



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.

Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

[Ir directamente al índice](#)

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .

[Anar directament a l'índex](#)

Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO CINÉTICO DE LA PIROLISIS DE LIGNINA.
DISEÑO DE UN REACTOR PARA EL ESTUDIO DE LAS
REACCIONES SECUNDARIAS.

Memoria para optar al grado de Doctor
en Ingeniería Química que presenta

JOSÉ ANTONIO CABALLERO SUÁREZ

Alicante, Julio 1995

D. RAFAEL FONT MONTESINOS, Catedrático Numerario del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante, y

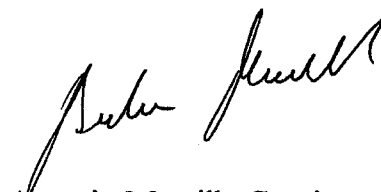
D. ANTONIO MARCILLA GOMIS, Catedrático Numerario del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante.

CERTIFICAMOS: Que D. JOSÉ ANTONIO CABALLERO SUÁREZ, Licenciado en Ciencias Químicas, ha realizado bajo nuestra dirección, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante el trabajo que con el título "ESTUDIO CINÉTICO DE LA PIROLISIS DE LIGNINA. DISEÑO DE UN REACTOR PARA EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES SECUNDARIAS", constituye su Memoria para aspirar al Grado de Doctor en Ingeniería Química, reuniendo a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado a once de Julio de mil novecientos noventa y cinco.



Rafael Font Montesinos



Antonio Marcilla Gomis



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a los Drs. Rafael Font Montesinos y Antonio Marcilla Gomis, directores de esta memoria. Trabajar con ellos significa no dejar nunca de aprender, sin sus consejos y su constante apoyo este trabajo no hubiera sido posible.

También quiero manifestar mi más sincero agradecimiento a mi compañera y amiga Angela N. García Cortés, quien desde el primer momento puso a mi disposición sus conocimientos sobre el tema, me orientó en el manejo de los equipos experimentales y me animó a seguir en todo momento. Sin su ayuda este trabajo hubiera resultado mucho más duro.

A Juan Conesa, mi compañero de fatigas en el tema de pirólisis, he aprendido mucho de las "discusiones" mantenidas con él y con los "jefes" en el despacho.

A todos mis compañeros del departamento de Ingeniería Química: M^a José, Nuria, Celia, M^a del Mar, Juan Luis... que han hecho del trabajo en la Universidad algo agradable y divertido y me han ayudado a seguir adelante en los momentos difíciles. Un recuerdo especial a mis compañeros de "Tesis": Ignacio Martín "Nacho", y Maribel Beltrán, los cuales defenderán su Tesis a la vez que yo.

A todas aquellas personas, que de un modo u otro, me han ayudado y han confiado en mí.

También quiero agradecer al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga el haberme proporcionado la lignina Kraft utilizada en este trabajo.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A mis Padres y Hermanos

A María José.



UNIVERSITAT D'ALACANT
UNIVERSIDAD DE ALICANTE

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Ap. Correus 99 - E-03080 ALACANT - Telf. 96 / 5903400 Ext. 3362-3033 - Telefax 96 / 590346

Daniel Prats Rico, vocal titular de la comisión que ha de juzgar la Tesis Doctoral "ESTUDIO CINÉTICO DE LA PIRÓLISIS DE LIGNINA. DISEÑO DE UN REACTOR PARA EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES SECUNDARIAS" presentada por D. Jose Antonio Caballero Suárez,

INFORMA que se ha realizado un valioso trabajo de investigación sobre diversos aspectos relacionados con la pirólisis de lignina, tema de gran interés por su aplicación industrial para la obtención de productos valiosos o para la recuperación de subproductos de industrias de tratamiento de biomasa. Se estudia la pérdida de peso con distintas condiciones de operación, desarrollando un modelo cinético para su descripción. Utilizando equipos standar para la experimentación, se determinan los compuestos mayoritarios producidos. La metodología experimental resulta muy apropiada, caracterizándose completamente los parámetros de interés. Además se ha desarrollado un reactor diseñado específicamente para estudiar la descomposición, mediante reacciones primarias y secundarias, determinando las condiciones de temperatura y el flujo disperso a través del reactor. Se desarrolla un modelo apropiado para la simulación obteniendo las constantes cinéticas.

En consecuencia, en base a los objetivos del proyecto, la metodología empleada y los resultados obtenidos, el trabajo realizado resulta excelente y reúne sobradamente las condiciones para ser presentado y defendido como Tesis Doctoral.

Alicante, 5 de Septiembre de 1995



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

*Dear Lord, I pray when
tired and weary let my last
results fit bloody theory*

(anónimo)

(Cuando estoy cansado y aburrido ruego a Dios para que mis últimos resultados concuerden con la maldita teoría.)

INDICE



Pag.

1.- RESUMEN	1
2.- INTRODUCCIÓN	3
2.1.- <i>Biomasa</i>	3
2.1.1.- Composición de la biomasa	3
2.1.2.- Tecnología de conversión de biomosas	15
2.1.3.- Comparación de la Biomasa con otros combustibles sólidos	18
2.2.- <i>Pirólisis: Aspectos generales</i>	21
2.2.1.- Desarrollo y estado actual de la conversión termoquímica de biomosas	21
2.2.2.- Influencia de las condiciones de operación	28
2.3.- <i>Pirólisis de los componentes de la biomasa</i>	33
2.3.1.- Pirólisis de Celulosa	33
2.3.2.- Pirólisis de Hemicelulosas	41
2.3.3.- Pirólisis de Lignina	43
2.4.- <i>Cinética de Pirólisis de Biomosas</i>	48
2.5.- <i>Contaminación producida por pirólisis</i>	64
2.6.- <i>Estudios sobre pirólisis realizados en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante</i>	70
3.- OBJETIVOS	71
4.- MATERIALES Y MÉTODOS	73
4.1.- <i>Lignina</i>	73
4.1.1.- Lignina Klason	73
4.1.2.- Lignina Kraft	74
4.2.- <i>Patrones de Gases</i>	75
4.3.- <i>Patrones de líquidos</i>	76
4.4.- <i>Estimación de parámetros: Método del simplex flexible</i>	76
5.- ANÁLISIS TERMOTERMIGRÁFICO DE LA PIRÓLISIS DE LIGNINA	81
5.1.- <i>Introducción</i>	81

5.2.- <i>Equipo y procedimiento experimental</i>	82
5.3.- <i>Resultados experimentales y desarrollo del modelo cinético</i>	83
5.4.- <i>Comprobación del modelo y discusión</i>	95
5.5.- <i>Conclusiones</i>	106
6.- REACCIONES DE DECOMPOSICIÓN DE LA LIGNINA EN UN EQUIPO PYROPROBE 1000	109
6.1.- <i>Introducción</i>	109
6.2.- <i>Equipo y procedimiento experimental</i>	111
6.3.- <i>Efecto de la temperatura sobre los rendimientos de los productos primarios de pirólisis de lignina</i>	117
6.4.- <i>Estudio cinético de la pirólisis flash de lignina en un equipo Pyroprobe 1000</i>	126
6.4.1.- <i>Cálculo de las constantes cinéticas aparentes</i>	134
6.5.- <i>Análisis de la descomposición térmica y de los procesos físicos de transmisión de calor. Modelo matemático.</i>	140
6.6.- <i>Comparación entre los datos obtenidos en Pyroprobe 1000 y en termobalanza (TG)</i>	158
6.7.- <i>Efecto de la interrelación entre parámetros</i>	159
6.8.- <i>Conclusiones</i>	163
7.- REACCIONES SECUNDARIAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LIGNINA	165
7.1.- <i>Introducción</i>	165
7.2.- <i>Equipo y procedimiento experimental</i>	170
7.2.1.- <i>Equipo experimental</i>	170
7.2.2.- <i>Procedimiento experimental</i>	175
7.3.- <i>Estudio Hidrodinámico del reactor secundario</i>	178
7.3.1.- <i>La función de distribución de tiempos de residencia</i>	178
7.3.2.- <i>La integral de convolución</i>	182

7.3.3.- Modelización del flujo del reactor secundario: Modelo de dispersión	189
7.4.- <i>Efecto de la temperatura y tiempo de residencia sobre los rendimientos de los productos secundarios de pirólisis</i>	205
7.5.- <i>Estudio cinético de las reacciones secundarias de pirólisis</i>	222
7.5.1.- Desarrollo de un modelo matemático para la cinética de descomposición secundaria de lignina	223
7.5.2.- Resultados	237
7.6.- <i>Conclusiones</i>	235
8.- CONCLUSIONES GENERALES	237
9.- NOMENCLATURA	241
10.- APÉNDICES	247
11.- BIBLIOGRAFÍA	329



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.- RESUMEN.

1.- RESUMEN.

En el presente trabajo se ha efectuado un estudio sobre la pirólisis de lignina utilizando distintas técnicas y modificando los parámetros de operación.

El desarrollo de la investigación se puede resumir en los siguientes puntos:

1.- Se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica sobre pirólisis de residuos lignocelulósicos, especialmente a temperaturas medias y altas (desde unos 400°C) atendiendo al estudio de los mecanismos y la cinética de los procesos de descomposición, rendimientos obtenidos, tipos de reactores, influencia de las variables, etc...

2.- Se han realizado experimentos de pirólisis de lignina estudiando la pérdida de peso del sólido con la temperatura cuando la velocidad de calefacción es lenta (hasta 100°C/min) en un equipo de termogravimetría, y se ha desarrollado y aplicado un nuevo modelo cinético para la determinación de las constantes cinéticas de reacción.

3.- Se han realizado un estudio sobre reacciones de pirólisis flash de lignina en un equipo Pyroprobe 1000, (donde tienen lugar, principalmente, las reacciones de descomposición primaria), variando la temperatura y los tiempos nominales de pirólisis. En un rango de temperaturas comprendido entre 500 y 900°C, se han identificado y cuantificado los siguientes compuestos: CO, CO₂, H₂O, metano, etano, etileno junto con acetileno, propileno, propano, C₄ (hidrocarburos de cuatro átomos de carbono), benceno, Ar (otros aromáticos), metanol junto con formaldehído, fundamentalmente metanol, acetaldehído y ácido acético, habiéndose puesto a punto los métodos analíticos para su determinación mediante cromatografía de gases. Se ha desarrollado un modelo cinético que tiene en cuenta los efectos de transmisión de calor, tanto en el proceso de calefacción de la muestra como en el proceso de enfriamiento, así como el carácter endotérmico de la reacción.

4.- Se ha diseñado y construido un equipo experimental formado por la asociación en serie de un equipo Pyroprobe 1000, donde se lleva a cabo la reacción primaria, un reactor secundario (del tipo de los reactores tubulares de flujo laminar) y un cromatógrafo de gases.

5.- Se ha estudiado la hidrodinámica del reactor secundario, a distintas temperaturas y rellenos, desarrollándose un modelo de flujo disperso que tiene en cuenta tanto el carácter marcadamente no-isotermo del reactor como la dispersión del flujo.

6.- Se ha desarrollado un modelo cinético que permite el estudio de las reacciones secundarias globales de pirólisis. Este modelo tiene en cuenta el carácter no isotermo del reactor, la dispersión, y la dependencia temporal de la reacción primaria. Se ha aplicado a la pirólisis de los alquitranes procedentes de la pirólisis primaria de lignina.

2.- INTRODUCCIÓN

2.1 BIOMASA

Se entiende por "*biomasa*" cualquier material que, directa o indirectamente, se obtiene de los vegetales y animales. Por tanto, quedan incluidos dentro del concepto de biomasa, los cultivos en general los residuos agrícolas obtenidos en el campo o del proceso de tratamiento de los vegetales, los residuos de animales y los residuos sólidos urbanos. (Verdú, 1988).

2.1.1 COMPOSICIÓN DE LA BIOMASA

La biomasa está constituida por distintos tipos de células, vivas y muertas, que tienen distinta estructura y composición variable para diferentes partes y especies. La pared celular puede llegar a representar el 95% del material de la planta en los materiales leñosos, y está formada fundamentalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. La estructura de dichos componentes de la pared celular se detalla a continuación. En primer lugar se considerará la fracción objeto de este estudio, y posteriormente las otras dos.

a.- Lignina

La composición química y estructura de la lignina constituye un problema complejo. Fue Payen, en 1838, quien realizó la primera separación entre los materiales lignínicos y celulósicos de la madera, por tratamiento con ácido nítrico concentrado. Schulze en 1865 da el nombre de lignina al agente cementante de las fibras celulósicas de la madera. En 1897 Klason propone el alcohol coniferílico como constituyente básico y en 1907 sugiere el carácter macromolecular de la lignina.

De los estudios realizados hacia 1940, se deduce una constitución química a base de unidades de fenilpropano, para el polímero de lignina. No obstante la naturaleza aromática de la lignina no queda totalmente admitida hasta 1954 a raíz de las investigaciones de Lange. La complejidad en el análisis de la lignina se pone de manifiesto en el intenso trabajo realizado en este campo y las diferentes formulaciones básicas propuestas para la misma y recopiladas por García y col. (1984).

Un problema importante en el estudio de la lignina, deriva de la práctica imposibilidad, hasta el momento, de extraerla de la madera sin alterar su estructura. Incluso empleando el mismo procedimiento resulta difícil aislar muestras idénticas. Tan solo el método basado en la eliminación enzimática de los hidratos de carbono, de muestras de madera muy finamente dividida, parece que conduce a un producto final cuya estructura corresponde esencialmente a lignina en estado nativo o protolignina. El procedimiento sin embargo resulta tedioso y presenta en la práctica grandes dificultades (García y col 1984).

