de la transformación termoquímica de la biomasa se adelantan estudios en varias áreas:

- Pruebas de caracterización de la biomasa y elaboración de los procedimientos de normalización correspondientes.
- Mejoramiento de las eficiencias de los equipos y los procesos y desarrollo de sistemas de control y sensores.
- Implementación de esquemas de procesamiento simultáneo de la biomasa y el carbón en plantas para la generación de energía eléctrica.
- Desarrollo de tecnologías de generación simultánea de energía eléctrica y térmica.
- Disminución de los impactos ambientales a través de la disposición y el uso adecuado de la ceniza y la disminución de las emisiones gaseosas al ambiente.
- Desarrollo de procesos de gasificación y limpieza del gas generado.
- Mejoramiento de las tecnologías para la producción de combustibles líquidos. A través de procesos de esterificación se produce biodiesel y etanol y por medio del proceso de pirólisis rápida se obtiene condensado o bioaceite.
- Desarrollo de procesos y aplicaciones para los productos sólidos obtenidos mediante el proceso de carbonización. Algunas aplicaciones del material carbonizado son en la fabricación de briquetas para su uso en procesos de combustión, en la producción de carbones activados y en el desarrollo de celdas de combustibles.
- Implementación y difusión a nivel demostrativo de las tecnologías prometedoras para indicar sus beneficios e incentivar la inversión económica.
- Investigación básica en los campos de la biotecnología de las plantas.
- Investigación básica en el área de la cinética de reacción de la biomasa para los diversos procesos de transformación químicos.
- Modelación matemática de los procesos como herramienta para las labores de su optimización.

Los recursos de biomasa en algunos países se han obtenido a través de la deforestación de grandes áreas de reservas naturales y bosques nativos, como se ha hecho en extensas áreas en la región del Amazonas, con enormes perjuicios ambientales. Al mismo tiempo se presenta la oportunidad de utilizar con fines energéticos la biomasa residual generada en la agricultura, a cambio del uso de la madera de bosques y selvas. En este aspecto son importantes para Latinoamérica los sectores de la caña de azúcar y de la palma de aceite por sus extensos cultivos y por las elevadas cantidades de biomasa residual que

se generan a través de sus procesos de transformación. En los últimos años se han hecho avances importantes en el uso del bagazo de la caña de azúcar con fines energéticos para la generación de energía eléctrica y térmica. Este tipo de desarrollos se ha iniciado hace poco tiempo en la agroindustria extractora del aceite de palma en Latinoamérica; en este sector se ha presentado un crecimiento continuo de las áreas destinadas al cultivo durante los últimos años. Lograr aplicaciones para la biomasa residual le ofrece ventajas competitivas al sector de la agroindustria de la palma de aceite.

La palma de aceite africana: La palma de aceite es original de los bosques tropicales de lluvias de Africa Occidental y Central. Su nombre botánico *Elaeis guineensis*, Jacq., se deriva del griego *elaion* (aceite); el nombre guineensis se refiere a su origen en la costa ecuatorial de Guinea. La palma llega a América simultáneamente con el transporte de esclavos. En la primera mitad del siglo XIX se introduce en jardines botánicos de Asia. La siembra en grandes plantaciones se hace a comienzos del siglo XX, hasta tanto se logran las condiciones para su explotación industrial (Africa Occidental 1908, Indonesia 1911 y Malasia 1919). En Colombia se introduce en 1932, pero sólo hasta 1945 se inicia su cultivo comercial. Actualmente, las principales regiones de cultivo se concentran en Nigeria, Indonesia, Malasia, Tailandia, Colombia, Ecuador y otros países de Latinoamérica.

La palma de aceite pertenece a la familia de las monocotiledóneas. Es un cultivo de plantación perenne y de rendimiento tardío. Está formada por grandes hojas que se desprenden en forma de copete de su tallo, más o menos alto.

Por medio de las propiedades del fruto, según el espesor del endocarpio, se sugiere una clasificación de la palma de aceite en tres tipos: Dura, Tenera y Pisífera, que se ilustran en la Figura 2-1 y se describen en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2: Clasificación del fruto de palma de aceite según el espesor del endocarpio [41].

Tipo	Espesor del Endocarpio /mm	Fracción de la masa total / %		
		Pulpa	Endocarpio(Cuesco)	Almendra
Dura-	2-8	35-55	25-55	7-20
macrocarpa	6-8	30-40	40-60	10-15
deli	2-5	60-65	30-32	8
Tenera	0,5-3	60-95	1-32	3-15
Pisífera	(sin)	100	0	mínimo

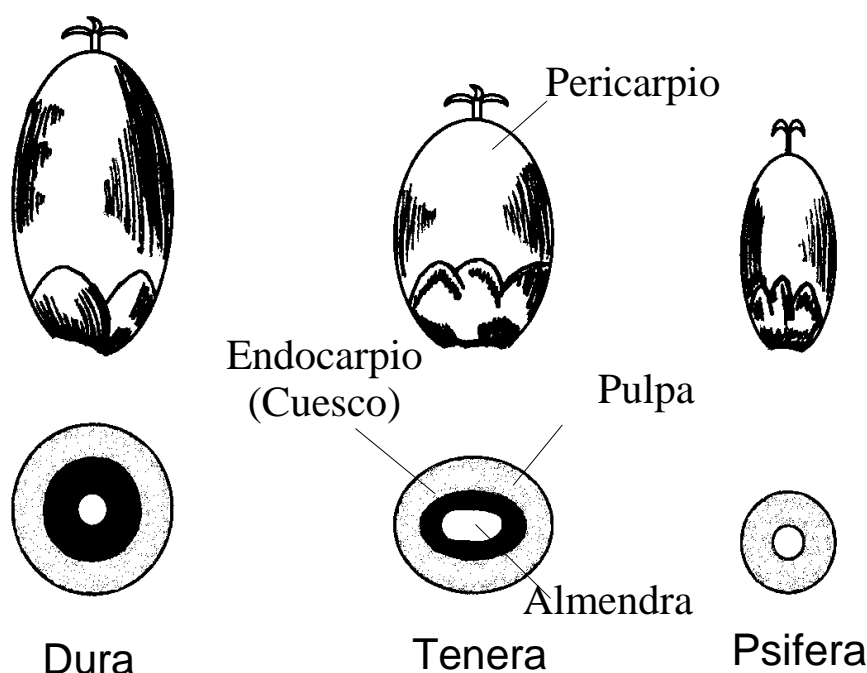


Figura 2-1: Tipos y partes del fruto de palma de aceite [41, 56].

Las labores del proceso de extracción incluyen la recolección de los frutos, su esterilización, el desgranado de los racimos, la maceración y la extracción del aceite de la pulpa y su clarificación. También se recuperan las nueces en el interior del endocarpio.

El aceite extraído constituye un poco más del 20 % del peso total del fruto y se utiliza ampliamente en la alimentación como aceite de cocina y en la elaboración de productos de panadería, pastelería, confitería y heladería entre otros. En la actualidad crecen sus aplicaciones industriales no comestibles y se utiliza para la fabricación de jabones, detergentes, grasas lubricantes y en la industria de pinturas. De la almendra se obtienen el aceite de palmiste, que constituye aproximadamente el 5 % del peso total del fruto, y la torta de palmiste, que se utiliza en la preparación de alimentos concentrados para animales. El aceite de palma es el segundo aceite vegetal en producción mundial, después del aceite de soya; bajo condiciones adecuadas de cultivo presenta el mayor rendimiento entre los cultivos de semillas de aceite.

Biomasa residual del proceso de extracción del aceite de palma: En la Figura 2-2 se presenta un esquema del balance de masa del proceso de extracción del aceite de palma. La biomasa residual del proceso, conformada por los racimos de fruta vacíos, la fibra y el cuesco, constituye una fracción cercana al 42 % en masa de los racimos de fruta fresca

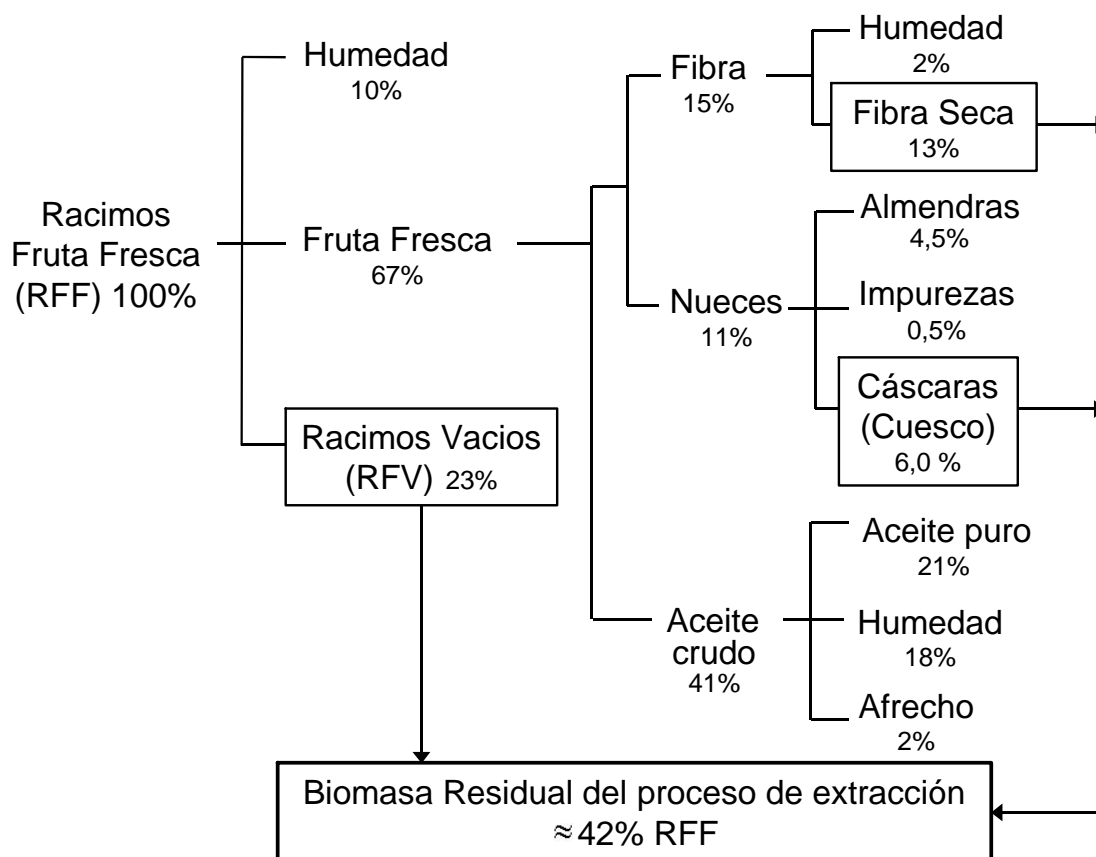


Figura 2-2: Balance de masa del proceso de extracción del aceite de palma

(RFF). Con estos valores se hace un estimativo de la cantidad de biomasa residual según la producción de RFF de algunos países (Tabla 2-3). Este estimativo se realiza considerando las fracciones de masa indicadas en la Figura 2-2. La biomasa generada directamente en la plantación como plantas muertas y hojas de la palma no se han considerado en este trabajo en los balances presentados.

Aplicaciones de la biomasa residual: Algunas de las aplicaciones actuales de los productos que conforman la biomasa residual del proceso de extracción del aceite de palma son las siguientes:

- La fibra se emplea en la combustión en calderas para el suministro de la energía térmica en las plantas extractoras. Otras aplicaciones de este material se desarrollan actualmente para la fabricación de partes para el interior de los automóviles.
- Los racimos de fruta vacíos (RFV) son de forma irregular y voluminosa, lo que impide su uso directo en los procesos de combustión. Actualmente se utilizan como material fertilizante en las propias plantaciones de la palma de aceite y para la

Tabla 2-3: Oferta mundial de aceite de palma y estimativo de la biomasa residual producida (calculada de acuerdo a la información publicada en [39]).

Región	Aceite crudo / kt/año (2004)	Biomasa residual total / kt/año (2004)			
		Total	<i>RFV</i>	Fibra	Cuesco
Malasia	13490	27910	15284	8639	3987
Colombia	630	1305	715	404	186
Mundial	25033	52569	28788	16271	7510

generación de biogas, obtenido a través de procesos de digestión. También se han iniciado trabajos de desarrollo en Malasia para su uso en la fabricación de papel.

- El endocarpio del fruto se conoce también como cáscara de la almendra o cuesco de la palma. Este material constituye entre 5 - 7 % del peso total del fruto, es de consistencia dura y en su forma natural posee una estructura porosa. Se obtiene en forma concentrada y triturada luego de la recuperación de la almendra. El cuesco de palma se ha utilizado parcialmente en procesos de combustión en calderas, pero presenta el inconveniente de obstruir los tubos de éstas, debido al tipo de ceniza que contiene. Otro uso frecuente ha sido en el relleno de carreteras en las plantaciones. El adecuado uso y disposición de este material presenta en la actualidad los mayores problemas de este sector de la agroindustria en Colombia.

El cuesco se obtiene de manera concentrada, lo que constituye una ventaja respecto a otros tipos de biomasa residual que se presentan de manera dispersa y que implican costos elevados para su recolección y transporte hasta los sitios de procesamiento. La humedad con que se obtiene el cuesco en las plantas extractoras de aceite de palma depende de la región geográfica. Un promedio para el porcentaje de humedad en el cuesco se encuentra entre 5 - 20 % en relación a su propio peso. El cuesco es similar a las cáscaras de coco en su dureza y textura. Estas propiedades pueden hacer del cuesco un material apropiado para la producción de carbón activado, como el que se obtiene a partir de las cáscaras de coco, las cáscaras de las nueces y las pepas de algunas frutas como el durazno y las olivas, como lo han señalado varios estudios con estos materiales [58, 47, 48, 85, 42, 43, 44]. En Malasia se ha producido carbón activado a partir del cuesco desde hace varios años, aunque a escalas menores de producción. En Colombia se realizan estudios preliminares a nivel de laboratorio desde el año 1989 [83]. Otros estudios recientes a nivel de laboratorio han sido hechos especialmente por investigadores de Malasia e indican igualmente las buenas propiedades del cuesco para la producción de carbón activado a través de procesos de ac-

tivación química y con gases (también llamada activación física) [68, 67, 33, 53, 69, 54]. El proceso estándar de producción del carbón activado con gases hace uso de dos etapas de producción en hornos separados: el proceso de pirólisis de la materia prima y su posterior oxidación o gasificación parcial. De acuerdo a las condiciones de humedad de la materia prima puede realizarse una etapa preliminar de secado en otro reactor.

Además de la producción de carbón activado, el uso del cuesco con fines energéticos puede contribuir al mejoramiento de la eficiencia general del proceso de extracción del aceite de palma y conlleva beneficios ambientales al disminuirse el consumo equivalente de combustibles de origen fósil y su correspondiente emisión de dióxido de carbono. En todos estos casos se requiere la realización previa del proceso de pirólisis, que determina la distribución y propiedades de los productos sólidos, líquidos y gaseosos generados.

2.2. Proceso de transformación: Pirólisis

La pirólisis es la degradación térmica de la biomasa. La pirólisis analítica, que se realiza normalmente con fines de investigación, se realiza en atmósferas inertes con el uso de gases como nitrógeno, helio o argón. A nivel industrial la pirólisis no siempre se realiza en atmósferas inertes.

En la transformación termoquímica de la biomasa, el proceso de pirólisis es de carácter fundamental. Por una parte, se pueden obtener combustibles sólidos, líquidos y gaseosos; por la otra, la pirólisis constituye las reacciones de inicio y acompañamiento de los procesos de combustión y gasificación del carbonizado. El desarrollo de la pirólisis define en gran medida las características y fracciones de los productos generados en los procesos secundarios. Estas características del proceso de pirólisis hacen necesario el estudio detallado de su cinética de reacción para el cuesco de palma. La influencia de los parámetros del proceso en la generación de los productos y en la estructura del carbonizado también debe estudiarse. En el presente trabajo estos estudios se realizan a nivel de laboratorio en un equipo de termogravimetría (TGA) haciendo la variación de los parámetros principales del proceso: tasa de calentamiento, tamaño de grano del material, temperatura máxima y altura de la carga a granel en el crisol de reacción.

La velocidad de reacción es un parámetro básico para el diseño de reactores y para establecer las condiciones de los procesos de transformación. Para determinar esta velocidad de reacción se debe evaluar la influencia de varios parámetros como la velocidad de calentamiento, la temperatura máxima que se alcanza, las condiciones de la atmósfera en que

ocurre el proceso y las características de estructura y composición química de la materia prima.

Durante la pirólisis se presentan procesos de transformación del material y de la energía, que se asocian bajo las variables químicas, y procesos de transferencia de calor y de masa. La presencia de gradientes de temperatura en la cama de material y en las partículas ocasionan que la biomasa no reaccione de manera homogénea. También se presentan diferencias en la secuencia de las reacciones debidas a las condiciones del transporte de los productos primarios de las reacciones hacia el exterior de las partículas y a través de la cama del material. Estos procesos de transporte son responsables en gran parte de las reacciones secundarias, que se generan a partir de los productos primarios de la pirólisis de la biomasa.

Antal [4, 5, 6] presenta una extensa revisión bibliográfica sobre la pirólisis de biomasa. Gran parte de los estudios realizados desde 1950 han intentado asociar la degradación térmica de la biomasa en su estado original con la degradación térmica independiente de sus principales componentes: la hemicelulosa, la celulosa y la lignina [17]. Sin embargo, en el proceso de extracción de estos componentes de la biomasa se rompen enlaces químicos y se modifica parcialmente su estructura. Este hecho impide obtener resultados representativos durante la pirólisis de cada uno de estos componentes, en comparación con su estado original en la biomasa. A estas dificultades se suman los efectos debidos a los extractos (del inglés *extractives*) y a la ceniza presentes en la biomasa. Estos materiales catalizan las reacciones que se presentan durante el desarrollo de la pirólisis e influyen en la manera y proporción en que se generan sus productos: carbonizado, gas y condensado. Otros factores como el intervalo estrecho de temperatura en que se presenta la degradación térmica y el cambio simultáneo y rápido de las propiedades físicas y químicas del material procesado también complican los estudios para establecer los mecanismos y la cinética de reacción de la biomasa.

Del amplio trabajo experimental desarrollado hasta la fecha ha sido posible establecer cualitativamente que la hemicelulosa es el componente más inestable térmicamente, siendo el primero en reaccionar. Luego lo hace la celulosa y a mayores temperaturas la lignina. El estudio del comportamiento de la degradación térmica de la celulosa ha recibido especial atención. Por una parte este es el mayor componente en peso de la biomasa y por la otra, se consigue en forma natural con elevados niveles de pureza. Este hecho permite aislar los efectos de catálisis ocasionados por el material inorgánico presente en la biomasa en su estado original. En el Capítulo 4 se presentan las hipótesis planteadas por diferentes

autores para explicar los mecanismos que se presentan durante la pirólisis de la celulosa y la biomasa.

2.3. Equipo de procesamiento: Termobalanza

Para determinar los parámetros cinéticos de reacción pueden utilizarse diferentes equipos de análisis térmico, que se describen brevemente a continuación:

- **Análisis de termogravimetría (TGA):** Permite la medición en continuo de la variación de la masa de una muestra de material en función de la temperatura, que puede incrementarse de manera continua o incluir escalones de tratamientos isotérmicos. Los análisis de termogravimetría se pueden realizar a nivel de laboratorio en diferentes escalas de procesamiento que van desde pocos mg hasta varios gramos de materia prima.
- **Calorimetría diferencial de barrido (DSC):** Con esta técnica la muestra se somete a un programa controlado de calentamiento, de tal manera que las diferencias de temperatura entre la muestra y un material de referencia permiten determinar información como las entalpías de reacción y las temperaturas de transición entre fases y estados de la reacción.
- **Análisis térmico simultáneo (TSA):** Esta técnica combina simultáneamente el análisis de termogravimetría con el análisis térmico diferencial o la calorimetría diferencial de barrido. Se miden simultáneamente la variación de la masa (TG) y la diferencia de temperatura entre la masa que se procesa y un material de referencia.
- **Análisis continuo de gas generado (EGA):** Para el análisis del gas generado durante el procesamiento térmico se acoplan sistemas de análisis que permiten la medición e identificación de diferentes componentes de la mezcla del gas, principalmente CO, CO₂, CH₄ y H₂. El uso de otras técnicas de medición en continuo, como los detectores de ionización por llama (FID), permiten la medición de compuestos de hidrocarburos de mayor peso molecular (C_nH_m) en la fase volátil.
- **Otras técnicas:** Para el análisis del gas y la fase volátil condensable es corriente el uso de la cromatografía de gases (GC) y de líquidos (HPLC). También se hace uso de la espectrometría de masas (MS) para la identificación de componentes, especialmente en los estudios de microcinética.

Con el uso de las técnicas anteriores es posible determinar el comportamiento de descomposición térmica del material, realizado normalmente en una atmósfera inerte de nitrógeno, aunque pueden usarse otros gases como el argón y el helio. También es posible

el estudio bajo condiciones reactivas, utilizando H_2O , CO_2 o aire (oxígeno).

Inicialmente se busca establecer en este trabajo la velocidad de reacción en el intervalo dominado por las reacciones químicas. Para el estudio de estas variables del proceso y para determinar la velocidad de reacción se emplea un equipo de termogravimetría (TGA) que permite procesar muestras hasta de 10 g de biomasa. Este equipo ha sido diseñado y construido especialmente para este tipo de estudios [100, 84].

Según los resultados de este estudio se pueden planear trabajos experimentales posteriores haciendo uso de otros tipos de reactores. Este estudio también se emplea como una herramienta para el análisis posterior de esos resultados obtenidos en otros reactores, donde se presenta en mayor medida la influencia de los efectos de transferencia de calor y de masa durante el procesamiento de la biomasa.

2.4. Determinación de los parámetros cinéticos de reacción

En las labores de diseño de aparatos y equipos para llevar a cabo reacciones químicas se avanza normalmente mediante un procedimiento gradual (paso a paso). La estequiometría permite establecer posibles caminos y esquemas de reacción para la transformación de las materias primas en productos. La termodinámica proporciona las herramientas de análisis para el desarrollo y balances energéticos del proceso en función de la temperatura y la presión. Finalmente, la cinética describe el desarrollo de las reacciones en función del tiempo y cumple la función básica de controlar la información correspondiente para el dimensionamiento de reactores [57].

La comparación de los resultados teóricos y experimentales a través de modelos matemáticos permite realizar tareas de simulación. De esta forma se constituyen en una herramienta para la optimización de procesos y equipos de transformación, al permitir la reducción de los costos generados en las labores de experimentación y la reducción de los tiempos necesarios para las actividades de investigación y desarrollo. El uso de estos modelos también facilita las tareas de escalación de los procesos a niveles mayores de producción, en equipos de mayor capacidad de procesamiento.

La modelación matemática de los procesos de reacción durante la pirólisis se realiza a través del planteamiento de un esquema formal de reacción. La deducción de este esquema

de reacción en el presente trabajo se soporta parcialmente en el estudio experimental de termogravimetría en el intervalo de reacción dominado químicamente. La cinética de las reacciones secundarias que se presentan en la fase volátil durante la pirólisis no se estudia en este trabajo. Tampoco se consideran ni determinan gradientes de temperatura dentro de las partículas ni se realiza la modelación de los procesos de transferencia de calor. Los resultados de la modelación matemática del proceso de pirólisis deben permitir la simulación de la pérdida de masa durante el proceso de pirólisis y la formación de materia volátil

3 Caracterización de materias primas y productos

En este capítulo se presentan las pruebas de caracterización de combustibles que se realizan a la biomasa y a los productos obtenidos mediante los procesos de transformación utilizados. Las pruebas de caracterización de combustibles son básicas en los análisis de los procesos de transformación de la energía y para permitir análisis comparativos y económicos. Para la caracterización de combustibles de la biomasa no se cuenta con normas específicas elaboradas para todas las pruebas que se realizan. Varias de estas pruebas se encuentran en desarrollo actualmente y se ajustan a las normas existentes para combustibles fósiles sólidos, como los lignitos y el coque. También se describen las pruebas realizadas al condensado y al gas generado. Los resultados de las pruebas de caracterización de combustibles se muestran en la Tabla **3-1**.

Tabla 3-1: Resultados de la caracterización de diferentes tipos de biomasa.

	Análisis elemental				Análisis próximo			Poder calorífico	
	/ %				/ %			/MJ/kg	
	c_{waf}	h_{waf}	n_{waf}	o_{waf} ¹	w	F_{waf}	a_{wf}	$H_{o,wf}$ ²	$H_{u,wf}$ ²
Cuesco	52,8	5,7	<1	40,5	11,2	79	1,4	22,2 ³	21,1 ³
Fibra	48,7	6,3	<1	44,4	5,2	79	5,2	18,4	17,1
Almendra	62,5	8,8	2,1	26,6	6,5	93	1,7	28,7	26,8
Afrecho (palma)	59,6	5,5	2,4	42,5	10,5	81	3,5	18,5	17,3
Cascarilla de café	50,3	5,3	<1	43,8	10,1	82	1,2	18,7	17,5
Bagazo	53,1	4,7	<1	41,7	15,0	87	8,1	17,9	16,9
Madera de haya	48,9	0,5	<1	45,4	5,53	90	0,39	18,3	17,1

¹ Valor calculado por diferencia

² Valores correlación Boie Ec. 3-1

³ Valor experimental

Adicionalmente, en este capítulo se describen otras pruebas realizadas a la materia prima, como sus características estructurales de porosidad y la determinación de los diferentes tipos de densidad. Las pruebas de caracterización de la porosidad y el área superficial de los carbonizados se realizan según se indica en este capítulo y los resultados se presentan en el capítulo dedicado a la sección experimental del trabajo.

3.1. Caracterización de combustibles

3.1.1. Análisis próximo

- **Contenido de humedad en combustibles sólidos:** Se establece a través de la norma DIN 51718 usando un horno de secado con temperatura de 106 ± 2 °C. Se determina la humedad analítica, con muestras de tamaño de grano menor a 1 mm y 1 g de masa, pesadas con precisión de 0,1 mg. Las muestras se calientan hasta la temperatura indicada y se sostienen a esta temperatura hasta no detectar variaciones en la masa. Esta prueba se utiliza para determinar el contenido de humedad para las demás pruebas de caracterización realizadas en este estudio. La temperatura a la que se realiza esta prueba se establece internacionalmente entre 100 - 110 °C. Para la biomasa se presenta el inconveniente de que a la temperatura que se ejecuta la prueba, ya es posible que se presenten algunas reacciones iniciales de descomposición. Sin embargo, este efecto se desprecia en el presente estudio.
- **Contenido de humedad en el condensado:** Se emplea el montaje descrito en la norma DIN 12420 y se realiza la destilación con xileno. Se prepara una muestra de condensado o aceite de la pirólisis de aproximadamente 25 g, pesada con precisión de 0,1 mg. Se mezcla con el xileno y se incrementa la temperatura. El vapor que se produce se conduce por un enfriador y el condensado se deposita en una bureta de volumen calibrado, obteniéndose una mezcla en la que el agua se separa del xileno por diferencia de densidades. Se determina el volumen del agua y a partir de esta información y el peso de la mezcla inicial, se halla la fracción de agua en el condensado. Por diferencia se determina la fracción de alquitranes o aceite del condensado. Estos resultados se emplean para la elaboración de los balances de masa y energía.

Se debe considerar que este método presenta una desventaja para determinar el contenido de humedad en los condensados de la pirólisis. En estos condensados se pueden tener contenidos elevados de componentes volátiles solubles en el agua y mediante la destilación con xileno el agua se destila con una parte de solvente, lo que puede conducir a errores en la determinación del contenido de humedad.

Recientemente, en trabajos de caracterización y normalización de los condensados obtenidos mediante la pirólisis de biomasa, se ha recomendado el procedimiento de titración Karl-Fischer para determinar el contenido de agua en el condensado [87, 76]. Este procedimiento permite evitar el problema mencionado. En este trabajo las fracciones que se obtienen de condensado son bajas y el problema central se dirige al material sólido, sin embargo, es recomendable utilizar el método de Karl-Fischer para determinar el contenido de humedad en los condensados en trabajos posteriores.

- **Contenido de ceniza:** Se determina según la norma DIN 51719, que se utiliza para combustibles sólidos como carbón mineral, coque, lignitos, turba, carbón vegetal y briquetas producidas a partir de estos materiales. Se preparan muestras de $1 \pm 0,1$ g con precisión de 0,1 mg, con tamaño de grano menor a 0,2 mm según lo indica la norma DIN 51701-3. Para la prueba se establece un calentamiento con tasa constante hasta 500 ± 10 °C, en 60 min. Seguidamente se calientan las muestras hasta 815 ± 10 °C y se sostienen mínimo por 60 min. Para la biomasa se recomienda realizar el calentamiento posterior sólo hasta 550 ± 10 °C [77]. En este trabajo se realizan las pruebas a ambas temperaturas. Para algunas materias primas la variación entre las fracciones de ceniza determinadas a las temperaturas indicadas llega a ser superior al 20 %, siendo menor la fracción determinada a 815 ± 10 °C. Este hecho se puede explicar por el incremento en la vaporización de metales alcalinos y el incremento en la descomposición de carbonatos con el incremento de la temperatura. Para el caso del cuesco y de la fibra de la palma de aceite esta variación es del orden del 0,5 %. Por esta razón el uso de cualquiera de estas fracciones no es determinante en los resultados. En este trabajo se emplean los valores obtenidos a 815 °C. La composición elemental de la ceniza no se determina en este trabajo. Los resultados de las fracciones de productos obtenidos a través de los experimentos de transformación termoquímica ejecutados en este trabajo se presentan libres de los contenidos de agua y de ceniza y se designan con el término *waf*.
- **Contenido de materia volátil:** Se realiza según el procedimiento indicado en la norma DIN 51720, establecida originalmente para carbón mineral, lignitos y coque. Esta prueba sirve como un estándar de comparación de la disposición del combustible para ser gasificado. Para esta prueba se pesan muestras de $1 \pm 0,1$ g con precisión de 0,1 mg y tamaño de grano menor a 0,2 mm según lo indica la norma DIN 51703-3. Las muestras se secan según la norma DIN 51718. El horno se precalienta a 900 °C y se deja estabilizar la temperatura; luego se introducen las muestras. Después de 7 min se retiran del horno, se dejan enfriar por 3 min y se introducen en un desecador, hasta que alcancen la temperatura ambiente. Finalmente se vuelven a pesar.

3.1.2. Análisis elemental

- **Composición elemental en productos sólidos y líquidos:** Se determina para las materias primas y los productos sólidos y líquidos obtenidos durante su procesamiento. El análisis se hace a través de un analizador elemental de la marca Carlo Erba, modelo 1106. El tamaño de las muestras que se analizan es de 1,0 mg. Este equipo realiza la combustión de la muestra a 1023 °C y seguidamente un análisis de cromatografía de los productos de la combustión. Se determina el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Por diferencia se calcula el contenido de oxígeno. El contenido de azufre no se determina, ya que su presencia en la biomasa es despreciable, con la excepción de algunas especies como la colza.
- **Relación atómica:** Las relaciones atómicas entre el oxígeno y el carbono y entre el hidrógeno y el carbono permiten una representación clara del grado de carbonización para una serie de combustibles. Esta representación se realiza a través del diagrama de Van-Krevelen, que se desarrolló originalmente para ilustrar el grado de carbonización o rango de los diferentes tipos de combustibles de carbón. También se pueden representar combustibles líquidos como el petróleo. Este mismo diagrama se emplea para la presentación de las relaciones atómicas de varios tipos de biomasa, sus carbonizados y los aceites obtenidos durante la pirólisis (ver Figura 3-1). De igual manera es posible representar los carbonizados de biomasa obtenidos a diferentes temperaturas.
- **Composición de la mezcla de gas:** Se estima a partir de los análisis de cromatografía, empleando un equipo Shimadzu GC-15A, que tiene un tamiz molecular 13X Porapak Q y la fase móvil está compuesta por una mezcla de 8,5 % de H₂ y 91,5 % de He. Para determinar los componentes se sigue la norma DIN 51872. A partir de la composición de la mezcla de gas se determina su composición elemental.

3.1.3. Poder calorífico

- **Para productos sólidos y líquidos:** Se determina con una bomba calorimétrica de acuerdo a la norma DIN 51900. Para hallar el poder calorífico superior e inferior se quema una muestra de combustible bajo condiciones establecidas. A través de la transformación de energía durante la combustión se incrementa la temperatura del calorímetro en relación a la temperatura inicial y se mide este incremento de temperatura. También se conoce la masa de la muestra en forma peletizada. A partir de estas mediciones, con la capacidad térmica del calorímetro conocida y considerando algunas correcciones para los productos de la combustión, es posible

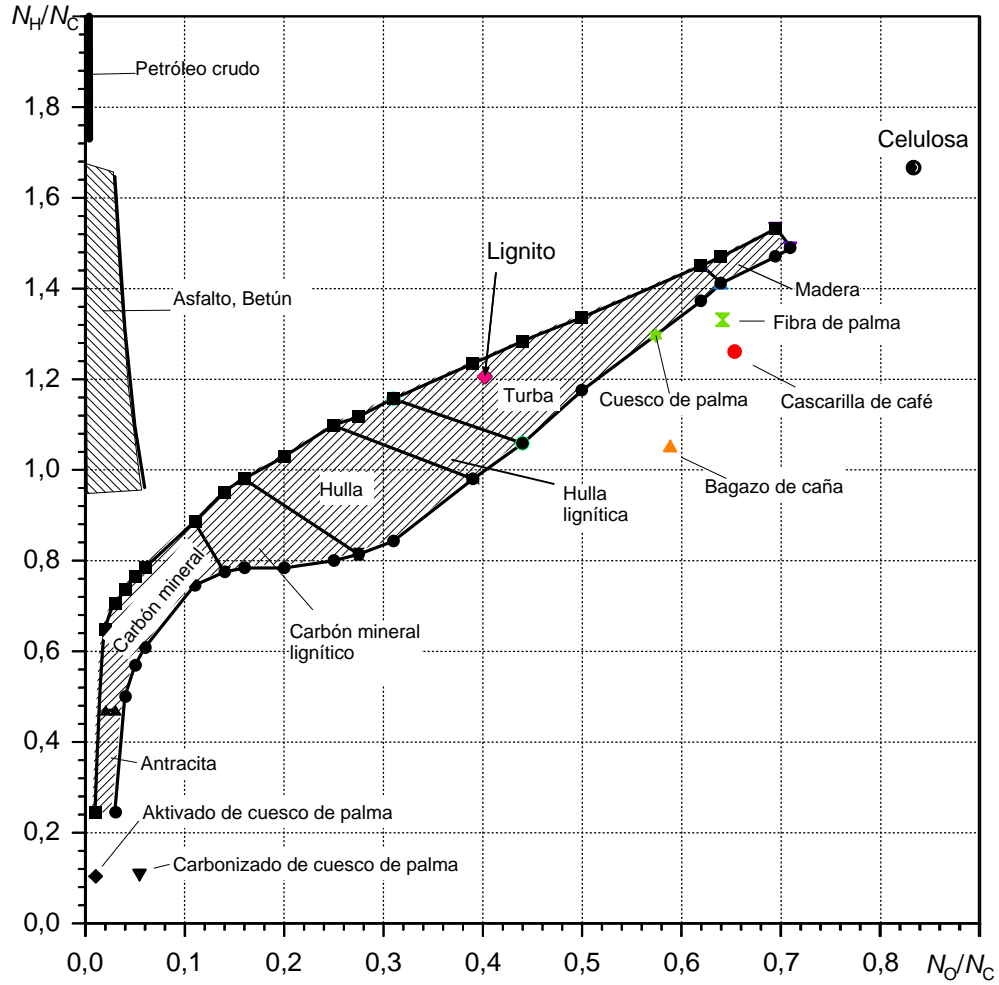


Figura 3-1: Diagrama de van Krevelen

hallar el poder calorífico. La realización de esta prueba es dispendiosa y demorada. Se realiza para las materias primas y para algunas muestras procesadas, que se identifican de manera correspondiente. Para las demás muestras sólidas y líquidas se emplea en este trabajo la correlación presentada por Boie [19] para combustibles sólidos, en la que debe indicarse la composición elemental en base normalizada (respecto a la unidad) y libre del contenido de humedad:

$$H_{o,wf}/(MJ/kg) = 34,83c_{wf} + 115,84h_{wf} + 10,47s_{wf} + 6,28n_{wf} - 10,80o_{wf} \quad (3-1)$$

Un estudio comparativo [18] entre mediciones y los valores obtenidos con esta correlación indica discrepancias menores al 4 % para diferentes tipos de biomasa. De igual manera, Wiest [100] obtiene diferencias menores al 2 % para mediciones con carbonizados de maíz producidos mediante pirólisis en un horno rotatorio, en comparación con los valores obtenidos a partir de la misma correlación de Boie. Sin

embargo, la diferencia es mayor para las muestras líquidas, siendo hasta del 8 % para el mismo trabajo de Wiest [100]. Esta diferencia se debe, parcialmente, a los problemas en la determinación exacta de la composición elemental de las muestras líquidas. Estas muestras no presentan una fase única por el elevado contenido de agua y el tamaño pequeño de las muestras que se analizan (aproximadamente 1 mg) amplían el margen de error. Estos problemas hacen difícil la obtención de muestras homogéneas para el análisis. Las correlaciones del poder calorífico según la composición elemental adquieren importancia porque no se cuenta con información sobre la entalpía de formación de los productos durante la pirólisis. Esto porque se desconoce la composición molecular exacta de los productos participantes en la reacción [100]. Para realizar el balance de energía se elige el punto cero de la entalpía térmica, según las condiciones establecidas en la definición del poder calorífico superior (298 K, 1013 mbar) según la norma DIN 5499, y se usa éste en lugar de la entalpía de formación. En este caso solamente se consideran diferencias, de tal forma que la elección del punto cero queda a discreción. Para determinar el poder calorífico inferior se considera el término de la entalpía de evaporación del agua formada durante la reacción y el valor determinado para el poder calorífico superior, según se indica en la norma DIN 5499.