La lignina se forma, fundamentalmente, por la polimerización de tres monómeros de fenilpropano, (Figura 2.1) que son:

- | | |
|---|----------------------|
| a) 3-(4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol | alcohol p-cumarílico |
| b) 3-(3-metoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol | alcohol coniferílico |
| c) 3-(3,5-dimetoxi- α -hidroxifenil)-2-propen-1-ol | alcohol sinapílico |

El primer paso del mecanismo bioquímico de formación de la lignina para la construcción de la estructura molecular es la deshidrogenación enzimática de estos monómeros para dar radicales tal como indica la Figura 2.2.

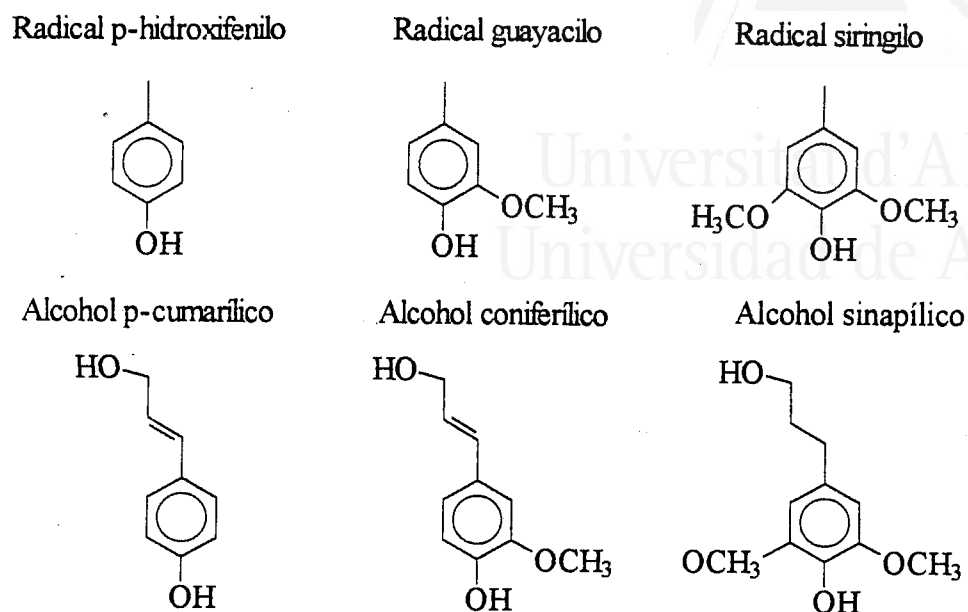


Figura 2.1. Monómeros básicos de las estructura de la lignina

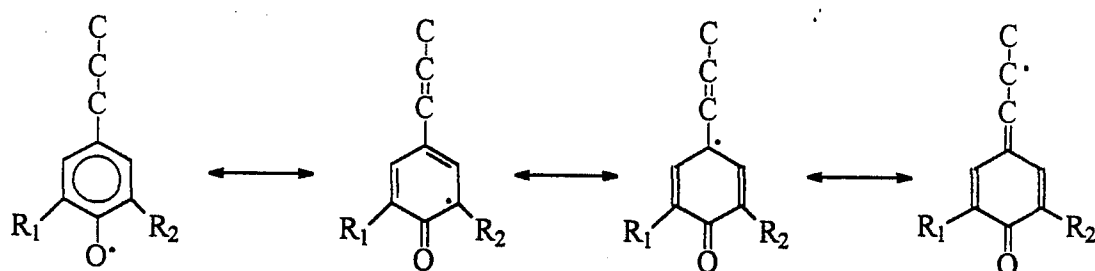


Figura 2.2. Radicales a partir de los cuales se forma la lignina.

Posteriores reacciones al azar de estos radicales conducen a un polímero tridimensional. La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Como consecuencia de todo esto no existe una estructura definida para la lignina, aunque existen numerosos modelos que representan una estructura media, como por ejemplo la estructura propuesta por Adler para la lignina tipo coníferas, que se detalla en la Figura 2.3.

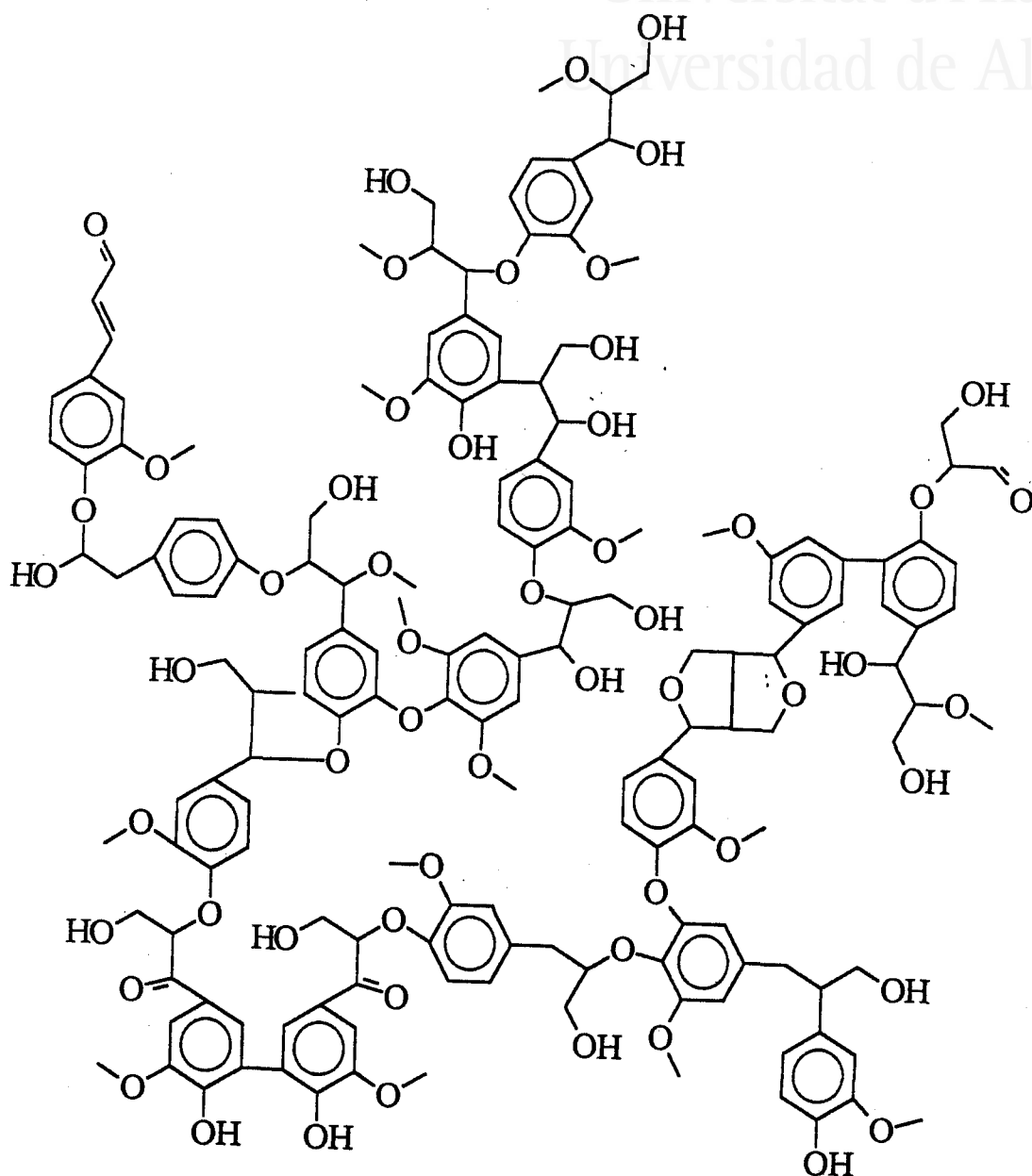


Figura 2.3.- Estructura propuesta por Adler para la lignina tipo coníferas

Los diferentes tipos de enlaces encontrados en la lignina se muestran en la Figura 2.4. De éstos las dos terceras partes de los enlaces entre unidades de fenilpropano son enlaces tipo éter -aproximadamente la mitad enlaces tipo β -éter (Klein y Virk, 1983)- y el resto enlaces C-C.

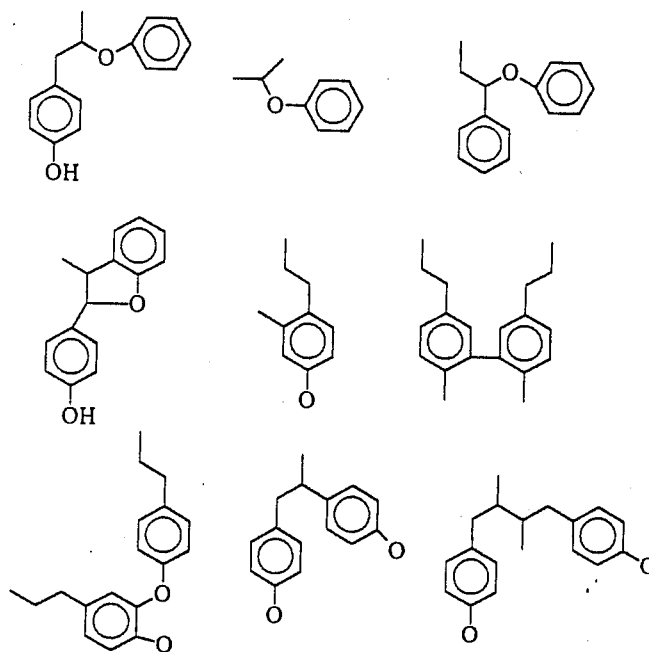


Figura 2.4.- Principales enlaces en la estructura de la lignina

Con respecto a la ordenación de las unidades estructurales en la macromolécula de lignina, la mayoría de los investigadores ha venido sosteniendo la idea de una distribución al azar, como es el caso de la estructura propuesta por Adler en 1977, para la lignina tipo coníferas. Sin embargo Forss y col (1965,1966) en sus investigaciones sobre la lignina de abeto rojo, concluyeron que se trata de un polímero ordenado, constituido por unidades estructurales idénticas. Recientemente Faulon y Hatcher (1993), usando una simulación por ordenador de la estructura de la lignina han llegado a la conclusión de que la lignina no presenta un estructura tridimensional aleatoria, sino una estructura helicoidal característica de muchas macromoléculas sintetizadas en la naturaleza.

Dentro del esquema general de la lignina como un polímero formado por unidades de fenilpropano, se han encontrado diferencias estructurales básicas entre las maderas de especies de coníferas y de las especies frondosas. Las primeras contienen predominantemente esqueletos con unidades de guayacilpropano, siendo el monómero básico el alcohol coniferílico. En cuanto a las segundas contienen junto a las unidades de guayacil propano otras de siringil propano, en proporciones que varían desde 4:1 hasta 1:2, siendo en este caso los monómeros básicos los alcoholes coniferílico y sinapílico. Otra diferencia destacable es la mayor proporción de unidades con esqueleto de p-hidroxifenilpropano en las ligninas de especies frondosas. En ambos casos, las cadenas propánicas contienen además de grupos alcohol, funciones aldehído y cetona en menor proporción.

En cuanto al grado de polimerización de la lignina en la madera, resulta difícil establecerlo correctamente, dada la ruptura hidrolítica que inevitablemente acompaña a su extracción. Para la lignina de Bjorkman, se ha determinado un peso molecular medio de 11.000, con lo que considerando el correspondiente por unidad básica, que se sitúa en torno a 180, resulta un grado de polimerización de aproximadamente 60. Para ligninas de Brauns de pinabete se han encontrado pesos moleculares comprendidos entre 1.000 y 12.000 y para sulfonatos de lejías negras al bisulfito, el intervalo es aún más amplio, con cifras que van desde 300 hasta 140.000. Para estos últimos Forss y col (1966) determinaron valores promedio variables en función del tiempo de cocción, trabajando con madera de abeto rojo (desde 32.500 para dos horas hasta menos de 16.000 al cabo de 8 horas).

La mayoría de los autores admiten la existencia, en la madera, de dos tipos de constituyentes lignínicos, con una composición similar pero distintos en cuanto a su tamaño molecular. Para el constituyente de bajo grado de polimerización se utiliza la denominación de hemilignina y su producción puede alcanzar valores importantes. Forss y Fremer (1966) la sitúan entre un 14 y un 24% del total de lignina en el abeto rojo. El menor tamaño de las hemiligninas se traduce en una mayor facilidad de disolución.

Por último se debe tener en cuenta que la composición de la lignina puede variar dentro de una misma planta en función de su localización o de su edad. En la

tabla 2.1 se dan las composiciones porcentuales en C, H, O para distintos tipos de maderas, duras y blandas, así como el contenido en grupos metoxilo.