- **Para el gas:** El poder calorífico de la mezcla gaseosa se determina a partir de su composición, según el análisis de cromatografía empleando el procedimiento y los valores indicados para cada gas en la norma DIN 51850.

3.2. Caracterización estructural

3.2.1. Análisis del tamaño de granos

Para este análisis es posible utilizar varios procedimientos que se basan en principios de medición diferentes. En el desarrollo de este trabajo se utiliza el análisis por tamizado en seco. Para ello se emplea un aparato de múltiples tamices de la marca Retsch tipo Vibro, equipado con vibración, que proporciona un movimiento perpendicular del material respecto a la base del tamiz. Este equipo emplea series de tamices para el análisis según la norma DIN 4188, con diámetro externo de 300 mm. La muestra de material de 300 g se deposita en el tamiz superior. Se inicia la prueba y se permite un tiempo de movimiento de 20 min para que la materia prima se reparta a través de las diferentes mallas. Este tiempo cumple con lo especificado en la norma DIN 22019 sobre la duración de la prueba para el análisis por tamizado. Después se pesa el material que permanece en cada tamiz y se determina la distribución del tamaño de granos.

3.2.2. Densidad

La densidad indica de manera general la relación entre la masa y el volumen de una sustancia. Para los combustibles sólidos es posible identificar diferentes tipos de densidad según el volumen que se considere en cada caso. La densidad a granel representa la relación entre la masa del sólido y el volumen total del recipiente que lo contiene. La densidad aparente se establece entre la masa del sólido y el volumen ocupado exclusivamente por las partículas, sin incluir el volumen entre ellas. Finalmente, la densidad verdadera considera la masa del sólido y el volumen ocupado por él, sin tener en cuenta el volumen entre partículas (externo), ni el volumen de poros dentro de las partículas.

- **Densidad a granel:** Representa el cociente de la masa vertida en un recipiente y el volumen de éste, cuando el material se deposita bajo condiciones establecidas. Se utiliza el procedimiento descrito en la norma DIN 51705, con una bureta de 100 ml y un canal vibratorio para la alimentación del material. El procedimiento es similar al descrito en la norma ASTM D2854, que se establece para determinar la densidad a granel de carbones activados. El material se transporta horizontalmente a través de un canal vibratorio desde la salida de un embudo, donde se deposita inicialmente, hasta la parte superior de otro embudo, ubicado encima de la bureta. Se debe regular la vibración de tal manera que se llene la bureta a 1 ml/s aproximadamente. La muestra se debe secar anticipadamente según la norma DIN 51718. Los resultados de esta prueba dependen de la humedad, de la distribución del tamaño de granos y del ensamble del propio dispositivo de medición, parámetros que se controlan según lo indica la norma DIN 51705.
- **Densidad aparente:** Para determinar esta densidad las partículas individualmente se consideran homogéneas; se excluye el volumen entre las partículas, pero sí se considera el volumen de sus poros. Esta densidad se determina por medio de un porosímetro de mercurio de la marca Carlo Erba, modelo Pascal 140. Se utiliza una probeta con peso conocido, que se somete a vacío de 1 Pa, y luego se llena con mercurio hasta una altura determinada. Se lleva la probeta hasta presión ambiente y se pesa nuevamente. Se desocupa y se limpia cuidadosamente, se vuelve a pesar y se deposita la muestra de material pesada con precisión de 0,1 mg y previamente secada. Se repite el procedimiento de vacío y llenado con mercurio en el equipo, para finalmente volver a pesar. Esta prueba es muy sensible a las condiciones de humedad de la muestra, de peso de la probeta (en vacío, con muestra y con mercurio) y de temperatura en el laboratorio. La densidad aparente se determina a partir de la diferencia en peso de las dos mediciones y según la masa de la muestra empleada.

Esta prueba se realiza en un laboratorio climatizado a 20 °C y se realizan mediciones cuidadosas de pesado. Se consigue repetir los resultados de esta densidad, para una muestra del mismo material, con precisión de 0,01 %.

- **Densidad verdadera:** representa la densidad de la sustancia pura, sin considerar el volumen entre partículas ni su porosidad interna. Para determinarla se emplea normalmente helio, por varios motivos. Es el gas noble que se adsorbe en menor medida, tiene un diámetro atómico pequeño y se comporta, bajo condiciones normales, como un gas casi ideal. Para la realización de esta prueba se siguen las indicaciones de la norma DIN 51913. En la Figura 3-2 se muestra esquemáticamente el montaje utilizado para determinar esta densidad. En el recipiente inferior de medida se ubica

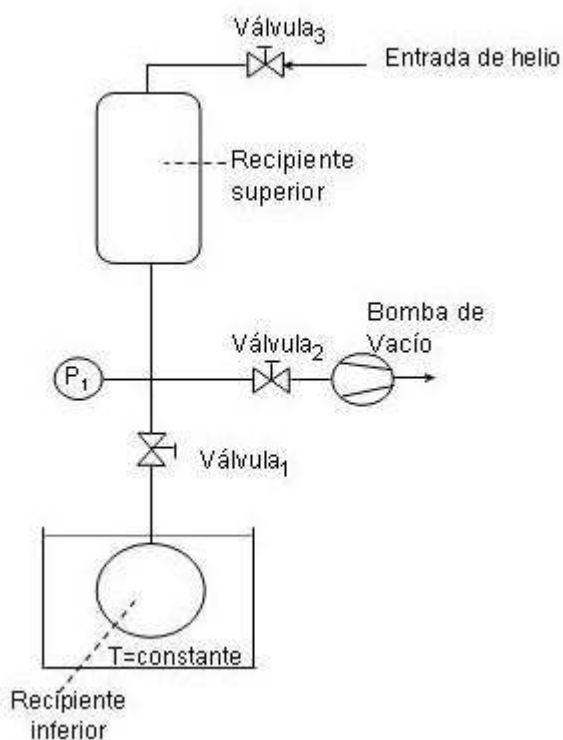


Figura 3-2: Montaje experimental para la determinación de la densidad verdadera

la muestra de material; se analizan muestras del orden de 100 g. El recipiente se somete a vacío y calentamiento hasta 106 °C, para el caso de materias primas de biomasa, y hasta 350 °C, en el caso de productos carbonizados o carbones activados. La muestra se mantiene a esta temperatura por 12 h para permitir que bajo las deficientes condiciones de transferencia de calor en vacío, se alcance la temperatura indicada en la muestra de material. Luego se permite un tiempo de enfriamiento de 12 h. Los volúmenes de los dos recipientes se conocen. El recipiente superior se llena con helio y se mide el gradiente de presión. Seguidamente se deja fluir el helio al

recipiente de medida y se mide nuevamente la presión. Con el uso de la ley de gases ideales se puede determinar el volumen de la muestra sólida.

3.2.3. Microestructura

Según la nomenclatura internacional de las normas IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, de sus siglas en inglés) se hace la siguiente clasificación de los poros de acuerdo a su tamaño [49, 93]:

1. **Microporos:** con radios menores a 1 nm.
 2. **Mesoporos:** con radios comprendidos entre 1 y 25 nm.
 3. **Macroporos:** con radios mayores a 25 nm.
- **Macro y mesoporosidad:** El volumen y la distribución de los macro y meso poros se determina a través de la inclusión de mercurio según la norma DIN 66133. Para la macro porosidad se emplea el mismo equipo utilizado para determinar la densidad aparente. El procedimiento que se sigue es el mismo indicado para hallar la densidad aparente, pero se permite el incremento de la presión en la probeta, hasta cerca de 4 bar. El equipo hace la medición automática de la variación del volumen de mercurio en el capilar de la probeta. Simultáneamente mide la variación de la presión. Posterior a este análisis se pesa la probeta y se lleva al equipo marca Carlo Erba, modelo Poros4000, en el que se hace la medición de la meso porosidad. En este equipo se deposita la muestra en un autoclave, que se llena con aceite para alta presión, y se sella. La presión aumenta hasta 4000 bar, que se mide de manera simultánea con la variación del volumen de mercurio en el capilar de la probeta. Es posible variar la tasa de incremento y decremento de la presión. Para ambos análisis se requiere realizar experimentos con la probeta con mercurio y sin muestra, para determinar los efectos debidos a la compresión del mercurio durante el análisis. Para la realización de esta prueba se deben tener las mismas precauciones en el procedimiento de medición indicadas en el análisis para la medición de la densidad aparente. Como resultados de estas mediciones se obtiene una densidad semi real, que excluye el volumen de macro y meso poros, pero no el volumen de micro poros; la densidad aparente y el porcentaje de porosidad de la muestra. Para la presentación de la curva de distribución de poros se hace uso de una escala logarítmica en base 1,2 que permite una presentación equidistante del intervalo de poros en función de su volumen. La información del volumen de los poros, según esos intervalos, se presenta

de manera diferencial y acumulada. En la Figura 3.5 se presentan los resultados de estas mediciones para el cuesco de palma.

- **Microporosidad y área superficial:** Se sigue la norma DIN 66131 para determinar la superficie específica total de materiales sólidos, a través de la adsorción de gas, según el modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [28]. Para realizar esta prueba se deben emplear gases que presenten buenas propiedades para la adsorción física y que tengan una interacción baja (fuerzas de Van der-Waals) con la superficie del sólido. Al disminuirse la presión, estos gases deben desorberse rápidamente. Generalmente se emplea nitrógeno a la temperatura de ebullición (77 K). Estas mismas condiciones se emplean en este trabajo. Para el análisis se utiliza un equipo de la marca Carlo Erba, modelo Sorptomatic 1990. Se someten las muestras a un vacío de 10^{-3} mbar. Las muestras carbonizadas del análisis se calientan durante su permanencia en vacío hasta 350 °C, con una tasa de calentamiento de 5 K/min; esta temperatura se sostiene por 12 h. Luego se deja enfriar la bureta con la muestra durante 12 h, antes de realizar la prueba de adsorción. Se emplean muestras entre 0,3 - 0,6 g pesadas con precisión de 0,1 mg. Estas muestras se pesan antes y después de la evacuación de gases en vacío y del calentamiento. El nitrógeno que se emplea es producido por la empresa Westfalen AG, con calidad 4.8 (99,998). El equipo mide continuamente la temperatura del baño de nitrógeno líquido, en el que se ubica la bureta, y tiene un depósito de reserva con nitrógeno líquido para mantener la temperatura en el baño de nitrógeno. También mide continuamente la presión de saturación p_0 .

El volumen de microporos en el intervalo de poros menor a 2 nm se determina según las ecuaciones de Dubinin y Radushkevich [49] y siguiendo las indicaciones de las normas DIN 66135-1 y DIN 66135-3. Esta última norma ha sido desarrollada originalmente para determinar el volumen de microporos de carbones activados.

4 Mecanismos de reacción y parámetros de la pirólisis de biomasa

Un mecanismo de reacción describe de manera detallada la manera como se presentan las reacciones químicas durante un proceso y permite establecer la variación de las propiedades químicas como la composición, la estructura y la energía de los reactantes, sus productos intermedios y los estados de transición durante el proceso. El mecanismo de reacción es además consistente con la estequiometría, que establece la relación entre las cantidades de sustancias que reaccionan en una reacción química particular y los productos que se forman; con la ley de velocidad o tasa de reacción y con el curso estereoquímico (referente a la química de los sólidos) de la reacción.

En el caso de la pirólisis de la biomasa no se ha establecido un mecanismo de este tipo. Ésta es precisamente la motivación de gran parte del trabajo de investigación que se adelanta actualmente. Lipska y Parker [66] comentan en 1966, que a pesar del trabajo extensivo de investigación experimental en la degradación térmica de la celulosa, la cinética y los mecanismos exactos del proceso permanecen en un estado de bastante controversia. Se puede agregar que la situación no ha cambiado mucho en este aspecto hasta la fecha actual.

Una clasificación inicial de las variables del proceso de pirólisis puede hacerse entre aquellas que dependen de la estructura de la biomasa y las que dependen de su composición química. En este sentido se han adelantado varios estudios sobre los efectos de las características estructurales de la biomasa en el desarrollo de la pirólisis. Se ha evaluado la influencia de la cristalinidad, el grado de polimerización (DP) y la orientación de las cadenas del material celulósico. Estos estudios han indicado que estas características afectan los mecanismos de reacción de la biomasa durante la pirólisis [23, 15, 16, 26, 25, 90]. No obstante, Milne y Soltys [71] concluyen de su trabajo que los efectos estructurales de la biomasa en la pirólisis rápida son mucho menores que los debidos a las impurezas inorgánicas presentes en la materia prima. La biomasa es muy sensible a los efectos catalíticos de la materia mineral o ceniza. La presencia de extractos también afecta el desarrollo de las reacciones durante la pirólisis.

Estas anotaciones indican la complejidad de las reacciones químicas que se presentan durante la pirólisis de la biomasa. A continuación se presentan separadas en tres intervalos de temperatura, algunas de las hipótesis planteadas para explicar los mecanismos que se pueden estar presentando a nivel molecular durante las reacciones de la pirólisis de celulosa. El comportamiento de la celulosa durante su degradación térmica se considera representativo del comportamiento de la biomasa durante la pirólisis.

4.1. Hipótesis sobre los mecanismos de reacción

En la Figura 4-1 se muestra un esquema de la secuencia de reacciones propuesta por Antal [4] para la pirólisis de celulosa, que puede usarse como guía para los comentarios que se hacen a continuación. Para facilitar la descripción de la pirólisis de la biomasa que se hace en esta sección, en la Figura 4-2 se muestra la variación de la masa en función del incremento de la temperatura de una muestra de cuesco de palma obtenida a partir de un análisis de termogravimetría. Esta información se complementa con las curvas obtenidas del análisis en continuo de algunos componentes del gas generado. La manera experimental en que se obtiene y se analiza esta información se presenta de manera detallada posteriormente.

4.1.1. Temperaturas menores a 250 °C

En este intervalo de temperatura se inicia la formación principalmente de CO, CO₂, H₂O y carbonizado.

Se han detectado diferencias en el comportamiento de degradación térmica entre la celulosa en estado cristalino y amorfo, que han sido interpretadas de manera diferente. Para Broido [23, 46], la celulosa amorfa forma menos carbonizado y más materia volátil, debido a los procesos de deshidratación de esta zona. Por otra parte, para Basch y Lewin [15, 16] la mayor energía de activación de la celulosa cristalina está asociada con la formación de levoglucosano (1,6-anhydro-β-D-glucopyranose), es decir, con una mayor pérdida de peso en la zona cristalina, que conduce a una formación mayor de levoglucosano. El levoglucosano es una de las mayores fracciones en peso de los condensados obtenidos de la pirólisis, cuando se han evitado las reacciones secundarias. De acuerdo a los resultados de otros estudios esta hipótesis es la que ha recibido mayor apoyo experimental [4].

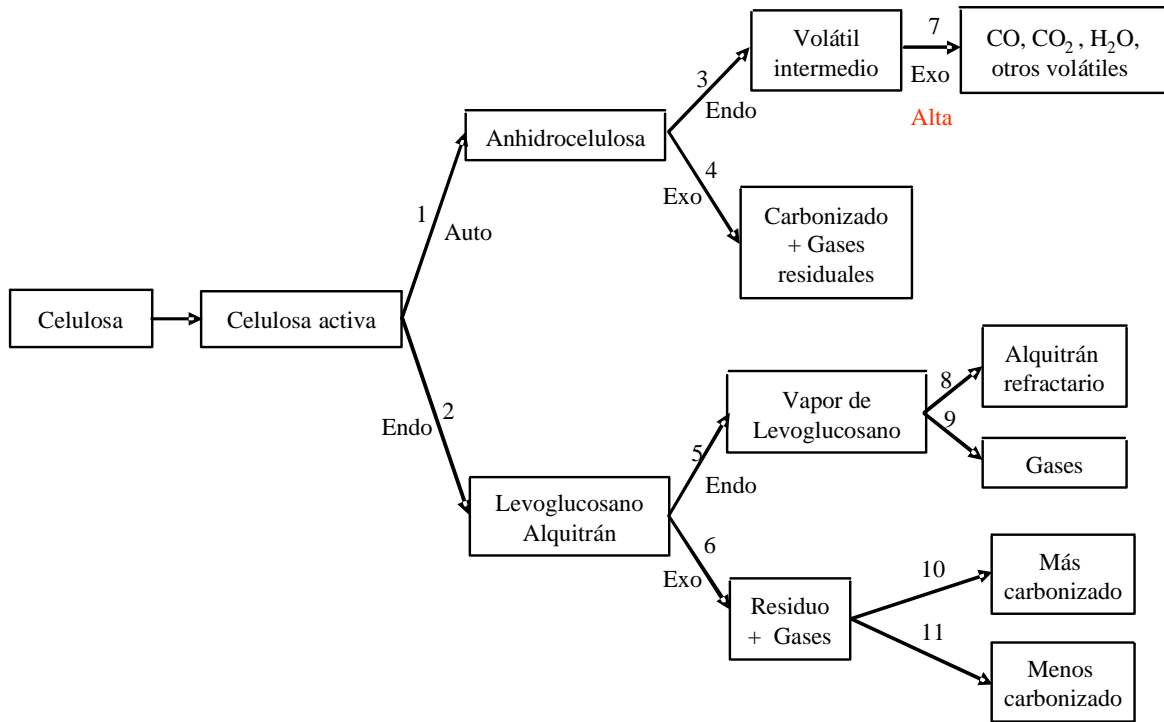


Figura 4-1: Esquema de rutas de reacción durante la pirólisis de celulosa [4]. Los términos auto, endo y exo se refieren a reacciones autotérmicas, endotérmicas y exotérmicas, respectivamente.

Otro efecto que se ha estudiado es el proceso de despolimerización. Para explicar el proceso de escisión de enlaces que ocasiona la disminución del grado de polimerización (DP) desde cerca de 2500 a 200 para temperaturas inferiores a 250 °C, se han formulado dos hipótesis [4, 38]:

- La ruptura de enlaces ocurre en los puntos de mayor esfuerzo en el polímero, en la frontera donde se encuentran las regiones cristalinas y amorfas [23].
- La disminución en el grado de polimerización es un proceso de escisión de enlaces al azar [90].

También se ha estudiado el grado de orientación de los enlaces en la celulosa, que tiene efectos en la manera en que se presentan los enlaces cruzados. Cuando la orientación es alta, la distancia entre cadenas es corta, lo que promueve la formación de los enlaces cruzados o intramoleculares. Por otra parte, el aumento de la distancia entre cadenas disminuye la posibilidad del tipo de cruzamiento generado por los efectos térmicos, lo que disminuye la formación de residuo sólido o carbonizado. Para explicar los mecanismos de formación de los enlaces intramoleculares o cruzados, se han formulado las siguientes hipótesis:

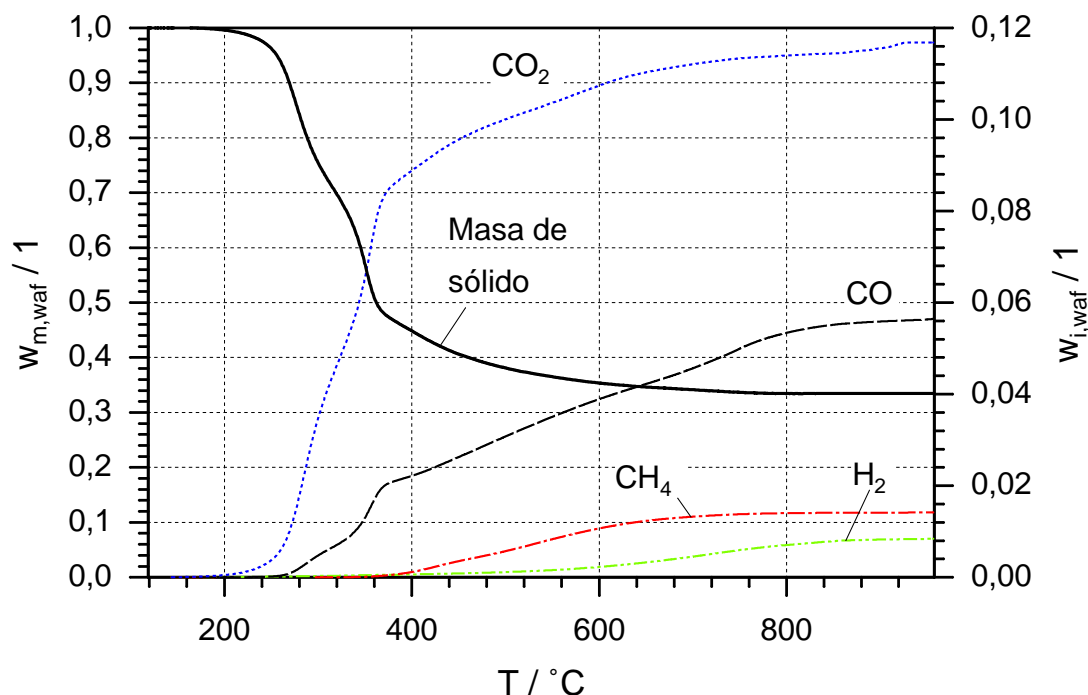


Figura 4-2: Variación de la masa sólida y generación de gases durante la pirólisis de biomasa (cuesco de palma) en un equipo de termogravimetría ($\kappa=3$ K/min).

- Estos enlaces son generados por la formación de radicales libres (electrones dispares).
- Los enlaces se forman por medio de un mecanismo de carbocatión (un carbocatión es un catión con un número par de electrones y una fracción significativa del exceso de carga positiva localizada en uno o más átomos de carbono).

En la revisión bibliográfica de Antal [4] se hacen descripciones más detalladas de estas hipótesis y se indican varias fuentes bibliográficas adicionales.

4.1.2. Temperaturas de 250 a 500 °C

Debido a la rápida degradación que se da en el material y a los efectos catalíticos en este intervalo de temperatura, no es posible continuar el estudio de los efectos estructurales que ya se han presentando en la primera etapa de la pirólisis, especialmente los debidos a la cristalinidad y a la orientación de las cadenas.

En este intervalo de temperatura se generan principalmente carbonizado, materia volátil condensable y gases (CO_2 , CO). También se ha iniciado ya la formación de metano y de hidrógeno. La degradación térmica en esta etapa ocurre por la reacción de despolimer-

ización. Para explicar los mecanismos de esta reacción, que es decisiva en el proceso de la pirólisis, se han formulado dos hipótesis:

- Los enlaces de la glucosa se rompen de tal manera que cada uno de los fragmentos moleculares entre los que se presenta el rompimiento, conserva uno de los electrones del enlace. En este caso la despolimerización toma lugar por un mecanismo de radicales libres [46, 45]. Este tipo de rompimiento de los enlaces se conoce como homólisis.
- El mecanismo de ruptura de los enlaces de la glucosa se presenta a través del rompimiento de un enlace covalente, de tal manera que cada uno de los electrones del enlace permanece con uno de los dos fragmentos entre los cuales se rompe el enlace. En este caso la despolimerización procede de un carbocatión intermedio [62, 89]. Este tipo de rompimiento de enlaces se conoce como heterólisis.

Ambas hipótesis se han sometido a pruebas experimentales, pero ninguna de las dos ha sido falsada de manera definitiva. En la revisión bibliográfica de Antal [4] se hace una descripción amplia de estas dos posiciones. Golova [45] presenta una revisión bibliográfica en la que formula críticas a los argumentos que defienden el mecanismo de escisión heterolítico. De otra parte, Shafizadeh [89] presenta una recopilación de los resultados de su extenso trabajo de investigación, en el que propone la escisión de enlaces por un mecanismo heterolítico.

A partir de los trabajos de Piskorz et al. [79] y Radlein et al. [81] ha sido posible reconocer dos rutas durante la pirólisis de la celulosa. Una ruta conduce a la formación de levoglucosano y la otra produce glicolaldehído. Los trabajos de Evans y Milne [79, 81] muestran el gran efecto de las sales y los iones metálicos en la productividad de las dos rutas de reacción. El contenido de estos elementos en la pirólisis de la biomasa determina en gran medida la relación en peso para las fracciones de sus productos. Para intentar explicar el mecanismo de estos efectos, Piskorz et al. [80] sugieren que los cationes polares alcalinos pueden cubrir los extremos libres de la cadena e impedir la propagación de la cadena de reacción del levoglucosano. Entre tanto, Essig et al. [37] proponen un mecanismo de escisión heterolítica en la parte media de la cadena para explicar la formación de levoglucosano.

4.1.3. Temperaturas mayores a 500 °C

Para temperaturas superiores a 500 °C se continúa con la formación de monóxido y dióxido de carbono y producen H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 y otros hidrocarburos pesados. No se

tiene certeza si estos productos provienen de las reacciones que se presentan a menor temperatura. También es posible que la pirólisis de la celulosa a elevadas temperaturas se produzca a través de una ruta química diferente. En la pirólisis a temperaturas bajas y moderadas se forma poco CO en relación al CO_2 . A temperaturas elevadas y con el uso de velocidades de calentamiento elevadas, la proporción que se forma de CO es mucho mayor. También se generan hidrocarburos que no se encuentran en los productos de la pirólisis a temperaturas bajas y moderadas. Estos hechos han sido interpretados mediante la hipótesis de que existe una ruta para la pirólisis de la biomasa a elevadas temperaturas, que implica la fragmentación del anillo de glucosa en CO y H_2 [59].

Evans y Milne [38] presentan un interesante estudio de la caracterización molecular de los productos generados durante la pirólisis de la biomasa. Sus resultados indican que durante su descomposición la madera se comporta como la suma de sus componentes, con pocas o ninguna especie derivada de la interacción de los principales componentes del polímero. La degradación térmica de los hidrocarburos que conforman la fase volátil generada a través de las reacciones primarias de la pirólisis se da a través de la formación de hidrocarburos (y sustancias oxigenadas) de menor peso molecular, hasta la formación final de alquitrans aromáticos, H_2 , CO, CO_2 y H_2O . En la Figura 4-3 se presenta el esquema propuesto por Evans y Milne [38] para explicar las rutas de reacción durante la pirólisis de la biomasa.

En la siguiente sección se analizan los efectos de las principales variables del proceso de pirólisis de biomasa en la distribución de sus productos.

4.2. Parámetros del proceso de pirólisis de biomasa

La complejidad y las variaciones en la composición química de los diferentes tipos de biomasa y la gran cantidad de variables del proceso son responsables de la generación de la gran cantidad y variedad de componentes presentes en los productos de la pirólisis. Esta situación ha impedido enormemente la comparación de resultados entre experimentos realizados bajo condiciones diferentes de equipo y procesamiento. En esta sección se presentan las principales variables del proceso de pirólisis, separadas en tres grupos. También se indican sus efectos en la distribución porcentual de los productos obtenidos.

4.2.1. Características físicas y químicas de la biomasa

Según las características físicas y químicas de cada tipo de biomasa se pueden obtener diferentes fracciones de materia volátil y sólida para las mismas condiciones de proce-

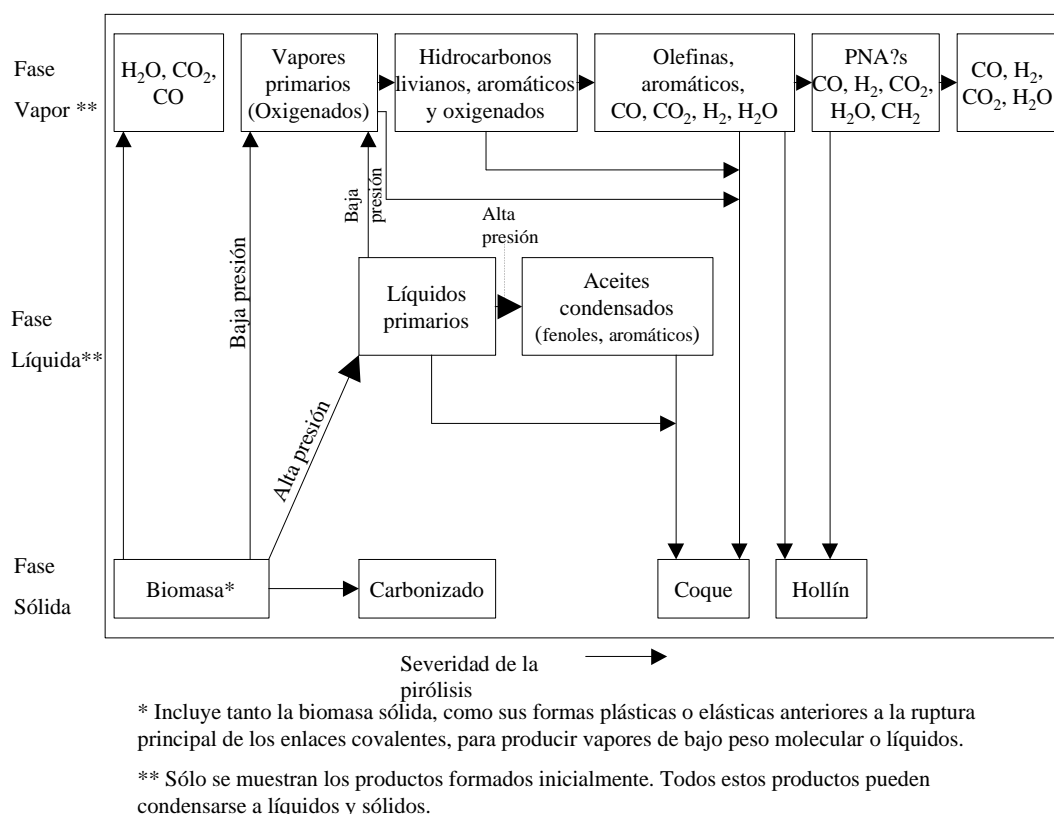


Figura 4-3: Secuencia de reacciones durante la pirólisis de biomasa propuesto por Evans y Milne [38].

samiento. En el capítulo anterior se mencionaron algunos de los efectos de los parámetros estructurales como el grado de polimerización, la orientación de los enlaces y la estructura cristalina o amorfa de la biomasa en la formación de productos sólidos o volátiles.

Dentro de las características físicas de la biomasa el tamaño de grano tiene una influencia importante en las reacciones de la pirólisis. Entre mayor sea el tamaño de grano, mayor es el tiempo necesario para que los productos primarios de la pirólisis abandonen la partícula. Este factor promueve el desarrollo de reacciones secundarias entre las fases volátil y sólida. Igualmente, un mayor tamaño de partículas genera la presencia de gradientes térmicos. Un efecto similar al del tamaño de grano se puede presentar debido a la cama de material, que puede promover reacciones de recondensación de la fase volátil en la superficie de las partículas.

Como ya se ha mencionado, los efectos de la composición química son decisivos en las reacciones de la pirólisis. La influencia de la ceniza se manifiesta en un aumento del material carbonizado, al permitir que se den reacciones que favorecen su formación a menor

temperatura. En otros trabajos se amplía el estudio de estos efectos [95, 96, 82].

Los extractos ocasionan un retraso en la descomposición de la materia prima a temperaturas hasta de 300 °C y posteriormente una leve disminución del material carbonizado [50]; no obstante, en este aspecto hace falta adelantar más trabajo experimental.

También se han determinado algunos efectos debidos a los principales componentes de la biomasa. Los tipos de biomasa de maderas duras y productos como las cáscaras de nueces y coco están conformados por fracciones mayores de lignina. La mayor presencia de este componente está asociado con mayores rendimientos de la fracción de carbonizado durante la pirólisis.

De manera general, los efectos de las variables físicas y químicas principales de la biomasa durante el proceso de pirólisis se pueden resumir así:

- El aumento del tamaño de grano de la materia prima promueve las reacciones secundarias en el interior de la partícula.
- El aumento del tiempo de contacto de la fase volátil con la cama de material promueve las reacciones secundarias en la parte externa de las partículas. Este efecto se incrementa cuando se tienen tasas de evacuación bajas de la fase volátil del reactor y para lechos de material mayores y más densos.
- La ceniza y los extractos presentes en la biomasa catalizan las reacciones de la pirólisis de la biomasa e influyen de manera decisiva en la distribución de las fracciones de sus productos.
- La presencia de fracciones mayores de lignina en la biomasa genera mayores fracciones de material carbonizado en la pirólisis.

Aún así, se debe considerar que la remoción del material inorgánico se hace generalmente con lavados ácidos, que afectan la cristalinidad y el grado de polimerización de la celulosa y pueden dejar trazas de ácido en la biomasa. Además, el uso de muestras demasiado pequeñas puede no ser representativo y conducir a mediciones imprecisas. Aún durante la pirólisis en recipientes parcialmente cerrados de muestras de 0,5 mg de celulosa Avicel de alta pureza (con contenido de ceniza de 40 ppm) en equipos de termogravimetría, se ha detectado la presencia de reacciones secundarias [95]. Estas experiencias indican la dificultad de lograr mediciones absolutas en el intervalo dominado químicamente y sin la presencia de reacciones secundarias durante la pirólisis de biomasa.

4.2.2. Condiciones de calentamiento

El perfil tiempo-temperatura al que se somete la biomasa afecta la rapidez y extensión en que se presentan las reacciones químicas y la distribución y composición de los productos obtenidos.

El aspecto menos conocido de la pirólisis son las interacciones entre las fases volátil y sólida, que conllevan reacciones secundarias exotérmicas. Las tasas de calentamiento bajas y moderadas, sin la evacuación rápida de la fase volátil de la zona de reacción, permiten un contacto prolongado de esta fase con el residuo sólido. De esta manera se contribuye a que se presenten reacciones secundarias de recondensación, al incremento de la fracción sólida y a las reacciones adicionales de la fase volátil [12]. Las tasas de calentamiento del orden de 50 - 150 K/s y la evacuación rápida de la fase volátil, evitan el contacto prolongado y las reacciones heterogéneas entre esta fase y el residuo sólido. De esta forma se disminuye la fracción final del carbonizado. Los tiempos de permanencia cortos de la fase volátil a la temperatura de reacción ayudan a evitar en gran medida las reacciones secundarias. En la medida en que se aumenta el tiempo de permanencia de la fase volátil a temperaturas elevadas en el reactor, se presenta la degradación sucesiva de los componentes de esta fase. Se supone que los productos generados provienen de reacciones secundarias del levoglucosano, en su interacción con la matriz de material sólido, y de las reacciones de degradación térmica de los hidrocarburos pesados de la propia fase volátil [38, 20]. Este tipo de degradación térmica también recibe el nombre de craqueo.

En general, entre mayor sea la tasa de calentamiento, mayores son las diferencias entre las temperaturas del reactor y las temperaturas de la biomasa que se procesa. Este efecto se conoce como atraso térmico y se debe a la diferencia entre los flujos de calor del reactor al material que se procesa y viceversa. También se tiene la influencia de las capacidades de calentamiento y de los calores de transición y de reacción de la biomasa [72]. Este atraso térmico ocasiona un error sistemático en la medición de la temperatura, que se hace mayor a tasas de calentamiento elevadas, especialmente cuando el termopar no se ubica directamente en la muestra que se está procesando [13]. La evacuación rápida de la materia volátil puede contribuir al enfriamiento de la matriz sólida y pueden presentarse, adicionalmente, los efectos debidos al transporte de calor y de masa dentro de las partículas procesadas.

El calentamiento homogéneo de las partículas se ve afectado por el espesor de éstas. Los gradientes de temperatura ocasionan que el material reaccione inicialmente en la superficie y de manera progresiva en el interior de la partícula, al aumentar la temperatura. Así,

la fracción volátil proveniente del interior de la partícula cruza una capa de material ya carbonizado y con una temperatura mayor, lo que promueve las reacciones secundarias. Entre éstas es posible la presencia de reacciones de oxidación que reducen la materia volátil, rica en contenido de oxígeno, y que incentivan la gasificación del carbonizado. Este efecto puede compensar la influencia generada por el tamaño de grano en la formación de carbonizado. Grønli [50] presenta un amplio estudio experimental y teórico sobre los gradientes de temperatura en partículas de biomasa. También se han adelantado otros trabajos adicionales que reportan y amplían los estudios sobre los efectos térmicos en la pirólisis de biomasa [65, 35, 86].

Para finalizar esta sección se presentan de manera resumida las influencias principales de las condiciones de calentamiento durante la pirólisis de biomasa:

- Las tasas de calentamiento bajas y moderadas sin la evacuación rápida de la fase volátil promueven la formación de carbonizado al permitir mayores tiempos de contacto entre las fases volátil y sólida.
- Las tasas de calentamiento elevadas inhiben la formación de carbonizado.
- El proceso de pirólisis a temperaturas elevadas promueve la formación de la fase volátil.
- Las tasas de calentamiento elevadas promueven la presencia de gradientes térmicos durante el calentamiento de la cama de material y en la parte interna de las partículas de biomasa. Estos fenómenos promueven la presencia de reacciones secundarias.

4.2.3. **Atmósfera de reacción**

La mayor influencia de la atmósfera de reacción se refleja en las reacciones secundarias. Estas reacciones se presentan al permanecer la materia volátil generada en contacto con el material sólido o en la zona de reacción a temperaturas elevadas. La realización del proceso en vacío permite la evacuación rápida de los productos primarios de la pirólisis, evitando su degradación posterior. El desarrollo del proceso bajo presión permite el contacto por mayor tiempo de la fase volátil con el material sólido, presentándose reacciones secundarias entre estas fases. En este campo, Antal et al. [8, 7, 11, 10] han desarrollado importantes avances teóricos y aplicados, en los que han logrado la producción de altas fracciones de carbonizado (hasta del 40 % en relación a la biomasa inicial), a partir de procesos a presiones elevadas y con diversos tipos de biomasa.

El efecto de la presencia de vapor de agua en la atmósfera de reacción durante la pirólisis no se ha definido claramente. Hasta temperaturas cercanas a los 600 °C no se observan efectos notables en la composición del gas ni en la distribución de los productos en experimentos de termogravimetría a presión atmosférica. A mayores temperaturas se presenta mayor reactividad en la gasificación del carbonizado con el vapor de agua. Antal et al. [9] no detectan diferencias apreciables en la pirólisis de celulosa en atmósfera de vapor de agua y de nitrógeno. Para el caso del O₂ y el aire, los efectos de la reacción del carbonizado a temperaturas elevadas, son mucho mayores que los debidos al vapor de agua y pueden desencadenar la combustión con llama del carbonizado. El CO₂ también contribuye a la reacción del carbonizado a elevadas temperaturas, pero su reactividad es mucho menor, entre 2 - 5 veces, que la correspondiente al vapor de agua. La reactividad del H₂ es apreciable solo a presiones elevadas.

La influencia de estas variables en la distribución de los productos generados se puede resumir así:

- La realización del proceso bajo atmósferas en vacío, inhibe el desarrollo de reacciones secundarias.
- El aumento de la presión en el proceso de pirólisis promueve la ocurrencia de reacciones secundarias y conduce a la formación de mayores fracciones de carbonizado.
- La utilización de flujos altos para el gas de arrastre, con el objetivo de evacuar rápidamente la fase volátil del reactor, permiten la obtención de fracciones altas de materia volátil condensable.
- El aumento del tiempo de permanencia de la fase volátil en la zona de reacción a elevadas temperaturas, promueve la formación de gas permanente.
- La realización del proceso de pirólisis en atmósferas reactivas como H₂O, CO₂ y aire, promueven las reacciones de oxidación de las fases volátil y sólida, especialmente a temperaturas mayores a 600 °C.

Para finalizar este capítulo sobre la influencia de los parámetros del proceso de pirólisis de biomasa en la distribución de sus productos, se presenta un resumen de las condiciones que permiten minimizar los efectos debidos a las reacciones secundarias y la determinación de la cinética de reacción en el intervalo dominado químicamente:

- Uso de muestras pequeñas y bien distribuidas en la superficie del crisol empleado.
- Uso de muestras con tamaño de grano pequeño.

- Remoción del material inorgánico de la biomasa.
- Uso de muestras libres de humedad.
- Ejecución del proceso en atmósferas inertes o en vacío.
- Uso de velocidades de calentamiento bajas, que disminuyen los gradientes térmicos dentro de las partículas y promueven el calentamiento homogéneo.
- Evacuación y enfriamiento rápidos de la fase volátil que se forma durante la pirólisis a través del uso de flujos de gas de arrastre adecuados.

Hasta este punto se han descrito en el presente texto los mecanismos moleculares que se pueden presentar durante la pirólisis de la biomasa y la influencia de las variables del proceso en la distribución de las fracciones de sus productos. También se han indicado las condiciones de procesamiento que optimizan la medición de la cinética de reacción en el rango dominado químicamente. En el capítulo siguiente se analizan algunos de los modelos de reacción que se han propuesto para describir las secuencias de reacciones que se pueden estar presentando durante la pirólisis de la celulosa y la biomasa.

5 Modelos cinéticos de reacción

En la descomposición térmica de la biomasa se presentan una variedad infinita de reacciones químicas sucesivas, paralelas y competitivas. El estudio de un problema de estas características es posible mediante simplificaciones que contemplan la descripción de la reacción o grupo de reacciones que limitan la tasa global de reacción. La interpretación más plausible para una cinética global de este tipo es asumir que existe un paso limitante de la tasa de reacción, que tiene una elevada energía de activación, dentro de un mecanismo complejo de reacción [98]. Algunas de las posibles transformaciones que pueden contribuir al paso limitante en la tasa de reacción son las siguientes [38]:

- La disminución en el grado de polimerización.
- El rompimiento inter - e intramolecular de los enlaces de hidrógeno para formar una estructura menos rígida, como una zona de transición vidriosa.
- La formación de un reactivo intermedio a partir del rompimiento del enlace de la glucosa, como una especie de radical libre o iónica.
- Algún tipo de conversión interna en la conformación molecular de la estructura de carbohidratos de la biomasa.

La búsqueda del mecanismo real de reacción reviste interés científico básico y contribuye en el aspecto tecnológico al diseño y optimización de reactores y procesos de acuerdo a sus variables y los productos deseados. Un paso en la búsqueda de los mecanismos reales de reacción ha sido la formulación de secuencias de reacción para la pirólisis, a través de modelos con hipótesis que abarcan desde el nivel molecular hasta el nivel fenomenológico a través de las variables del proceso.

Dentro de los modelos que se han propuesto se puede hacer una clasificación de acuerdo a su estructura. En la Figura **5-1** se indican en orden cronológico de publicación los principales esquemas de reacción de los modelos propuestos para la pirólisis de celulosa y biomasa. Estos modelos se describen brevemente a continuación y se pueden clasificar en cuatro grupos: los modelos de una reacción global sencilla; los modelos de reacciones múltiples (modelos 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9 y 12); los modelos centrados en la formación de

productos (modelos 6, 8 y 11) y el modelo 10, que se clasifica como un modelo semi global de reacción con múltiples reacciones.

5.1. Modelos de una reacción global sencilla

Los modelos de este tipo utilizan una reacción de un paso y una energía de activación. Presentan el inconveniente de requerir a priori una masa final de carbonizado. Estos modelos han sido empleados ampliamente en la descripción de la velocidad de reacción de la celulosa. Son modelos sencillos que se ajustan bien a la información experimental obtenida durante la pirólisis de la biomasa en equipos de termogravimetría y su aplicación se ha extendido a los demás componentes en su estado original en la biomasa. De esta manera se asume que la degradación térmica de la biomasa es la suma de la descomposición de cada uno de sus componentes (hemicelulosa, celulosa, lignina). Esta suposición la plantean algunos investigadores desde la década de 1950 [17]. Estos modelos tampoco permiten la predicción del comportamiento de generación de los productos de la pirólisis en función de la temperatura, debido a que se establece una relación fija entre los productos en las ecuaciones para determinar los parámetros cinéticos de reacción. Este inconveniente ha motivado la presentación de modelos semiglobales, que intentan superar estas dificultades. Modelos de una reacción global sencilla han sido utilizados por Várhegyi et al. [97], Órfao et al. [78] y Grønli [50], entre otros. Son los modelos que mejor describen hasta la fecha el estado de desarrollo experimental y teórico de la pirólisis de celulosa y de biomasa.

5.2. Modelos de reacciones múltiples

Las secuencias de reacción para este tipo de modelos constituyen la base de los primeros esquemas de reacción para la pirólisis de la celulosa y fueron formulados según los estudios iniciales de los cambios estructurales de la celulosa durante la pirólisis y de acuerdo a los productos obtenidos mediante su procesamiento. Estos modelos consideran dos reacciones básicas, de carácter paralelo y competitivo. Una de estas reacciones es de deshidratación y es la principal responsable de la formación de carbonizado. A esta reacción también se asocian la producción de CO, CO₂ y H₂O. La otra reacción toma lugar a través de la despolimerización y conduce a la formación de materia volátil condensable, especialmente de levoglucosano. Otros modelos se han formulado a partir de algunas modificaciones en las secuencias de reacción de los modelos originales. En este sentido, se han incluido reacciones adicionales a las reacciones de deshidratación y despolimerización, o se han empleado esquemas de reacciones en cadena en lugar de las reacciones competitivas.

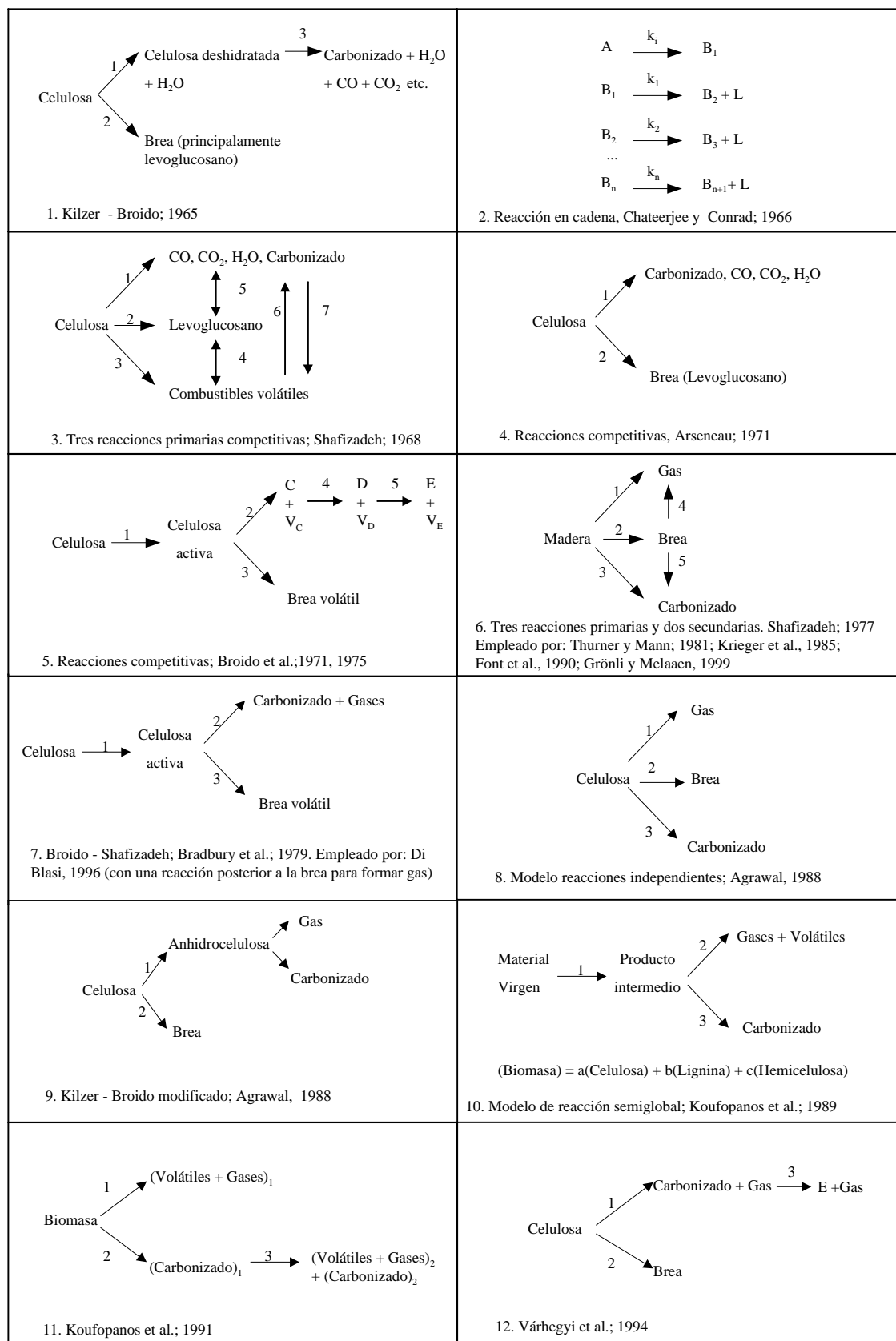


Figura 5-1: Modelos de reacción propuestos para la pirólisis de celulosa y biomasa.

5.3. Modelos centrados en la formación de los productos

En estos modelos se asumen reacciones competitivas separadas para describir la formación y distribución de productos, pero no se considera la composición química de la biomasa. Este tipo de modelos permite la predicción del comportamiento de la generación de los productos en función de las variables del proceso, como el incremento de la temperatura y de la tasa de calentamiento. Aún sin pertenecer al grupo de los modelos que intentan representar los mecanismos reales de reacción, estos modelos han mostrado ser una herramienta útil en la solución de los problemas de ingeniería relativos al diseño de reactores y procesos.

5.4. Modelos semiglobales de reacción

Estos modelos describen la secuencia de las reacciones durante la pirólisis empleando un esquema de tres reacciones independientes y paralelas, de los componentes de la biomasa (hemicelulosa, celulosa y lignina) y hacen uso simultáneamente de un modelo cinético para la formación de los productos (gases, condensados y sólidos). De esta manera intentan relacionar las características químicas de la biomasa con la formación de las fracciones de los productos de la pirólisis. Koufopoulos et al. [64] y Font et al. [40] utilizan modelos de este tipo. Estos últimos autores emplean el modelo para la pirólisis rápida de cáscaras de almendras. En su trabajo suponen reacciones de primer orden para describir la descomposición de las fracciones de hemicelulosa, celulosa y lignina, y la formación de productos líquidos, gaseosos y sólidos.

5.5. Descripción de los modelos de reacción

A continuación se hace una descripción de los modelos de reacción principales propuestos para la pirólisis de celulosa y biomasa, que se muestran en la figura 5-1:

- Modelo 1. Modelo de reacción de Kilzer-Broido: En 1965 Kilzer y Broido [62] proponen un modelo de reacción para la pirólisis de la celulosa, que comprende tres pasos. El primer paso es ligeramente endotérmico y conduce a la formación de celulosa deshidratada (anhidrocelulosa) y agua mediante la deshidratación intermolecular. Un segundo paso endotérmico, que compite con el primero a mayor temperatura, conduce a la formación de levoglucosano por medio de reacciones de despolimerización. El tercer paso es de carácter exotérmico y genera hidrocarburos, H_2O y carbonizado a partir de la reacción posterior de la anhidrocelulosa ya formada.

- **Modelo 2. Modelo de reacción en cadena:** Chateerjee y Conrad [32] y Chateerjee [31] proponen un modelo de reacción en cadena para la pirólisis de la celulosa, en el rango de 270 - 310 °C. El modelo está formado por dos pasos. Estos autores suponen una reacción inicial por rompimiento al azar de la cadena y la escisión de los enlaces de la glucosa, seguida por una reacción de propagación de despolimerización por pasos y la formación de levoglucosano. El trabajo experimental de estos autores sólo se realiza a 3 K/min. Esta condición favorece la formación de anhidrocelulosa (y carbonizado), a expensas de la secuencia de la reacción en cadena propuesta. Además, el intervalo de temperatura que se cubre es estrecho y no se muestra el ajuste del modelo cinético propuesto con la información experimental. El modelo es interesante por su enfoque a la formación de levoglucosano, pero debe modificarse para que incluya la formación de carbonizado y probarlo en un intervalo mayor de temperatura, como lo anota Antal [4].

- **Modelo 3. Modelo de tres reacciones competitivas de Shafizadeh:** En 1968 Shafizadeh [88] propone un modelo global de tres reacciones primarias para la pirólisis de la celulosa. En este modelo la reacción 1 corresponde a la deshidratación y carbonización para velocidades bajas, formando carbonizado, CO, CO₂ y H₂O a partir de la celulosa. Esta reacción se presenta a mayor velocidad que las reacciones 2 y 3. La reacción 2 implica la ruptura de los enlaces de la glucosa y la formación de levoglucosano. La reacción 3 es de fisión y desproporción y conduce a la formación de combustibles volátiles. Shafizadeh postula la existencia de la tercera reacción competitiva, considerando que aún bajo las condiciones más ideales se obtiene la formación de productos volátiles ligeros como el CO, CO₂ y H₂O, que mantienen su relación molar en el rango de temperatura de 100 - 280 °C. Sin embargo, estos argumentos parecen brindar soporte adicional a la reacción 1 de deshidratación y carbonización. También indica la presencia de reacciones secundarias entre los productos de las tres reacciones iniciales.

- **Modelo 4. Modelo de reacciones competitivas de Arseneau:** En 1971 Arseneau [14] presenta un esquema de reacción compuesto por dos reacciones competitivas que conducen a la formación de carbonizado, materia volátil y H₂O y a la formación de brea volátil, compuesta principalmente por levoglucosano. Arseneau considera, a partir de información experimental, que la presencia de una tercera reacción durante la pirólisis de la celulosa debe asociarse con la descomposición posterior de la brea formada mediante la reacción 2. De esta manera, modifica el modelo 1 propuesto por Kilzer y Broido.

- Modelo 5. Modelo de reacciones competitivas de Broido: El primer modelo cinético con capacidades predictivas a través de la determinación de las constantes cinéticas de reacción lo desarrollan Broido y su grupo [27, 24]. Estos autores encuentran en su estudio experimental que diferentes tipos de pretratamientos térmicos de la celulosa entre 230 - 275 °C, anteriores a la pirólisis a 370 °C, arrojan fracciones diferentes de material carbonizado. A partir de la interpretación de estos resultados lanzan la hipótesis de que se presenta un mecanismo competitivo de degradación, que involucra las reacciones de despolimerización que no forman carbonizado y las reacciones de deshidratación, que forman el 36 % en peso de carbonizado. La celulosa reacciona para formar la llamada celulosa activa. Esta celulosa reacciona posteriormente mediante dos mecanismos competitivos para formar brea volátil (sin carbonizado) o productos intermedios sólidos C, D, y E, por medio de una secuencia consecutiva de reacciones. Estas reacciones van acompañadas por la formación de volátiles. En este modelo la dependencia de la temperatura de cada una de las constantes de la velocidad de reacción se aproxima con la ecuación de Arrhenius.
- Modelo 6. Modelo de tres reacciones competitivas para la biomasa: Shafizadeh [91] presenta un modelo que incluye tres reacciones que conducen a la formación de gas, brea y carbonizado. Adicionalmente, se consideran dos reacciones posteriores de la brea, que forman gas y más carbonizado. Este tipo de modelos ha sido utilizado por Thurner y Mann [94], Krieger et al. [30] y Grønli y Melaaen [51].
- Modelo 7. Modelo de Broido-Shafizadeh: En 1979 Bradbury et al. [21] presentan una versión simplificada del modelo 5 (de reacciones competitivas) propuesto por Broido [27, 24], en el que excluyen las reacciones D y E. Este modelo es conocido normalmente como el modelo Broido-Shafizadeh y ha sido tal vez el modelo que más se ha utilizado en trabajos de simulación. Di Blasi [34] emplea este modelo con la adición de una reacción posterior de la brea para formar gas.
- Modelo 8. Modelo de tres reacciones independientes para celulosa: Lo presenta Agrawal [1] y lo emplea para describir la pirólisis de celulosa con tres reacciones para la formación de brea, gas y carbonizado. Considera que las reacciones de formación de carbonizado y gas no están ligadas porque la relación de sus pesos es variable en función de la temperatura durante la pirólisis. Los modelos de este tipo no se deben interpretar como si fuese posible la conversión total de la materia prima a uno sólo de los productos de la pirólisis, en detrimento de los otros productos. Este hecho no se presenta porque las energías de activación para la formación de los tres tipos de productos son de orden similar [1].

- Modelo 9. Modelo de Kilzer - Broido modificado: Agrawal [2] realiza una modificación del Modelo 1, ya descrito. En su modelo la descomposición posterior de la anhidrocelulosa ocurre por medio de dos reacciones competitivas que forman gas y carbonizado, respectivamente. De esta manera intenta mejorar la capacidad de predicción de la formación de los productos durante la pirólisis.
- Modelo 10. Modelo de reacción semiglobal: Koufopoulos et al. [64] intentan correlacionar la velocidad de reacción de la pirólisis con sus componentes para presentar un modelo que se pueda emplear para cualquier tipo de biomasa. La velocidad de reacción de la biomasa durante la pirólisis la consideran como la suma de las velocidades de los componentes individuales: hemicelulosa, celulosa y lignina. Cada uno de estos componentes contribuye en la suma de los productos de la pirólisis de acuerdo a su contenido en la biomasa original. De acuerdo a esta hipótesis, asumen que las posibles interacciones entre los componentes de la biomasa y los posibles enlaces entre estos componentes tienen un efecto despreciable en el curso de la pirólisis. El primer paso de la secuencia de reacciones se considera de orden cero y no lo asocian con pérdida de masa en la biomasa. Las dos reacciones que siguen son de carácter competitivo y conducen a la formación de gases y productos volátiles y a la formación de carbonizado. Las tres reacciones propuestas se ajustan a la ley de velocidad de Arrhenius. Para las reacciones 2 y 3 emplean órdenes de reacción de 1,5. Consideran que al representar la reacción global de una gran cantidad de reacciones elementales, un orden de reacción mayor a la unidad es más adecuado para su modelo.
- Modelo 11. Modelo de Koufopoulos et al.: Koufopoulos et al. [65] emplean un modelo con dos reacciones primarias, que conducen a la formación de volátiles y gases y a la formación de carbonizado. Los productos de la reacción 1 interactúan con el carbonizado, que se forma mediante la reacción 2. A través de esta reacción 3 se obtienen carbonizado y productos volátiles y gases modificados. La velocidad de reacción de las reacciones 1 y 2 la representan a través de una ley de potencias simple y asumen que tienen el mismo orden de reacción. La reacción del carbonizado con los productos primarios de la pirólisis la representan a través de un esquema cinético de primer orden.
- Modelo 12. Modelo de Várhegyi-Antal: En 1994 Várhegyi et al. [99] realizan una serie de experimentos para someter a prueba el modelo de Broido-Shafizadeh [21]. El estudio lo motiva el amplio uso del modelo y la aparente discrepancia con los resultados experimentales, mostrada a través de su utilización en varios trabajos. A partir de pretratamientos térmicos a temperaturas constantes a 250, 260, 275, 286, 370 y 500 °C, Várhegyi y Antal encuentran que la reacción C es dominante

en la secuencia de la parte superior del esquema del modelo 5, mostrado en la Figura 5-1. De esta manera la reacción D se torna superflua. Como parte de su estudio, estos investigadores encuentran que la información cinética para la pirólisis de la celulosa se representa de mejor manera por medio del esquema del modelo 4 propuesto por Arseneau [14], con la adición de la reacción E . Esta reacción describe la descomposición del producto intermedio C a mayor temperatura. Las fracciones de material sólido obtenido por Várhegyi et al. [99] son mucho menores que las fracciones obtenidas por Broido et al. [24]. Este resultado indica la presencia de reacciones secundarias, que se atribuyen al tamaño relativamente grande de las muestras de celulosa utilizadas por este último grupo, del orden de 100 - 250 mg. También es conveniente anotar que la cadena de pasos propuesta, que promueve la formación del carbonizado, no es relevante para el diseño de reactores ya que se necesitan pretratamientos térmicos muy prolongados, del orden de 15 h o más [12].

5.6. Estudios comparativos de los modelos

Algunos estudios se han dedicado a la evaluación del comportamiento de los modelos de reacción propuestos para la pirólisis de celulosa y biomasa. En su tesis doctoral Grønli [50] evalúa los modelos de una reacción global sencilla, de reacciones paralelas independientes y de tres reacciones competitivas, con y sin reacción posterior de la brea. De su estudio con diferentes tipos de celulosa logra establecer que las curvas de variación de la masa durante la pirólisis se pueden describir bien con un modelo de una reacción sencilla de primer orden de reacción y energías de activación entre 210 a 280 kJ/mol. A partir de estudios de celulosa con contenidos de 15 % de hemicelulosa y de cuatro especies diferentes de madera, encuentra que las curvas de pérdida de masa en los análisis de termogravimetría se pueden representar bien por medio de un modelo de reacciones paralelas e independientes, mediante las reacciones de los componentes (celulosa y hemicelulosa). Este autor encuentra dificultades para detectar el pico de reacción que supuestamente se asocia con la reacción de la lignina en la biomasa.

Várhegyi et al. [97] también evalúan modelos cinéticos con reacciones paralelas independientes, reacciones competitivas, reacciones sucesivas y modelos combinados. Estos autores establecen que la descomposición de la celulosa Avicel se describe bien por medio de una reacción simple de primer orden. Las suposiciones de reacciones paralelas independientes y de reacciones sucesivas arrojan para estos investigadores ajustes y parámetros cinéticos casi idénticos para la mayoría de sus experimentos con diferentes materiales como celulosa, hemicelulosa y bagazo de caña. De esta manera, la distinción entre estos modelos

sólo la pueden hacer según consideraciones químicas. Estos mismos autores establecen a partir de los parámetros cinéticos obtenidos de las curvas de análisis diferenciales de termogravimetría (DTG) del bagazo de caña, que se cumple la hipótesis de Shafizadeh y McGinnes [92] referente a la descomposición independiente de los mayores componentes en un material lignocelulósico.

Di Blasi [36] realiza un estudio comparativo por medio de la modelación matemática de algunos de los esquemas de reacción que se muestran en la Figura 5-1. En las anotaciones siguientes se hace referencia a los esquemas de reacción de acuerdo a la numeración que los distingue en esa figura. Para la pirólisis de celulosa compara los modelos 5, 7, 8 y 12. Algunas de las conclusiones de ese estudio son:

- El modelo 12 predice las menores formaciones de carbonizado y gas y la mayor formación de brea.
- El modelo 8 simula un proceso de conversión muy lento y predice una formación mayor de gas y carbonizado y menor de brea que los demás modelos.
- En todos estos modelos, para velocidades de calentamiento mayores, se obtienen mayores fracciones de brea y menores de gas y carbonizado, tendiendo a valores finales constantes en todos los modelos.
- Para velocidades de calentamiento elevadas la mayor parte de la degradación toma lugar a temperaturas promedio mayores y las fracciones de los productos tienden a ser independientes de la tasa de calentamiento.
- Se sigue un comportamiento similar por parte de todos los modelos respecto al efecto de la temperatura. Para la relación de la fracción de brea respecto a la fracción de gas y carbonizado conjuntas, la temperatura de estabilización es un poco mayor a 580 °C para el modelo 8. Para los demás modelos esta temperatura es un poco mayor a 480 °C.
- Se corroboran los resultados de Várhegyi et al. [99], referentes al modelo 7 de Broido-Shafizadeh para la degradación de la celulosa. De este estudio se determina que la reducción inicial en el grado de polimerización no es un paso limitante de la tasa de reacción. Este resultado indica que este paso de la secuencia de reacciones puede omitirse para la cinética en el régimen químico.
- La diferencia en la formación de carbonizado se atribuye a los efectos de las reacciones secundarias, que se ven reflejados en la simulación debido a las constantes

cinéticas obtenidas en equipos y condiciones diferentes para los modelos comparados.

- Se sugiere que la reacción a elevadas temperaturas está controlada térmicamente y no químicamente, debido a la reacción altamente endotérmica de formación de la brea, y así, la imposibilidad de aumentar la temperatura del substrato, que es enfriado por el calor de evaporación.
- Se considera el modelo 12 como representante de una cinética intrínseca (dominada químicamente) de la celulosa. Se concluye que un acoplamiento apropiado de esta cinética con los fenómenos de transporte en la partícula y la inclusión de efectos singulares de partícula en la modelación de reactores, puede ser utilizado para la predicción de la conversión de la celulosa en condiciones de reactores de mayor tamaño.
- Los modelos 8 y 9 indican la presencia elevada de efectos de transporte.
- Los modelos 5 y 7 se aproximan bien al modelo 12 y pueden ser utilizados para describir los efectos individuales de partícula en los modelos de reactores, siempre en cuando los tamaños sean comparables a los utilizados en los experimentos para determinar la cinética química.

En el mismo estudio Di Blasi [36] realiza la simulación con las secuencias de reacción y las constantes cinéticas de algunos de los modelos propuestos para la pirólisis de la biomasa. De esa manera evalúa y compara los modelos 6 y 10; adicionalmente, realiza la evaluación del modelo 6 de las tres reacciones independientes usando tres grupos de constantes cinéticas determinados por diferentes investigadores [94, 30, 40]. De acuerdo a los resultados de la simulación de estos modelos, se pueden presentar las siguientes conclusiones:

- De acuerdo a las constantes cinéticas de cada modelo, las reacciones competitivas se establecen entre dos de las fracciones de los productos. Así, para algunos de estos modelos la competencia se establece entre la formación de carbonizado y la formación conjunta de gas y brea. En otros modelos la competencia ocurre entre la formación del gas y la brea. Para el modelo 10 la formación de estos últimos productos está ligada y solamente se observa una competencia entre la formación de carbonizado y la fracción total de materia volátil.
- Se predicen fracciones finales de residuo sólido diferentes con cada modelo. Con estos modelos la fracción de carbonizado que se obtiene es generalmente mayor que

la simulada para los modelos de la celulosa y los tiempos de conversión son comparables. Además, con el uso del modelo 6 con las constantes cinéticas reportadas en el trabajo [94] se obtiene una fracción constante de carbonizado en función del aumento de la temperatura o la velocidad de calentamiento.

- Por otra parte, aún experimentos en lecho fluidizado a bajas temperaturas, donde son despreciables las reacciones secundarias, muestran un aumento de la fracción del gas con el aumento de la temperatura, contrario a las predicciones del modelo 6 [94].
- Estos modelos para la pirólisis de la biomasa muestran una gran diferencia aún desde el punto de vista cualitativo. Di Blasi asocia estos problemas con las condiciones experimentales que se usan en la determinación de las constantes cinéticas. En los modelos 10 y 6 [94] se usan muestras con partículas de gran tamaño ($0,8 < x < 1$ mm). En la determinación de las constantes cinéticas del modelo 6 [40] se emplean velocidades de calentamiento elevadas (del orden de 20 K/ms), lo que sugiere la presencia de limitaciones en la transferencia de calor y de masa. El estrecho rango de temperatura utilizado en el modelo 6 [94] puede ser responsable de la fracción constante que se simula para el carbonizado en función de la temperatura, lo que está en desacuerdo con pruebas experimentales. Adicionalmente, para el modelo 6 [40] el uso de un combustible diferente a la madera, en este caso cáscaras de nueces, puede ser responsable de las variaciones respecto a las simulaciones con los demás modelos.
- El uso de órdenes de reacción iguales a la unidad en el modelo 10, a cambio del orden 1,5 empleado en el modelo original, puede haber hecho el proceso más rápido que los demás modelos. El mayor inconveniente de este modelo es que no diferencia entre el alquitrán y el gas.
- Para el modelo 6 [30], que no está asociado con información experimental específica, se asume que predice a grandes rasgos el comportamiento de la biomasa durante la pirólisis.

Del anterior estudio bibliográfico de los modelos para describir las secuencias de reacciones durante la pirólisis de celulosa y biomasa, se toman las siguientes conclusiones para el desarrollo del presente trabajo:

- La degradación térmica de la biomasa se describe bien a través de tres reacciones, que se asocian con la degradación de tres pseudo componentes. Varios investigadores relacionan estos tres componentes con la hemicelulosa, la celulosa y la lignina presentes en la biomasa.

- Un esquema de reacciones paralelas e independientes de primer orden se ajusta bien a la información experimental obtenida durante la pirólisis de biomasa.
- La velocidad de reacción se describe bien por medio de la función de Arrhenius.

En el siguiente capítulo se presenta la descripción teórica para determinar los parámetros cinéticos a partir de la información experimental correspondiente.

6 Cinética de reacción

La cinética de reacción describe la relación entre la velocidad de una reacción química y las variables que influyen en ella. Los parámetros que determinan las reacciones químicas dependen del tipo de reacciones, que pueden ser homogéneas o heterogéneas. En las reacciones homogéneas interviene una sola fase y se determinan por la temperatura y las concentraciones de los reactantes. Las reacciones heterogéneas se presentan entre dos fases y son determinadas adicionalmente por las propiedades de dichas fases. En sistemas gas-sólido es de especial importancia conocer el transporte de masa y calor a través de la superficie porosa del material. Si estos procesos suceden lentamente se pueden presentar gradientes en la temperatura y la concentración de los reactantes dentro del sólido, lo que origina velocidades de reacción diferentes en el reactor. Estos efectos de transferencia de calor y de masa tienen mayor influencia en las reacciones rápidas como la combustión. En sistemas donde el transporte de calor y de masa ocurre rápidamente, la velocidad de reacción es influenciada principalmente por la reacción química, o sea por el reordenamiento o redistribución de átomos para formar nuevas moléculas. La etapa que controla la velocidad de reacción se identifica como la etapa que transcurre más lentamente en un sistema que reacciona. El transcurso de una reacción química esta compuesto de varias reacciones elementales; el conjunto de éstas se denomina mecanismo de reacción. Su determinación es normalmente difícil de alcanzar pues existen muchos productos intermedios cuya existencia no es posible determinarla. Normalmente se utiliza un mecanismo hipotético o modelo para la interpretación de la cinética de reacción.

6.1. Cinética de reacción en la modelación de reactores

Por medio de la modelación de reactores es posible simular la respuesta de un proceso a variaciones en sus parámetros para condiciones específicas en un reactor. Esta tarea constituye una herramienta básica en las labores de diseño y optimización de procesos.

El punto de partida para el modelamiento de un reactor es la determinación de sus ecuaciones de balance. La caracterización completa del sistema se obtiene al realizar los balances de masa y de especies, el balance de cantidad de movimiento para la determi-

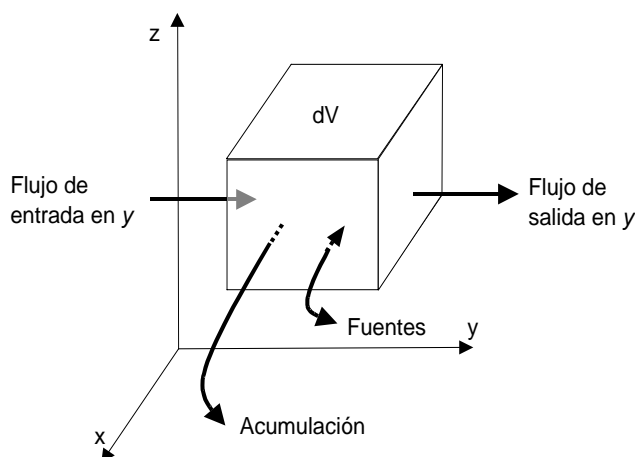


Figura 6-1: Balance para un elemento de volumen dV .

nación de la velocidad y el balance de energía para la determinación de las temperaturas en el reactor. En general, una ecuación de balance expresa que en un elemento de volumen dV del reactor, el cambio con respecto al tiempo de la propiedad que se estudia (acumulación) se debe a la diferencia entre sus flujos de entrada y salida (transporte) y a su generación o consumo (fuentes). Como fuentes se pueden considerar por ejemplo la energía de reacción o la masa de un reactante, generados o consumidos durante una reacción química. En procesos en que se considera constante la velocidad del flujo de gas o en los cuales se conoce su variación, no es necesario establecer el balance de impulso. En procesos isotérmicos o en los cuales se conoce la variación de la temperatura en el reactor, no es necesario realizar el balance de energía. La Figura 6-1 presenta un elemento de volumen dV de un reactor con los flujos de entrada y salida en el eje y y los términos de acumulación y fuentes en el sistema. En un balance completo se deben considerar además los flujos en los ejes x y z . La ecuación diferencial de balance se puede expresar en forma general así:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \vec{\varphi} + Q \quad (6-1)$$

donde s es la propiedad que se balancea (masa, energía o cantidad de movimiento) y el término de acumulación viene dado por su derivada con respecto al tiempo; $\nabla \vec{\varphi}$ es la variación en el caudal debida a fenómenos de transporte (convección y difusión) y Q representa las fuentes en el sistema.