Tabla 2.1.- Composición elemental de la lignina de algunas maderas (% en peso)

Especie	%C	%H	%O	%OCH₃
Lignina de maderas blandas				
Picea abies (abeto del norte)	62.7	5.9	31.3	15.8
Picea mariana (abeto negro)	63.7	6.3	29.4	15.4
Pinus silvestris (pino silvestre)	64.0	6.1	29.8	15.7
Pinus ponderosa (pino ponderosa)	62.5	6.0	29.9	15.0
Pseudotsuga menziessi (abeto Douglas)	64.8	5.8	29.6	12.5
Thuja plicata (cedro rojo)	63.8	6.1	30.1	16.1
Lignina de maderas duras				
Fagus sylvatica (haya europea)	60.3	6.3	33.4	21.4
Betula verrucosa (abedul blanco)	58.5	6.5	34.0	21.5
Populus tremuloides (álamo)	60.0	6.1	33.9	21.5
Acer macrophyllum (arce de hoja grande)	60.4	5.7	33.9	20.0
Eucalyptus regnans (eucalipto)	59.2	6.3	33.6	22.9

b.- Celulosa (α -celulosa o celulosa noble)

La α -celulosa (celulosa propiamente dicha) es un polímero de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, en el que n puede variar entre 1000 y 5000.

Las unidades fundamentales de su estructura son grupos piránicos derivados de la glucosa, unidos entre sí con variaciones alternativas por enlaces 1,4- α -glucosídicos con formación de restos de celobiosa.

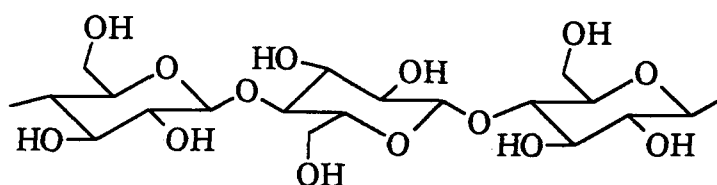


Figura 2.5.- Estructura de la celulosa

La α -celulosa es la fibra más resistente de la madera, por ser la de mayor longitud molecular. Su tamaño está en relación directa con su resistencia a los agentes químicos, siendo más débil cuanto más corta es.

Se ha comprobado que en la madera las moléculas de celulosa están agrupadas en forma de haces fibrosos, que se unen entre sí en zonas aisladas (Figura 2.6.). En éstas se crean interacciones por la proximidad existente entre grupos oxidrilo de moléculas vecinas, originándose núcleos que poseen una verdadera estructura cristalina. Estas zonas, caracterizadas por una resistencia a los agentes solubilizantes muy superior a la celulosa normal, reciben la denominación de "cristalitas" de celulosa, y se han logrado separar del resto en forma totalmente estable.

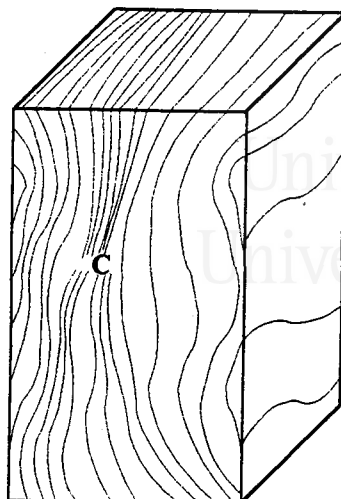


Figura 2.6.-Disposición de las fibras celulósicas en la madera

La estructura espacial de las cristalitas de celulosa nativa, investigada por Meyer y Minch, (1937), se representa esquemáticamente en la Figura 2.7 (por simplicidad sólo se representan las posiciones de los oxígenos). Parece ser que estas estructuras fijas están cementadas por puentes de hidrógeno entre los grupos OH más próximos.

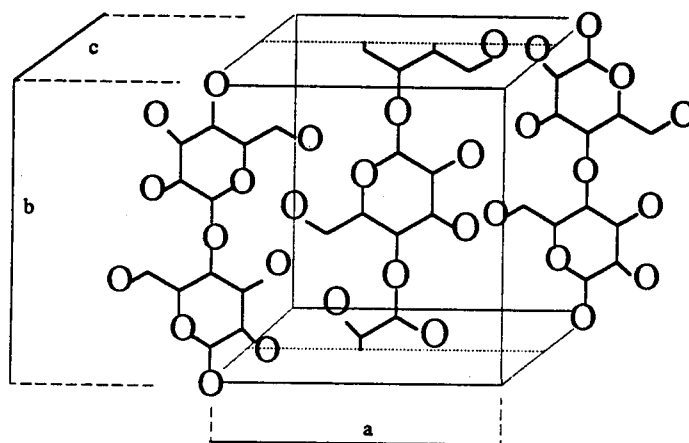


Figura 2.7.- Estructura de la cristalita de celulosa

El corte de la estructura cristalítica según el plano ac, perpendicular al eje de las moléculas aclara su disposición espacial. Resulta curioso comparar esta disposición de las fibras con la que se presenta en la zona cristalina de la celulosa regenerada para la obtención de fibras, y que posiblemente por esta diferencia de ordenación es mucho más reactiva que la natural, Figura 2.8.

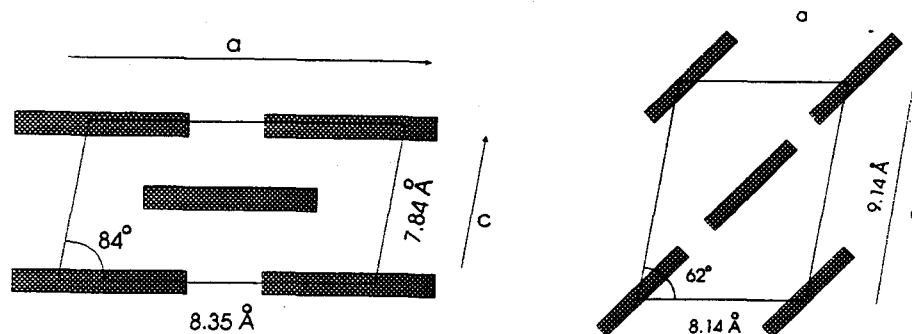


Figura 2.8.- Comparación entre las fibras de celulosa nativa y regenerada.

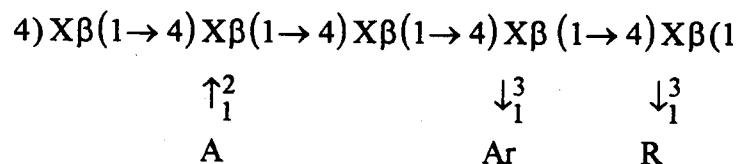
c.- Hemicelulosa.

Son macromoléculas de gran analogía con la celulosa, pero con diferencias estructurales importantes. Al conjunto de celulosa y hemicelulosa se le llama "holocelulosa".

Las hemicelulosas están formadas, en la mayoría de los casos, por unidades de pentosas y hexosas con grados de polimerización comprendidos entre 100 y 200. La mayor solubilidad y susceptibilidad de hidrólisis es una consecuencia de la estructura amorfa y de los bajos pesos moleculares. Al contrario que la celulosa las hemicelulosas son solubles en álcalis fuertes.

Se han encontrado tan solo algunas estructuras básicas para las hemicelulosas que presentan diferencias. En las maderas blandas (por ejemplo, pino), los principales azúcares son: manosa, galactosa, xilosa, glucosa y arabinosa, nombrados en orden decreciente de importancia. En las maderas duras (por ejemplo, haya) los azúcares por importancia relativa son: xilosa, galactosa, manosa y pequeñas cantidades de ramnosa y arabinosa. En general las plantas y maderas duras son más ricas en pentosas, mientras que las maderas blandas lo son en hexosas.

En maderas blandas aparecen los arabinoglucuronoxilanos que contienen arabinosa y ácidos urónicos, como se muestra en la siguiente Figura:



X= Unidad de β -D-xilopiranosil

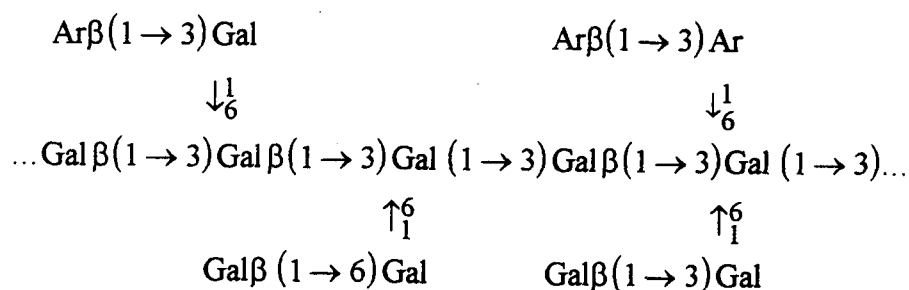
A= Acido urónico

Ar= Unidad de L-arabinofuranosil

R= Cadena lateral conteniendo unidades de xilosa y arabinosa, o unidades de galactosa, xilosa o arabinosa.

Figura 2.9 Estructura de arabinoglucuronoxilanos.

También se pueden encontrar en maderas blandas los arabinogalactosanos, tal como se muestra a continuación:



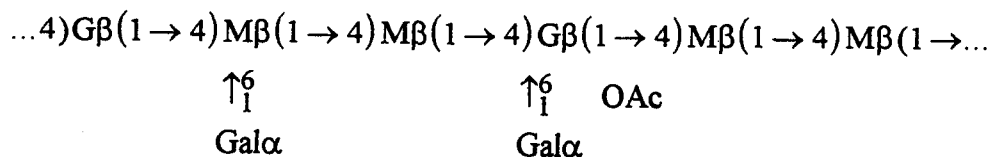
Ar= Unidad de arabino furanosil

Gal= Unidad de galactofuranosil

Figura 2.10 Estructura de los arabinogalactosanos.

En maderas duras las hemicelulosas más importantes son los glucuronoxilanos, en donde, sobre un esqueleto de unidades de β -D-xilopiranosas (unidos por enlaces 1 \rightarrow 4) se encuentra el ácido 4-metil-D-glucurónico (forma piranosas) mediante enlaces α .

En coníferas la hemicelulosa predominante es el glucomanan de bajo peso molecular (relación glucosa-manosa 1:1 a 1:4). con estructura de 1-4- β -piranosas,



G= Unidad de β -D-glucopiranosil

M= Unidad de β -D-manopiranosil

Gal= Unidad de α -D-galactopiranosil

OAc= Acetil.

Figura 2.11 Estructura del glucomanan

2.1.2.- TECNOLOGÍA DE CONVERSIÓN DE BIOMASAS

Las posibilidades de procesar la biomasa para obtener productos químicos y/o energía son muy amplias. Existen tres grandes grupos de tecnologías a aplicar, que son la químico-hidrolítica, la bioquímica y la termoquímica (Rodríguez y col., 1990).

2.1.2.1.- Procedimientos químico-hidrolíticos

Dentro del primer grupo, el tratamiento de los residuos lignocelulósicos con diferentes reactivos conduce a la separación de sus constituyentes básicos, que pueden, de esta forma, beneficiarse independientemente a través de las adecuadas transformaciones.

Los métodos propuestos para la realización de estas separaciones son muy diversos. Así entre los métodos que utilizan hidrólisis ácida se puede destacar el método de Bergius-Rheinau, que utiliza ácido clorhídrico concentrado, los procesos Nihou y Hokkaido a base de ácido sulfúrico concentrado, los de Scholler y Madison, mediante disolución diluida del mismo ácido y el proceso ruso que combina el tratamiento con ácido sulfúrico concentrado con la disgregación mecánica del material procesado (García, 1984).

Existen otras estrategias para la separación química de las fracciones celulósicas y lignínica, y que es, en definitiva, la vía que utiliza la industria papelera para la obtención de pastas químicas (métodos a la sosa, al sulfato, al bisulfito, oxidantes). El método al bisulfito resulta especialmente indicado para la obtención de β -celulosa de alta pureza (Rodríguez y col. 1990)

2.1.2.2.- Procedimientos bioquímicos

Estos procedimientos utilizan microorganismos (bacterias y levaduras) para la transformación de la biomasa en condiciones de presión y temperatura mucho más suaves que las termoquímicas. Se clasifican en:

Procesos aerobios: La descomposición de la materia orgánica tiene lugar por acción de microorganismos que consumen grandes volúmenes de oxígeno y producen cantidades de calor considerables.

Procesos anaerobios: En este caso la descomposición de la materia orgánica se realiza por acción de microorganismos en una atmósfera reductora.

2.1.2.3- Procesos termoquímicos

El procesado termoquímico de biomasa incluye 4 tipos de procesos diferentes:

a.- Combustión: Es la oxidación total a dióxido de carbono y agua de la materia por el oxígeno del aire. Durante la reacción se libera la energía química del combustible en forma de calor. Desde el punto de vista energético, la combustión es el proceso que da un rendimiento más alto, pero representa, por supuesto, la destrucción total de la materia orgánica. La biomasa utilizable para la combustión debe estar seca. Si el contenido en humedad es grande, el aporte calórico de la combustión puede ser menor que la cantidad necesaria para evaporar el agua. La energía producida en la combustión es en forma de calor, que puede ser transformada en electricidad.

b.- Gasificación: Es la reacción de los productos orgánicos, a alta temperatura, en presencia de agentes oxidantes (H_2O , CO_2 , O_2). En el caso del oxígeno, en cantidades inferiores a las estequiométricamente necesarias para la oxidación total. Da lugar a gases de bajo y medio poder calorífico, a partir de los cuales se puede obtener metano, metanol, alcoholes, hidrocarburos líquidos, etc... Se utilizan distintos tipos de catalizadores y condiciones de presión y temperatura con objeto de modificar los rendimientos de los posibles productos.

c.- Licuefacción: Se efectúa fundamentalmente con hidrógeno, y produce, a altas temperaturas y presiones, líquidos combustibles con bajo contenido en oxígeno.

d.- Pirólisis: Es la descomposición físico-química de la materia orgánica por acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Los productos obtenidos por esta vía son sólidos (carbón vegetal fundamentalmente que puede ser usado para la fabricación de carbón activo), líquidos pirolíticos y gases.