Como propiedad para el balance de masa se toma generalmente la densidad o la concentración de los componentes. El término de la generación o consumo de masa se representa por medio de la velocidad de reacción (r_i). De esta manera se puede escribir el balance

de masa para un componente i , así:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{\varphi}_i + r_i \quad (6-2)$$

Esta ecuación indica que se requiere utilizar una expresión para la velocidad de reacción en las labores de diseño y modelación de reactores. En los casos en que se pueden despreciar los efectos debidos a los fenómenos de transporte se obtiene directamente a través de la Ec. 6-2 una expresión para la velocidad de reacción.

6.2. Velocidad de reacción

La velocidad de reacción indica la variación de la cantidad de una sustancia en función del tiempo y el lugar donde ocurre la reacción. Para reacciones homogéneas la reacción ocurre en todo el volumen disponible de tal manera que la velocidad de reacción se puede expresar como:

$$r_i = \frac{1}{V} \left(\frac{dn_i}{dt} \right) \quad (6-3)$$

La velocidad equivalente de una reacción química se relaciona con la velocidad de consumo o formación de los componentes (i) que participan en ella por medio del coeficiente estequiométrico, así:

$$r = \frac{r_i}{\nu_i} \quad (6-4)$$

Al reemplazar la Ec. 6-3 en la Ec. 6-4, se obtiene:

$$r = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{\nu_i dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}, \quad (6-5)$$

donde $\frac{dn_i}{\nu_i}$ se denomina variable de transformación (ξ) y representa el cambio de una cantidad equivalente de la reacción global.

Una ecuación cinética expresa la relación funcional entre la velocidad de reacción y las variables de operación. Esta relación puede determinarse a partir de un análisis diferencial por medio de la expresión $r = f(T, c)$ o de manera integral por medio de la expresión $c_i = g(T, c, t)$, donde f y g representan funciones de las variables indicadas. La selección del tipo de análisis depende del reactor y del proceso utilizado. Para el caso de resultados de termogravimetría se realiza el análisis por el método diferencial a través de la relación:

$$r = r(T, c) = k(T)f(c) \quad (6-6)$$

Donde $k(T)$ es el término dependiente de la temperatura y $f(c)$ es el término dependiente de la concentración de los reactantes. Este tipo de análisis se denomina análisis de cinética formal de reacción.

Cada una de las funciones $k(T)$ y $f(c)$ se expresan por medio de relaciones que contienen parámetros cinéticos que se determinan a partir del análisis de resultados experimentales en reactores de laboratorio que simulan las condiciones de un proceso industrial.

6.2.1. Expresión para la velocidad de reacción

Los dos términos de la Ec. 6-6 se pueden estudiar separadamente. Así, bajo condiciones isotérmicas se estudia el comportamiento de la concentración de los reactantes mediante su variación relativa. Con esta información se ha establecido que la dependencia de la concentración en la velocidad de reacción se puede expresar como un producto de potencias de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$f(c) = \prod c_i^{n_i} \quad (6-7)$$

El término n_i , denominado orden de reacción, describe la probabilidad de que dos moléculas se encuentren y reaccionen para formar el producto. Cuando se tienen varios reactantes, el orden global de reacción n está dado por la suma de los órdenes parciales de reacción de cada componente i . Para reacciones homogéneas como la pirólisis, en la que interviene un solo reactante, la Ec. 6-7 consta de un solo término.

Un exponente de grado cero indica que la reacción es independiente de la concentración de la cantidad de masa que aún no ha reaccionado; un exponente de grado uno indica que la reacción depende proporcionalmente del material que permanece sin reaccionar. De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos en la pirólisis de la biomasa y especialmente de la celulosa, se ha obtenido una buena representación de la información experimental por medio de una reacción simple con orden de reacción $n = 1$. El empleo de órdenes de reacción diferentes a la unidad encuentra dificultades en su interpretación física y química.

El término dependiente de la temperatura ha sido descrito por medio de la función de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (6-8)$$

El factor preexponencial k_0 es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura según la teoría de colisión y directamente proporcional a la temperatura según la teoría del estado

de transición. Al considerar esta relación de proporcionalidad para el factor preexponencial, se obtiene:

$$\begin{aligned} k(T) &\propto T^m e^{-\frac{E_A}{RT}} \\ &= k'_0 T^m e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad 0 \leq m \leq 1 \end{aligned} \quad (6-9)$$

En esta relación el término exponencial es mucho más sensible a la temperatura, por lo que se considera el término T^m constante, a partir de lo cual se obtiene la función de Arrhenius (Ec. 6-8).

Según las Ec. 6-4 y 6-6 se obtiene para la velocidad de reacción de un componente i :

$$r_i = \nu_i k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} c_i^{n_i} \quad (6-10)$$

Por medio de un análisis de termogravimetría es posible realizar estudios cinéticos mediante la medición de la variación de la masa de un material con respecto al tiempo (o la temperatura) cuando éste es sometido a procesos de transformación termoquímica. Para el análisis de la cinética de reacción en el rango dominado químicamente la forma constructiva y las condiciones de operación deben ser tales que se cumplan las siguientes condiciones durante la experimentación (ver mayores detalles en el Capítulo 4):

1. No se presentan fenómenos de transporte en la fase sólida.
2. Los gases y productos condensables de la pirólisis se transportan rápidamente fuera de la zona de reacción. No existe acumulación de estos productos en la muestra.
3. Se evitan en gran parte las reacciones secundarias debido a la salida rápida de los productos de reacción.
4. La temperatura es constante en toda la muestra.

Ya que la estructura y el peso molecular del material utilizado no se conocen, no es posible hacer los cálculos de la velocidad de reacción con respecto a la concentración según la Ec. 6-10. En los análisis de termogravimetría se mide la variación de la masa. Adicionalmente es posible determinar la masa total de los gases generados a partir de las fracciones molares de cada uno de los componentes de la mezcla de gas. De esta manera se puede realizar el cálculo de la velocidad de reacción basado en la masa $w_i = m_i/m_o$. Suponiendo que el coeficiente estequiométrico en base másica para todos los componentes es el mismo, la velocidad equivalente de reacción es igual a la velocidad de cada uno de los componentes. Despreciando los efectos debidos a fenómenos de transporte en la Ec. 6-2, ésta se puede escribir así:

$$r_i = \frac{dw_i}{dt} = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} w_i^{n_i} \quad (6-11)$$

Los valores desconocidos en la ecuación anterior son los parámetros de la cinética formal (k_0 , E_A y n_i). En los análisis de termogravimetría se controla la velocidad de calentamiento $\kappa = \frac{dT}{dt}$. Esta velocidad es normalmente constante, a partir de lo cual se puede expresar la velocidad de reacción de la masa en relación a la temperatura:

$$q_i = \frac{r_i}{\kappa} = \frac{dw_i}{dT} = \frac{k_0}{\kappa} e^{-\frac{E_A}{RT}} w_i^{n_i} \quad (6-12)$$

6.2.2. Determinación de los parámetros cinéticos

En las Ec. 6-11 y 6-12 el término w_i representa la cantidad de material orgánico w_{bm} presente en la muestra que se encuentra en la termobalanza. La masa de biomasa que reacciona m_{bm} no se puede medir directamente en la termobalanza, ya que la señal obtenida representa la suma del material orgánico que no ha reaccionado y el pirolizado que ya se formó. En el caso de una reacción irreversible se puede calcular m_{bm} suponiendo que el carbonizado formado corresponde en todo momento a la relación $m_{p,\infty}/m_{bm,o}$, así (ver Figura 6-2):

$$m_p = (m_{bm,o} - m_{bm}) \frac{m_{p,\infty}}{m_{bm,o}} \quad (6-13)$$

Esta hipótesis equivale a afirmar que se obtiene la misma relación de masa $w_i = \frac{m_i}{m_0}$ para cualquier temperatura durante el procesamiento, cuando se permiten tiempos de reacción suficientemente largos a cada temperatura.

La masa de material orgánico m_{bm} se puede determinar entonces a partir de la diferencia entre la masa medida m y el carbonizado formado m_p (Ec. 6-15) obteniéndose la expresión:

$$m_{bm} = m_{bm,o} \frac{m - m_{p,\infty}}{m_{bm,o} - m_{p,\infty}} \quad (6-14)$$

La fracción de material orgánico respecto a la masa inicial se puede calcular según la siguiente relación:

$$w_{bm} = \frac{m_{bm}}{m_{bm,o}} = \frac{m_{waf} - m_{p,\infty}}{m_{bm,o} - m_{p,\infty}} \quad (6-15)$$

En la Figura 6-2 se muestran las curvas de la masa medida por la termobalanza y la masa de biomasa calculada.

A partir del plan experimental realizado y los resultados experimentales obtenidos debe ser posible encontrar de manera sencilla los parámetros de la ecuación cinética utilizada. La selección de la ecuación de velocidad apropiada se facilita cuando es posible representar las relaciones entre los datos medidos de manera lineal y cuando se puede determinar la

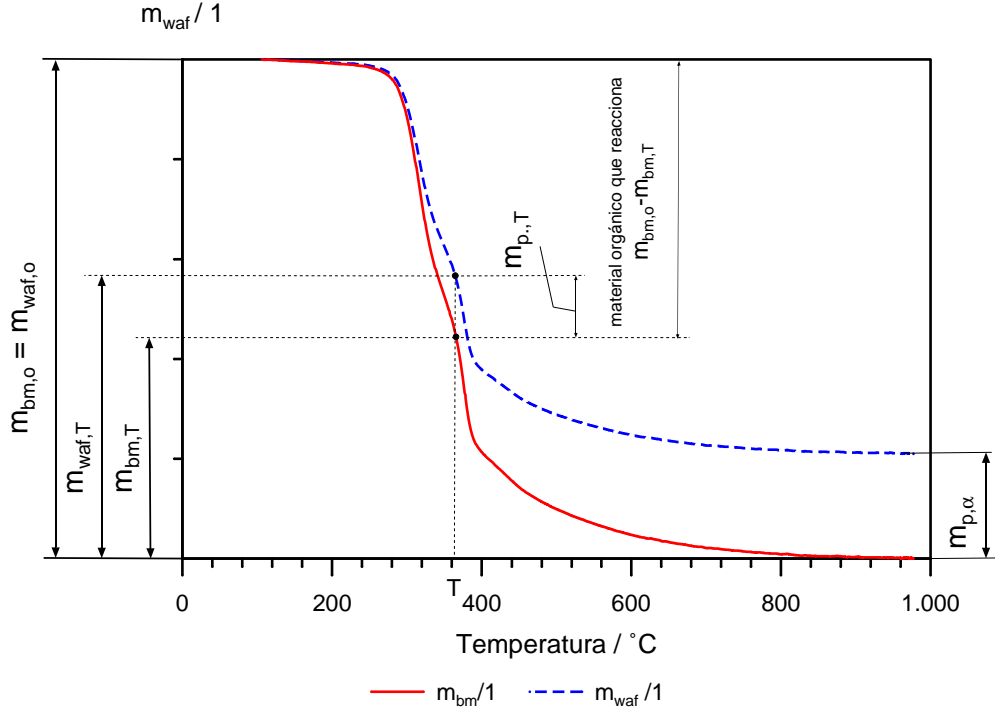


Figura 6-2: Cálculo de la masa de material orgánico (m_{bm}). El subíndice T indica los valores medidos a la temperatura T .

influencia de una de las variables del proceso (cuando las demás permanecen constantes) por medio de experimentos específicos. Para el caso en que se usa el método diferencial con base en la Ec. 6-11 y con orden de reacción $n_{bm}=1$, se obtiene:

$$\left(\frac{dw_{bm}}{dt} \right) = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (6-16)$$

aplicando el logaritmo natural a cada término de esta ecuación se obtiene la relación lineal:

$$\ln \left(\frac{dw_{bm}}{dt} \right) = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (6-17)$$

Con la información experimental para w_{bm} y $\frac{dw_{bm}}{dt}$, se realiza una gráfica del primer término de la Ec. 6-17 en función de $\frac{1}{T}$ y se logra una línea recta con pendiente $-\frac{E_A}{R}$ y corte con el eje de las ordenadas en $\ln k_0$.

Para el caso de la pirólisis de biomasa, los modelos de este tipo reciben crítica en el sentido de que poseen un número suficiente de variables libres que pueden ajustarse adecuadamente a cualquier curva experimental. Sin embargo, algunos autores [4, 36] afirman que para un mecanismo adecuado de reacción solamente un grupo de valores cinéticos se

ajusta bien a las curvas experimentales y los efectos de la velocidad de calentamiento. De manera contraria, para un mecanismo no adecuado de reacción no se logra obtener un buen ajuste de las curvas experimentales con el modelo cinético, a pesar del gran número de variables libres para el ajuste de la curva. Estas anotaciones también son válidas de acuerdo a los resultados de las simulaciones hechas por Di Blasi [36], con diferentes modelos y constantes cinéticas de reacción (ver Sección 5.6).

7 Sección Experimental

Este capítulo se dedica a la presentación y análisis de los experimentos de pirólisis de cuesco de palma en el equipo de termogravimetría con medición en continuo de los gases generados en el proceso. Inicialmente se presenta el procedimiento y los resultados de la prueba de carbonización a baja temperatura según la norma ISO 647, que brinda información rápida y útil sobre la distribución de productos que se obtiene a partir de la pirólisis de combustibles sólidos carbonosos.

7.1. Prueba de carbonización a baja temperatura

La norma internacional ISO 647 establece un procedimiento para determinar las fracciones de alquitranes, agua, gas y residuo sólido o carbonizado, por medio de una prueba de destilación a baja temperatura para lignitos. Esta prueba permite la comparación de las fracciones que se pueden obtener con diferentes tipos de combustibles, sometidos a un proceso de carbonización a baja temperatura. Se preparan muestras de 50 g pesadas con una precisión mínima de 0,05 g. El 90 % de la muestra debe cruzar el tamiz de 1 mm y el 50 % no debe pasar el de 0,2 mm de apertura. La muestra debe alcanzar el contenido de humedad de la atmósfera, la cual se determina en el momento de realizar la prueba. La muestra de material se introduce en una retorta de aluminio, que se calienta en 80 min hasta 520 °C. El gas se almacena en un recipiente conectado a continuación del depósito para el condensado, lo que significa una modificación al procedimiento original de la norma ISO 647. En la Figura 7-1 se muestra esquemáticamente el equipo empleado. A medida que se incrementa la temperatura y se genera material volátil, conformado por gas y la fase condensable, se evacua agua del depósito final para permitir el almacenamiento del gas. El proceso en la retorta ocurre en atmósfera en vacío, lo que permite la evacuación rápida de la fase volátil. El baño de agua permite la condensación de los alquitranes y el agua. A través de un análisis posterior de destilación con xileno se determina el contenido de agua en el condensado. El gas se recupera en un empaque hermético y se analiza luego por cromatografía. De esta manera se puede establecer el balance de productos del experimento. También se realiza el análisis elemental del carbonizado y el condensado.

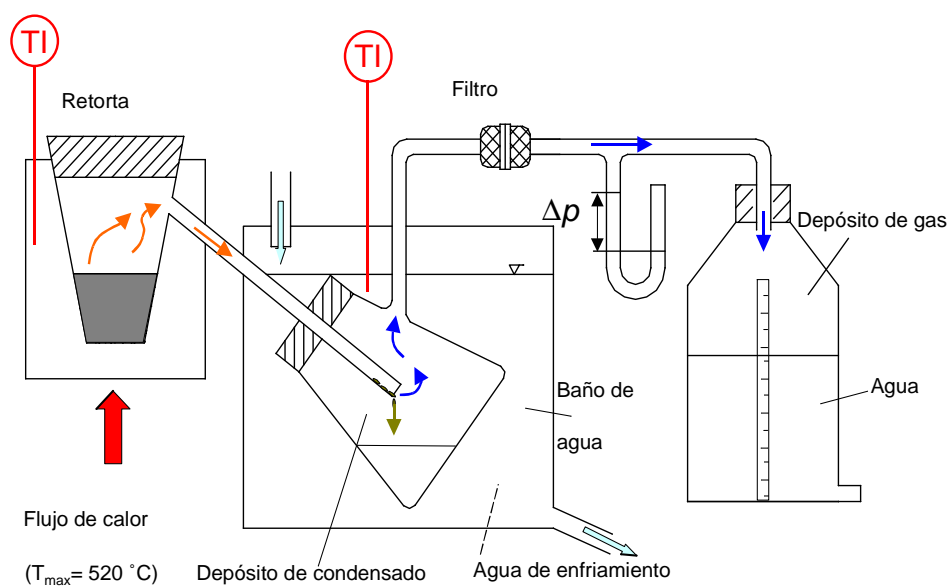


Figura 7-1: Montaje experimental para la prueba de carbonización a baja temperatura.

Los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 7-1 y en la Figura 7-2. En la Tabla 7-2 se presenta el valor del poder calorífico superior en base seca para cada uno de los productos obtenidos para el cuesco de palma a través de esta prueba.

Tabla 7-1: Distribución de productos de la prueba de carbonización a baja temperatura.

	Carbonizado / %	Alquitranes / %	Agua / %	Gas / %
Cuesco	33,11	25,13	25,04	16,72
Fibra	30,29	24,96	22,64	22,11
Almendras	17,20	60,86	13,58	8,34
Cascarilla de café	29,69	22,40	28,36	19,53
Bagazo de caña	31,37	44,50	9,80	14,31

Tabla 7-2: Poder calorífico superior en base seca para los productos de la pirólisis de cuesco de palma obtenidos en la prueba de carbonización a baja temperatura.

Cuesco / MJ/kg	Carbonizado / MJ/kg	Alquitranes / MJ/kg	Gas / MJ/kg
22,2	33,1	23,6	6,8

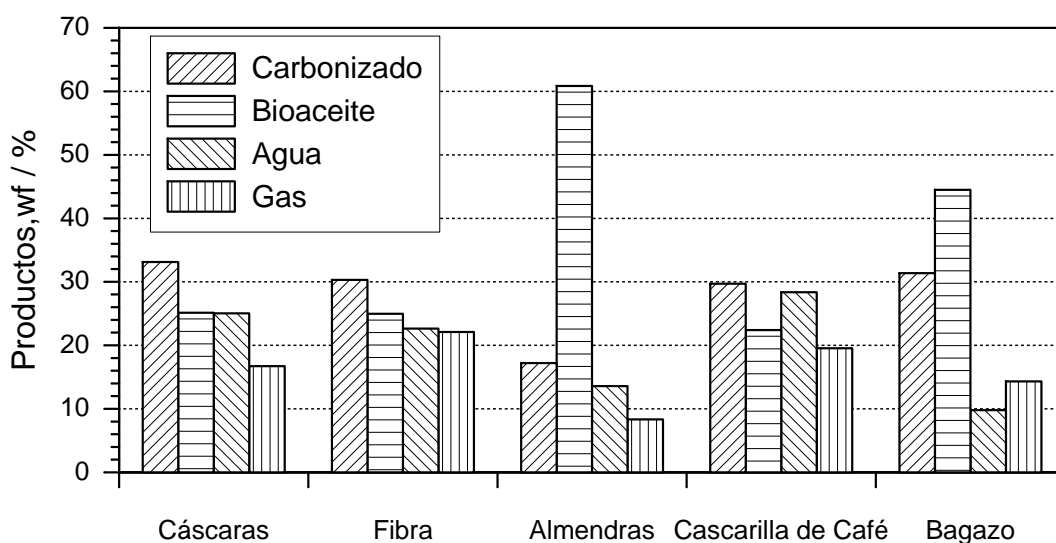


Figura 7-2: Distribución de productos de la prueba de carbonización a baja temperatura.

7.2. Plan experimental de termogravimetría

Las condiciones experimentales que se seleccionan en este estudio buscan minimizar los efectos del transporte de masa y de calor para determinar los parámetros cinéticos de reacción en el intervalo dominado por las reacciones químicas. También se busca evaluar la influencia de estas variables en la formación de los productos de la pirólisis. Los parámetros que se evalúan y los intervalos en que se hace la variación se presentan a continuación:

- Materia prima: Endocarpio del fruto de la palma de aceite, también conocido como cuesco de palma.
- Intervalo de tamaños de grano x : $0,05 \text{ mm} < x < 5 \text{ mm}$.
- Intervalo de alturas de material en el crisol H : $2 \text{ mm} < H < 20 \text{ mm}$.
- Intervalo de tasas de calentamiento κ : $0,1 < \kappa < 10 \text{ K/min}$.
- Temperatura: La mayor parte de los experimentos se realizan hasta una temperatura máxima aproximada de $960 \text{ }^\circ\text{C}$, que es establecida por el vidrio de cuarzo del reactor y el crisol para la materia prima. También se preparan algunas muestras hasta temperaturas intermedias durante el calentamiento.
- Flujo del gas de barrido: $1,5 \text{ l/min}$ de N_2 en el reactor. También se utiliza una mezcla de $\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ con concentración en volumen de 70/30, para el mismo flujo volumétrico indicado de $1,5 \text{ l/min}$.

- **Contenido de ceniza:** Se hace un lavado del cuesco de palma con agua a 80 °C por cuatro horas para disminuir el contenido de ceniza y se evalúa su comportamiento durante la pirólisis. También se realiza la pirólisis con muestras de cuesco obtenidas de frutos frescos sin ningún tipo de procesamiento previo.

El plan de experimentos se presenta en la Tabla **7-3**. El experimento TGA2 corresponde a las condiciones estándar a partir de las cuales se realiza la variación y evaluación de los parámetros del proceso. Los flujos volumétricos que se indican corresponden a mediciones bajo las condiciones estándar de presión y temperatura. Esta indicación también es válida para los flujos de gas que se relacionan en las secciones siguientes.

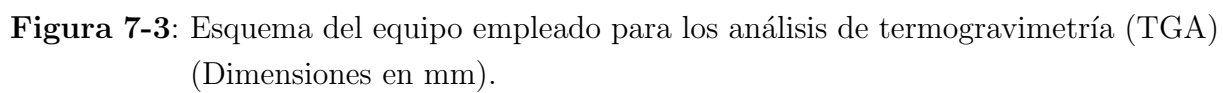
7.3. Equipos

El equipo de termogravimetría que se utiliza se muestra en las Figuras **7-3** y **7-4**. Se selecciona el uso de este equipo porque permite procesar muestras de biomasa del orden de gramos. De esta manera se pueden generar muestras de gas en cantidades suficientes para el análisis en continuo de su composición y muestras de material sólido en cantidades suficientes para permitir los análisis posteriores de caracterización. El análisis de los gases generados se hace a través de varios analizadores en continuo (EGA). En la descripción que se presenta a continuación se hace referencia a la numeración de las partes del equipo según se indica en las Figuras **7-3** y **7-4**.

1. **Estructura del horno:** En este equipo se pueden procesar muestras de biomasa hasta de 10 g; el equipo ha sido diseñado y construido de tal forma que se pueden evitar en gran medida las reacciones secundarias de la fase volátil. El equipo está compuesto por un horno tubular marca Heraeus, referencia ROF 7/50, con 2,6 kW de potencia eléctrica, que permite alcanzar una temperatura máxima de 1300 °C. El calentamiento eléctrico es regulado por un controlador PID de la marca Eurotherm, referencia 818P. El horno lo conforman dos cilindros cerámicos concéntricos. El cilindro mayor (18) tiene diámetros externo e interno de 300 y 85 mm, respectivamente. Sobre la superficie interna de este cilindro y a lo largo de toda su longitud se ubica la resistencia eléctrica (17). El cilindro cerámico interior (16) tiene 70 mm de diámetro externo y 5 mm de espesor de pared, quedando en contacto directo con la resistencia eléctrica para permitir el calentamiento homogéneo del reactor (14). En las superficies superior e inferior de los cilindros cerámicos del horno se ubican sendas láminas de aislamiento térmico (15). Longitudinalmente se tiene una carcasa metálica de protección (19). A través del soporte (21) fijado por medio de tornillos y aislado térmicamente, se permite la ubicación longitudinal del reactor (14).

Tabla 7-3: Plan experimental para el estudio de la pirólisis en la termobalanza.

Experimento	κ / K/min	x / mm	H / mm	T_E / °C	a_{wf} / %	x_{H_2O} / %
	Variación de la velocidad de calentamiento					
TGA1	1	< 0,5	6	976	1,4	0
TGA2	3	< 0,5	6	968	1,4	0
TGA3	10	< 0,5	6	956	1,4	0
	Variación de la altura de cama					
TGA4	3	< 0,5	25	983	1,4	0
TGA5	3	< 0,5	3	982	1,4	0
	Variación del tamaño de grano					
TGA21	3	≈ 5	6	970	1,4	0
TGA6	3	2 - 3	6	983	1,4	0
TGA7	3	< 0,05	6	970	1,4	0
	Variación de la temperatura final de pirólisis, $x < 0,5$ mm					
TGA8	3	< 0,5	6	190	1,5	0
TGA9	3	< 0,5	6	246	1,5	0
TGA10	3	< 0,5	6	285	1,5	0
TGA11	3	< 0,5	6	332	1,5	0
TGA12	3	< 0,5	6	500	1,5	0
TGA13	3	< 0,5	6	974	1,5	0
	Variación de la temperatura final de pirólisis, $2 \text{ mm} < x < 3 \text{ mm}$					
TGA14	10	2 - 3	6	268	1,5	0
TGA15	10	2 - 3	6	345	1,5	0
TGA16	10	2 - 3	6	500	1,5	0
TGA17	10	2 - 3	6	960	1,5	0
	Pirólisis en una atmósfera de agua					
TGA18	10	2 - 3	6	855	1,5	30
	Cuesco de palma de frutos frescos y variación del contenido de ceniza					
TGA19	3	< 0,5	6	981	1,4	0
TGA20	3	< 0,5	6	983	0,8	0



2. **Reactor:** Es de vidrio de cuarzo, con diámetro externo de 50 mm, espesor de pared de 2 mm y 900 mm de longitud total. Las partes superior e inferior del reactor tienen acoples para piezas de vidrio, que cumplen la función de sello y permiten la alimentación del gas de arrastre para el proceso. El reactor tiene en su parte inferior un cambio de sección hasta un diámetro de 40 mm. En la parte externa de esta sección se ubica un anillo concéntrico de vidrio, con diámetro externo de 50 mm, que se apoya en el soporte (21) y permite mantener la posición axial del reactor en el horno. El reactor se centra radialmente por medio de tres tornillos prisioneros (24) espaciados de manera equidistante en la periferia del soporte superior. La sección superior del reactor tiene un diámetro de 70 mm con un agujero de salida para la fase volátil proveniente de su interior. En la parte superior del reactor se aloja concéntricamente la pieza cónica de vidrio de cuarzo (13). Esta pieza tiene un agujero en su cara superior para permitir la entrada del soporte (10) del crisol (12), que aloja el termopar (11) en su parte interna. A esta pieza cónica se le inyecta N_2 por un conducto lateral para realizar el sello del reactor e impedir la entrada de aire o la salida de la fase volátil de su interior.
3. **Soporte del crisol y la muestra:** El soporte (10) es un cilindro de vidrio de cuarzo con diámetros externo e interno de 4 y 2 mm, respectivamente. En su sección inferior se ubica el crisol de la muestra, que se apoya en su base por medio de tres soportes radiales. En el interior del soporte (10) se ubica el termopar (11) de NiCr/Ni de 1 mm de diámetro para la medición de la temperatura de reacción. El termopar se ajusta por medio del soporte superior de teflón (9). La señal de temperatura de este termopar se transmite a través de los dos contactos (8), que se apoyan en los dos soportes de teflón (7), fijados a la estructura metálica (6). La conexión a la balanza (1) se hace a través de la cadena (5), a la que se acopla el soporte (9). El ensamble completo de los elementos para el soporte del crisol y la medición de la temperatura de reacción tiene un peso de 85 g.
4. **Crisol para la muestra de biomasa:** La forma y las dimensiones del crisol se indican en la sección detallada de la Figura 7-3. Este crisol tiene una capacidad volumétrica máxima de 10 cm^3 ; su forma ayuda a disminuir los gradientes de temperatura dentro de la muestra al permitir la ubicación concéntrica de la materia prima en la sección externa de su diámetro.
5. **Balanza:** Es de la marca Bosh, referencia SAE200 con capacidad máxima de peso de 210 g y resolución de 0,1 mg. Esta balanza se ubica dentro de una carcasa (2) aislada térmicamente para evitar efectos de las condiciones ambientales del laboratorio y de la luz solar. La superficie sobre la cual se ubica la balanza tiene un espesor de 40 mm

de aislante térmico para evitar los efectos debidos al aumento de temperatura de la sección superior del horno. Esta superficie hace parte de la estructura de soporte (4), que tiene una puerta frontal plástica. Además, el aire de esta sección se extrae de manera controlada, por medio del sistema de extracción de gases del laboratorio (26), para evitar el incremento de la temperatura en esta sección y en la balanza.

6. **Alimentación del gas de arrastre:** La entrada del flujo principal del gas de arrastre al reactor se hace por la parte inferior a través del acople de vidrio (22). En el interior del reactor se ubica una fracción de lana de vidrio (23) en una sección de 100 mm de longitud, para estabilizar las condiciones de este flujo en el interior del reactor y antes de cruzar por la zona del crisol con la muestra de material. La pieza superior cónica (13) del reactor se puede quitar, lo que permite ubicar y retirar el crisol que contiene la muestra. La forma de esta pieza permite disminuir el volumen disponible dentro del reactor y el tiempo de permanencia de la fase volátil en su interior. El gas de arrastre utilizado es N_2 con calidad 4.6, de la empresa Westfalen AG. Este gas se conduce desde un cilindro a presión (43) hasta el regulador de presión (44). Luego pasa a las válvulas de control de flujo másico de la marca Brooks Instruments (41) y (42), con referencias 5850S para caudales de 0 - 2000 ml/min y de 0 - 4000 ml/min, respectivamente. Las válvulas se controlan por medio del computador disponible (39). Se utiliza un flujo de 0,5 l/min a través de la válvula (42) y se conduce a la sección superior del reactor (13), para evitar la entrada de aire y la salida de la fase volátil de su interior. El flujo de 1,5 l/min de la válvula (41) se conduce hasta el acople (22) de la sección inferior del reactor.
7. **Conducción y enfriamiento de la fase volátil:** En la parte superior del cuerpo del reactor se encuentra un agujero de salida, al que se conecta una manguera de teflón (27) de 3 mm de diámetro interno, para conducir la fase volátil al enfriador tipo Liebig (28). A este intercambiador se le alimenta agua a 1 °C, a través del uso de un enfriador de la marca Lauda, referencia RE212. De esta manera se evacua y enfría rápidamente la fase volátil generada durante el proceso, evitando sus reacciones secundarias. Se tiene un depósito (29) para el condensado. Luego, el flujo cruza por un filtro de lana mineral (30), ubicado dentro de un baño de agua con sal a una temperatura < 0 °C (31), para condensar la fracción que aún permanezca en la fase volátil. Desde aquí, el gas se conduce a un filtro y luego se divide en dos rutas: una fracción de 0,7 l/min cruza por el sistema de los analizadores de gas, que cuentan con una bomba de diafragma (33). La otra fracción se conduce a través de un rotámetro (25), con el que se controla el flujo de gas de la bifurcación; esta línea cuenta con otra bomba de diafragma (34).

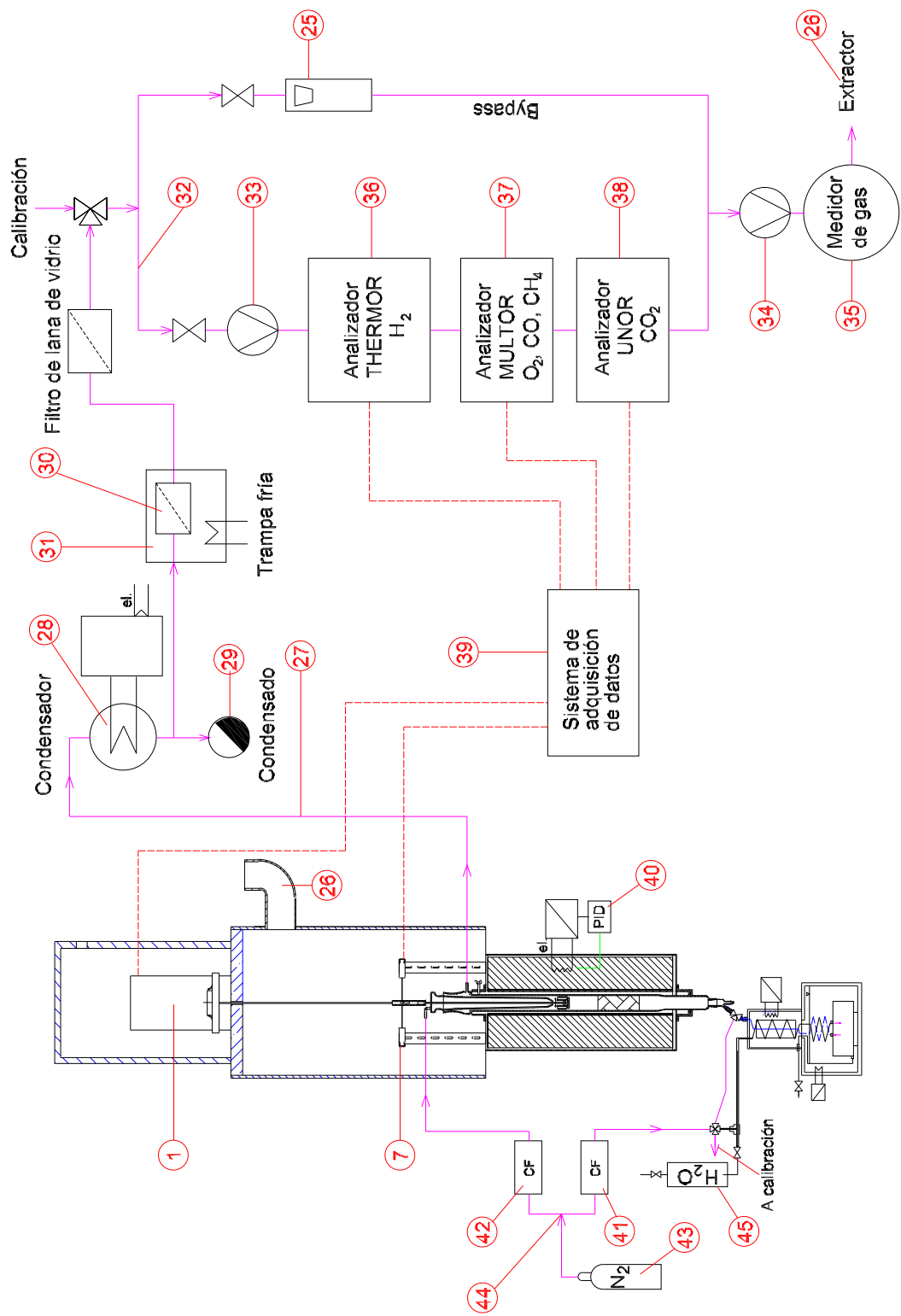


Figura 7-4: Esquema del sistema de termogravimetría (TGA) y del análisis en continuo de los gases generados (EGA).

8. **Análisis de la composición del gas en continuo (EGA):** Todos los analizadores en continuo para las concentraciones de los componentes de la mezcla de gas son de la marca Maihak. Para la medición volumétrica del H_2 (36) se cuenta con un analizador de la referencia Thermor615 que trabaja por medio de la detección de la conductividad térmica. Este equipo posee un rango de medición entre 0 y 1 % en volumen y una precisión de 0,001 %. Para la medición volumétrica del CO , CH_4 y O_2 (37) se cuenta con el equipo de referencia Multor610, que tiene un rango de medición para el CO y el CH_4 entre 0 y 15 % con una precisión de 0,0001 %; el rango de medición para el O_2 es entre 0 y 25 %, con una precisión de 0,001 %. CO y CH_4 se miden por medio de dispersión infrarroja no dispersiva y O_2 por medio de paramagnetismo. Finalmente se tiene un analizador de la referencia Unor610 para la medición de la concentración volumétrica del CO_2 (38). Este equipo tiene un rango de medida entre 0 y 5 % y una precisión de 0,001 % en volumen y trabaja con el principio de dispersión infrarroja no dispersiva.
9. **Medición volumétrica del gas:** Después de cruzar por los analizadores los flujos de gas se unen nuevamente y se conducen al contador de gas (35). Este contador es de tipo de tambor, de la marca Ritter, referencia TG3, diseñado para un caudal mínimo de 5 l/h y máximo de 360 l/h, con un error de medición establecido mediante calibración del fabricante de +0,2 %. Finalmente el flujo de gas se dirige al sistema de extracción del laboratorio (26).
10. **Saturador de vapor de H_2O :** Se emplea para la dosificación de vapor de H_2O con el flujo del gas de arrastre para evaluar su influencia durante el proceso de pirólisis. Para ello se diseña como parte de este trabajo, el saturador de vapor de H_2O que se muestra en las Figuras 7-3 y 7-4, cuyo detalle se presenta en la Figura 7-5. El agua se dosifica al sistema por medio del tanque (45), a presión constante; en la conexión (53) se une el agua con el flujo de N_2 y cruza por el evaporador (47), que mantiene una temperatura de 140 °C por medio de calentamiento eléctrico con control de temperatura (48). El vapor de agua se satura en el serpentín de cobre (50), ubicado dentro del baño de agua (49). Éste se mantiene a temperatura constante, de acuerdo a la concentración volumétrica buscada para el H_2O en el flujo y a las condiciones ambientales de presión y temperatura. El agua que se condensa permanece en el depósito (51) del saturador y se evacua para cada experimento. El flujo se conduce desde aquí hasta la entrada inferior del reactor (22), a través del tubo (52), que cruza por el centro del serpentín del saturador y del evaporador, para evitar que la temperatura de la mezcla disminuya. Como control del funcionamiento del sistema de saturación se mide la temperatura de salida del flujo del evaporador antes de ingresar al serpentín del saturador y la temperatura de salida del flujo del baño de

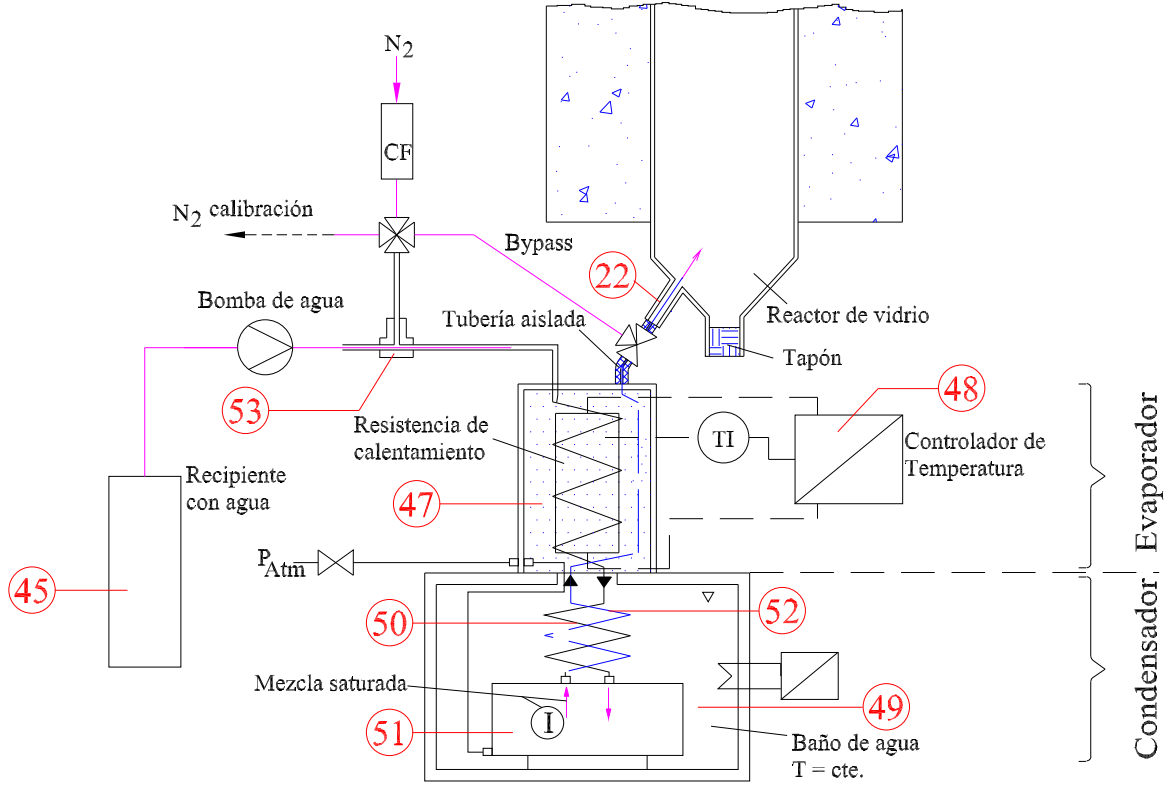


Figura 7-5: Saturador de vapor de agua.

agua, en dirección al reactor. La parte inferior del reactor se aísla convenientemente para evitar la condensación del flujo en esta sección.

En el lugar señalado con la letra I en la Figura 7-5 y considerando que el equipo trabaja a presión atmosférica, la concentración del vapor de agua está dada por:

$$x_{H_2O} = p_{H_2O}/p_{atm} \quad (7-1)$$

Donde p_{H_2O} representa la presión de saturación del vapor de agua en el sistema. La temperatura que se establece en el baño de agua corresponde a la temperatura de saturación para la presión p_{H_2O} según la concentración de vapor de agua que se requiera establecer.

El flujo másico de agua necesario para obtener la concentración de vapor de agua en la mezcla se determina a partir de la ecuación de estado para la mezcla H_2O-N_2 y asumiendo un comportamiento de gas ideal, así:

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{p_{H_2O} \dot{V}_{mez}}{R_{H_2O} T_{mez}} \quad (7-2)$$

El flujo de agua que se debe suministrar al saturador en la conexión (53) debe ser mayor al valor determinado por la ecuación anterior. El flujo volumétrico de la mezcla \dot{V}_{mez} es el correspondiente a la temperatura y presión en el tanque. Éste flujo es constante para cada experimento y se fija en 2 l/min para las condiciones ambientales, siendo necesario realizar la correspondiente conversión para las condiciones en el lugar I. El flujo de nitrógeno que debe suministrarse corresponde a la diferencia entre el flujo total de la mezcla y el flujo de agua. Éste se determina a partir de la Ec. 7-3, evaluada a las condiciones ambientales.

$$\dot{V}_{N_2} = (1 - x_{H_2O})\dot{V}_{mez} \quad (7-3)$$

11. **Adquisición de la información:** Las señales de temperatura del reactor y de la muestra, la señal de la medición de la masa de la balanza y la señal de los analizadores de gas se transmiten al computador (39) a través del sistema de adquisición de información de la marca Hewlett Packard 34970A. La información se almacena en el computador cada 2 s y se puede visualizar continuamente durante el desarrollo del experimento por medio de una aplicación desarrollada en el software HP Vee de Hewlett Packard.

7.4. Procedimiento y ejecución de experimentos

Aquí se describen los procedimientos de calibración de los equipos empleados y de ejecución de los experimentos de pirólisis. Las referencias que se hacen al equipo se identifican a través de la misma numeración de las partes que se emplea en las Figuras 7-3 y 7-4.

1. Inicialmente se realizan mediciones de calentamiento del equipo con el crisol sin muestra de biomasa para evaluar los efectos de la fuerza de flotación ocasionada por el flujo del gas de barrido. Para ello se utiliza una tasa de calentamiento constante y un flujo del gas de barrido de 1,5 l/min de N_2 . En la Figura 7-6 se muestran los resultados de estas mediciones. A partir de la curva obtenida se genera un polinomio que se emplea para restar este efecto en los experimentos de pirólisis.
2. Se realizan pruebas para la medición de los gradientes de temperatura entre los termopares que miden la temperatura del crisol (11) y directamente en la muestra de material. Las mediciones se realizan para tasas de calentamiento de $\kappa = 3$ y 10 K/min encontrándose diferencias máximas de 6 K, que ocurren en los picos de reacción.

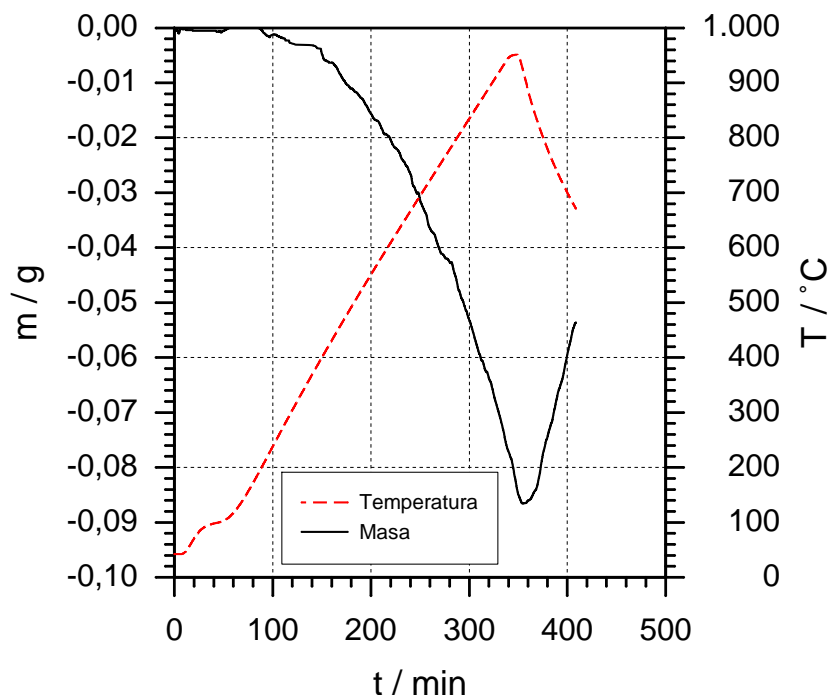


Figura 7-6: Efecto de la fuerza de flotación sobre el crisol que soporta la muestra de materia prima en el equipo de termogravimetría ($\kappa = 3 \text{ K/min}$).

3. La biomasa se muele en un molino de impacto de la marca IKA Werke, modelo MF10 y se realiza el análisis de tamizado como se indica en el Capítulo 3. Para realizar el experimento se pesa el crisol con la muestra de biomasa en una balanza marca Mettler modelo AE160, con una precisión de 0,1 mg. Luego se ubica el crisol concéntricamente en el reactor, colgándolo de la balanza por medio del dispositivo indicado en la Figura 7-3.
4. Se realiza el programa de calentamiento del controlador de temperatura. Se incluye una etapa de secado para la muestra a 106 °C, por un período de tiempo generalmente entre 45 a 60 min. Esta etapa se culmina cuando no se detecta variación de la masa del material sólido en la termobalanza. Después del secado se programa la etapa de calentamiento con una velocidad constante hasta la temperatura final elegida. Esta temperatura se sostiene por un periodo mínimo de 15 min para garantizar que toda la muestra de residuo sólido alcance una temperatura homogénea.
5. A continuación se procede a realizar la calibración de los analizadores de gases. La calibración del punto máximo de los intervalos de medición para cada componente se realiza con una mezcla de gas hecha en una bomba de pistones de la marca H. Wösthoff GmbH, referencia 5KA27/7a-F. Esta calibración se hace de manera

periódica al iniciarse una serie de experimentos. Adicionalmente, para cada experimento se realiza la calibración del punto mínimo o cero de los analizadores, con un flujo de nitrógeno de 0,7 l/min, conectado directamente de la línea de gas al sistema de análisis. Posteriormente se establecen los flujos de las dos válvulas de control másico de nitrógeno para las secciones superior e inferior del reactor. Se permite un tiempo de diez minutos de barrido del aire del interior del reactor y de las líneas de conducción hasta los analizadores y se verifica que la concentración que se mide para el oxígeno sea menor a 0,06 % en volumen.

6. Luego se tara la balanza y se inicia el programa de calentamiento. Cuando se ha cumplido con el programa de calentamiento establecido se suprime el suministro de potencia eléctrica al horno y se deja la muestra en el reactor bajo un flujo de 1,0 l/min de nitrógeno, hasta que alcanza la temperatura ambiente.
7. Finalmente se saca la muestra del reactor, se pesa inmediatamente y se guarda convenientemente para los análisis posteriores de caracterización. El equipo se limpia y se prepara para un nuevo experimento.

7.5. Resultados y discusión

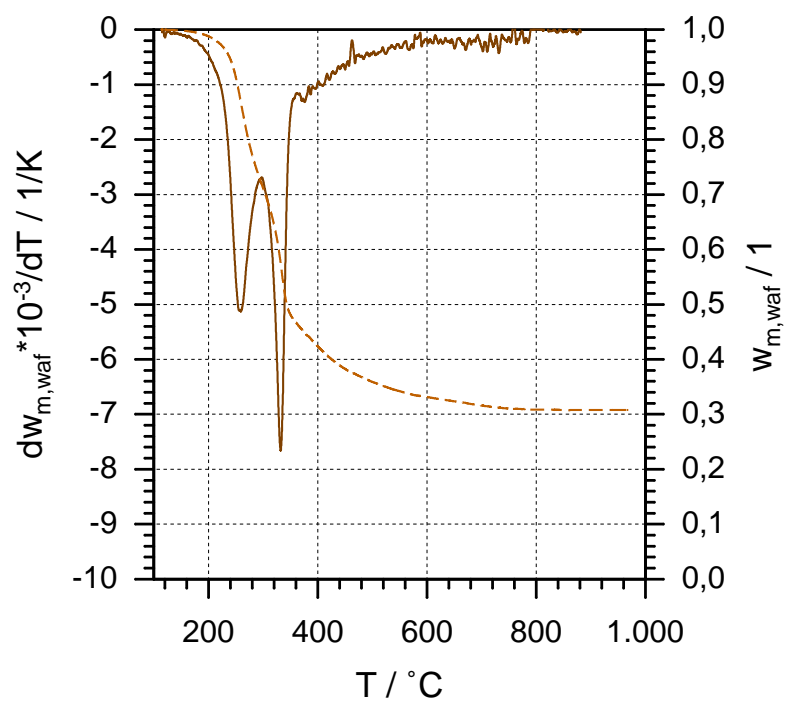
En esta sección se presentan los resultados y el análisis de la información experimental. Inicialmente se analizan los efectos de las variables en el desarrollo del proceso. De acuerdo a este análisis se define un procedimiento para la evaluación de los parámetros cinéticos de reacción, que se presenta en el siguiente capítulo.

Para los análisis que se presentan a continuación se debe considerar que las curvas de variación de la masa, medidas en el equipo de termogravimetría, corresponden a la fracción de la fase volátil que reacciona y abandona la fase sólida. El material que permanece en el crisol en cada instante lo conforman la biomasa que no ha reaccionado y el carbonizado que se ha formado en cada instante del proceso.

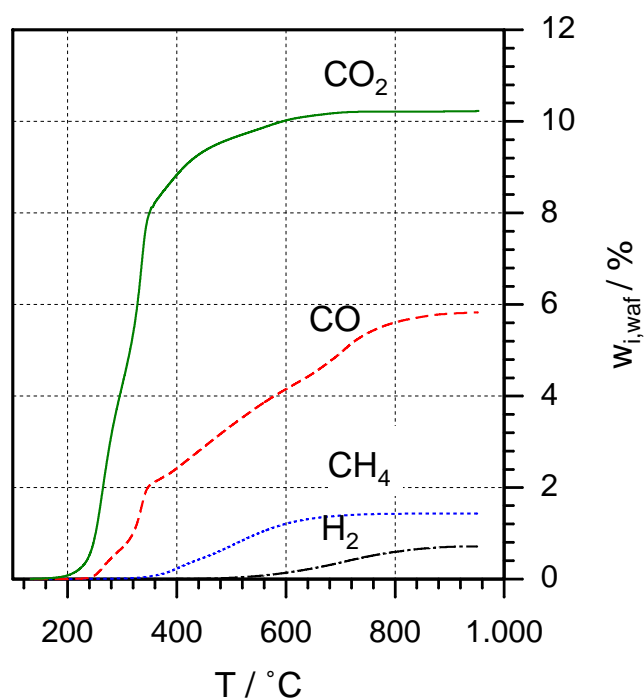
7.5.1. Análisis del experimento estándar

En las Figuras 7-7 y 7-8 se muestran las curvas de variación de la masa y los flujos de masa correspondientes de la reacción de la fase sólida y las masas formadas de gas y sus flujos másicos para CO, CO₂, CH₄ y H₂ del experimento estándar TGA2.

A partir de las curvas de la variación de la masa de la fase sólida (Figura 7-7(a)) se reconocen de manera clara dos picos de reacción. El primer pico ocurre a 263 °C y el

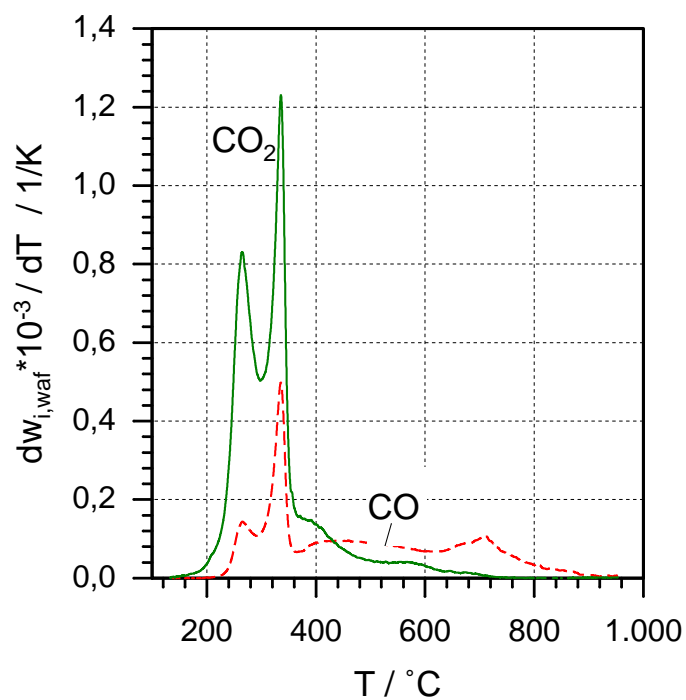


(a)

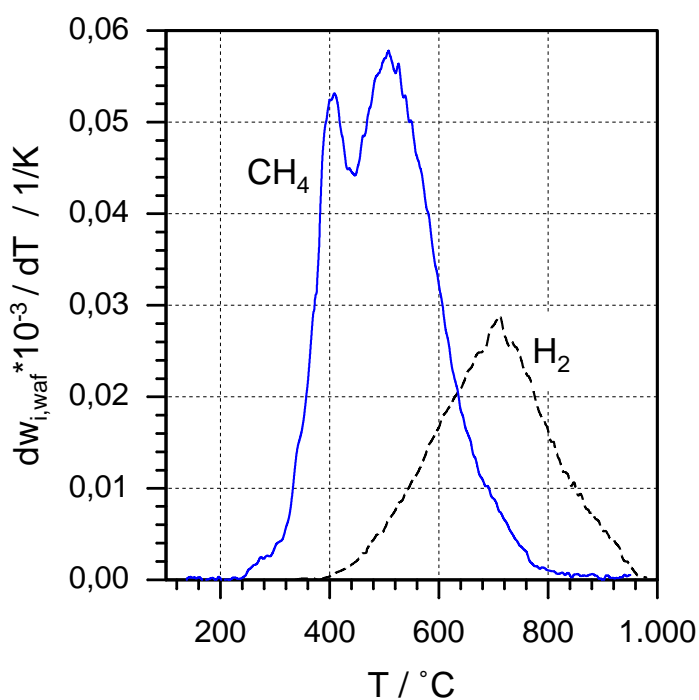


(b)

Figura 7-7: Resultados del experimento estándar (TGA2): (a) Variación de la masa y flujo de masa de la reacción; (b) Fracción másica de los gases generados.



(a)



(b)

Figura 7-8: Resultados del experimento estándar (TGA2): (a) Flujo de generación másico de CO y CO_2 ; (b) Flujo de generación másico de CH_4 y H_2 .

segundo a 335 °C. Se insinúa la presencia de un tercer pico de reacción en el hombro de la curva a 365 °C. A partir de 800 °C se identifica en la curva obtenida de la variación de la masa una señal de medición casi constante. Las variaciones obtenidas en la medición de la señal de la masa (ruido de la señal) a temperaturas elevadas se ocasionan por las inestabilidades generadas por el flujo volumétrico del gas de arrastre y la variación simultánea de la masa en el crisol de reacción.

Las curvas de los flujos máscicos de los gases CO y CO₂ (Figura 7-8(a)) muestran igualmente dos picos de reacción que se presentan con un desplazamiento entre 3 a 4 K de los picos correspondientes a la curva del flujo de masa de la reacción. Este desplazamiento se explica a través del tiempo que requiere la fase volátil (y el gas) para recorrer el volumen comprendido entre la zona de reacción y los analizadores de gases. Durante este transcurso de tiempo la temperatura en el crisol de reacción ya se ha incrementado según la velocidad de calentamiento correspondiente del experimento. A partir de estos resultados es factible suponer que las dos reacciones globales de estos gases ocurren de manera acoplada hasta temperaturas cercanas 400 °C. A temperaturas superiores no es posible identificar que la formación de estos dos gases ocurra de manera acoplada. Se debe resaltar la formación de un pico adicional de monóxido de carbono a una temperatura de 700 °C.

La formación de CH₄ comienza a 250 °C y a 407 y 507 °C se presentan dos picos adicionales. La formación de H₂ comienza a 400 °C y se identifica un punto máximo único a 700 °C. La temperatura de este punto máximo corresponde con la temperatura del pico adicional mencionado en la formación del CO.

Antes de realizar el análisis de la influencia de los parámetros del proceso de pirólisis se presentan de manera resumida en la Tabla 7-4 los resultados de la formación de productos de la serie experimental realizada en la termobalanza. La fracción de pirolizado (carbonizado) se obtiene a través del pesaje de las muestras en estado seco después de cada experimento.

Para calcular los valores de $q_i = dw_i/dT$ para cada gas se transforman las fracciones molares obtenidas ($x_i = n_i/n_t = \dot{V}_i/\dot{V}_t$), el flujo medido del gas, la presión p_{atm} y la temperatura ambiente T_{atm} , utilizando la ley de los gases ideales para una mezcla de gases, así:

$$p_{\text{atm}} \dot{V}_i = \dot{n}_i R T_{\text{atm}} \quad (7-4)$$

Despejando \dot{n}_i , reemplazando el flujo del gas por el flujo total multiplicado por la fracción

de volumen y multiplicando nuevamente por el peso molecular de cada gas se obtiene:

$$\dot{m}_i = \frac{dm_i}{dt} = M_i \frac{p_{\text{atm}}}{RT_{\text{atm}}} x_i \dot{V}_t \quad (7-5)$$

Con ayuda de la tasa de calentamiento $\kappa = dT/dt$ y dividiendo por la masa inicial $m_{\text{o,waf}}$ se obtiene el valor de $q_{\text{i,waf}}$:

$$q_{\text{i,waf}} = \frac{M_i}{m_{\text{o,waf}}} \frac{p_{\text{atm}}}{RT_{\text{atm}}} x_i \frac{1}{\kappa} \dot{V}_t \quad (7-6)$$

La masa total producida se obtiene integrando la ecuación anterior:

$$w_{\text{i,waf}} = \int_{T_{\text{sec}}}^{T_{\infty}} \left(\frac{dw_{\text{i,waf}}}{dT} \right) dT \quad (7-7)$$

No se considera la formación de gases adicionales a los mencionados en este estudio experimental. La fracción líquida se calcula por diferencia en relación a la masa inicial de biomasa. El contenido de agua de las fracciones condensadas no se determina para esta serie de experimentos, lo que implica que las fracciones de condensado contienen el agua generada durante las reacciones de la pirólisis. Este problema se debe a la imposibilidad de recolección de las muestras generadas, por su tamaño pequeño respecto al volumen disponible para la condensación en el equipo empleado.

Los resultados obtenidos mediante la variación de las condiciones de procesamiento indican un desarrollo similar al del experimento estándar, sin embargo, se detecta el desplazamiento de las curvas de la variación de la masa de acuerdo a la variación de los parámetros. De esta manera se presentan los picos de los flujos de masa de reacción a diferentes temperaturas. De la misma manera es posible detectar variaciones apreciables en la formación y distribución de los productos de la pirólisis.

A continuación se presenta un análisis de los efectos de los parámetros del proceso en la pirólisis.

7.5.2. Efecto de la velocidad de calentamiento

En la Figura 7-9 se muestran las curvas del análisis de termogravimetría de los experimentos TGA1, TGA2 y TGA3, en los que se varía la velocidad de calentamiento. En estas curvas se observan dos puntos máximos de reacción en la curva diferencial de la masa respecto a la temperatura y un codo en la sección posterior al pico de la segunda reacción. Las curvas se desplazan hacia la izquierda para menores velocidades de calentamiento. Este corrimiento se ve favorecido porque se tienen mayores tiempos de reacción

Tabla 7-4: Formación de productos durante la pirólisis de cuesco de palma en una termobalanza. Experimento estándar (TGA2): tamaño de grano, $x < 0,5$ mm, con un tamaño promedio de $x = 0,15$ mm; velocidad de calentamiento, $\kappa = 3$ K/min; altura de cama, $H = 6$ mm; y contenido de ceniza, $a_{wf} = 1,4$. La variación de los parámetros correspondientes es: TGA1, $\kappa = 1$ K/min; TGA3, $\kappa = 10$ K/min; TGA4, $H = 25$ mm; TGA5, $H = 3$ mm; TGA21, $x \approx 5$ mm; TGA6, $2 \text{ mm} < x < 3 \text{ mm}$; TGA7, $x < 0,05$ mm; TGA17, $2 \text{ mm} < x < 3 \text{ mm}$ y $\kappa = 10$ K/min; TGA19, cuesco obtenido de frutos frescos sin procesar; y TGA20, cuesco obtenido de frutos frescos con un pretratamiento durante 4 h en agua a 80°C (obteniéndose así $a_{wf} = 0,8\%$)

	Experimentos TGA										
Productos	1	2	3	4	5	21	6	7	17	19	20
$w_{p,waf}/\%$	31,5	30,8	29,6	31,7	30,0	34,2	32,0	30,8	32,2	29,7	27,4
$w_{g,waf}/\%$	18,7	18,2	17,7	22,5	17,3	22,0	21,9	18,4	21,5	19,2	18,8
$w_{k,waf}/\%$	49,8	51,0	52,7	45,8	52,7	43,8	46,1	50,8	46,3	51,1	53,8

del cuesco a temperaturas menores, debido a las velocidades de calentamiento más bajas. También puede presentarse la influencia de los efectos debidos al atraso térmico en la medición de la temperatura del residuo sólido, efecto que se incrementa con el aumento de la velocidad de calentamiento del reactor y que ocasiona que las curvas de reacción se detecten a temperaturas aparentemente mayores de las temperaturas reales de reacción en el sólido. En el corrimiento de las curvas de los flujos de masa de reacción también se reflejan los efectos catalíticos de la ceniza del cuesco, que hace que las reacciones se presenten a temperaturas menores.

En la Figura 7-10 y 7-11 se muestran las curvas de los componentes del gas de los experimentos del numeral anterior. Se presenta el mismo efecto del desplazamiento de las curvas hacia la izquierda con la disminución de la velocidad de calentamiento, lo que se explica por los mismos motivos del desplazamiento de las curvas de la masa del residuo sólido. Adicionalmente, hay un desplazamiento respecto a los picos de las curvas diferenciales de la masa, debido al tiempo que tarda el flujo de gas en llegar hasta los analizadores. Este tiempo es en promedio de 60 s, de acuerdo a los cálculos estimados del volumen que debe recorrer la fase volátil, y posteriormente el gas, desde el reactor hasta los analizadores de gases, según el flujo del gas de arrastre a las condiciones ambientales normalizadas. Este tiempo ocasiona un corrimiento de las curvas de generación de los gases hacia tem-

peraturas mayores, que es directamente proporcional a la velocidad de calentamiento. La evolución del CO y CO₂ en función de la temperatura muestra dos curvas, con puntos máximos simultáneos con los picos de las curvas diferenciales de la masa de residuo sólido. Shafizadeh [91] propone que la reacción de formación del carbonizado se da acoplada con estos dos componentes del gas y con la formación de agua. Para temperaturas mayores a 550 °C se observa el incremento relativo de la fracción de CO en comparación al CO₂, relación que se incrementa con el aumento de la tasa de calentamiento.

En algunos trabajos sobre pirólisis de biomasa [4, 59] se han empleado las relaciones en peso entre el CO con el CO₂ y el CH₄ como criterio de comparación de la generación de estos gases en función de las velocidades de calentamiento. En la Figura 7-12 se presentan estas relaciones en función de la masa para $\ln(\text{CO}/\text{CO}_2)$ y $\ln(\text{CO}/\text{CH}_4)$. El incremento de la relación para el caso de la comparación con el CO₂ indica que al aumentarse la velocidad de calentamiento se incrementa relativamente la fracción generada de CO. El caso contrario ocurre para la comparación con el CH₄. Los resultados que se obtienen con la comparación de la generación del CO y el CO₂ indican un buen acuerdo con las relaciones elevadas, entre 6 y 20, que obtienen Hopkins et al. [59] en su serie experimental de pirólisis de diferentes tipos de biomasa, empleando luz radiante y elevadas tasas de calentamiento. Estos resultados los llevaron a postular la presencia de un mecanismo diferente de reacción para la degradación térmica de la biomasa a elevadas temperaturas. Las curvas de evolución del CH₄ en la Figura 7-11 pueden indicar la presencia de reacciones en serie o paralelas, según las variaciones de la pendiente en la generación de este gas, que se detectan a 290, 320, 385, 490 y 660 °C para el experimento TGA1. En el intervalo de temperatura entre 670 - 720 °C, la curva de evolución del H₂ presenta un punto máximo bien definido. La temperatura a la que se presenta este punto máximo depende de la tasa de calentamiento. Alrededor de 400 °C se detecta el inicio de la generación de H₂ y termina para temperaturas superiores a 900 °C. No se analiza la evolución de los demás componentes de hidrocarburos de la fase volátil por no disponerse del analizador correspondiente en el equipo empleado. La evolución de estos compuestos es notable para temperaturas superiores a 500 °C, según información bibliográfica [100].

7.5.3. Efecto del tamaño de grano y la altura de cama

Bajo las condiciones experimentales consideradas en este trabajo, el efecto del tamaño de grano es más notable en la fracción de masa final de carbonizado que el efecto de la variación de la altura de la cama de material en el crisol. Estos efectos se indican en las Figuras 7.13(a) y 7.13(b). Para los experimentos TGA4 y TGA5 se obtienen prácticamente las mismas fracciones de residuos sólidos a temperaturas mayores a 600 °C.

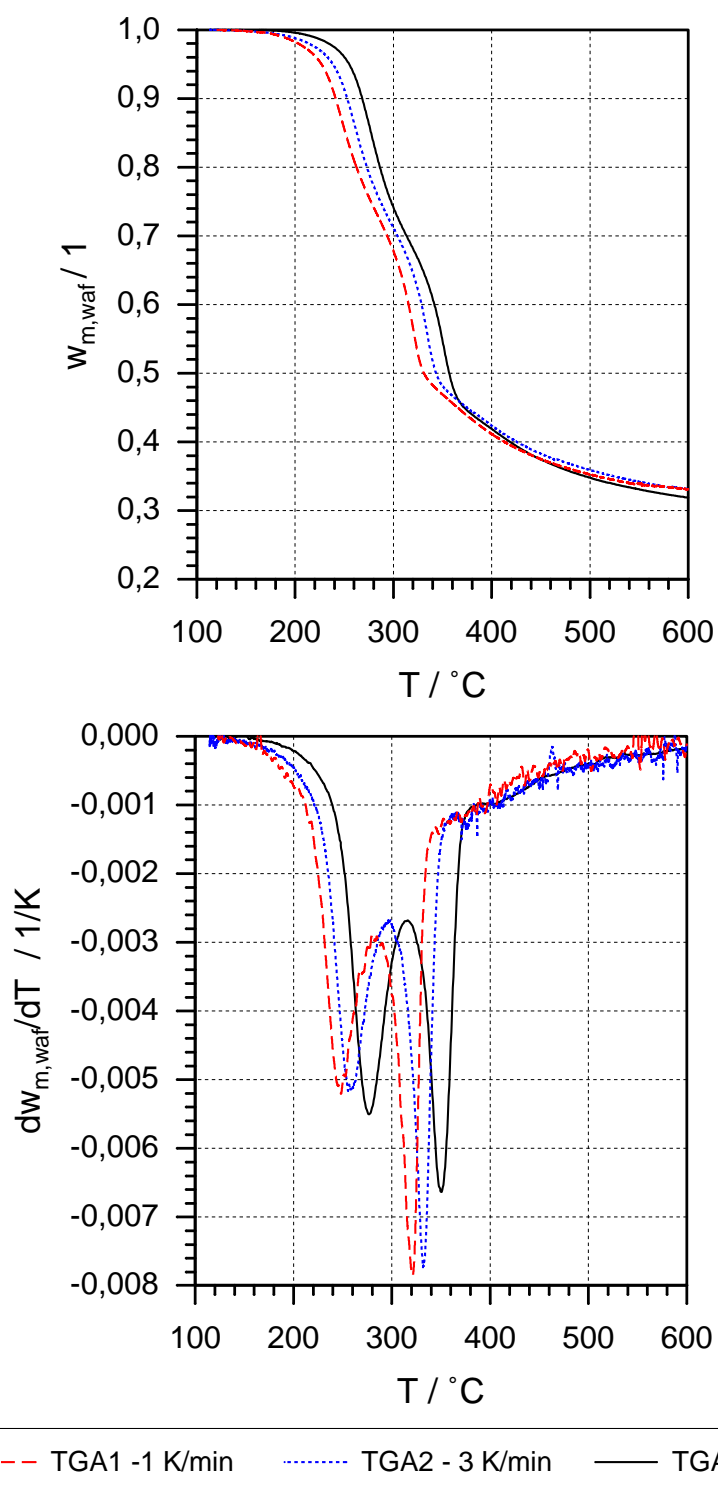


Figura 7-9: Variación de la masa y flujos de masa de reacción para diferentes velocidades de calentamiento en función de la temperatura del proceso de pirólisis.

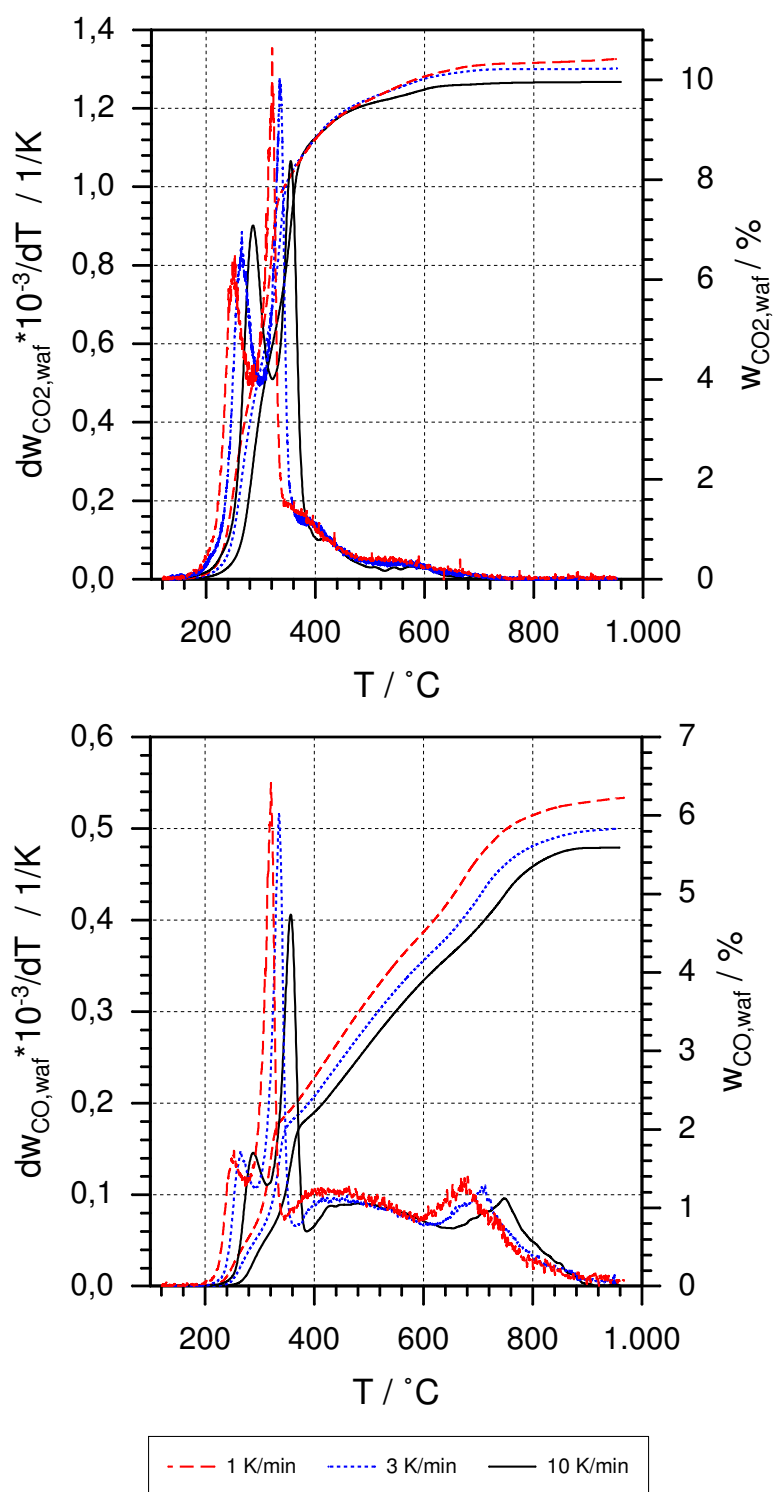


Figura 7-10: Generación de CO y CO₂ para diferentes velocidades de calentamiento en función de la temperatura en el proceso de pirólisis.