Dejando a un lado los procesos químico-hidrolíticos, cuyo objetivo es la separación de las fracciones celulósicas y lignínicas, los procesos bioquímicos presentan un mayor rendimiento energético, no obstante son tecnológicamente más complicados en su diseño y control que los procesos termoquímicos. La Figura 2.12. refleja un resumen de los procesos de aprovechamiento de los materiales lignocelulósicos.

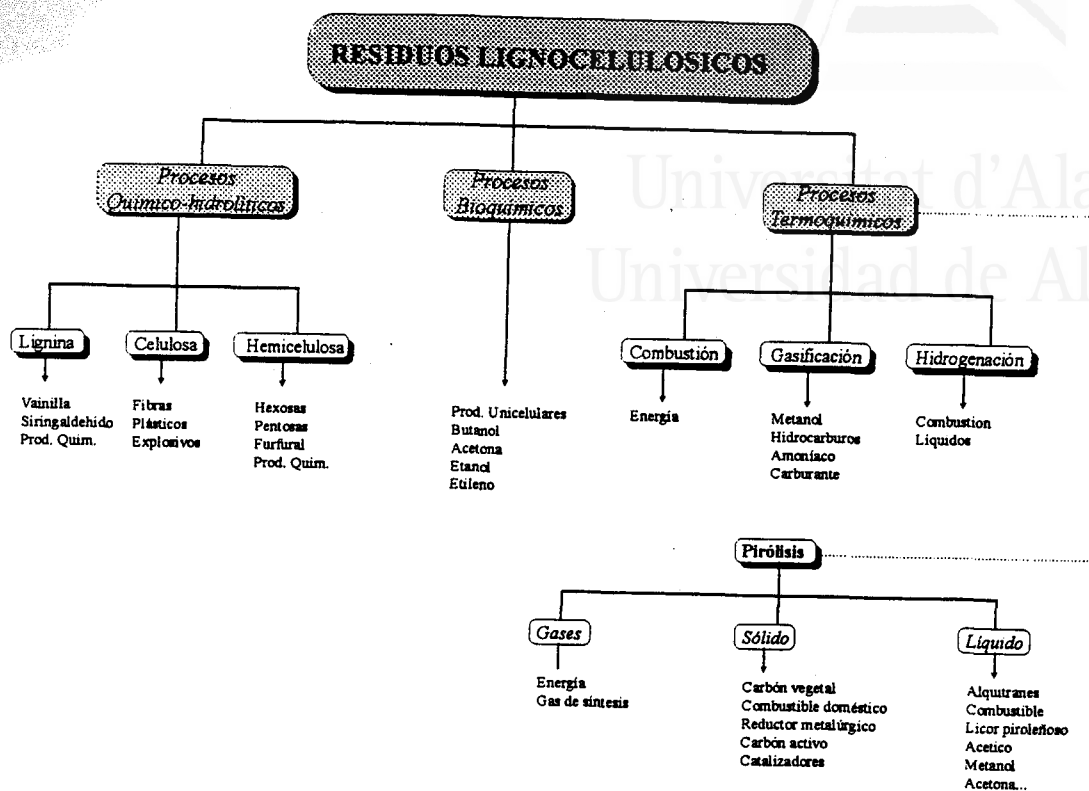


Figura 2.12.- Esquema de aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos.

2.1.3.- COMPARACIÓN DE LA BIOMASA CON OTROS COMBUSTIBLES SÓLIDOS

El poder calorífico, la humedad, contenido en azufre y contenido en materia volátil son parámetros ampliamente aceptados para caracterizar la calidad de un combustible sólido. Así pues se presenta a continuación una comparación entre los combustibles sólidos más comunes y la biomasa, en función de estos parámetros.

La potencia calorífica de los lignitos es menor de 19.3 kJ/g; un carbón subbituminoso C está dentro del rango 19.3 a 22.1 kJ/g; y un carbón subbituminoso B está en el rango de 22.1 a 25.6 kJ/g. Sobre esta base los residuos urbanos con alrededor de 10.2 kJ/g tienen un poder calorífico menor que los

lignitos, la madera seca (18.6 a 26.3 kJ/g) es comparable a los carbones subbituminosos C o B. La potencia calorífica de los residuos agrícolas es del orden de la del lignito. Por último la turba es la que presenta menor potencia calorífica.

La humedad típica de un lignito es del 45% en peso, 30% para los subbituminosos C, 24% para los subbituminosos B; y 17% para los subbituminosos A. La madera contiene entre un 25 y un 50% de humedad, pero si se seca al aire suele retener sólo entre un 10 y un 15%. La humedad de los residuos domésticos varía en un amplio margen entre un 7 y un 37%. El contenido en agua de la turba suele estar alrededor del 35%. Se puede concluir, que desde el punto de vista de la humedad la madera seca y los residuos domésticos se comportan de forma comparable a un subbituminoso A.

El contenido en azufre varía dependiendo de la procedencia del carbón entre un 0.2 y un 7%. Sin embargo la madera y los residuos agrícolas tienen un contenido en azufre que varía entre un 0.0% y un 0.1%. Los residuos domésticos en alguna ocasión pueden alcanzar el 0.3%, Aunque desde el punto de vista de potencial contaminante sólo los lodos de depuradora llegan a alcanzar valores del orden de los carbones. Algunos de los residuos agrícolas presentan, sin embargo, el problema de tener elevados contenidos en nitrógeno y son, por lo tanto, una fuente potencial de NO_x .

El contenido en materia volátil de un combustible fósil sólido es un buen indicador de la facilidad con que éste va a poder ser convertido en combustible líquido o gaseoso a través de un proceso termoquímico. En base seca, la mayor parte de los carbones tiene un contenido en materia volátil que no supera el 50%. Sin embargo los materiales orgánicos alcanzan grados de descomposición que oscilan entre el 70 y el 80%, pudiendo llegar en ocasiones a superar el 90% de materia volátil. Consecuentemente el contenido elevado de materia volátil sugiere que la biomasa debe ser la materia prima más adecuada para los procesos de conversión térmica. La turba con un contenido medio en materia volátil de alrededor del 70% (base seca y libre de cenizas) se sitúa entre los carbones y la biomasa.

Finalmente, entre los combustibles sólidos comunes la biomasa tiene un contenido muy bajo en cenizas, lo cual facilita la utilización de ésta como materia prima ideal para la obtención de combustibles líquidos y gaseosos. Antal (1983a) establece un "ranking" de los combustibles sólidos en función de su capacidad para ser convertidos en combustibles líquidos o gaseosos a través de procesos de conversión térmica: biomasa, turba, lignito, carbón. A pesar de esta clasificación el elevado contenido en oxígeno de la biomasa hace que la calidad de los combustibles obtenidos no sea óptima.

2.2.- PIRÓLISIS: ASPECTOS GENERALES.

El término de "pirólisis" de materiales orgánicos se refiere a la degradación térmica que conduce a la producción de carbón vegetal, líquidos condensables o alquitranes y gases. En su sentido más estricto la pirólisis debe realizarse en atmósfera inerte, aunque en ocasiones se utiliza este término en un sentido más amplio para describir los cambios químicos producidos por la acción del calor incluso en presencia de cantidades limitadas de aire y otros aditivos.

Se emplea el término de "pirólisis" cuando los productos de interés son el carbón vegetal o los líquidos. Cuando el interés se centra en la obtención de productos gaseosos a alta temperatura en atmósfera inerte, se pueden emplear los términos de pirólisis (porque la atmósfera es no oxidante) o el de gasificación (porque el producto con mayor rendimiento es el gas), pero normalmente se prefiere usar el término de pirólisis. Respecto a la madera se emplea también el término de "carbonización" cuando el producto importante es el sólido, la denominación de "destilación de la madera" cuando lo que interesa son los líquidos, y el concepto de "destilación destructiva" cuando se considera la obtención de carbón vegetal y líquidos condensables.

2.2.1.- *DESARROLLO Y ESTADO ACTUAL DE LA CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA DE BIOMASAS*

El aprovechamiento energético de la madera y de los residuos agrícolas y forestales es casi tan antiguo como el hombre. Se sabe que los egipcios pirolizaban madera para obtener carbón, un alquitrán fluido y ácidos piroleñosos que utilizaban para embalsamar. En la antigua China se usaba la destilación destructiva. Griegos y Romanos obtenían carbón vegetal mediante pirólisis, y recogían también líquidos que usaban para bálsamos y para impermeabilizar barcos de madera. En la Inglaterra feudal, el método de obtención de carbón a través de pirólisis fue celosamente guardado y transmitido de padres a hijos.

A partir de mediados de 1800, la industria de fabricación de tintes y la industria orgánica en Estados Unidos, demandaban cantidades crecientes de metanol. En el período de 1870 a 1900 se hicieron avances notables en la recuperación y refinado del licor obtenido. Se desarrolló también el proceso de obtención de ácido acético, abundante en el licor piroleñoso, y de acetona vía acetato cálcico. En el cambio de siglo, la madera era la única fuente para la obtención de cantidades importantes de ácido acético, metanol y acetona, y el carbón vegetal se convirtió en subproducto. Sin embargo, poco después, y coincidiendo con la I Guerra Mundial, se desarrollaron métodos alternativos para la obtención de metanol, ácido acético y acetona, los cuales fueron desplazados, definitivamente por la industria petroquímica. En la II Guerra Mundial, la escasez de combustibles, obligó a Europa, Asia, Latinoamérica y Australia a desarrollar sistemas de gasificación de biomásas, que fueron, en general, abandonados tras la guerra, al abaratare los costes de los combustibles líquidos. La crisis energética de los años 70 promovió, de nuevo, la investigación y desarrollo de los sistemas de conversión termoquímica de la biomasa. Gasificación y pirólisis aparecieron como alternativas atractivas, no sólo como generadoras de energía sino también como vía de eliminación de residuos, disminuyendo así la necesidad de encontrar terrenos donde depositarlos. El hecho de que la combustión ofreciera riesgos técnicos y financieros menores, la convirtió en una opción de conversión termoquímica más interesante. No obstante, la combustión no permite la obtención de materias primas para la industria química o combustibles líquidos, produciéndose un aumento progresivo en el desarrollo de los procesos de gasificación y pirólisis. Así, al principio de los años 80, estaban funcionando, entre Europa y América, alrededor de 15 plantas de Gasificación a pequeña escala (Mendis, 1989). En 1984, en Japón se había desarrollado a gran escala la pirólisis de RSU para obtener gases que generasen electricidad: el proceso Taukishima Kikai utilizaba un reactor de lecho fluidizado trabajando a 815°C. Una de las plantas trabajaba a una escala de 30 t/día (demostración completa) y tres a 150 t./día (fase comercial) (Helt y col., 1984). No obstante, la posterior caída del precio de los crudos, que llegaron en 1987 a menos de la mitad de su valor en 1983, produjo la paralización de muchos de estos proyectos.

Hoy en día se estima que la biomasa en los EE.UU. produce alrededor de $3 \cdot 10^5$ kJ de energía/año, aproximadamente un 4% de la demanda energética anual de los estados Unidos. Esta energía proviene principalmente de la combustión de la madera y otras formas de biomasa para la producción de calor y vapor de agua. Dicha contribución es importante si se compara con otras fuentes de energía: la energía nuclear, por ejemplo, produce aproximadamente el 4-5% de las necesidades energéticas de la nación.

En cuanto a la Unión Europea, su programa energético prevé que una fracción significativa de las necesidades energéticas del siglo XXI sean paliadas por fuentes de energía renovables. En concreto, el potencial energético de la biomasa podría proveer a la Unión Europea de tanta energía como la equivalente a 2 millones de barriles de crudo por día, o la energía nuclear actualmente en servicio. Hoy en día, la biomasa contribuye en, aproximadamente, un 2% de las necesidades energéticas primarias de la UE, principalmente como leña o carbón vegetal y sobre un 60% de sus necesidades industriales como madera. En el año 2000, la biomasa agro-forestal tendrá una producción potencial de, aproximadamente, 600 Mt de material seco anual, lo que podría producir hasta un 10% de las necesidades de la UE (Grassi, 1991).

Alrededor del 40% de la madera generada en Brasil se convierte en carbón para producir acero, y se está desarrollando una industria de etanol generado por la conversión termoquímica de la caña de azúcar para producir compuestos como etileno y acetato de etilo. Alquitranes derivados de la pirólisis de madera a baja temperatura han servido para contribuir al abastecimiento de unos 20 productos químicos diferentes (amonio, creosota, antraceno, naftaleno,...), pero la viabilidad de este tipo de industria, depende de las fluctuaciones del mercado petroquímico (Luengo y Cencig, 1991).

En un estudio del año 1981 (Ministerio de Industria, 1981) se indica que en España, la producción energética estimada que puede generarse a partir de la biomasa residual (RSU, residuos forestales, agrícolas, y aguas residuales urbanas) es de $2.4 \cdot 10^{14}$ kJ/año, lo que representaría un 8% de los requerimientos energéticos del país. Sin embargo esta cifra es inalcanzable a todos los efectos, pues equivaldría a realizar un aprovechamiento total de los residuos.