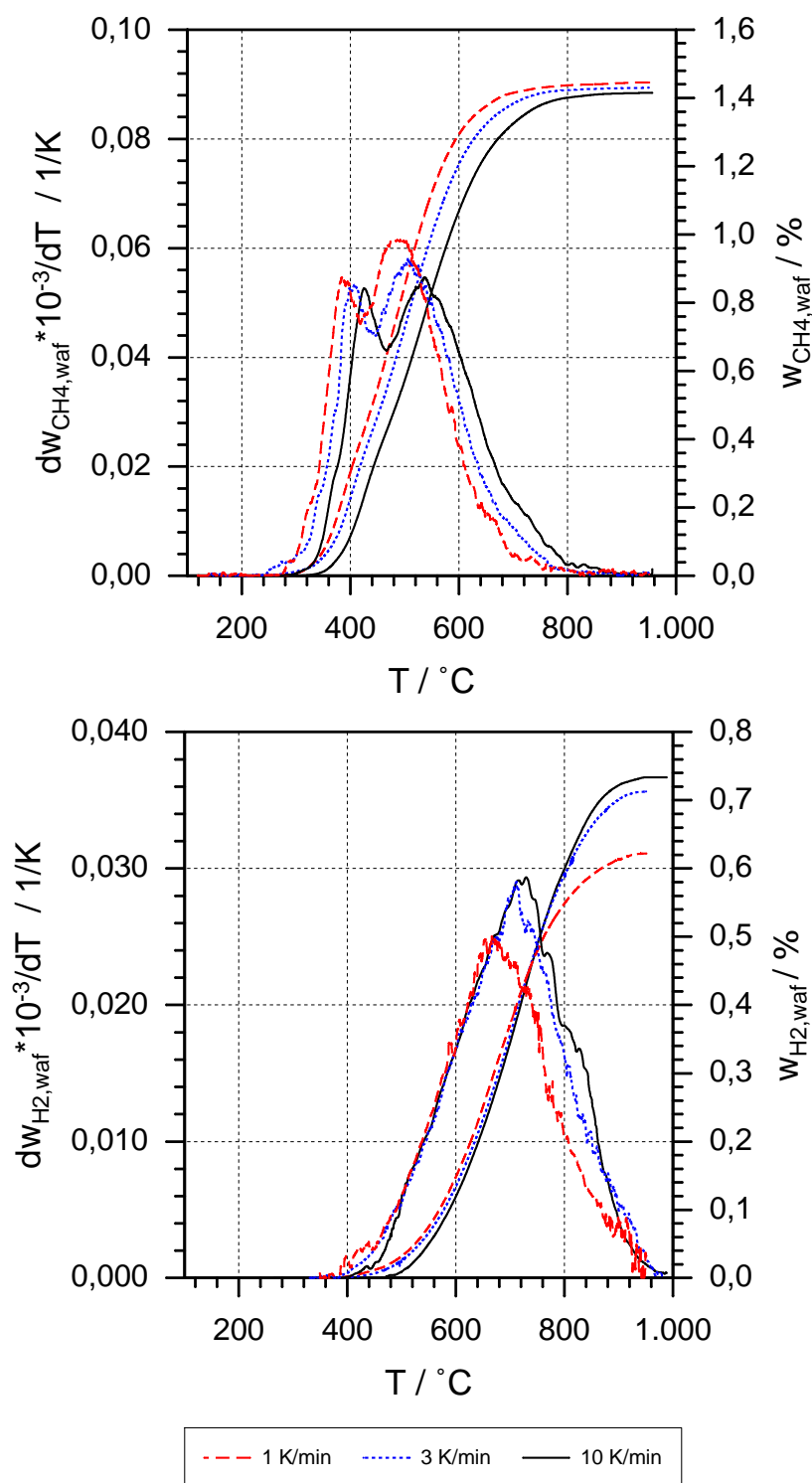


Figura 7-11: Generación de CH_4 y H_2 para diferentes velocidades de calentamiento en función de la temperatura en el proceso de pirólisis de cuesco de palma.

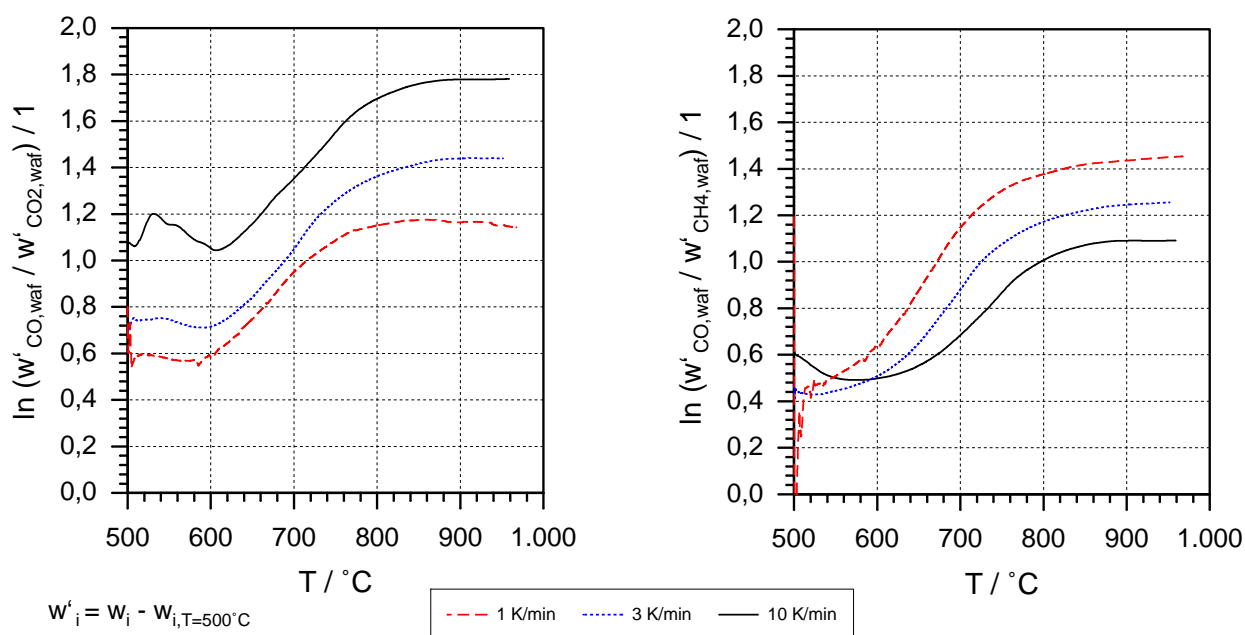
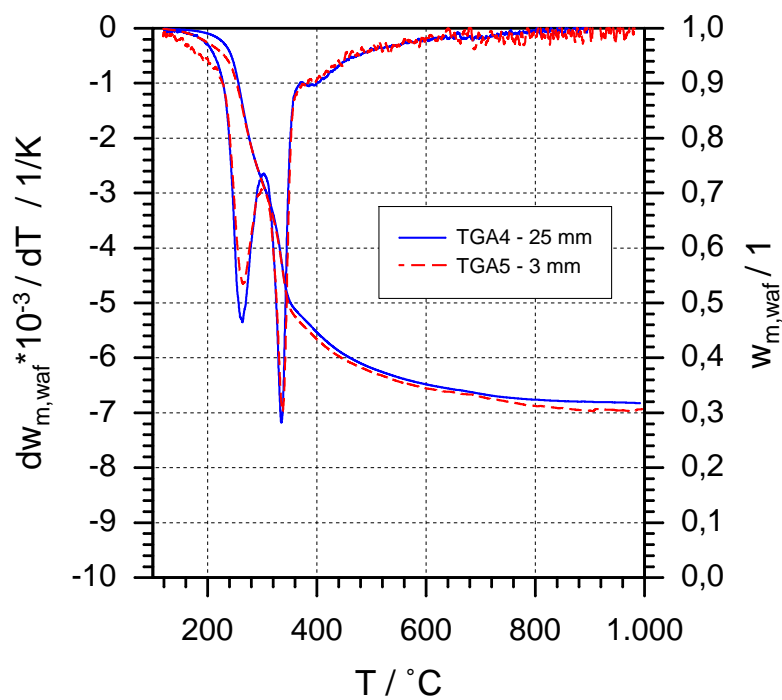


Figura 7-12: Relaciones de $\ln (\text{CO}/\text{CO}_2)$ y $\ln (\text{CO}/\text{CH}_4)$ durante la pirólisis de cuesco de palma para diferentes velocidades de calentamiento.

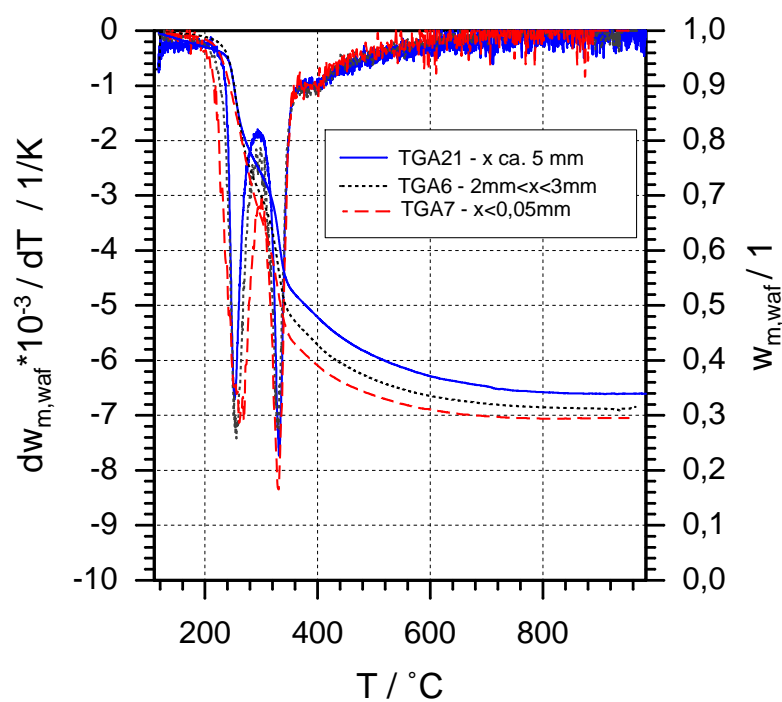
La diferencia que se detecta en las curvas de variación de la masa para temperaturas menores disminuye gradualmente durante el calentamiento y puede asociarse a gradientes térmicos dentro de la muestra de material del experimento TGA4, que hacen que el calentamiento interno del material se retrase y reaccione aparentemente a temperaturas mayores. De todas formas las masas finales son similares y la materia volátil que llega a condensarse en el exterior de las partículas, vuelve a reaccionar a temperaturas mayores. Por otra parte, la diferencia en masa de carbonizado que se obtiene al utilizar un tamaño de grano mayor, permanece aún a elevadas temperaturas, como lo indican los experimentos TGA6 y TGA7. Este resultado indica la presencia de reacciones secundarias de recondensación en el interior de la partícula durante el desarrollo de la pirólisis a temperaturas menores.

7.5.4. Efecto del contenido de ceniza

Por medio de los experimentos TGA23 y TGA24 se evalúa la influencia de la ceniza durante la pirólisis del cuesco de palma. Los resultados de estos dos experimentos se presentan en la Figura 7-14. Se realiza un experimento de pirólisis con cuesco de palma obtenido directamente de frutos originales, sin ningún tipo de procesamiento.

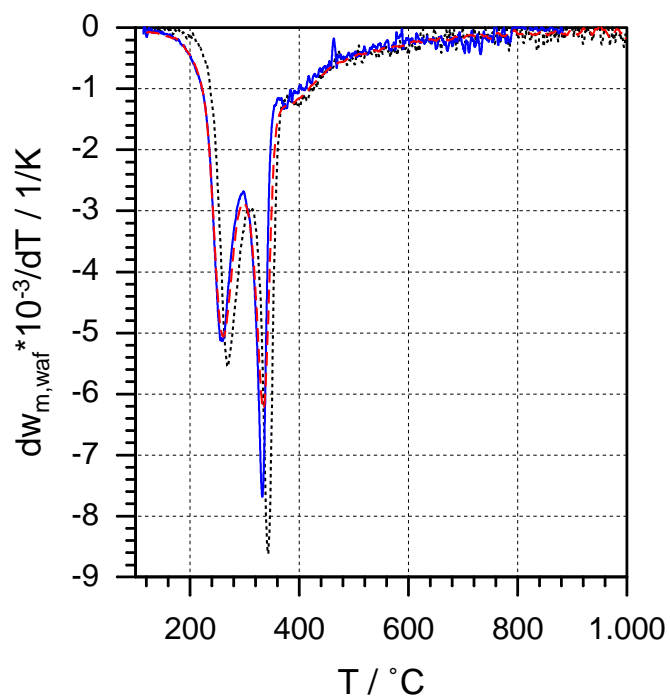
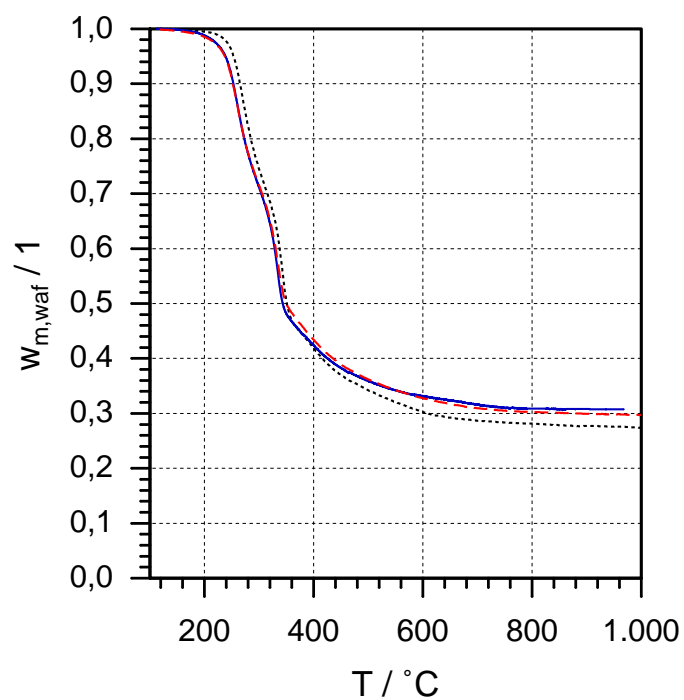


(a)



(b)

Figura 7-13: (a) Influencia del tamaño de la altura de cama y (b) del tamaño de grano en la pirólisis de cuesco de palma. En cada figura se indican las curvas de variación de la masa y los flujos de masa de las reacciones.



- - - TGA19 - $a_{wf} = 1,4 \%$
 — TGA2 - $a_{wf} = 1,4 \%$
 TGA20 - $a_{wf} = 0,8 \%$

Figura 7-14: Curvas de las variaciones de masa y de los flujos de masa de reacción con variación del contenido de material anorgánico en el cuesco de palma.

De esta forma se evalúa el efecto que pueda tener el proceso de esterilización al que se someten los frutos frescos de la palma de aceite al inicio del proceso de extracción del aceite de palma. Adicionalmente, se realiza un procedimiento de remoción de cenizas del cuesco a través de su tratamiento en agua a 80 °C por un período de 4 horas. Este procedimiento se realiza según lo indica Grønli [50]. La disminución del contenido de ceniza hace que la curva de pérdida de masa durante la pirólisis se desplace hacia temperaturas mayores, lo que señala su efecto catalítico durante la pirólisis. La pirólisis de cuesco obtenido directamente de frutos frescos de palma de aceite, sin ningún tipo de procesamiento previo, hace que se retrase el inicio de la curva de pérdida de masa. Este efecto se puede ocasionar por la presencia de extractos en la materia prima. En el cuesco obtenido del proceso de extracción del aceite de palma se ha presentado la limpieza de parte de los extractos, debido al proceso de esterilización de los frutos de palma con vapor de agua a temperatura de 80 °C.

7.5.5. Efecto del vapor de agua en la atmósfera de reacción

El efecto del vapor de agua durante la pirólisis de la biomasa se estudia mediante la variación de la concentración del H_2O en el gas de arrastre por medio del saturador indicado en la Figura 7-3. En las Figuras 7-15 y 7-16 se muestran los resultados de los experimentos de termogravimetría TGA6 y TGA18. Estos resultados indican que el vapor de agua no tiene efectos apreciables, ni en la fase sólida ni en la fase volátil, hasta temperaturas del orden de 550 °C. A partir de esta temperatura se nota el incremento de la concentración del CO , CO_2 y H_2 , respecto a los resultados de la pirólisis en atmósfera de N_2 . Estos efectos pueden ser ocasionados por las reacciones secundarias de la materia volátil condensada en el carbonizado a temperaturas menores y por las reacciones heterogéneas de gasificación parcial del carbonizado, que incrementa su reactividad con el H_2O a medida que aumenta la temperatura. En la Figura 7-16 se muestran las curvas de la formación de los componentes del gas, con la presencia de H_2O en la atmósfera de reacción.

7.5.6. Contracción volumétrica durante el calentamiento

Con el uso de un microscopio con calentamiento de la marca Leitz, equipado con cámara fotográfica e indicador digital de temperatura en la pantalla, se realizan experimentos de pirólisis de un cubo de cuesco de 4 mm de lado, bajo un flujo de N_2 de 2 l/min. El cuesco de palma de aceite proviene de cáscaras con forma ovoide, lo que les confiere cierta estabilidad dimensional durante la pirólisis en todas sus direcciones. En la Figura 7-17 se presenta la secuencia de imágenes obtenida para diferentes temperaturas durante el proceso.

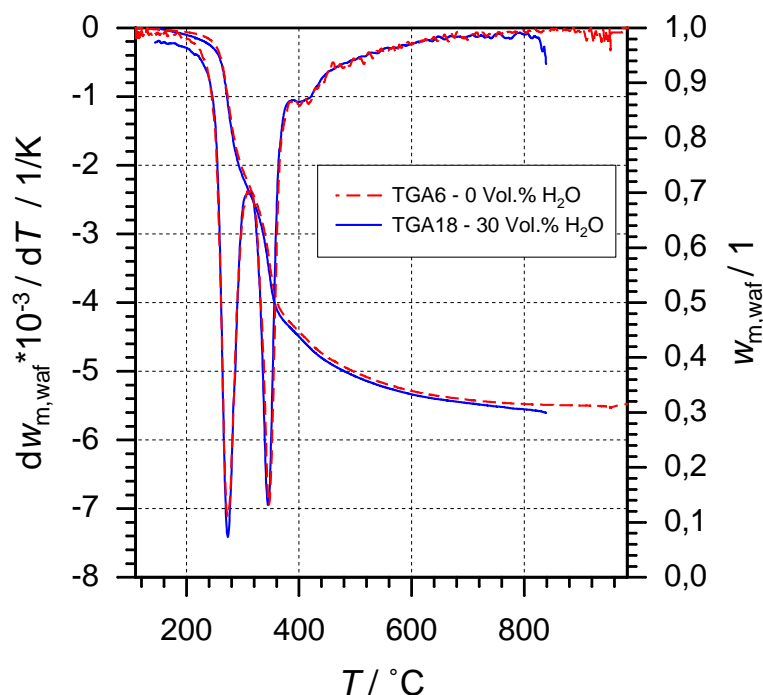


Figura 7-15: Curvas experimentales de la variación de la masa y las curvas correspondientes del flujo de masa de reacción durante la pirólisis de cuesco de palma en atmósfera inerte de N_2 y en una atmósfera de vapor de agua (30 % H_2O Vol.) en función de la temperatura.

A partir de la contracción del área frontal de la partícula y asumiendo contracción volumétrica homogénea en todas las direcciones, se construye la curva de contracción volumétrica en función de la temperatura, presentada en la Figura 7-18. La contracción volumétrica total corresponde a la unidad menos la relación de los volúmenes inicial e instantáneo de la partícula. Se aprecia un incremento de la contracción volumétrica con el aumento de la temperatura del proceso hasta aprox. 500 °C. Para temperaturas ligeramente superiores se estabiliza la contracción volumétrica de la partícula.

En la misma gráfica se presenta la curva de generación de gas ($w_{g,waf}$) y variación de la masa ($w_{m,waf}$) medidas experimentalmente y la curva de generación de alquitranes (con agua) determinada por diferencia ($w_{k,waf}$) para el experimento TGA13 realizado con un tamaño de grano $x < 0,5$ mm. Los resultados muestran buena correspondencia entre la contracción volumétrica y los alquitranes generados, el corrimiento de las curvas puede deberse a que para el experimento en el microscopio la temperatura no es medida directamente en la prueba; adicionalmente para tamaños de partícula mayores se obtienen menores cantidades de condensado, como se obtuvo en el experimento TGA17.

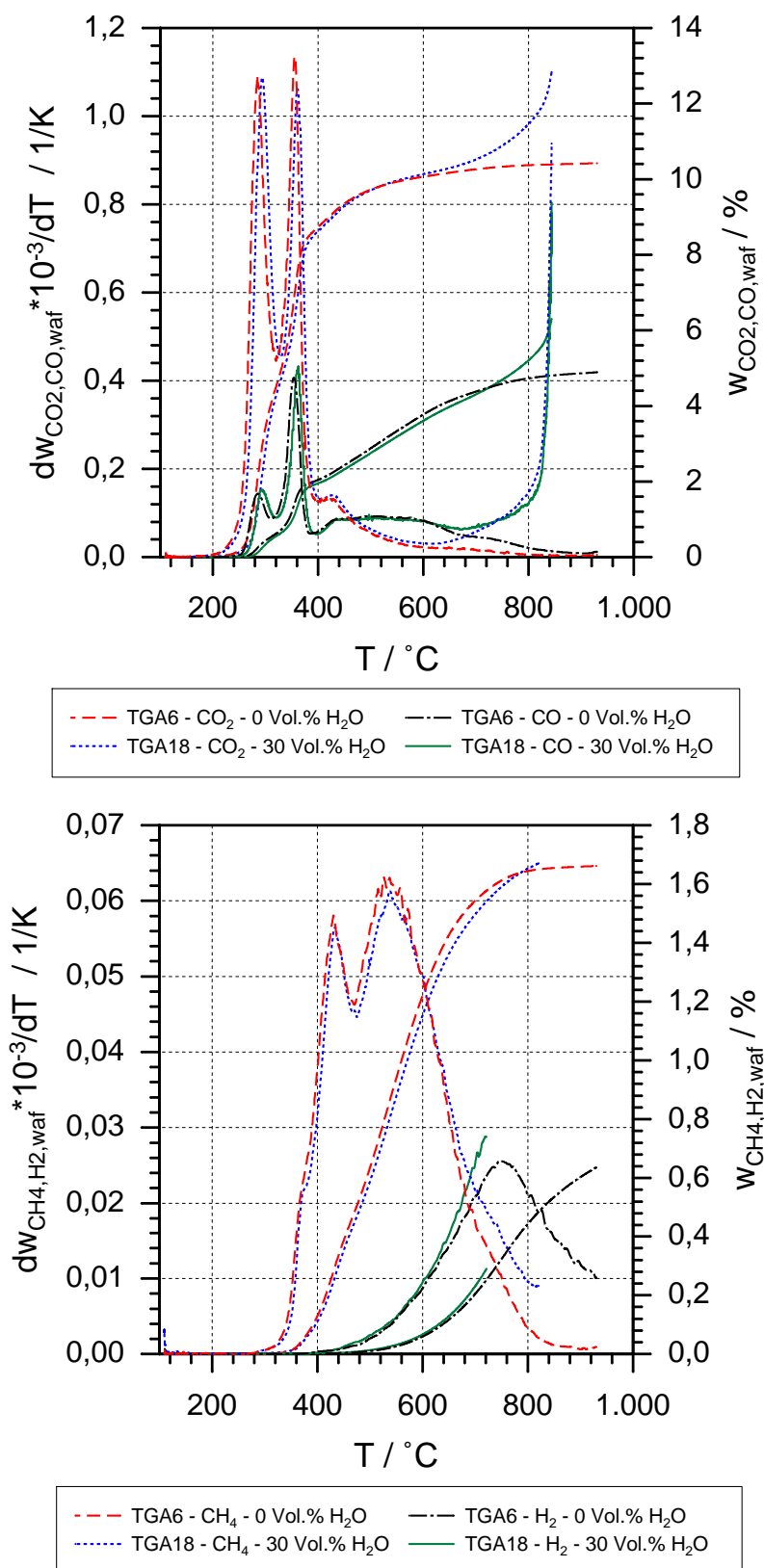


Figura 7-16: Generación de CO₂, CO, CH₄ y H₂ durante la pirólisis de cuesco en atmósfera inerte (N₂) y de vapor de agua (30 % H₂O Vol.) en función de la temperatura.

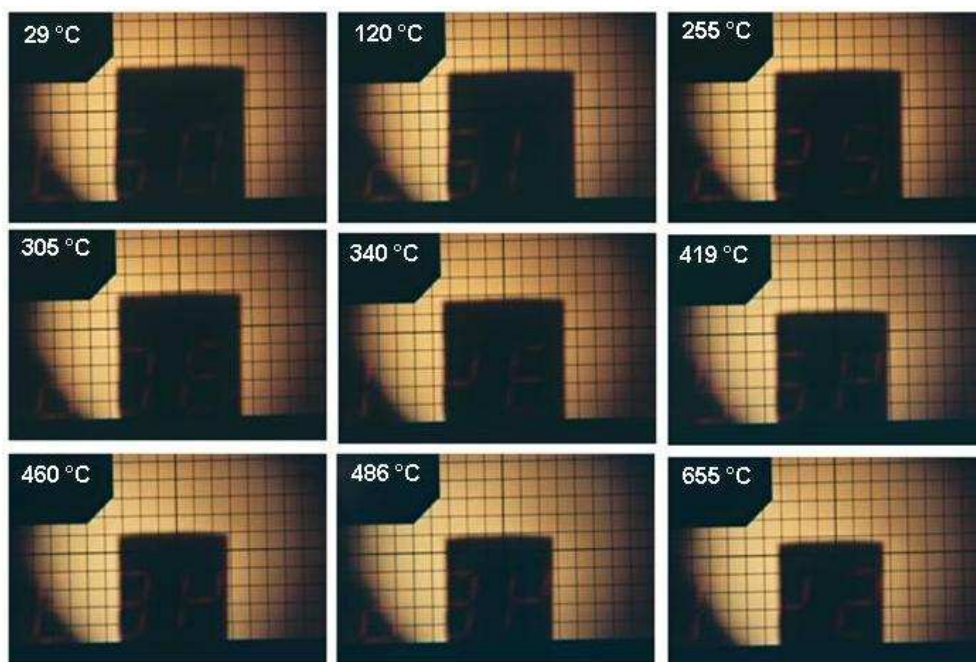


Figura 7-17: Secuencia de imágenes obtenida durante la pirólisis de cuesco de palma en un microscopio equipado con calentamiento y cámara fotográfica.

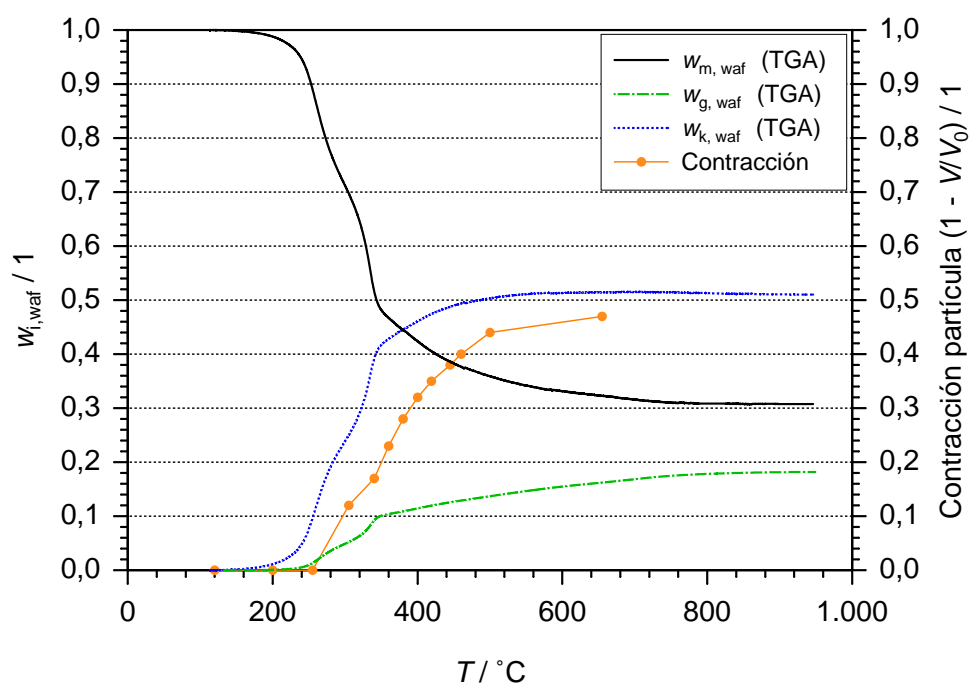


Figura 7-18: Contracción volumétrica de un cubo de cuesco de palma de 4 mm de lado junto con las curvas de pérdida de masa y generación de gas y materia volátil obtenidos para el experimento TGA13 en la termobalanza.

7.5.7. Evolución de la composición elemental del residuo sólido

Se realiza una serie de experimentos (TGA8 a TGA17) hasta temperaturas intermedias durante el proceso de pirólisis (Tabla 7-3). El objetivo de estos experimentos es la producción de muestras sólidas para realizar los análisis de caracterización de la composición química y de su estructura porosa. En estos experimentos se procesa la muestra en la termobalanza hasta la temperatura establecida y luego se lleva rápidamente a la parte superior del reactor. En esta zona la temperatura es aproximadamente de 60 °C y la muestra se mantiene allí bajo un flujo de N₂ hasta su enfriamiento a temperatura ambiente. Los resultados del análisis elemental y la fracción de masa para cada temperatura se muestran en la Tabla 7-5 y en el diagrama de Van-Krevelen (Figura 7-19). Este diagrama fue desarrollado especialmente para representar el rango o grado carbonización del carbón a través de las relaciones atómicas entre el hidrógeno y el carbono (para el eje vertical) y del oxígeno y el carbono (para el eje horizontal).

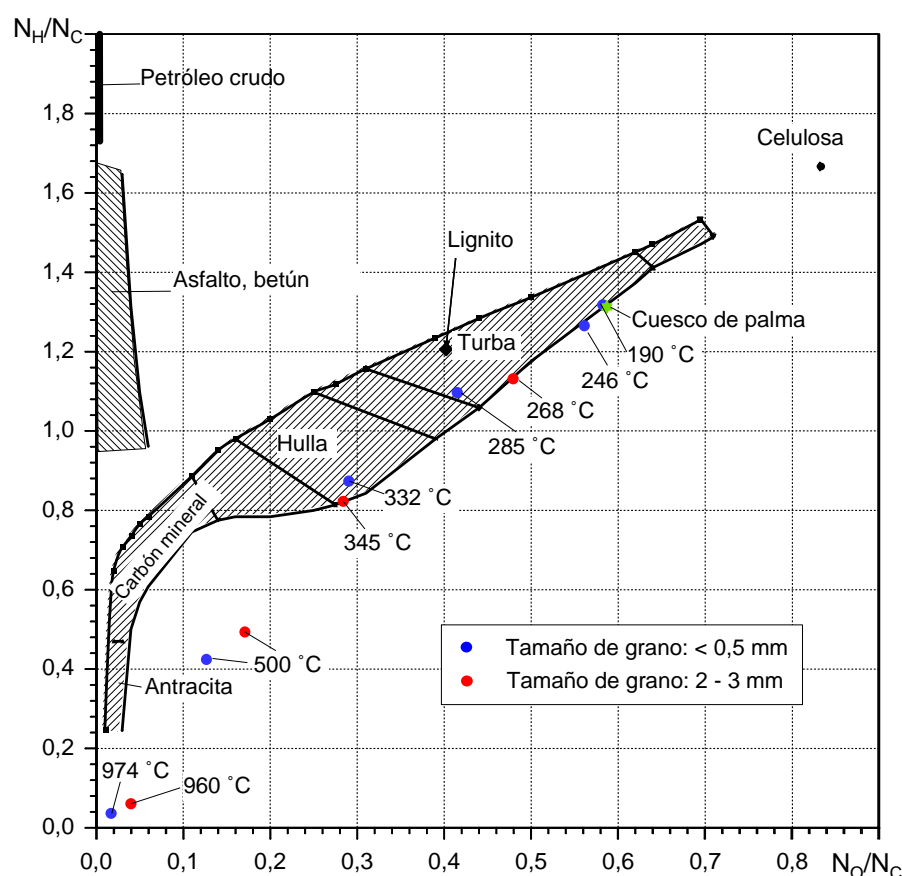


Figura 7-19: Diagrama de Van-Krevelen indicando la variación de la composición elemental durante la pirólisis de cuesco de palma. Los valores correspondientes de la composición elemental de las muestras se indican en la Tabla 7-5.

Tabla 7-5: Variación de la composición elemental durante la pirólisis. Condiciones de los experimentos TGA8 a TGA13: Tamaño de grano, menor a 0,5 mm (valor promedio, 0,15 mm); velocidad de calentamiento, $\kappa = 3$ K/min; Altura de cama, $H = 6$ mm y contenido de ceniza, $a_{wf} = 1,5\%$ (las temperaturas correspondientes de pirólisis se indican en la tabla para cada experimento). El experimento TGA13 (974 °C) se realiza con condiciones iguales a las del experimento estándar (TGA2). Para los experimentos TGA14 a TGA17 se varía el tamaño de grano, $2\text{ mm} < x < 3\text{ mm}$ y la velocidad de calentamiento $\kappa = 10$ K/min.

	Experimentos TGA									
Experimento	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$T / ^\circ\text{C}$	190	246	285	332	500	974	268	345	500	960
$n_{waf}/1$	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,018	0,003	0,004	0,004	0,012
$c_{waf}/1$	0,540	0,553	0,618	0,668	0,773	0,905	0,566	0,675	0,758	0,890
$h_{waf}/1$	0,057	0,054	0,053	0,050	0,049	0,004	0,053	0,046	0,051	0,004
$o_{waf}/1$	0,398	0,383	0,318	0,274	0,169	0,073	0,378	0,275	0,187	0,094

También es posible la representación de otros combustibles como la madera y el petróleo. A partir de la representación hecha para los carbonizados obtenidos durante el proceso de pirólisis de biomasa es posible identificar dos secciones bien definidas para el desarrollo de la composición elemental del residuo sólido. La primera sección se extiende desde la materia prima (cuesco de palma) hasta sólidos obtenidos a temperaturas cercanas a 400 °C, que coincide con el intervalo de temperaturas donde ocurre la finalización de las reacciones de la pirólisis de biomasa. Durante esta etapa se presenta la generación de gases (principalmente CO y CO₂) y la fase condensable. La segunda sección se identifica mediante el cambio en la pendiente de las relaciones atómicas consideradas y se extiende desde aproximadamente 400 °C, hasta los valores correspondientes a los carbonizados obtenidos a altas temperaturas (960 °C). En esta etapa se generan especialmente los gases H₂ y CH₄, además de los compuestos de hidrocarburos pesados, que no se detectan experimentalmente en el presente trabajo. A pesar de la variación en el tamaño de grano y en las velocidades de calentamiento de las dos series de experimentos analizadas se detecta una correspondencia cercana entre las composiciones elementales de los carbonizados durante la pirólisis.

Para la obtención del material orgánico que reacciona durante la pirólisis a partir de los experimentos realizados se presenta en la Sección 6.2.2 la hipótesis de que para tiempos suficientemente largos a temperatura constante, se obtendría la misma relación $m_{p,\infty}/m_{bm,o}$ que se obtiene para temperaturas elevadas durante la pirólisis. En la Figura 7-20 se muestran las curvas supuestas de formación del carbonizado de acuerdo a la Ec. 6-13 para la relación obtenida a la temperatura máxima del proceso (960 °C) junto con el producto que se obtiene al multiplicar cada fracción en masa de los sólidos obtenidos durante el proceso de pirólisis y la composición elemental de carbono correspondiente, como una medida de verificación del grado de formación de carbonizado en el sólido. En la Figura 7-20 puede identificarse el buen acuerdo entre la suposición hecha para la relación constante de masa m_p/m_{bm} y la información que se obtiene experimentalmente mediante este procedimiento de comparación.

7.5.8. Variación de la microestructura durante la pirólisis

El volumen acumulado y la distribución de los radios de los poros del material carbonizado durante la pirólisis se determinó para las muestras correspondientes de los experimentos TGA14 a TGA17 (Figuras 7-21 y 7-22). El volumen acumulado de los poros se incrementa de manera continua hasta temperaturas del orden de 345 °C, es decir, hasta el segundo pico de la curva del flujo de masa de reacción para las condiciones de procesamiento empleadas. Luego se detecta a 500 °C una leve disminución del volumen de poros, que puede relacionarse con la reacción de la lignina en la biomasa. Hasta la temperatura final de pirólisis (960 °C) ocurre un incremento adicional de la meso y macroporosidad, que toma lugar bajo la conservación del volumen total acumulado a temperaturas más bajas. Esto puede explicarse a través de las reacciones secundarias de la fase condensada en el interior de las partículas. El análisis de los resultados de porosimetría de las muestras de los experimentos TGA8 a TGA13 no fue posible realizarlo debido a problemas de aglomeración de las partículas durante estas pruebas causados por su tamaño de grano pequeño.

En la figura 7-23 se presentan las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K para un pirolizado y un activado de cuesco de palma producido por medio de activación a 850 °C con vapor de agua. Por medio de este análisis es posible determinar el desarrollo de la microporosidad de las muestras analizadas. Un nivel alto de microporosidad representa una alta área superficial interna específica. En la figura se observa que durante la pirólisis no existe desarrollo de microporosidad en el sólido. Los altos volúmenes adsorbidos a bajas presiones relativas corresponden a nitrógeno adsorbido en los microporos del sólido, lo cual no se

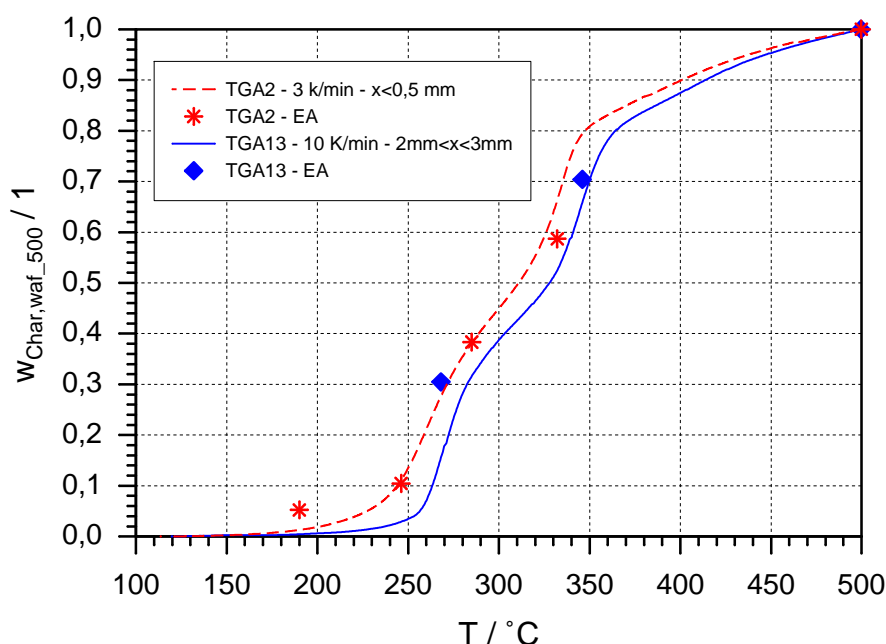


Figura 7-20: Curvas supuestas de formación de carbonizado y verificación mediante análisis elemental de muestras de cuesco carbonizadas hasta diferentes temperaturas durante el calentamiento en la pirólisis.

presenta para el pirolizado. El desarrollo de la microporosidad ocurre durante el proceso de activación; para el ejemplo de la Figura 7-23 se obtiene un volumen total adsorbido de $250 \text{ mm}^3/\text{g}$ comparado con el valor de $30 \text{ mm}^3/\text{g}$ obtenido para el pirolizado.

7.5.9. Resumen

Como resumen del análisis de la influencia de los diferentes parámetros considerados para la pirólisis del cuesco de palma, se presentan las siguientes conclusiones:

- Conservando los demás parámetros constantes, el aumento de la tasa de calentamiento del cuesco durante la pirólisis ocasiona la producción de fracciones menores de carbonizado.
- Las curvas de evolución del CO y del CO₂ presentan picos de reacción simultáneos con la curva diferencial de la variación de la masa del residuo sólido hasta temperaturas cercanas a 500 °C. Este residuo sólido corresponde conjuntamente a la biomasa y a la formación de carbonizado durante el proceso.
- Las curvas de evolución del CO y CO₂ se presentan ligadas hasta temperaturas cercanas a 500 °C. Se identifican dos picos bien definidos y un tercer pico de menor tamaño para temperaturas cercanas a 380 °C.

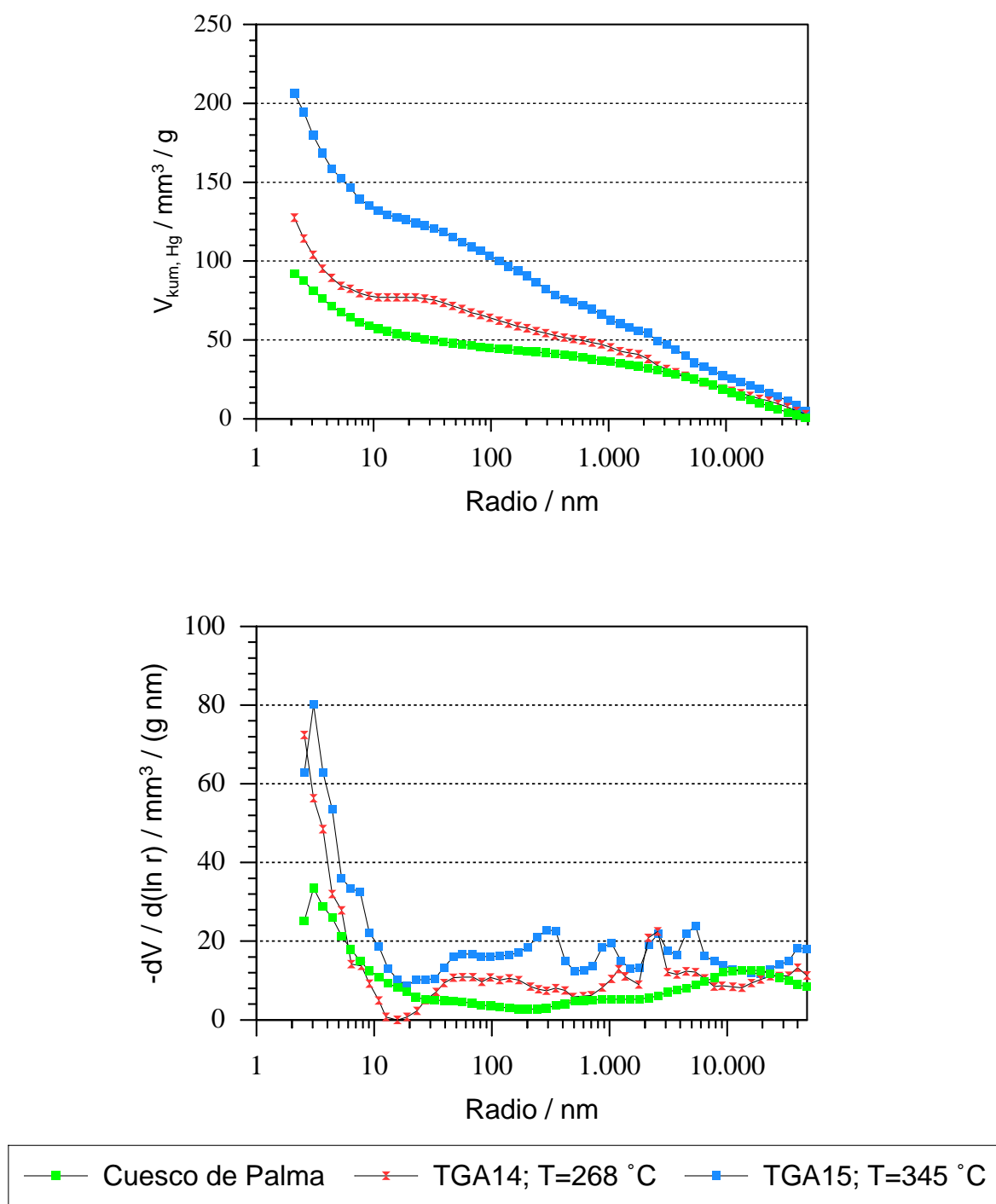


Figura 7-21: Análisis de porosimetría de carbonizados de biomasa (arriba: volumen acumulado; abajo: distribución del radio de poros) obtenidos mediante pirólisis a $\kappa=10$ K/min; $2 < x < 3$ mm; hasta las siguientes variaciones de masa (waf) (/1): TGA14: 0,041; TGA15: 0,360.

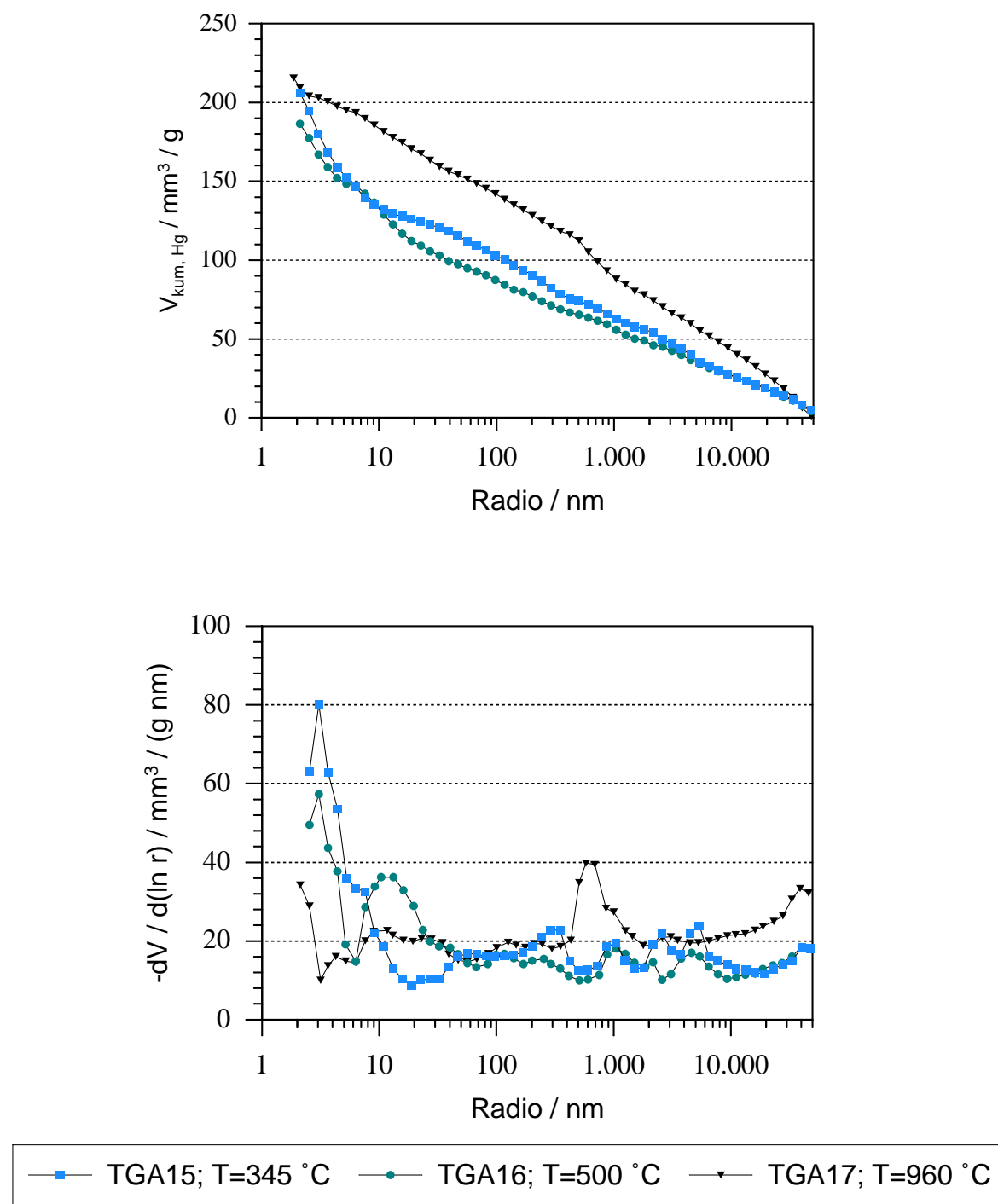


Figura 7-22: Análisis de porosimetría de carbonizados de biomasa (arriba: volumen acumulado; abajo: distribución del radio de poros) obtenidos mediante pirólisis a $\kappa=10$ K/min; $2 < x < 3$ mm; hasta las siguientes variaciones de masa (waf) (/1): TGA15: 0,360; TGA16: 0,616 y TGA17: 0,678.

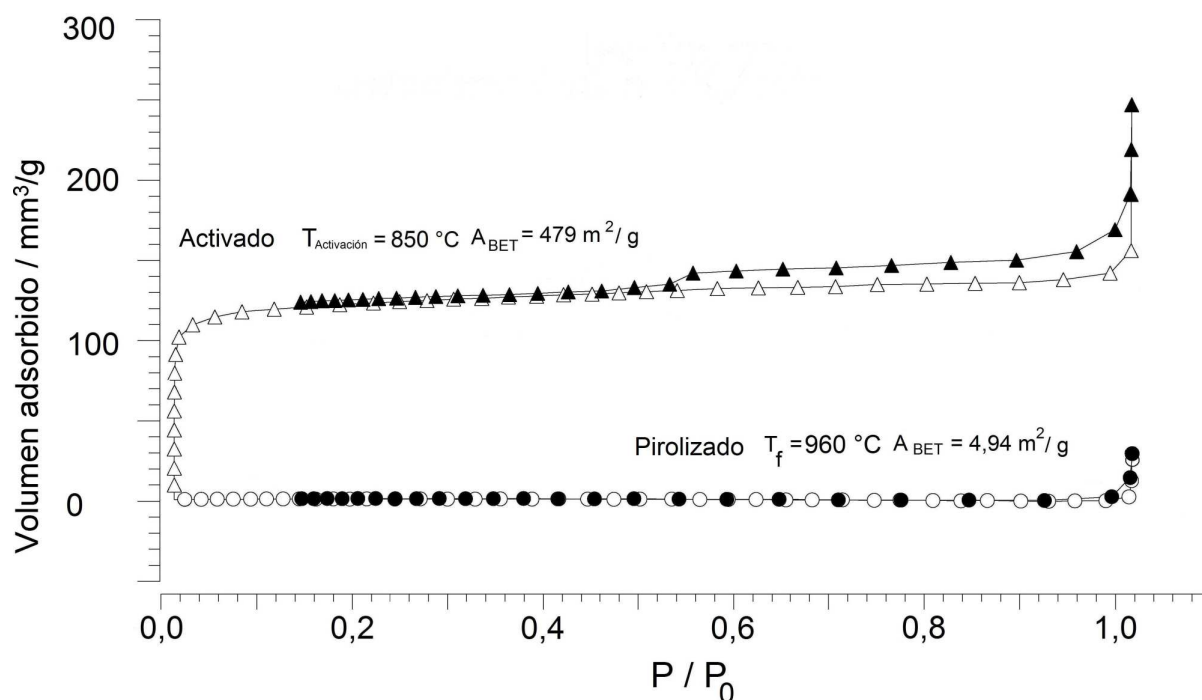


Figura 7-23: Isotermas de Adsorción de Nitrógeno a 77 K de muestras obtenidas a partir de cuesco de palma.

- Las curvas de generación de CH_4 y de H_2 inician su evolución de manera notable a temperaturas superiores a 400 °C.
- Las reacciones durante la pirólisis del cuesco de palma se presentan a temperaturas menores para menores velocidades de calentamiento. Este efecto se considera que es ocasionado principalmente por los efectos de catálisis de la ceniza presente en el cuesco.
- El efecto del tamaño de grano es más notable en el desarrollo de las reacciones de la pirólisis que los efectos externos a las partículas debidos a la altura de la cama del material.
- Por medio de análisis de composición química y de las fracciones de residuo sólido durante el calentamiento, se encuentra adecuada la hipótesis de formación del carbonizado de acuerdo a la relación constante de masa de carbonizado y biomasa para la temperatura máxima del proceso.
- Para temperaturas superiores a 500 °C se establece un cambio de comportamiento en la variación volumétrica de las partículas de cuesco de palma.

8 Cálculo de los parámetros cinéticos de reacción

El cálculo de los parámetros cinéticos de reacción de la pirólisis de cuesco de palma se realiza según los resultados experimentales obtenidos en el capítulo anterior y tomando como base un modelo de reacciones paralelas e independientes, según las conclusiones del Capítulo 5. Cada reacción se representa a través de uno de los picos característicos del flujo másico de reacción para este tipo de biomasa.

De acuerdo a los resultados experimentales se selecciona la temperatura 500 °C, para identificar la finalización de la degradación completa de la biomasa. En este trabajo se considera que la variación de la masa de residuo sólido para temperaturas superiores a 500 °C corresponde a una reacción secundaria de los alquitranes que se han recondensado en la matriz de residuo sólido a temperaturas menores. Para los experimentos analizados en este estudio de termogravimetría la masa vinculada a esta reacción varía entre el 3 - 5 % en relación a la masa de biomasa inicial.

Otros investigadores han determinado temperaturas similares para la finalización de las reacciones primarias de la biomasa en la pirólisis. Caballero et al. [29] realizan experimentos de pirólisis de lignina con tasas de calentamiento de 100 K/min, con resultados que indican que a temperaturas superiores a 450 °C ya se ha completado en su mayor parte la degradación térmica del material. Nunn et al. [74] reportan un punto de rendimiento máximo para la formación de alquitranes durante la pirólisis de lignina a una temperatura aproximada de 600 °C, empleando tasas de calentamiento del orden de 1000 K/s. Para esta misma temperatura ya no se detecta la variación de la masa del carbonizado. El desplazamiento de las reacciones a mayor temperatura puede ser ocasionada como un efecto directo de la elevada velocidad de calentamiento empleada por este grupo. Islam et al. [61] obtienen a 500 °C un rendimiento máximo de condensado para la pirólisis de cuesco de palma en un reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio. A partir de esta temperatura detectan el aumento relativo de la fracción de gas y la disminución de la fracción de condensado total, lo que indica el inicio apreciable de reacciones secundarias

de la fase volátil. Según estos resultados se considera en este trabajo que una temperatura de 500 °C es adecuada como criterio formal para indicar la finalización de las reacciones primarias de la pirólisis del cuesco de palma.

Del análisis de las curvas de variación de la masa y de generación de los gases hasta 500 °C se identifica directamente la presencia de tres reacciones globales durante la pirólisis. En la Figura 8-1 se presenta un esquema del modelo de reacciones paralelas independientes propuesto. Los valores de y_j corresponden a la fracción de masa total que participa en cada reacción j ; su suma debe ser igual a 1.

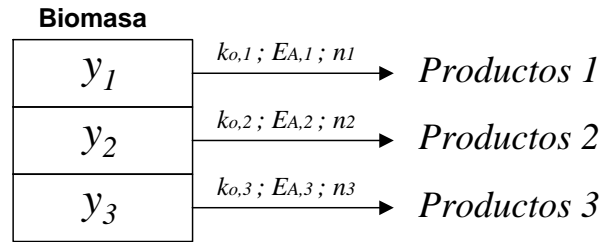


Figura 8-1: Modelo de tres reacciones paralelas independientes propuesto.

Para la evaluación de las constantes cinéticas se considera una secuencia de tres reacciones de primer orden. De acuerdo a este esquema de reacción la variación de la masa viene dada por:

$$\frac{dw_{bm}}{dt} = -[y_1 k_{0,1} e^{-\frac{E_{A,1}}{RT}} w_{bm}^{n_1} + y_2 k_{0,2} e^{-\frac{E_{A,2}}{RT}} w_{bm}^{n_2} + y_3 k_{0,3} e^{-\frac{E_{A,3}}{RT}} w_{bm}^{n_3}] \quad (8-1)$$

El signo negativo indica que la masa reacciona. Los parámetros que se requiere determinar en el modelo son y_i , $E_{A,i}$, y $k_{0,i}$. Su estimación se realiza de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Se evalúan los parámetros del tercer pico de las tres reacciones mediante una regresión lineal utilizando la Ec. (6-17). Los valores del lado derecho de la ecuación corresponden a los datos experimentales obtenidos. Se inicia la evaluación de los parámetros cinéticos por la última reacción, porque se pueden determinar relativamente libres de la influencia de las dos reacciones iniciales. Con los valores obtenidos para $E_{A,3}$, y $k_{0,3}$, se hallan $w_{bm,3}$ y $dw_{bm,3}/dt$ resolviendo la Ec. (6-11).
- La curva de la tercera reacción, que se obtiene con los parámetros cinéticos determinados, se compara con la curva experimental medida y se halla la relación de alturas a la temperatura en que se presenta el pico para esta reacción, lo que corresponde a la fracción de masa y_3 que participa en esta reacción.

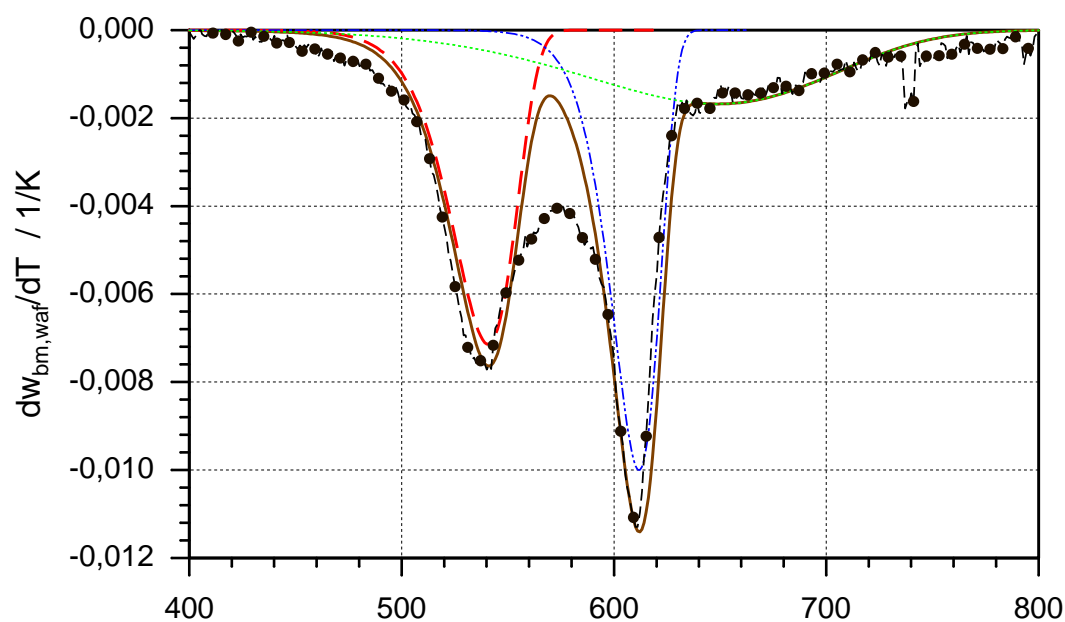
- Se resta la curva hallada para la tercera reacción a la curva experimental completa y se procede con la evaluación de los parámetros de la segunda reacción. Con este procedimiento se aísla el efecto de la tercera reacción en las dos primeras. La determinación de los parámetros cinéticos de la segunda reacción se realiza análogamente al procedimiento utilizado para la tercera reacción. Enseguida se resta la curva obtenida para la reacción dos a la curva experimental obtenida luego de haber restado la tercera reacción. La curva que se obtiene de esta manera corresponde a la curva experimental para la primera reacción. Finalmente se repite el procedimiento de cálculo para determinar los parámetros cinéticos de la primera reacción.

Para hallar los parámetros se utiliza un procedimiento de evaluación de mínimos cuadrados. Los parámetros cinéticos obtenidos para el mejor ajuste de las curvas se muestran en la Tabla 8-1. En las Figuras 8-2 y 8-3 se muestran las curvas de los flujos de masa de reacción experimentales y calculados de los experimentos TGA2, TGA5, TGA7 y TGA21 en función de la temperatura. Las curvas se calculan a través de los parámetros formales de reacción correspondientes, indicados en la Tabla 8-1.

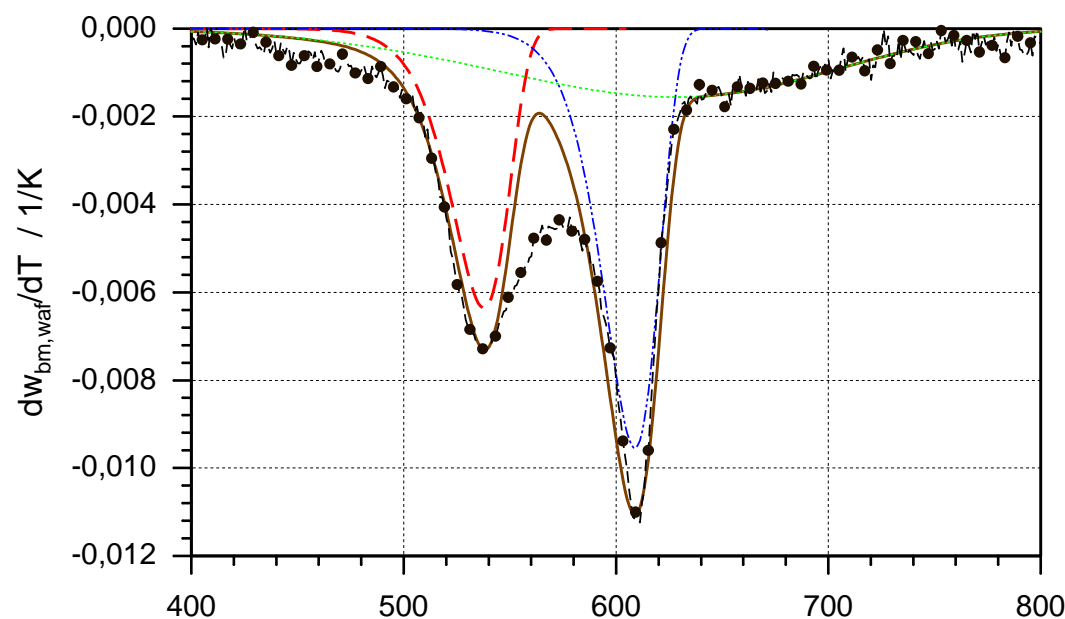
Tabla 8-1: Parámetros cinéticos formales para la pirólisis de cuesco de palma.

Exp.	Parámetro	$E_{A,i} / \text{kJ/mol}$			$\lg k_{0,i} / 1/\text{s}$			$y_i / 1$			
		R_1	R_2	R_3	R_1	R_2	R_3	R_1	R_2	R_3	Δy_i
TGA1	$\kappa = 1 \text{ K/min}$	167	262	45	13,77	20,15	0,17	0,26	0,32	0,32	0,10
TGA2	Estándar	160	274	54	12,92	20,99	1,28	0,30	0,33	0,26	0,11
TGA3	$\kappa = 10 \text{ K/min}$	186	251	40	15,70	19,03	0,38	0,28	0,32	0,29	0,11
TGA4	$H = 25 \text{ mm}$	193	271	41	16,41	20,94	0,38	0,26	0,31	0,31	0,12
TGA5	$H = 3 \text{ mm}$	176	235	36	14,64	17,79	0,40	0,24	0,35	0,32	0,09
TGA7	$x < 0,05 \text{ mm}$	176	236	35	14,63	17,91	0,38	0,27	0,31	0,35	0,07
TGA19	original _{OS}	138	222	57	10,89	16,58	1,44	0,35	0,33	0,26	0,06
TGA20	$a_{\text{wf}} = 0,8 \%$	181	320	51	14,98	24,75	0,77	0,27	0,31	0,29	0,13
TGA21	$x \approx 5 \text{ mm}$	422	406	25	39,65	32,91	0,38	0,18	0,24	0,43	0,15

La diferencia, en relación a la unidad, de las sumas de las fracciones de las tres reacciones se genera por problemas en la simulación de la variación inicial de la masa (hasta aprox. 200 °C); en el intervalo comprendido entre la primera y la segunda reacción y para temperaturas superiores a 450 °C, como se muestra, por ejemplo, en la Figura 8-2(a).



(a) TGA2; T / K



(b) TGA5; T / K

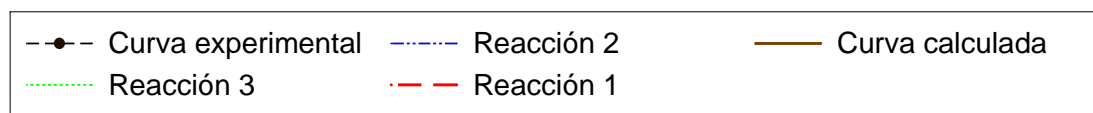


Figura 8-2: Curvas experimentales y calculadas de los flujos másicos de reacción de los experimentos: (a) TGA2 (Experimento estándar: $\kappa = 3$ K/min; $H = 6$ mm; $x < 0,5$ mm) y (b) TGA5 ($H = 3$ mm). Las curvas calculadas corresponden a los parámetros cinéticos indicados en la Tabla 8-1.

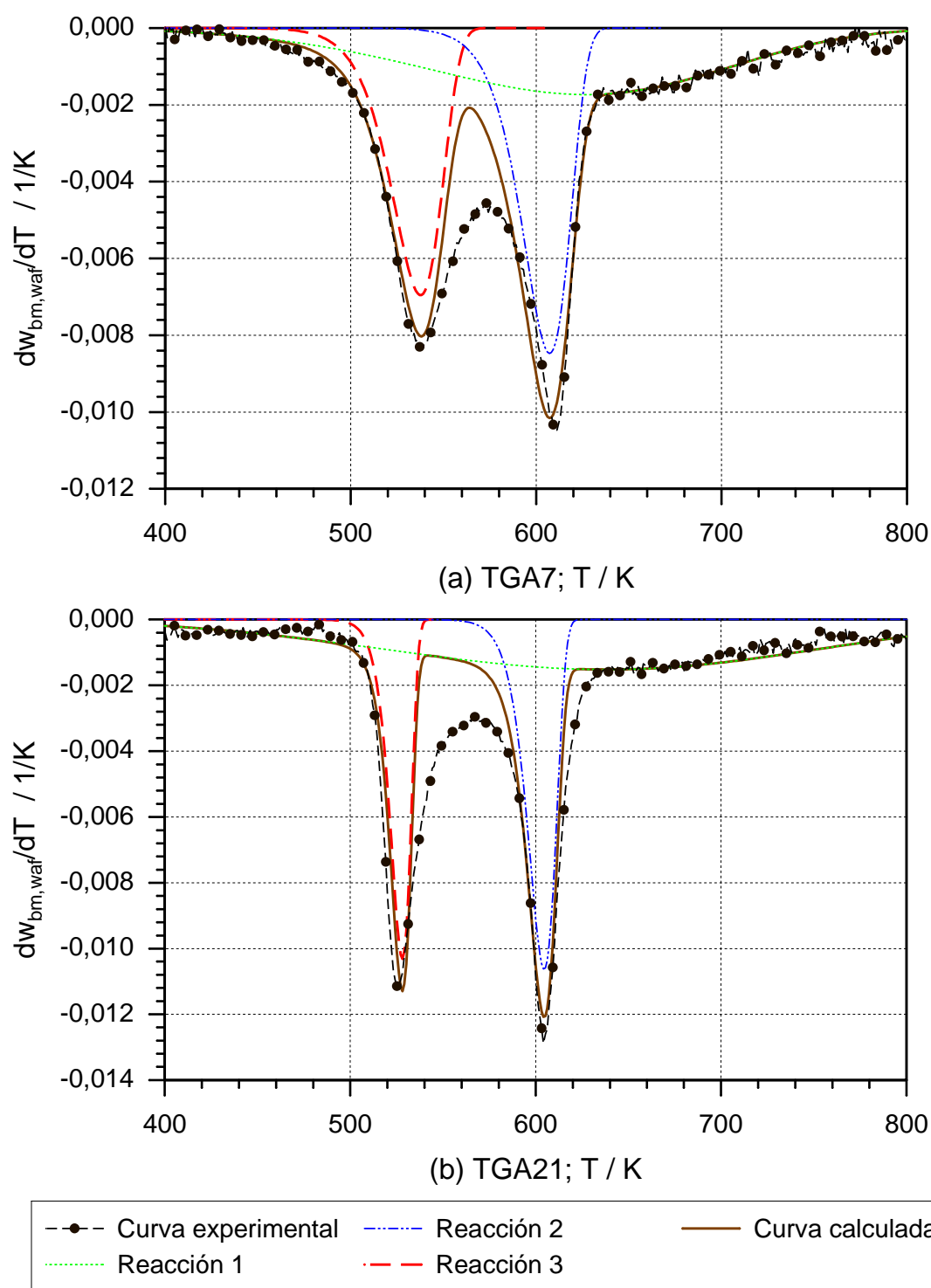


Figura 8-3: Curvas experimentales y calculadas de los flujos másicos de reacción de los experimentos: (a) TGA7 ($x < 0,05$ mm); y (b) TGA21 ($x \approx 5$ mm). Las curvas calculadas corresponden a los parámetros cinéticos indicados en la Tabla 8-1.

Antes de la primera reacción se puede presentar la degradación de extractos, como lo indica la comparación de las curvas de las variaciones de la masa y de los flujos másicos de reacción correspondientes de los experimentos con una muestra de cuesco de palma obtenido de frutos frescos (sin ningún tratamiento previo, TGA19) y con la misma prueba sometida a un pretratamiento en agua a 80 °C (TGA20) (ver Figura 7-14). Simultáneamente se pueden identificar influencias en los parámetros cinéticos calculados para la primera y segunda reacciones a través de la muestra sometida al pretratamiento térmico en agua, de tal manera que estos parámetros son en general mayores para todas las demás condiciones de procesamiento investigadas. En algunos trabajos actuales se incluye una reacción adicional para la descomposición de los extractos para intentar una mejor representación de la curva de variación de la masa hasta 200 °C [52].

Los fenómenos de transporte de calor influyen de manera decisiva en la determinación de los parámetros formales de reacción, especialmente de la primera y segunda reacciones. En este caso se tiene una influencia elevada del tamaño de grano, que genera gradientes de temperatura dentro de las partículas durante la pirólisis. De esa manera se obtienen curvas angostas para los flujos de masa de reacción, que indican que las reacciones ocurren aparentemente en un intervalo de temperatura más angosto, y que pueden explicar los parámetros cinéticos de reacción extremadamente altos del experimento TGA21 (Tabla 8-1).

La altura de cama ejerce en general una influencia menos marcada en el cálculo de los parámetros cinéticos de la primera y segunda reacción (experimentos TGA4 y TGA5). Este resultado indica que las condiciones experimentales utilizadas para este parámetro del proceso en el equipo de termogravimetría permiten obtener condiciones homogéneas de temperatura en el lecho de material.

Los parámetros de la tercera reacción se determinan con dificultades porque esta reacción no muestra un pico máximo claramente identificable. De igual manera se debe considerar que el cálculo de los parámetros formales de reacción de las dos reacciones iniciales se ve influido por los propios parámetros de la tercera reacción. Esta situación se ilustra a través de los resultados del experimento TGA7 ($x < 0,05\text{mm}$) en el que se logró la mejor simulación de la curva de variación de la masa. Los parámetros formales de reacción para este experimento arrojan al mismo tiempo una representación adecuada de la variación de la masa en el intervalo de temperatura hasta 200 °C, lo que insinúa que la inclusión de una reacción adicional para la pirólisis de la biomasa puede ser innecesaria. En este experimento se obtiene la estabilización más temprana de la variación de la masa de to-

da la serie experimental. (aprox. 600 °C, ver Figura 7.13(b)). A través del experimento TGA5 con la menor altura de cama se obtuvieron parámetros cinéticos similares a los del experimento TGA7, sin embargo, se obtuvo una mayor diferencia de la unidad en relación a la suma de las fracciones de masa de las tres reacciones.

Según los resultados de este trabajo y en vista de los elevados efectos del tamaño de grano en el cálculo de los parámetros cinéticos de reacción de la pirólisis, se identifican las condiciones y parámetros cinéticos correspondientes al experimento TGA7 como la mejor aproximación a las condiciones del intervalo cinético químico de la serie experimental realizada. Estos parámetros cinéticos del esquema de reacción formal utilizado permiten su uso en labores de diseño y modelación de reactores para la pirólisis de cuesco de palma en rangos comparables para la tasa de calentamiento de la materia prima.

Actualmente se adelantan trabajos de modelación a través de la termodinámica molecular que buscan establecer los valores teóricos correspondientes a los parámetros de las reacciones globales de la pirólisis de biomasa. Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos a través de correlaciones de la información experimental deberán ajustarse a los límites establecidos por medio de los análisis teóricos mencionados de la termodinámica molecular. Un grupo de valores para los parámetros cinéticos determinados a través de este enfoque se encuentra en Klose y Schinkel [63].