Una de las ventajas de la pirólisis sobre la combustión, reside en la generación de productos químicos de interés (hidrocarburos, compuestos oxigenados, líquidos, carbón vegetal, ...) aunque resulta difícil incrementar la selectividad del proceso. Antal y col (1985a) expusieron la idea de que procesos de pirólisis convencionales transforman la biomasa en una amplia variedad de productos, siendo posible obtener rendimientos altos de una especie concreta sólo a través de una cuidadosa ingeniería de las reacciones químicas activas durante la pirólisis. Graham y col. (1992) comentan dicho problema: "El rendimiento de una especie química particular procedente de la madera fue menor del 1% usando la tecnología existente de pirólisis lenta. A la misma temperatura, una reducción del tiempo de residencia en un factor de nueve, dio un rendimiento del 6%. Una posterior reducción del tiempo de residencia en un factor de 40 dio un rendimiento del 12%, el uso de un catalizador adecuado produjo un rendimiento superior al 25%". Siendo, por lo tanto el objeto de muchos trabajos de investigación comprender los procesos fisico-químicos implicados en la pirólisis, vía experimentación y modelización, para que se pueda incrementar el rendimiento de los productos deseados.

Todo esto lleva a pensar en la necesidad de desarrollar eficientemente los procesos de conversión de biomásas para poder aumentar su contribución a la resolución de los problemas energéticos existentes, puesto que la biomasa presenta ventajas sobre los combustibles fósiles convencionales por su bajo contenido en azufre y en otros venenos de catalizadores y la relativamente alta reactividad de sus carbones.

En la Tabla 2.2 se resume los procesos de pirólisis de biomásas bien recientes o ya desarrollados, cuyas características específicas han sido implantadas para maximizar el rendimiento de algún producto. (Bridgwater y Bridge, 1991).

Tabla 2.2.- Descripción de distintos tipos de procesos

Institución	Tipo reactor	Capacidad (kg/h)	T de reacción (°C)	Atmósfera o Aditivos	t de reacción (s)	Producto principal	Características especiales
Alten (Italia)	Lecho agitado	500	500	Aire	1-20	Carbón, Bio-aceite	Gasificación parcial
Ensyn (Canadá)	Entra portador caliente	10	600-1000	Arena caliente	0.05-0.9	Gas	Calor suministrado por arena caliente
		30	450-800	Arena caliente	0.3-1.5	Bio-aceite	
		100	450-600	Arena caliente	0.6-1.5	Bio-aceite	
GTRI (USA)	Arrastre de flujo	57	400-550	Gas caliente	1	Bio-aceite	
Laval University (Canadá)	Solera múltiple	30	250 en lo alto 450 en la base	Ninguno	10-40	Bio-aceite Carbón	Proceso a vacío <0.1 bar
SERI (USA)	Vórtice/ciclón	30	475-625	Vapor o N ₂	1	Bio-aceite	Alta velocidad de transmisión de calor

Tabla 2.2.- (continuación). Descripción de distintos tipos de procesos

Institución	Tipo reactor	Capacidad (kg/h)	T de reacción (°C)	Atmosfera o Aditivos	t de reacción (s)	Producto principal	Características especiales
Tübingen University (Alemania)	Horno rotatorio	80	280-350	Ninguno	15-30 min	Líquidos Carbón	Bajo contenido de oxígeno en el producto.
Waterloo University (Canadá)	Lecho fluidizado	3	425-625	Gas caliente	0.5	Bio-aceite	posibilidad de sustituir arena por catalizador. Genera nuevos productos.
Bio-alternative (Suiza)	Lecho fijo	2000	500-800	Aire	15-30 min	Carbón Aceite	No se recoge fase acuosa.
Aston University (U.K.)	Sal fundida	3	250-500	Sales	15-30	Gas	Gas libre de impurezas que quedan en el fundido.

Tabla 2.2.- (continuación). Descripción de distintos tipos de procesos

Institución	Tipo reactor	Capacidad (kg/h)	T de reacción (°C)	Atmósfera o Aditivos	t de reacción (s)	Producto principal	Características especiales
Brookhaven (USA)	Arrastre de flujo	1	600-1000	Metano	1	Gas	Metanolisis; produce etileno y benceno a 275 bares de presión
Toronto University (Canadá)	Autoclave	0.1	300-350	Hidrógeno	180	Líquido	Empleo de madera en lugar de lechada a 250 bares
Universidad de Zaragoza (España)	Radiación	110	1000-2200	Nitrógeno caliente	<1	Gas	Reactor tubular calentado por radiación

2.2.2.- INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

La descomposición térmica de los residuos leñosos puede llevarse a cabo, tecnológicamente, en distintas condiciones operativas y sistemas de tratamiento. La selección de ambas circunstancias viene determinada por el objetivo primario perseguido, así como por la naturaleza y características de la carga empleada.

La pirólisis puede enfocarse hacia la consecución preferente de un producto sólido de alta calidad con un buen rendimiento, o bien una mayor producción de líquidos o gases. Para este último fin se utiliza específicamente la gasificación, pero existen también procedimientos de pirólisis diseñados para la producción de gases con alto contenido en hidrocarburos ligeros (Rodríguez y col, 1989).

Muchos son los parámetros que, en mayor o menor medida, influyen en la composición de los productos resultantes en un proceso de pirólisis, y muy amplia la bibliografía encontrada al respecto:

El primer aspecto a considerar es el esquema de reacciones. Las **reacciones primarias** son las correspondientes a la descomposición del material sólido. Las **reacciones secundarias** son las que sufren los productos obtenidos en la reacción primaria, como por ejemplo el craqueo de volátiles o alquitranes, productos de la reacción primaria.

La **composición del material** de partida influye de manera importante sobre la cantidad de sólidos, líquidos y gases. Así Aroguz y Onsan (1987) comprobaron que un aumento del porcentaje de polietileno en una mezcla con madera aumentaba la fracción sólida y su valor calorífico. El aumento de la cantidad de polietileno aumentaba el rendimiento en hidrocarburos frente a los óxidos de carbono y la producción de olefinas es una función del contenido en hidrocarburos del material.

El **análisis elemental** de la materia prima (C,H,O) puede explicar diferencias cuantitativas.

La **temperatura** es, junto con la velocidad de calefacción y el tiempo de residencia en el reactor, uno de los parámetros más importantes. Beaumon y Schwob (1984) distinguen cuatro etapas dentro del proceso de pirólisis de la madera:

- a.- Temperatura menor 220°C. Zona de secado
- b.- Temperatura comprendida entre 220°C y 330 C. Zona de predominio de residuo sólido.
- c.- Temperatura comprendida entre 330 y 450°C. Se obtiene el verdadero carbón más el 50% de aceite pirolítico y un bajo rendimiento en gas.
- d.- Temperatura mayor de 500°C. Se produce un aumento rápido del rendimiento de gases que predomina sobre los 800°C.

La **velocidad de calefacción** es uno de los parámetros fundamentales a tener en cuenta dentro de un proceso de pirólisis. Corté y col. (1987) la definen como la velocidad correspondiente al tiempo necesario para que las partículas se calienten desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de completa descomposición.

Atendiendo a la velocidad de calefacción se pueden distinguir distintos tipos de pirólisis (Rodríguez y col, 1989):

a.- Pirólisis convencional: Se realiza a temperaturas y velocidades de calefacción relativamente bajas (menores de 500°C y 2°C/s) con tiempos de residencia altos para el sólido (hasta del orden de horas, e incluso días). Los productos principales son carbón o semicoque vegetal y líquidos condensables.

b.- Pirólisis flash: Calefacción rápida (>2°C/s) hasta temperaturas finales en el intervalo de 400 a 800°C y tiempos de residencia para los gases del orden de 2 segundos o mayores.

c.- Pirólisis ultraflash: Velocidades de calefacción altas (superiores a 200°C/s, pudiendo llegar a valores muy por encima de esta cifra), temperaturas finales elevadas (>600°C) y bajos tiempos de residencia para

los gases (por debajo de 0.5 segundos). Se favorece un elevado rendimiento de gases con alta proporción de hidrocarburos ligeros.

En términos generales puede decirse que el trabajo a temperaturas finales elevadas junto con velocidades de calefacción rápidas, favorece la producción de gases y disminuye la de sólido. El rendimiento en productos líquidos resulta máximo para temperaturas intermedias y con tiempos de residencia bajos para los volátiles, lo que reduce el craqueo de los mismos a productos gaseosos ligeros.

El **tiempo de residencia** de los volátiles en la zona de reacción es otro de los factores importantes. Font y col (1988) han estudiado la influencia de este parámetro sobre los gases producidos en la pirólisis de cáscara de almendra comprobando que tiempos de residencia mayores originan mayores rendimientos de gases puesto que favorecen las reacciones de craqueo de los alquitranes. Por el contrario los rendimientos mayores en líquidos se obtienen a tiempos cortos de residencia. Piskorz y col (1986a), al pirolizar lodos de aguas residuales a 450°C obtienen el máximo rendimiento en alquitranes y líquidos orgánicos a tiempos de residencia de volátiles de 0.30 s.

El efecto de la **presión** ha sido descrito, entre otros, en una serie de trabajos por Mok y Antal (1983). Según estos autores, un aumento en la presión reduce el rendimiento en materia volátil y favorece la formación del residuo sólido. Un incremento en la presión desde 0.1 MPa a 2.5 MPa incrementó el rendimiento del residuo sólido desde el 12% hasta el 22% en peso. Entre los productos gaseosos la formación de CO₂ y H₂ se vió favorecida aumentando la presión mientras que los rendimientos de CO, metano, etileno y propileno se reducían.

La **humedad**: Por término medio, la pirólisis de partículas húmedas, tiene lugar a temperatura más baja que la fijada, puesto que parte del calor suministrado se emplea en evaporar la humedad de la muestra. Por otra parte, Beaumont y Schwob (1984) han comprobado que un aumento en la humedad de la madera favorece la carbonización y disminuye la formación de líquidos, de modo que aunque cualitativamente su composición permanece invariable, cuantitativamente se producen cambios importantes. Gray y col.(1985) dan explicación a estos resultados considerando que la pirólisis consiste en dos procesos mayoritarios: El

primero sería la despolimerización de la madera para dar lugar a las moléculas de alquitranes, y el segundo, el escape de los alquitranes desde las partículas, durante el cual pueden recombinarse con el sólido o descomponerse en compuestos orgánicos más ligeros. La formación y recombinación de los alquitranes estaría dominado por reacciones de radicales libres con los que puede interaccionar el agua inhibiendo la despolimerización o incrementando la recombinación del alquitrán, lo que provocaría la disminución en el rendimiento de aceites observado.

La **cantidad de muestra** es otra de las variables que ha sido objeto de estudio. Modificaciones en el peso de la muestra influyen más directamente sobre la transferencia de materia y calor en el reactor que sobre los mecanismos químicos (Helt y Mallya, 1988).

El **tamaño de partícula** influye notoriamente sobre los resultados de la pirólisis a través de la transmisión de calor. Font y col.(1988) comprobaron que, en la pirólisis de partículas de cáscara de almendra y con un equipo Pyroprobe 100, para un rango de tamaños comprendido entre 0.21 y 0.84 mm., no se detecta ningún efecto significativo en el rendimiento de hidrocarburos, lo que indica que la transmisión de calor es rápida. Scott y Piskorz (1982) estudiaron la influencia de tres tamaños distintos (0.044-0.105; 0.105-0.250; 0.250-0.500 mm.) sobre el rendimiento de alquitranes y gases, al pirolizar madera en un reactor de lecho fluidizado y comprobaron que el tamaño intermedio producía un alto rendimiento en alquitranes. Esto puede deberse a que las partículas mayores no se calientan tan rápidamente y las más pequeñas se sobrecalientan o son arrastradas fuera del reactor por el gas de forma rápida. Por otro lado, los mayores rendimientos en hidrocarburos e hidrógeno se encuentran para las partículas más gruesas, quizá porque quedan retenidas en el lecho de arena más tiempo.

Otro factor de relativa importancia que se debe tener en cuenta en el proceso de pirólisis es el uso de **catalizadores**. Verdú (1988) estudió la pirólisis de cáscara de almendra impregnada de diversas sustancias, a temperaturas de 400-500°C. El CoCl_2 , el NaOH , y el MnCl_2 favorecían las reacciones de condensación para la formación del residuo carbonoso y modificaban sensiblemente la composición de la fracción líquida de los volátiles.

Gray y col.(1985) comprobaron que el calcio disminuye el rendimiento en alquitranes (a temperaturas bajas, 330-460°C) aumentando la producción de gases y productos acuosos. A la misma conclusión llegaron Piskorz y col (1986a) al comprobar que, dejando el residuo carbonoso, rico en Na y Ca producido en la pirólisis de lodos dentro del reactor, se producía un aumento en gases y disminución de alquitranes, lo que corrobora que estos cationes son catalizadores de las reacciones de craqueo.

2.3.- PIRÓLISIS DE LOS COMPONENTES DE LA BIOMASA.

2.3.1.-PIRÓLISIS DE CELULOSA.

De los componentes de la biomasa, la celulosa ha sido, sin ninguna duda, el compuesto más estudiado (supone más del 50% en peso del total), y por lo tanto la bibliografía existente al respecto es muy amplia.

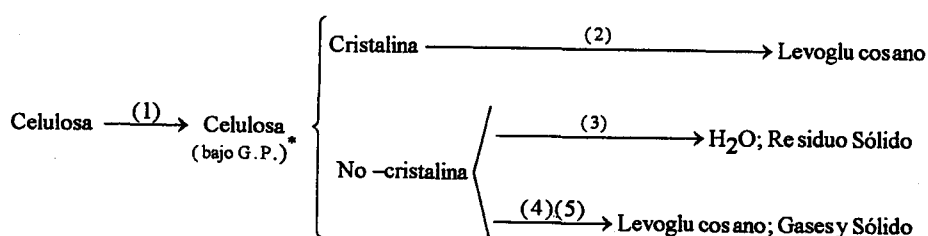
Por debajo de 250°C, la descomposición térmica del polímero de celulosa es lenta, y su comportamiento en pirólisis está muy afectado por la estructura fina de ésta. Por encima de aproximadamente 250°C la celulosa comienza a descomponerse rápidamente formando una gran cantidad de alquitranes junto con abundante CO, CO₂ y agua. A temperaturas superiores a 500°C, los alquitranes comienzan a sufrir reacciones secundarias en fase gaseosa, apareciendo una gran variedad de gases ligeros.

Pirólisis de celulosa a baja temperatura (menor de 250°C)

Por debajo de 250°C los principales productos de pirólisis de celulosa son H₂O, CO, CO₂ y algo de residuo sólido (Shafizadeh, 1979). Incluso a la temperatura de 70°C Kosiewicz (1980) encontró que la celulosa se descomponía lentamente generando un gas compuesto por un 90-95% de CO₂ y un 5% de H₂ (ambos en volumen). Major (1958) estudió la formación de grupos carbonilo y carboxilo en el sustrato de celulosa llegando a la conclusión de que no se formaban grupos carboxilo y que el número de grupos carbonilo permanecía constante después de 20 horas de pirólisis en N₂. Este resultado fue confirmado por Shafizadeh (1980) estudiando la pirólisis de carboxicelulosa (grupos carboxilo sustituidos en los carbonos C1, C2, C3, y C6) a 170 °C. La formación de CO₂, por lo tanto debe implicar un camino más complejo que la simple descarboxilación de la celulosa.

A temperaturas ligeramente más elevadas y en vacío, Madorsky y col. (1956, 1958, 1964) llegaron a la conclusión de que las velocidades de formación de agua, CO, y CO₂ decrecían lentamente, mientras que paralelamente aumentaba

la velocidad de formación de alquitranes, hasta que se estabilizaba al alcanzar una pérdida de peso del 80%. Govola (1957) observó, además, que durante las primeras etapas de descomposición se formaba una pequeña cantidad de levoglucosano (aproximadamente un 5%), hasta que el grado de polimerización alcanzaba un valor del orden de 200 para aumentar después de forma espectacular el rendimiento de este compuesto. Un gran número de investigadores (Golova y col, 1957; Paucault y Sauret 1958; Broido, 1963; entre muchos otros) llegaron a la conclusión de que a temperaturas moderadas se produce en primer lugar una reducción en el grado de polimerización de la celulosa desde un valor que oscila entre 1000-2000 hasta estabilizarse en un valor de 200 con muy poca o ninguna pérdida de peso, para continuar con una descomposición rápida a partir de ese momento. La velocidad de despolimerización está muy influida por las impurezas - cenizas- que pueda tener la celulosa (Broido y Kilzer, 1963), y por el grado de cristalinidad de ésta. Así Kilzer y Broido en 1965 encontraron que la deshidratación de la celulosa ocurría preferentemente en las regiones cristalinas. Cinco años más tarde Broido y Weinstein (1970) llegaron a la conclusión de que la velocidad de descomposición inicial de la celulosa era mucho más rápida en celulosa amorfa que en celulosa cristalina, dejando además, mucha menos cantidad de residuo sólido. Una amplia información acerca de la descomposición térmica de la celulosa a baja temperatura se puede encontrar en la revisión realizada por Antal (1983a), y que se puede resumir en el siguiente esquema:



* G.P. = grado de polimerización.

(1) Disminución del grado de polimerización hasta aproximadamente 200. No hay pérdida de peso. Energía de activación del orden de 30 kcal/mol.

(2) Formación de levoglucosano en las regiones cristalinas. $E \approx 60$ kcal/mol

(3) Rápida de hidratación y formación de residuo sólido (Char)= 1.6 veces la pérdida de peso inicial.

(4) Paso de iniciación. Reacción en toda la masa de celulosa, $E \approx 30$ kcal/mol

(5) Paso de propagación, reacción lenta. Residuo sólido = 20% de la masa no-cristalina.

Figura 2.13.- Descomposición de la celulosa a bajas temperaturas

Pirólisis de Celulosa a temperatura moderada (hasta 500°C)

Ya en 1918 Pictet y Sarasin identificaron el Levoglucosano como el producto mayoritario en la pirólisis de celulosa. (este punto fue corroborado posteriormente por un gran número de investigadores. Se pueden destacar, por ejemplo, los trabajos de Shafizadeh, 1980). Se llegó también a la conclusión de que los productos de la pirólisis de celulosa eran básicamente los mismos que los productos de la pirólisis de levoglucosano. Este hecho ponía de manifiesto que la pirólisis de celulosa probablemente se producía a partir del levoglucosano como principal producto intermedio. Sin embargo, en 1986 Piskorz, Radlein y Scott, trabajando en un reactor de lecho fluidizado (condiciones de pirólisis flash), encontraron que en condiciones de pirólisis flash el producto mayoritario no era el levoglucosano, sino el glicolaldehído.

Por otra parte el residuo sólido de la celulosa presentaba una composición característica cuyo análisis elemental era 86% C; 2.4% H; y 1.6% O (% en peso). En 1937 Smith y Howard pusieron de manifiesto que el residuo sólido estaba formado por estructuras aromáticas. Más recientemente Shafizadeh (1982) describió el efecto de la temperatura sobre el desarrollo del área superficial y de la concentración de radicales en el residuo sólido, alcanzando un máximo entre 500 y 600°C, resultando que en estas condiciones el residuo formado era pirofórico y altamente reactivo (en comparación con la reactividad obtenida con carbones pirolizados).

La dependencia del residuo con la temperatura de pirólisis fue ampliamente ilustrada en los trabajos de Broido y Nelson (1975). Dichos autores precalentaron muestras de celulosa en un intervalo de temperaturas entre 230 y 270°C para pirolizarla posteriormente a 350°C. Dependiendo de la temperatura y de la duración del pretratamiento obtuvieron residuos que variaban desde el 11.0 hasta el 27.6% en peso. Broido y Nelson llegaron a la conclusión de que existían, al menos, dos reacciones competitivas que implicaban despolimerizaciones y deshidrataciones. La reacción de despolimerización no formaba residuo, mientras que la reacción de deshidratación daba un 36% en peso de residuo.

Para explicar todos estos datos, Shafizadeh (1968) postuló un modelo global para la pirólisis de celulosa. Como modelo global explica los caminos de reacción más importantes en la pirólisis de celulosa, pero no tiene en cuenta el complejo número de reacciones en serie y en paralelo que pueden tener lugar. Así por ejemplo, no es sensible a los distintos caminos de reacción en función de la temperatura y velocidad de reacción, la atmósfera de reacción, la presión, o la presencia de aditivos u otras impurezas.

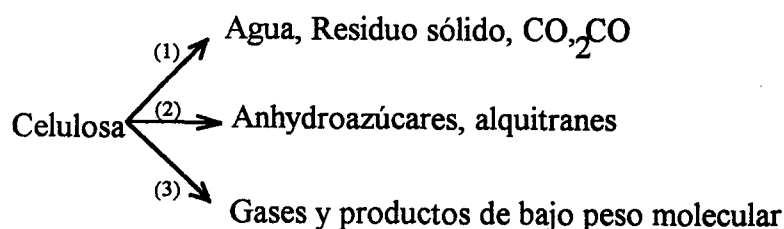


Figura 2.14.- Modelo de Shafizadeh para la descomposición de la celulosa

En la Figura 2.14 se muestra un esquema del modelo de Shafizadeh (1968). La reacción 1, a temperaturas bajas, progresa más rápidamente que las reacciones 2 y 3, formando residuo sólido, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua. En la segunda reacción global 2 (transglucosilación y formación de levoglucosano) existen dos puntos de vista respecto a la formación de levoglucosano. El primero asegura que los enlaces glucosídicos se rompen homolíticamente y que el proceso de despolimerización sigue un mecanismo de radicales libres. El segundo grupo defiende que la transglucosilación transcurre a través de un mecanismo heterolítico produciéndose a través de un ión carbonio intermedio. Ambos puntos de vista apoyados por evidencias experimentales.

Dentro de los autores que defienden la ruptura homolítica se puede destacar el trabajo de Kislitsyn y col. (1971) quienes introdujeron un inhibidor de radicales libres (di-β-naftilfenildiamina) en la macromolécula de celulosa y observaron sus efectos en la distribución de productos. Kislitsyn y col encontraron que la introducción del 2.25% en moles de inhibidor reducía la formación de levoglucosano en más del 50%, y la introducción del 4.5% en moles de inhibidor prácticamente impedía la formación de levoglucosano. El mecanismo propuesto por dichos autores se da en la Figura 2.15.

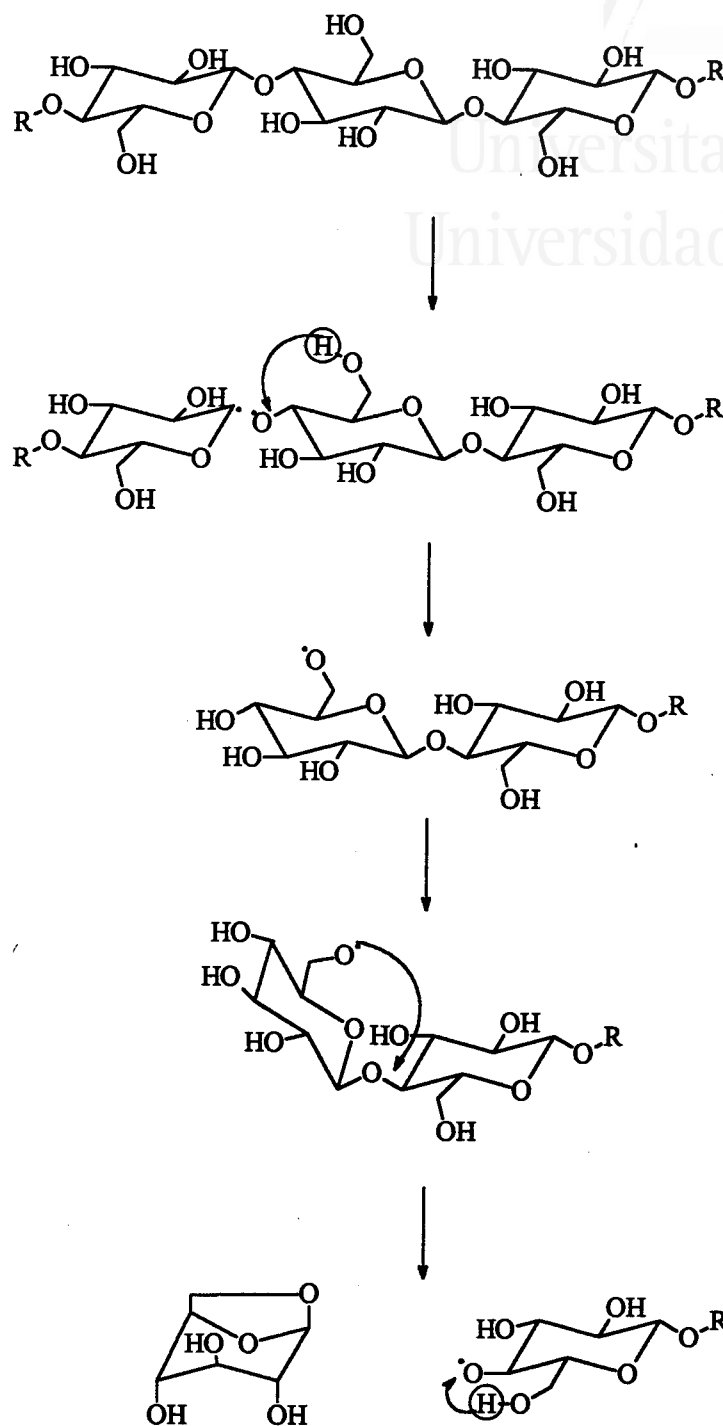


Figura 2.15.- Mecanismo propuesto por Kislitsyn para la ruptura homolítica de la celulosa

Kilzer y Broido (1965), por su parte, propusieron que el mecanismo de formación de levoglucosano suponía un desplazamiento concertado resultando la formación de 1,4-anhidro- α -D-glucopiranos, el cual se reordenaba rápidamente para formar 1,6-anhidro- β -D-glucopiranos (levoglucosano) o 1,6-anhidro- β -D-glucofuranosa.

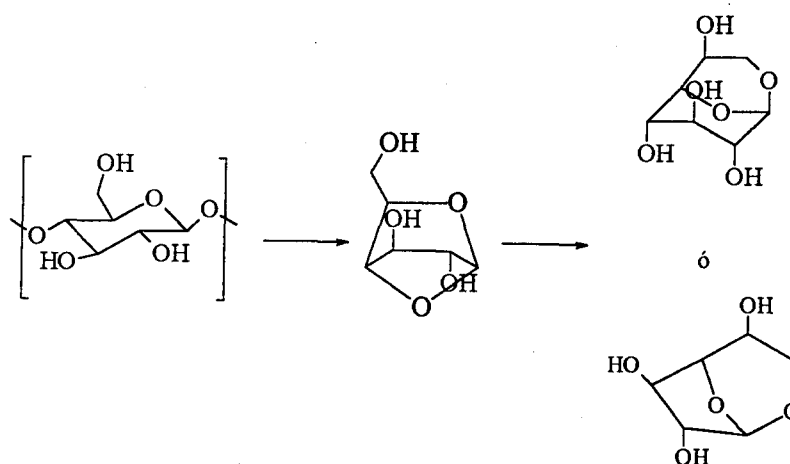


Figura 2.16.- Mecanismo propuesto por Kilzer y Broido para la descomposición de la celulosa

La Figura 2.17. muestra un esquema resumen de los trabajos de Shafizadeh y col. sobre la pirólisis de celulosa y una gran variedad de compuestos glucosídicos sustituidos (así como de sus homólogos no sustituidos). Shafizadeh asegura que el mecanismo de transglucosilación debe ser heterolítico ya que se han encontrado influencias en el comportamiento en pirólisis en función de la densidad electrónica inducida por los distintos sustituyentes. Según Shafizadeh la reacción de transglucosilación requiere un cambio en la conformación de la molécula.