En el siguiente capítulo se presentan algunas de las principales perspectivas de investigación que pueden indicarse a través de la realización del presente trabajo de investigación.

9 Perspectivas

El trabajo de investigación experimental desarrollado por parte de varios investigadores en el campo de la pirólisis de biomasa ha mostrado la importancia decisiva de la interacción entre las fases volátil y sólida en el desarrollo del proceso y la distribución de sus productos. La mayoría de los modelos de reacción propuestos para la pirólisis describen la formación del carbonizado a partir de la fracción sólida de la biomasa, como se indica en la Figura 5-1. De acuerdo a los resultados del presente trabajo se considera adecuado trabajar en el desarrollo de modelos de reacción que se centren en la formación de la fase volátil y condensable para intentar explicar así la formación de los demás productos durante la pirólisis.

A partir de la información publicada en varios estudios (ver Tabla 9-1) se identifica un buen acuerdo entre la composición elemental del condensado con la composición elemental de la biomasa. Adicionalmente, se logran rendimientos elevados hasta del 90 % en masa para la fase condensada. Estos resultados le pueden brindar soporte a la hipótesis que plantea que la biomasa se transforma inicial y completamente en una fase volátil condensable, bajo condiciones experimentales que minimicen los efectos de las reacciones secundarias.

Se debe destacar que recientemente se han desarrollado trabajos para normalizar los métodos de caracterización de los condensados [76, 75]. La humedad en el condensado depende de la humedad de la materia prima y del agua generada durante las reacciones de la pirólisis. En la mayoría de los casos el contenido de humedad en el condensado se encuentra en el intervalo entre 15 - 30 % en peso de la fracción del condensado. Bajo la consideración de que la biomasa reacciona completamente para formar una fase volátil, la composición elemental del condensado debería ser la misma, o al menos muy similar, a la composición elemental de la biomasa empleada como materia prima, cuando las condiciones del proceso permiten eliminar las reacciones secundarias. Sin embargo, se deben considerar algunos problemas para la caracterización precisa de los condensados de la pirólisis, como se anota en el Capítulo 3 de este trabajo.

Tabla 9-1: Revisión bibliográfica sobre la composición elemental de la fase condensable de la pirólisis de biomasa.

Bibliografía	Materia prima	Tipo de reactor	T / °C	w_k /1	$w_{w,k}$ /1	Análisis elemental / %			
						c	h	n	o
[55]	Celulosa	Lecho fijo	400	0,90	0,072	45,8	5,9	-	48,3
[55]	Celulosa	Lecho fijo	750	0,69	0,127	46,3	6,0	-	47,8
[22]	Madera, biomasa residual	Lecho fijo	500	0,20	0,146	61,9	6,0	1,0	31,0
[22]	Madera	Flujo	400 - 550	0,60	0,290	39,5	7,5	0,1	52,6
[22]	Madera	Horno (en vacío)	450	0,40 - 0,51	0,184	49,9	7,0	-	43,0
[22]	Madera	Lecho fluidizado	425 - 625	0,63 - 0,68	0,187	54,7	6,9	-	38,4
[76]	Pino - Pícea rojo	Lecho fluidizado	460	0,60 - 0,75	0,211	44,7	7,2	0,1	48,1
[76]	Pícea	Cono rotatorio	500	0,70 - 0,75	0,304	37,1	7,6	0,1	55,1
[76]	Pícea	Lecho semimóvil (en vacío)	510	0,35 - 0,50	0,157	51,4	7,0	0,3	41,6
[76]	Mezcla de maderas	Lecho fluidizado	450 - 500	0,75	0,203	47,2	6,9	0,1	45,6
[3, 61]	Cuesco de palma	Lecho fluidizado	500	0,58	0,100	53,5	6,7	0,4	39,4

Resultados de trabajos cuidadosos de caracterización de condensados se reportan en Oasmaa y Meier [76] y Oasmaa et al. [75]. Es importante continuar los trabajos de investigación y desarrollo en este campo, especialmente en la determinación del desarrollo de la generación de agua durante la pirólisis de biomasa en función de los parámetros del proceso. Según los resultados de este trabajo se puede hacer el planteamiento de un esquema formal de reacción de la pirólisis de biomasa, que pretende servir como una guía para trabajos de investigación posteriores en este campo.

9.1. Reacciones primarias de la biomasa

La hipótesis que aquí se plantea es la formación de una fase volátil como la única reacción primaria de la pirólisis del cuesco (reacción 1). La formación de esta fase se describe a partir de la cinética que se determina para la descomposición total de la biomasa con un esquema de tres reacciones paralelas e independientes, como se indica en el estudio bibliográfico de los modelos de pirólisis en el Capítulo 5 de este trabajo.

La degradación térmica de la biomasa culmina en un intervalo de temperatura entre 500 - 600 °C, como lo indican los trabajos experimentales ya analizados. Según los resultados obtenidos en este trabajo se estima como temperatura formal para la finalización de la pirólisis de la biomasa 500 °C.

La conveniencia o no de incluir una cuarta reacción (reacción adicional) para mejorar el ajuste de la curva experimental de la variación de la masa durante la pirólisis de la biomasa hasta temperaturas de 200 °C puede ser objeto de estudios posteriores de investigación. Esta reacción puede interpretarse como una reacción inicial de deshidratación debido a su alta energía de activación. Algunos trabajos teóricos recientes indican la presencia de energías de activación elevadas para las reacciones de deshidratación, como lo establecen Nimlos et al. [73] por medio de la deshidratación de alcoholes, empleados como un modelo para representar la pérdida de agua durante la pirólisis de los carbohidratos presentes en la biomasa. Esta reacción puede corresponder con la reacción inicial que conduce a la formación de la celulosa activada o la celulosa deshidratada (anhidrocelulosa), según algunos de los modelos presentados en la Figura 5-1. También se debe señalar que otros investigadores han determinado que esta reacción no es limitante durante la pirólisis en el intervalo controlado químicamente [99, 34]. En la mayor parte de los modelos que incluyen esta reacción inicial no se le atribuye pérdida de masa asociada. Los resultados experimentales del presente estudio indican que al seleccionar adecuadamente las variables del proceso de pirólisis para que las reacciones ocurran en el dominio cinético, la inclusión

de esta reacción adicional se hace innecesaria para el cuesco de palma. En este sentido se resalta la importancia de conducir trabajo experimental que permita profundizar en el estudio de esta reacción o determinar si es un efecto ocasionado por fenómenos de transporte que generan gradientes de temperatura en las partículas. Otras hipótesis sobre el origen de esta reacción se asocian con la degradación de los extractos presentes en la biomasa [50, 52].

9.2. Reacciones secundarias

Mediante la reacción (1) se forma la fracción volátil, que a su vez se descompone mediante dos reacciones competitivas. Por medio de la reacción de despolimerización (2), la fase volátil reacciona hasta formar finalmente gases permanentes. A través de la reacción (3) de recondensación (o repolimerización), se forma la fase sólida correspondiente al carbonizado, así:

1. **Formación del carbonizado:** la reacción de formación del carbonizado se asocia con la formación simultánea de CO, CO₂ y H₂O de manera similar a la descripción de los modelos de reacción descritos y según los resultados experimentales del presente trabajo.
2. **Formación de gases:** de manera paralela y competitiva a la reacción que conduce a la formación de carbonizado transcurre la reacción de despolimerización de la fase volátil original. Esta reacción conduce finalmente a la formación de gas y se vuelve dominante en el rango de altas temperaturas. Esta reacción no tiene efectos considerables en el estudio de termogravimetría realizado en este trabajo porque la fase volátil se evacua rápidamente del reactor durante el calentamiento, de tal manera que se impiden en gran medida sus reacciones secundarias. Esta reacción se hace importante cuando se considera otro tipo de reactores a escalas mayores de procesamiento.
3. **Reacción del carbonizado:** se incorpora la reacción (4), posterior a la reacción de formación del carbonizado, que busca representar la variación de la masa del residuo sólido a temperaturas superiores a 500 °C. Se debe considerar que esta reacción puede iniciarse desde temperaturas menores y transcurrir de manera paralela a la reacción global de formación del carbonizado, sin embargo, se puede considerar su inicio a partir de 500 °C por motivos de simplicidad. A esta temperatura se considera que finalizan completamente las reacciones primarias de la pirólisis del cuesco de palma. Esta reacción se supone que corresponde a material condensado en la matriz sólida a temperaturas menores. Como producto de la reacción (4) se

estima la formación de una fase volátil, que se supone no condensable, y que la conforman H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y otros hidrocarburos pesados. Se requiere adelantar trabajos adicionales para determinar los parámetros cinéticos de esta reacción, que puede estimarse como una reacción sencilla de primer orden de reacción. Igualmente, se requiere adelantar estudios experimentales que permitan la medición de la generación de los hidrocarburos pesados durante la pirólisis, especialmente para temperaturas superiores a $500\text{ }^{\circ}C$.

La representación de la distribución de los productos que se obtienen a diferentes tasas de calentamiento y temperaturas finales de procesamiento puede considerarse a través de la diferencia en los valores de las energías de activación de las reacciones (2) y (3). La variación en la tasa de calentamiento implica tiempos de permanencia diferentes de la partícula a cada temperatura durante su calentamiento. Con el incremento del tiempo de permanencia de la fase volátil en la zona de reacción se incrementa la formación del gas en detrimento de la fracción de alquitranes. En caso de una evacuación rápida de la zona de alta temperatura del reactor se obtienen rendimientos mayores para los alquitranes, como es el caso de los experimentos realizados en el equipo de termogravimetría en este trabajo.

Finalmente debe indicarse que un modelo de reacción de este tipo exige que la composición elemental de la fase volátil corresponda con la composición elemental de la biomasa en cada instante, bajo las condiciones de la pirólisis en atmósfera inerte. En este sentido sería conveniente el desarrollo de trabajos de investigación y caracterización detallados y cuidadosos. De igual manera, el análisis elemental de los productos correspondientes a cada una de las reacciones (2) y (3) del modelo debe corresponder con el análisis elemental de la fase volátil, que a su vez debe tener la misma composición elemental de la biomasa.

El efecto del vapor de H_2O durante la pirólisis se considera no determinante hasta la temperatura en que culmina la pirólisis de la biomasa, cuando se evitan las reacciones secundarias de la fase volátil. Permanece abierta, para investigaciones posteriores, la evaluación de este efecto cuando se tiene la presencia de reacciones secundarias, como en los casos en los que no se evacúa rápidamente la fase volátil de la zona de reacción.

El efecto catalizador de la ceniza queda incorporado implícitamente en el modelo al realizar la evaluación de la cinética de reacción con el contenido original de ceniza presente en la biomasa. Estudios posteriores pueden centrarse en la evaluación de los efectos de los diferentes tipos de sustancias inorgánicas en el desarrollo de la pirólisis para un mismo tipo de biomasa.

10 Conclusiones

La pirólisis de biomasa es un proceso complejo en el que se presentan múltiples reacciones en secuencias de diferentes tipos. El estudio termogravimétrico de este proceso permite identificar un grupo de al menos tres reacciones globales y limitantes del desarrollo del proceso. Estas tres reacciones se han asociado normalmente con la degradación de los tres componentes principales de la biomasa: la hemicelulosa, la celulosa y la lignina. Este enfoque de estudio ha encontrado varias dificultades experimentales relacionadas con la adecuada extracción de esos componentes de la biomasa, generándose alteraciones químicas en la materia prima y sus componentes, que pueden influir posteriormente en el desarrollo del proceso de pirólisis. Este es un campo de investigación que permanece abierto actualmente.

En el presente trabajo se ha indicado la posibilidad y conveniencia de realizar la representación del proceso de reacción de la pirólisis de biomasa a través de un esquema de tres reacciones paralelas e independientes, sin entrar a considerar su origen o no en la degradación térmica separada de los tres componentes principales de la biomasa. Los resultados del trabajo también indican que es innecesaria la inclusión de una cuarta reacción para la simulación de la degradación térmica de la biomasa hasta temperaturas de 200 °C, cuando se alcanzan condiciones de procesamiento cercanas al dominio cinético de reacción. Según otros estudios, esta reacción adicional puede estar asociada con procesos de deshidratación inicial de la biomasa.

Simultáneamente con el proceso de degradación térmica de la biomasa se presenta la formación de los gases CO y CO₂ cuya generación parece estar acoplada durante el curso de las reacciones de la pirólisis hasta temperaturas cercanas a 400 °C. Para temperaturas superiores la formación de estos gases ocurre de manera independiente, siendo mayor la formación de CO que la correspondiente de CO₂. La formación inicial de metano e hidrógeno ocurre a temperaturas superiores a las temperaturas de inicio de la formación de CO y CO₂ y se extiende hasta temperaturas del orden de 800 °C. El flujo másico de reacción para la generación de hidrógeno presenta un único pico máximo a una temperatura aproximada de 700 °C; se identifica una leve dependencia del valor de esta temperatura con la velocidad de calentamiento utilizada en la pirólisis. Se presume que la formación

del metano y del hidrógeno, y posiblemente de los componentes de hidrocarburos pesados no medidos en el presente trabajo, puede ser ocasionada por reacciones secundarias del material carbonizado formado a temperaturas menores durante la pirólisis de la biomasa, en los casos en los que se evita la reacción secundaria de la fase volátil en el reactor.

La tasa de calentamiento ejerce una influencia apreciable en la distribución de los productos finales de la pirólisis de biomasa. Este parámetro tiene una influencia directa sobre el desarrollo de las reacciones secundarias de la pirólisis, que pueden ocurrir en el interior de las partículas o en la propia cama de material sólido (debido a los gradientes de temperatura durante el calentamiento) y/o en la atmósfera a alta temperatura del reactor (cuando la fase volátil no se evacua rápidamente).

El tamaño de grano tiene una influencia elevada sobre la distribución de los productos de la pirólisis de la biomasa y sobre el cálculo correspondiente de los parámetros cinéticos de reacción. Este efecto se genera a raíz de la promoción de reacciones secundarias de la fase volátil dentro de la matriz de sólido, que conducen al incremento de la fracción de carbonizado en detrimento de la fracción de la fase condensable. Por otro lado, la altura de cama no ejerce una influencia tan marcada mientras se garanticen condiciones de calentamiento homogéneo en el lecho de material. En todo caso, se incentiva la formación de gases permanentes, que se generan a partir de las reacciones secundarias de la fase volátil inicialmente formada.

El material inorgánico presente en el cuesco de palma promueve, o cataliza, la formación del carbonizado. La realización de pretratamientos térmicos en agua a 80 °C por 4 h permiten disminuir el contenido de ceniza en el cuesco de palma y obtener posteriormente fracciones menores de carbonizado después del desarrollo de la pirólisis.

La realización de la pirólisis de biomasa en una atmósfera reactiva de vapor de agua no permite detectar influencias en el desarrollo de las reacciones ni tampoco en la distribución de los productos de la pirólisis hasta temperaturas cercanas a 500 °C. Para temperaturas superiores se puede detectar el desarrollo de reacciones heterogéneas entre el vapor de agua y el carbonizado ya formado.

Durante el desarrollo de la pirólisis se presentan variaciones estructurales en las partículas de la fase sólida. El volumen acumulado de macro y mesoporosidad sufre variaciones, lo que puede ser un indicativo de la acumulación y reacción de compuestos en la matriz sólida y deberse parcialmente a efectos de reacciones secundarias. Al mismo tiempo se

presenta un fenómeno de contracción de las partículas de cuesco durante el desarrollo de la pirólisis, que llega a alcanzar valores cercanos al 45 % de contracción volumétrica en relación al volumen inicial de la biomasa seca. En las muestras carbonizadas hasta temperaturas aproximadas de 960 °C no se detecta la formación de área superficial interna (A_{BET}) a través de las mediciones realizadas con la adsorción de nitrógeno a 77 K.

La evolución de la composición elemental de los carbonizados de cuesco de palma se puede representar convenientemente en el diagrama de Van-Krevelen a lo largo de las fronteras allí indicadas para la clasificación de los carbones minerales. El desarrollo de la composición elemental permite verificar independientemente la hipótesis que se hace de que la formación de carbonizado durante la pirólisis de biomasa es directamente proporcional a la masa que aun no ha reaccionado de biomasa en cada instante del proceso. Esto bajo condiciones de procesamiento cercanas al rango de reacción dominado por la cinética química y la eliminación de las reacciones secundarias.

Los análisis realizados indican que un esquema formal de tres reacciones paralelas independientes permite reproducir adecuadamente la información experimental de la pirólisis de cuesco de palma. Se debe considerar, sin embargo, que la reproducción de la información experimental bajo este enfoque se restringe a tasas de calentamiento similares a las empleadas en el estudio de termogravimetría realizado. Estudios posteriores para la determinación de los valores teóricos de los parámetros de reacción de la pirólisis de biomasa pueden encontrar un soporte adecuado en las herramientas de simulación de la termodinámica molecular.

Bibliografía

- [1] AGRAWAL, R.K.: Kinetics of Reactions Involved in Pyrolysis of Cellulose I. The Three Reaction Model. En: *Can. J. Chem. Eng.* 66 (1988), p. 403–412
- [2] AGRAWAL, R.K.: Kinetics of Reactions Involved in Pyrolysis of Cellulose II. The Modified Kilzer-Broido Model. En: *Can. J. Chem. Eng.* 66 (1988), p. 413–418
- [3] ANI, F.N. ; ZAILANI, R.: Characteristics of Pyrolysis Oil and Char from Oil Palm Shells. En: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Bridgwater, A.V. and Boocock, D.G.B., 1997, p. 425–432
- [4] ANTAL, M.J.J.: Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 1 - Carbohydrate Pyrolysis. En: *Advances in Solar Energy Bd. 1 American Solar Energy Society*, 1982, p. 61–111
- [5] ANTAL, M.J.J.: Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part II - Lignocellulose Pyrolysis. En: *Advances in Solar Energy Bd. 2 American Solar Energy Society*, 1985, p. 175–255
- [6] ANTAL, M.J.J.: A Review of the Vapor Phase Pyrolysis of Biomass Derived Volatile Matter. En: *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science*, 1985, p. 511–537
- [7] ANTAL, M.J.J. ; ALLEN, S.G. ; DAI, X. ; SHIMIZU, B. ; TAM, M.S. ; GRØNLI, M.G.: Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000), p. 4024–4031
- [8] ANTAL, M.J.J. ; CROISET, E. ; DAI, X. ; DEALMEIDA, C. ; MOK, W.S. ; NORBERG, N.: High Yield Biomass Charcoal. En: *Energy & Fuels* 10 (1996), p. 652–658
- [9] ANTAL, M.J.J. ; FRIEDMAN, H.L. ; ROGERS, F.E.: Kinetics of Cellulose Pyrolysis in Nitrogen and Steam. En: *Comb. Sci. and Tech.* 21 (1980), p. 141–152
- [10] ANTAL, M.J.J. ; GRØNLI, M.G.: The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), p. 1619–1640

-
- [11] ANTAL, M.J.J. ; MOCHIDZUKI, K. ; PAREDES, L.S.: Flash Carbonization of Biomass. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), p. 3690–3699
- [12] ANTAL, M.J.J. ; VÁRHEGYI, G.: Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995), p. 703–717
- [13] ANTAL, M.J.J. ; VÁRHEGYI, G.: Impact of Systematic Errors on the Determination of Cellulose Pyrolysis Kinetics. En: *Energy & Fuels* 11 (1997), p. 1309–1310
- [14] ARSENEAU, D.F.: Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose. En: *Can. J. Chem.* 49 (1971), p. 632–638
- [15] BASCH, A. ; LEWIN, M.: The Influence of Fine Structure on the Pyrolysis of Cellulose. I. Vacuum Pyrolysis. En: *J. Polym. Sci. A* 11 (1973), p. 3071–3093
- [16] BASCH, A. ; LEWIN, M.: The Influence of Fine Structure on the Pyrolysis of Cellulose. II. Pyrolysis in Air. En: *J. Polym. Sci. A* 11 (1973), p. 3095–3101
- [17] BEALL, F.C ; EICKNER, H.W.: Thermal Degradation of Wood Components: a review of the literature. En: *U.S.D.A. Forest Service Reserch Paper* FPL 130 (1970), p. 1–27
- [18] BEHRINGER, T. ; KLOSE, W. ; REUFER, F. ; STUELPNAGEL, R. ; STUKE, V.: Investigation for a cheap Estimation of the Net Calorific Values of Different Biomasses. En: *7th EC Conf. on Biomass for Energy and Environment, Agriculture and Industry*. Florence, 1992
- [19] BOIE, W.: *Vom Brennstoff zum Rauchgas*. Leipzig : Teubner, 1957
- [20] BOROSON, M.L. ; HOWARD, J.B. ; LONGWELL, J.P. ; PETERS, W.A.: Product Yields and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis Tars. En: *AIChE J.* 35 (1989), p. 120–128
- [21] BRADBURY, A.G. ; SAKAI, Y. ; SHAFIZADEH, F.: A Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose. En: *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979), p. 3271–3280
- [22] BRIDGWATER, A.V. ; BRIDGE, S.A.: A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies. En: BRIDGWATER, A.V. (Ed.) ; GRASSI, G. (Ed.): *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Elsevier Appl. Sci., 1991, p. 11–92
- [23] BROIDO, A. ; JAVIER-SON, A.C. ; BARRALL, E.M.: Molecular Weight Decrease in the Early Pyrolysis of Crystalline and Amorphous Cellulose. En: *J. Appl. Polym. Sci.* 17 (1973), p. 3627–3635

-
- [24] BROIDO, A. ; NELSON, M.A.: Char yield on pyrolysis of cellulose. En: *Comb. & Flame* 24 (1975), p. 263–268
- [25] BROIDO, A. ; WEINSTEIN, M.: Pyrolysis-Crystallinity Relationships in Cellulose. En: *Combust. Sci. Tech.* 1 (1970), p. 287–292
- [26] BROIDO, A. ; WEINSTEIN, M.: Thermogravimetric Analysis of Ammonia-Swelled Cellulose. En: *Combust. Sci. Tech.* 1 (1970), p. 279–285
- [27] BROIDO, A. ; WEINSTEIN, M.: Kinetics of solid-phase cellulose. En: WIEDEMANN, E. (Ed.): *Proceedings of the 3rd International Conference on Thermal Analysis*, Birkhauser Verlag, 1972, p. 285–296
- [28] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P.H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. En: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), p. 309–319
- [29] CABALLERO, J.A. ; FONT, R. ; MARCILLA, A. ; CONESA, J.A.: New Kinetic Model for Thermal Decomposition of Heterogeneous Materials. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995), p. 806–812
- [30] CHAN, W.R. ; KELBON, M. ; KRIEGER, B.B.: Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. En: *Fuel* 64 (1985), p. 1505–1513
- [31] CHATTERJEE, P.K.: Chain Reaction Mechanism of Cellulose Pyrolysis. En: *J. Appl. Polym. Sci.* 12 (1968), p. 1859–1864
- [32] CHATTERJEE, P.K. ; CONRAD, C.M.: Kinetics of the Pyrolysis of Cotton Cellulose. En: *Textile Res. J.* 36 (1966), p. 487–494
- [33] DAUD, W.M.A.W. ; ALI, W.S.W. ; SULAIMAN, M.Z.: The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon. En: *Carbon* 38 (2000), p. 1925–1932
- [34] DI BLASI, C.: Influences of the model assumptions on the predictions of cellulose pyrolysis in the heat transfer controlled regime. En: *Fuel* 75 (1996), p. 58–66
- [35] DI BLASI, C.: Kinetic and Heat Transfer Control in the Slow and Flash Pyrolysis of Solids. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996), p. 35–46
- [36] DI BLASI, C.: Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 47 (1998), p. 43–64

- [37] ESSIG, G.N.; Schenk E.: Mechanism of Formation of the Major Volatile Products from the Pyrolysis of Cellulose. En: *Cellulose and Wood Chemistry and Technology*, Schuerch, C.; J. Wiley and Sons, 1989
- [38] EVANS, R.J. ; MILNE, T.A.: Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals. En: *Energy & Fuels* 1 (1987), p. 123–137
- [39] FEDEPALMA, Federación Nacional de Cultivadores de Palma de A.: *Anuario Estadístico 2006*. Bogotá : Fedepalma, 2006
- [40] FONT, R. ; MARCILLA, A. ; VERDÚ, E. ; DEVESA, J.: Kinetics of the Pyrolysis of Almond Shells Impregnated with CoCl_2 in a Fluidized Bed Reactor and in a Pyroprobe 100. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990), p. 1846–1855
- [41] FRANKE, G.: *Nutzpflanzen der Tropen und Subtropen*. Stuttgart : UTB, 1994
- [42] GERGOVA, K. ; ESER, S.: Effects of Activation Method on the Pore Structure of Activated Carbons from Apricot Stones. En: *Carbon* 34 (1996), p. 879–888
- [43] GERGOVA, K. ; GALUSHKO, A. ; PETROV, N. ; MINKOVA, V.: Investigation of the Porous Structure of Activated Carbons Prepared by Pyrolysis of Agricultural By-Products in a Stream of Water Vapor. En: *Carbon* 30 (1992), p. 721–727
- [44] GERGOVA, K. ; PETROV, N. ; ESER, S.: Adsorption Properties and Microstructure of Activated Carbons Produced from Agricultural By-Products by Steam Pyrolysis. En: *Carbon* 32 (1994), p. 693–702
- [45] GOLOVA, O.P.: Chemical Effects of Heat on Cellulose. En: *Russian Chem. Rev.* 44 (1975), p. 687–697
- [46] GOLOVA, O.P. ; KRYLOVA, R.G.: Thermal decomposition of cellulose and its structure. En: *Dokl. Akad. Nauk, SSSR* 116 (1957), p. 419
- [47] GONZÁLEZ, J.C. ; GONZÁLEZ, M. ; MOLINA-SABIO, F. ; SEPULVEDA-ESCRIBANO, A. ; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.: Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials. En: *Carbon* 33 (1995), p. 1175–1188
- [48] GONZÁLEZ, M.T. ; MOLINA-SABIO, M. ; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.: Steam Activation of Olive Stone Chars, Development of Porosity. En: *Carbon* 32 (1994), p. 1407–1413
- [49] GREGG, S.J. ; SING, K.S.W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London : Academic Press, 1982

-
- [50] GRØNLI, M.G.: *A Theoretical and Experimental Study of the Thermal Degradation of Biomass*. Norwegian, Norwegian University of Science and Technology, Tesis de Doctorado, 1996
- [51] GRØNLI, M.G. ; MELAAEN, M.C.: Mathematical Model for Wood Pyrolysis-Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions. En: *Energy & Fuels* 14 (2000), p. 791–800
- [52] GRØNLI, M.G. ; VÁRHEGYI, G. ; DI BLASI, C.: Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002), p. 4201–4208
- [53] GUO, J. ; LUA, A.C.: Effect of Heating Temperature on the Properties of Chars and Activated Carbons Prepared from Oil Palm Stones. En: *J. Therm. Anal. Calorimetry* 60 (2000), p. 417–425
- [54] GUO, J. ; LUA, A.C.: Characterization of adsorbent prepared from oil-palm shell by CO₂ activation for removal of gaseous pollutants. En: *Materials Letters* 55 (2002), p. 334–339
- [55] HAJALIGOL, M.R. ; HOWARD, J.B. ; LONGWELL, J.P. ; PETERS, W.A: Product Compositions and Kinetics for Rapid Pyrolysis of Cellulose. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 21 (1982), p. 457–465
- [56] HARTLEY, C.W.S.: *The Oil Palm*. London : Longman, 1977
- [57] VAN HEEK, K.H.: Kinetik der Kohlen-Pyrolyse als Grundlage für die Auslegung technischer Reaktoren. En: *Chem. Ing. Tech.* 77-78 (1983), p. 777–784
- [58] HESCHEL, W. ; KLOSE, E.: On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon. En: *Fuel* 74 (1995), p. 1786–1791
- [59] HOPKINS, M.W. ; ANTAL, M.J.J. ; KAY, J.G.: Radiant Flash Pyrolysis of Biomass using a Xenon Flash Tube. En: *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984), p. 2163–2175
- [60] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, IEA. *Renewables in Global Energy Supply*. 2007
- [61] ISLAM, M.N. ; ZAILANI, R. ; ANI, F.N.: Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and its characterisation. En: *Renewable Energy* 17 (1999), p. 73–84
- [62] KILZER, F.J. ; BROIDO, A.: Speculations on the nature of cellulose pyrolysis. En: *Pyrolytics* 2 (1965), p. 151–163

- [63] KLOSE, W. ; SCHINKEL, A.: Experimental and Theoretical Determination of the Kinetics for Tar Degradation of Biomass. En: *Carbon 2005, Int. Conference on Carbon*, 2005, p. KL05–01.pdf
- [64] KOUFOPANOS, C.A. ; MASCHIO, G. ; LUCCHESI, A.: Kinetic Modelling of the Biomass and Biomass Components. En: *Can. J. Chem. Eng.* 67 (1989), p. 75–84
- [65] KOUFOPANOS, C.A. ; PAPAYANNAKOS, N.: Modelling of the Pyrolysis of Biomass Particles. Studies on Kinetics, Thermal and Heat Transfer Effects. En: *Can. J. Chem. Eng.* 69 (1991), p. 907–915
- [66] LIPSKA, A.E. ; PARKER, W.J.: Kinetics of the Pyrolysis of Cellulose in the Temperature Range 250–300 °C. En: *J. Appl. Polym. Sci.* 10 (1966), p. 1439–1453
- [67] LUA, A.C. ; GUO, J.: Activated Carbons Prepared from Extracted-Oil Palm Fibers for Nitric Oxide Reduction. En: *Energy & Fuels* 12 (1998), p. 1089–1094
- [68] LUA, A.C. ; GUO, J.: Preparation and Characterization of Chars from Oil Palm Waste. En: *Carbon* 36 (1998), p. 1663–1670
- [69] LUA, A.C. ; GUO, J.: Microporous Oil-Palm-Shell Activated Carbon Prepared by Physical Activation for Gas-Phase Adsorption. En: *Langmuir* 17 (2001), p. 7112–7117
- [70] MCNAUGHT, A.D. (Ed.) ; WILKINSON, A. (Ed.): *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. UK : Royal Society of Chemistry, 1997
- [71] MILNE, T.A. ; SOLTYS, N.: The Direct, Mass-Spectrometric of the Primary and Secondary Pyrolysis Behavior of Biomass and its Constituents. En: *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Overend, R.P. and Milne, T.A. and Mudge, L.K.; Elsevier Applied Science, 1985, p. 361–383
- [72] NARAYAN, R. ; ANTAL, M.J.J.: Thermal Lag, Fusion, and the Compensation Effect during Biomass Pyrolysis. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996), p. 1711–1721
- [73] NIMLOS, M.R. ; BLANKSBY, S.J. ; ELLISON, G.B. ; EVANS, R.J.: Enhancement of 1,2dehydration of alcohols by alkali cations and protons: a model for dehydration of carbohydrates. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 66 (2003), p. 3–27
- [74] NUNN, T.R. ; HOWARD, J.B. ; LONGWELL, J.P. ; PETERS, W.A.: Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Milled Wood Lignin. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 24 (1985), p. 844–852

- [75] OASMAA, A. ; LEPPÄMÄKI, E. ; KOPONEN, P. ; LEVANDER, J. ; TAPOLA, E.: Physical characterisation of biomass-based pyrolysis liquids. Application of standard fuel oil analyses. En: *VTT Publications, Technical Research Centre of Finland* 306 (1997), p. 87
- [76] OASMAA, A. ; MEIER, D.: Pyrolysis Liquids Analysis The Results of IEA-EU Round Robin. En: *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook Volume 2*, Bridgwater, A.V., CPL Press, 2002, p. 41–58
- [77] OBERNBERGER, I. ; DAHL, J. ; ARICH, A. *Round Robin on Biomass Fuel and Ash Analysis*. 1996
- [78] ÓRFAO, J.J.M. ; ANTUNES, F.J.A. ; FIGUEIREDO, J.L.: Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model. En: *Fuel* 78 (1999), p. 349–358
- [79] PISKORZ, J. ; RADLEIN, D. ; SCOTT, D.S.: On the Mechanism of the Rapid Pyrolysis of Cellulose. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 9 (1986), p. 121–137
- [80] PISKORZ, J. ; RADLEIN, D. ; SCOTT, D.S. ; CZERNIK, S.: Pretreatment of Wood and Cellulose for Production of Sugars by Fast Pyrolysis. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 16 (1989), p. 127–142
- [81] RADLEIN, D. ; GRINSHUPUN, A. ; PISKORZ, J. ; SCOTT, D.S.: On the Presence of Anhydro-Oligosaccharides in the Sirups from the Fast Pyrolysis of Cellulose. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 12 (1987), p. 39–49
- [82] RAVEENDRAN, K. ; GANESH, A. ; KHILAR, K.C.: Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. En: *Fuel* 74 (1995), p. 1812–1822
- [83] RINCÓN, J.M. ; LEÓN, A.P. ; CASTRO, J. ; ARGUELLO, O.: Evaluación del Cuesco de Palma Africana y del Carbón del Cerrejón para Producir Carbón Activado. En: *Revista Colombiana de Química* 18 (1989), p. 67–79
- [84] RINCÓN, S.L.: Herstellung von Aktivkohle aus Biogenen Reststoffen zum Einsatz in der Rauchgasreinigung / Institut für Thermische Energietechnik, Universität Kassel. 1999. Informe de Investigación. 38 p.
- [85] RODRÍGUEZ-REINOSO, F. ; MOLINA-SABIO, M.: Activated Carbons from Lignocellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation: An Overview. En: *Carbon* 30 (1992), p. 1111–1118

- [86] SCOTT, D.S. ; PISKORZ, J. ; BERGOUNOU, M.A. ; GRAHAM, R. ; OVEREND, R.P.: The Role of Temperature in the Fast Pyrolysis of Cellulose and Wood. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988), p. 8–15
- [87] SCOTT, D.S. ; PISKORZ, J. ; RADLEIN, D.: Liquid Products from the Continuous Flash Pyrolysis of Biomass. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 24 (1985), p. 581–588
- [88] SHAFIZADEH, F.: Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials. En: *Adv. in Carbohydrate Chem.* 23 (1968), p. 419–474
- [89] SHAFIZADEH, F.: Pyrolytic Reactions and Products of Biomass. En: OVEREND, R.P. (Ed.) ; MILNE, T.A. (Ed.) ; MUDGE, L.K. (Ed.): *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Appl. Sci., 1985, p. 183–217
- [90] SHAFIZADEH, F. ; BRADBURY, W.: Thermal Degradation of Cellulose in Air and Nitrogen at Low Temperatures. En: *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979), p. 1431–1442
- [91] SHAFIZADEH, F. ; CHIN, P.P.S.: Thermal Deterioration of Wood. En: *ACS Symp. Ser.* 43 (1977), p. 57–81
- [92] SHAFIZADEH, F. ; MCGINNIS, G.D.: Chemical Composition and Thermal Analysis of Cottonwood. En: *Carbohydr. Res.* 16 (1971), p. 273–277
- [93] SING, K.S.W. ; EVERETT, D.H. ; HAUL, R.A.W. ; MOSCOU, L. ; PIEROTTI, R.A. ; ROUQUÉROL, J. ; SIEMIENIEWSKA, T: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. En: *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985), p. 603–619
- [94] THURNER, F. ; MANN, U.: Kinetic Investigation of Wood Pyrolysis. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 20 (1981), p. 482–488
- [95] VÁRHEGYI, G. ; ANTAL, M.J.J.: Simultaneous Thermogravimetric-Mass Spectrometric Studies of the Thermal Decomposition of Biopolymers. 1. Avicel Cellulose in the Presence and Absence of Catalysts. En: *Energy & Fuels* 2 (1988), p. 267–272
- [96] VÁRHEGYI, G. ; ANTAL, M.J.J.: Simultaneous Thermogravimetric-Mass Spectrometric Studies of the Thermal Decomposition of Biopolymers. 2. Sugar Cane Bagasse in the Presence and Absence of Catalysts. En: *Energy & Fuels* 2 (1988), p. 273–277
- [97] VÁRHEGYI, G. ; ANTAL, M.J.J.: Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose, and Sugar Cane Bagasse. En: *Energy & Fuels* 3 (1989), p. 329–335

-
- [98] VÁRHEGYI, G. ; ANTAL, M.J.J. ; JAKAB, E. ; SZABÓ, P.: Kinetic Modeling of biomass pyrolysis. En: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 42 (1997), p. 73–87
- [99] VÁRHEGYI, G. ; JAKAB, E. ; ANTAL, M.J.J.: Is the Broido-Shafizadeh Model for Cellulose Pyrolysis True? En: *Energy & Fuels* 8 (1994), p. 1345–1352
- [100] WIEST, W.: *Zur Pyrolyse von Biomasse im Drehrohrreaktor*. Kassel, Universität Gesamthochschule Kassel, Tesis de Doctorado, 1998