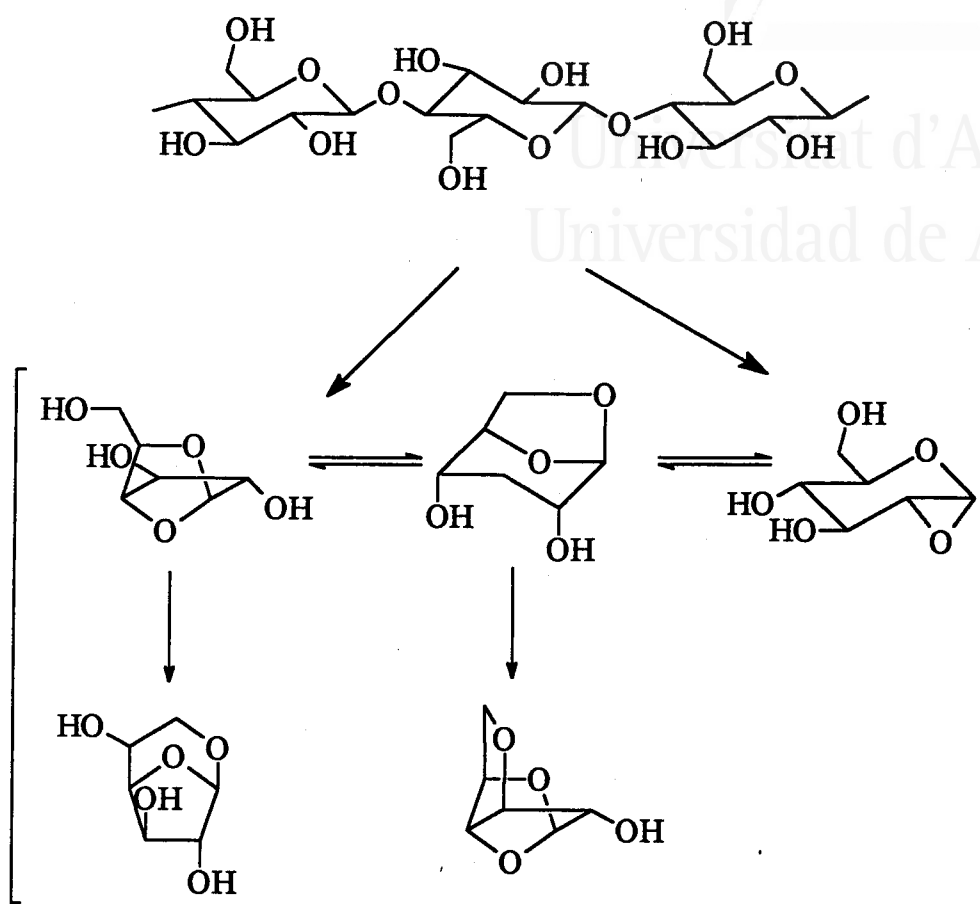


Figura 2.17.- Esquema propuesto por Shafizadeh para la descomposición de la celulosa

Como se comentó anteriormente Piskorz, Radlein y Scott (1986) encontraron que en condiciones de pirólisis flash el producto principal de la pirólisis de celulosa era el glicolaldehído (hidroxiacetaldehído). En un principio dichos autores postularon que el glicolaldehído se producía a partir del levoglucosano. Sin embargo Richards (1987) estableció el mecanismo aceptado hasta la fecha. El glicolaldehído se deriva de unidades C₅ y C₆ de una unidad de glucosa en la celulosa via deshidratación seguida por una reacción retro-Diels Alder como se muestra en la Figura 2.17. Este mecanismo está favorecido a velocidades de calefacción elevadas o en presencia de sales inorgánicas con Na y Ca.

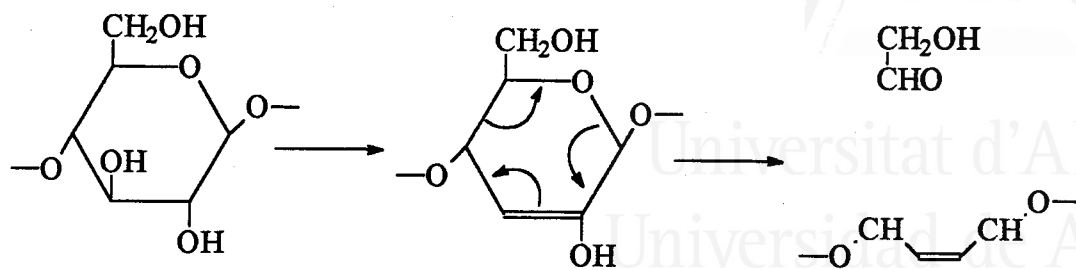


Figura 2.18.- Mecanismo propuesto por Richards para la formación de hidroxiacetaldehido.

2.3.2.-PIRÓLISIS DE HEMICELULOSAS.

La bibliografía existente respecto a la pirólisis de carbohidratos no celulósicos es muy amplia. A continuación se presenta un resumen de algunos aspectos generales comunes. Una amplia revisión de los mecanismos de descomposición de un gran número de compuestos se puede encontrar en el trabajo de Antal (1983b).

Por debajo de 200°C todos los carbohidratos no celulósicos sufren reacciones de condensación, formando complejos altamente ramificados. A más altas temperaturas, dicho polímero condensado sufre reacciones de transglicosilación para producir anhidroazúcares. El extenso trabajo de Shafizadeh indica que estas reacciones de transglicosilación ocurren a través de un mecanismo heterolítico. Junto con estas reacciones los nuevos anhidroazúcares formados pueden, a su vez, dar nuevas reacciones de polimerización y formar nuevos compuestos muy ramificados. Para añadir más complejidad, si cabe, se producen reacciones de fragmentación para dar compuestos carbonílicos. Con la posible excepción de las reacciones de condensación, ningún conjunto de condiciones experimentales favorece alguna de las anteriores reacciones (Antal, 1983b)

Por debajo de 500°C, aparecen dos reacciones globales competitivas que consumen los reactivos anhidroazúcares. Por una parte una reacción de polimerización da un alquitrán refractario, y por otra las reacciones de craqueo producen una gran variedad de hidrocarburos ligeros, CO, CO₂, H₂ y agua. Curiosamente una fracción de los átomos que participan en las reacciones de craqueo en fase vapor están dedicados a la formación de CO. Posteriormente aparece un mecanismo competitivo entre las reacciones de deshidratación, las cuales forman metano y etileno y las reacciones de descarboxilación. No se ha encontrado un mecanismo que explique dichas reacciones.

A velocidades de calefacción muy altas, las reacciones de fragmentación juegan un importante papel en la pirólisis de la fase sólida. Aparecen, entonces,

grandes cantidades de CO, con poca dependencia del material que se esté pirolizando.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.3.3.-PIRÓLISIS DE LIGNINA.

La extraordinaria complejidad de la estructura del polímero de lignina, las dificultades para su extracción en condiciones similares a las de su estado nativo y la variación de la composición de una materia prima a otra, hace que el polímero de lignina sea el menos comprendido entre los componentes mayoritarios de la biomasa. Ello explica que halla una gran variedad de reacciones de pirólisis. La mayor parte de los detalles obtenidos sobre los posibles mecanismos implicados en la pirólisis de lignina se consiguieron a partir de "compuestos modelo" (compuestos de estructura perfectamente conocida que se asemejan en alguna de sus características al polímero de lignina).

La lignina se suele considerar como el más estable, térmicamente, entre los componentes mayoritarios de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina). Sin embargo, la lignina sufre una descomposición muy lenta a temperaturas muy bajas (Sandermann, 1964). Ramiah (1967) afirma que durante las etapas iniciales de la descomposición térmica, la lignina es menos estable que la celulosa, aunque más que las hemicelulosas.

Fenómenos a temperatura baja (menores de 250°C):

Estudios usando Resonancia Magnética Nuclear (Hatakeyama y Nakano, 1970) y posteriormente TG, DTG; DTA (Hatakeyama y col. 1972, 1975) han mostrado que existe una dependencia entre la temperatura de transición vítrea de distintas ligninas y su peso molecular. Este fenómeno se ha atribuido a que la pirólisis de la lignina comienza con la rotura de los puentes de hidrógeno, que se forman debido a la gran cantidad de grupos OH existentes su molécula.

Fenner y Lephardt (1981) mostraron que aparecía agua, CO₂, HCHO, y HCOOH a temperaturas inferiores a 200°C en lignina kraft de pino calentada en N₂, a 6°C/min. La aparición de ácido fórmico comenzó a la temperatura de 80°C. Según Fenner y Lephardt, la formación de estos compuestos se produce a partir de las cadenas laterales, muy abundantes, en los monómeros de fenilpropano.

Como se comentó anteriormente, la estructura final de la lignina depende en gran manera del método utilizado para separarla de la holocelulosa (celulosa+ hemicelulosa). Sin embargo estudios llevados a cabo por Domburgs y col (1971a) indican que el método de separación de la lignina sólo influye en la distribución de productos por debajo de 200°C. Los productos formados por encima de 300°C fueron idénticos para todos los tipos de lignina.

A temperaturas ligeramente más altas Domburgs y col (1971b) realizaron estudios mediante DTA de cuatro monómeros de fenilpropano con diferentes cadenas laterales. Se encontraron con un comportamiento similar al obtenido con los carbohidratos no celulósicos: a) polimerización, b) posterior policondensación (240-300°C) y finalmente, c) fragmentación de los productos policondensados.

Fenómenos a temperatura moderada (menores de 600°C):

Durante los procesos de pirólisis de lignina a temperatura moderada (menor de 600°C) se forma una gran cantidad de productos gaseosos, gran cantidad de residuo sólido y líquidos condensables, recordando al comportamiento de los carbohidratos. Aparece, sin embargo, una diferencia muy importante: en la lignina no se ha encontrado ninguna condición experimental que lleve a la despolimerización de ésta con formación de un monómero mayoritario, a semejanza del levoglucosano para la celulosa. Este quizás haya sido el mayor impedimento para el desarrollo de un proceso pirolítico de aprovechamiento de la lignina. Por otra parte la distribución de productos difiere mucho de las obtenidas para celulosa u otros carbohidratos.

En la fracción acuosa los principales productos obtenidos son metanol, ácido acético, acetona y acetaldehído, pudiendo llegar a alcanzar valores de hasta el 25% en peso de la lignina original. El contenido en metanol está muy influido por la fuente de procedencia de la lignina -las maderas duras suelen dar mayor rendimiento en metanol que las blandas-. Dentro de los alquitranes existe una gran variedad de compuestos, todos ellos relacionados con el fenol: 2,6-dimetoxifenol, y guayacol (en todos los casos se obtienen en muy bajas concentraciones). El rendimiento en alquitranes oscila entre un 15 y un 20% a 600°C. Con respecto a la fracción gaseosa, aparece CO, CO₂, CH₄, H₂, C₂H₆, C₄H₈, y otros hidrocarburos

ligeros cuya proporción depende de la temperatura y del tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente.

Domburgs y col. (1972) realizaron extensos estudios de la pirólisis de lignina usando varios "compuestos modelo". Estos estudios pusieron de manifiesto que la lignina de madera blanda es más estable que la lignina de madera dura, reflejando la mayor estabilidad de los enlaces $C_{arilico}-C_{alquilico}$ mayoritarios en las ligninas de maderas blandas. Domburgs y col. (1971b) estudiaron la descomposición de la dehidrovainilla (como estructura tipo de los bifenilos abundantes en la lignina). En primer lugar se formó vainilla como principal producto volátil, para descomponerse entre 300 y 325°C mediante una reacción endotérmica-, que según Domburgs y col. transcurre por un mecanismo de radicales libres. La degradación térmica del dehidrodiisoeugenol entre 370 y 400°C llevó a la formación de fenol, o-cresol, p-cresol, guayacol y compuestos similares.

Quizás el mayor trabajo más completo usando "compuestos modelo" relacionados con la pirólisis de lignina fue el desarrollado por Klein y Virk (1983). Su análisis de la estructura de la molécula de lignina les llevo a identificar 20 compuestos modelo representativos de los diferentes aspectos y grupos funcionales de la lignina. La mayor atención la centraron en el feniletilfenileter (FFE) representativo de los enlaces β -éter predominantes (más del 50% de los enlaces en la lignina son β -éter). El trabajo de Klein y Virk concluye con que la descomposición primaria del FFE transcurre a través de un mecanismo concertado de 6 centros "retro-n" para dar un mol de fenol y un mol de estireno por mol de FFE inicial, según se muestra en la Figura 2.19; el estireno formado en la reacción primaria sufre una descomposición posterior formando varios hidrocarburos, incluyendo etilbenceno y tolueno. En prácticamente todos los compuestos ensayados se formaron también cantidades importantes de CO, H₂, CO₂, metano y monómeros de bajo peso molecular.

Los resultados obtenidos mediante compuestos modelo fueron integrados por Klein y Virk en un modelo matemático que intentaba reproducir los resultados de la pirólisis de lignina a través de los resultados de la pirólisis de los compuestos modelo seleccionados. Según Antal (1983b), aunque los resultados obtenidos por

Klein y Virk no fueron malos, están lejos de describir los fenómenos de pirólisis en el polímero de lignina.

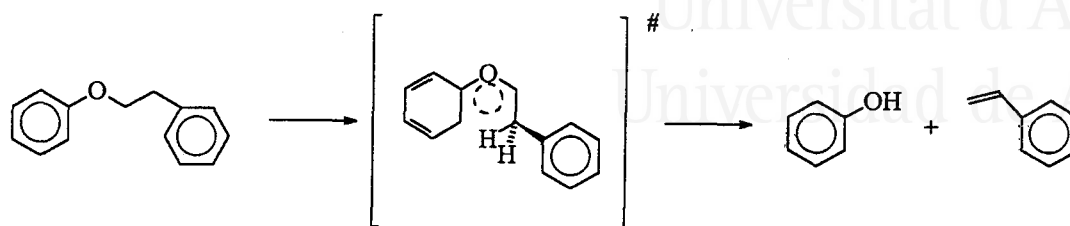


Figura 2.19.- Modelo propuesto por Klein y Virk para la descomposición del FFE

Avni y col. (1983) han propuesto un modelo que simula la formación de las especies gaseosas a través de un conjunto de reacciones independientes considerando la eliminación de grupos funcionales y cadenas laterales del polímero de lignina en competencia con la formación de alquitranes.

Evans y col. (1986) estudiaron los productos primarios de pirólisis de lignina mediante Espectrometría de Masas. Indican que las reacciones primarias transcurren por un mecanismo de radicales libres, con la formación inicial preferente de los precursores, alcohol sinapílico y alcohol coniferílico. No obstante estos productos no son mayoritarios en la pirólisis convencional debido a su reactividad y poca estabilidad térmica.

Fenómenos a temperatura elevada.

A medida que se aumenta la temperatura de pirólisis decrece el rendimiento observado de residuo sólido, a la vez que se refuerza la formación de alquitranes y/o gases dependiendo de la temperatura del reactor. Además las temperaturas elevadas favorecen la formación de hidrocarburos insaturados.

Iatridis y Gavalas (1979) describieron cuidadosamente los efectos de la temperatura y tiempo de reacción sobre los productos de pirólisis de la fase sólida de lignina kraft. Los rendimientos de residuo sólido, alquitrán, y gases totales mostraron una dependencia asintótica con la temperatura de reacción. (Figura

2.20). Un estudio desarrollado posteriormente por Antal (1983b) corroboró este resultado.

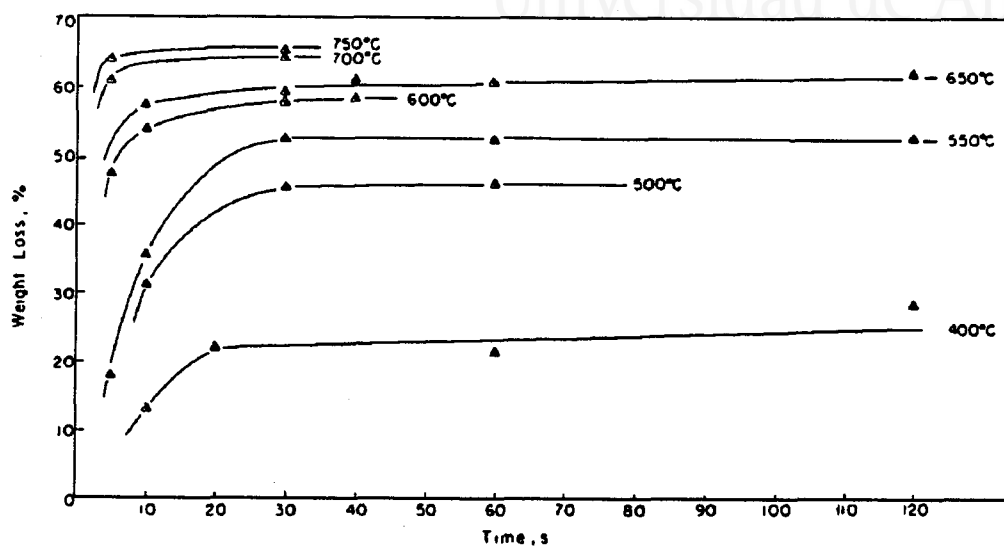


Figura 2.20.- Resultados obtenidos por Iatridis y Gavalas en la pirólisis de lignina Kraft a distintas temperaturas. (figura reproducida directamente del original Iatridis y Gavalas, 1979).

2.4.- CINÉTICA DE PIRÓLISIS DE BIOMASAS.

Para el estudio de las reacciones cinéticas de descomposición térmica de sólidos se suelen usar las mismas ecuaciones cinéticas que para los procesos isoterms en fase homogénea. El esquema más sencillo es admitir que la biomasa (B) se descompone a través de una única reacción para dar una fracción de volátiles (V) y otra de sólido (R):



donde r , v son los coeficientes estequiométricos definidos como masa de R ó V formados/ biomasa reaccionada.

Para el esquema anterior, y para una cinética de orden n se puede escribir:

$$\frac{dB}{dt} = -k B^n \quad [2.1]$$

$$\frac{dR}{dt} = k r B^n \quad [2.2]$$

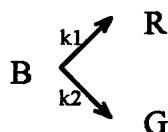
Sin embargo, en los materiales donde además de la descomposición térmica, hay formación de sólido, es muy difícil separar la biomasa no reaccionada del sólido formado y, por lo tanto, se estudia la cinética de pérdida de peso global. Si se llama w a la suma de la biomasa B, y del sólido R en un momento dado podemos escribir:

$$\frac{dw}{dt} = -k'(w - w_\infty)^n \quad [2.3]$$

donde el valor de k' viene dado por:

$$k' = \frac{k}{(1-r)^{n-1}} \quad [2.4]$$

En condiciones isotermas, Agrawal (1988a) y Font y col. (1990a) demostraron que el esquema de reacciones [S2.1] es equivalente a:



[S2.2]

Siempre que $k=k_1+k_2$ y $r=\frac{k_1}{(k_1+k_2)}$ y $v=\frac{k_2}{(k_1+k_2)}$

Cuando se trabaja en condiciones no isotermas, se suele admitir que la constante cinética se comporta de acuerdo con la ley de Arrhenius

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad [2.5]$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial y E la energía de activación.

Al trabajar en condiciones no isotermas aparece una dificultad añadida, y es que la cantidad de residuo final en materiales lignocelulósicos depende tanto de la temperatura final como de la velocidad de calefacción, lo cual hace inadecuado el uso de esquemas de reacción con coeficientes de rendimiento constantes, y se deben utilizar esquemas de reacción como el [S2.2], que puede predecir dichos efectos. En este caso las ecuaciones cinéticas a emplear serían:

$$\frac{dB}{dt} = -(k_1 + k_2)B^n \quad [2.6]$$

$$\frac{dR}{dT} = k_1 B^n \quad [2.7]$$

El número de parámetros ajustables es mayor en este modelo, pero puede predecir las variaciones en el residuo con la velocidad de calefacción y con la temperatura de pirólisis.

En la bibliografía aparecen una serie de modelos de correlación basados en modificaciones de la ecuación [2.3]. Así, Carrasco y col. (1989) sugieren que la ecuación cinética debería escribirse de la forma:

$$\frac{dw}{dt} = k(T)g(w)f(w, T) \quad [2.8]$$

donde el término cruzado $f(w, T)$ tendría en cuenta los efectos de variación de residuo con la temperatura y velocidad de calefacción. No obstante y como el propio autor reconoce, dicho término es muy difícil de calcular y se suele aproximar a la unidad.

Otros autores (Iatridis y Gavalas, 1967; García y col. 1992) sugieren la posibilidad de determinar experimentalmente la dependencia del parámetro w_{∞} con la temperatura

$$\frac{dw}{dt} = -k(w - w_{\infty}(T)) \quad [2.9]$$

Esta aproximación supone aceptar que en el esquema de reacción [S2.1] los coeficientes de rendimiento "r, v" varían con la temperatura. Sin embargo, el que los coeficientes de rendimiento no sean constantes convierte a las ecuaciones anteriores en ecuaciones de correlación sin un significado físico claro.

Aunque se ha obtenido relativo éxito ajustando la descomposición global de la pirólisis de algunos componentes de la biomasa a una reacción simple de primer orden según el esquema [S2.1], parece evidente que dada la cantidad de procesos que incluye la descomposición de este tipo de sólidos una única reacción no pueda describir el proceso y sea necesario recurrir a conjuntos de reacciones en serie y en paralelo. En general, para la descomposición de materiales lignocelulósicos se han aplicado tres tipos de modelos (Varhegyi y col., 1989): a) se utilizan reacciones competitivas para describir la separación de productos, sin tener en cuenta la heterogeneidad química de la biomasa, b) la descomposición de un material lignocelulósico se considera la suma de la descomposición de sus componentes, manteniendo así la idea de la independencia de comportamiento en pirólisis de

los componentes mayoritarios en un material de este tipo. Sin embargo, frente a esta independencia en la descomposición, otros autores como Kilzer y Broido (1965) han demostrado que la forma en que la biomasa se descompone, se modifica por la presencia de incluso pequeñas cantidades de sustancias extrañas al material. y c) Se utiliza el modelo de distribución de energías de activación de Anthony y Howard (1980) que supone un número infinito de reacciones competitivas en paralelo. La influencia de cada una de estas reacciones se describe mediante una función de distribución de energías de activación.

El desarrollo de los modelos cinéticos de descomposición térmica de celulosa ha ido, lógicamente, muy paralelo al esclarecimiento de los principales mecanismos de descomposición del polímero. Por otra parte, dada la gran complejidad de los mecanismos de pirólisis se ha recurrido a la modelización del proceso usando modelos pseudo-mecanicísticos. Dichos modelos agrupan los productos de pirólisis en tres grupos de compuestos: a) sólido carbonoso, b) alquitranes y c) gases.

Los primeros modelos cinéticos de descomposición de celulosa se propusieron en los años 50 y 60 por Madorsky y col. (1956), Kilzer y Broido (1965), Chatterje y Conrad (1966) y son la base de los modernos modelos cinéticos de descomposición de celulosa.

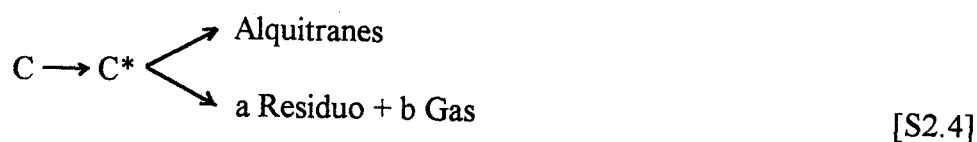
En una primera etapa, y trabajando en condiciones isoterma, se postuló que la descomposición de celulosa ocurría a través de dos etapas de reacción (Chaterje y Conrad, 1966; Lipska y Parker, 1969; y más recientemente Bradbury y col., 1979; Broido, 1976; y Agrawal, 1984): Los parámetros cinéticos obtenidos por todos los investigadores citados se resumen en las Tablas 2.3 y 2.4



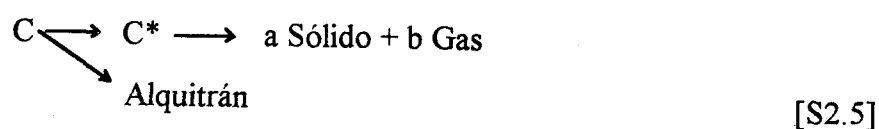
La reacción de formación de residuo sólido y gas correspondería al grupo de procesos que ocurren por debajo de 280°C donde la formación de estos compuestos está favorecida, y la formación de alquitranes, a temperaturas más altas, a la despolimerización y ruptura del polímero. Bradbury y col. (1979)

consideraron el orden de reacción de ambas reacciones igual a la unidad. Sin embargo, para Chaterjje y Conrad (1966) la reacción a temperaturas más bajas transcurría con un orden cero. Agrawal (1988a), sin embargo, señaló que a conversiones bajas es muy difícil distinguir entre orden cero y uno.

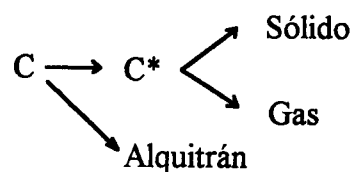
En el mismo trabajo Bradbury y col. proponen una modificación al esquema de reacción [S2.3], introduciendo una reacción en fase sólida, que se identifica con la despolimerización de celulosa y formación del monómero de levoglucosano:



Sin embargo, quizás, el modelo pseudo-mecanístico que mejor resume el conjunto de procesos que tiene lugar en la descomposición de la celulosa es el propuesto por Kilzer y Broido (1965), que incluye tres grupos de procesos: el primero consiste en una deshidratación intramolecular para formar anhidroazúcares. Este proceso es ligeramente endotérmico y ocurre a unos 220°C. El segundo proceso compite con el primero, es el responsable de la formación de levoglucosano, es más endotérmico y comienza a 280°C. El proceso final es exotérmico y corresponde a la descomposición de la anhidrocelulosa mediante un complejo conjunto de reacciones, escisiones C-C C-O para formar gases y compuestos volátiles, condensaciones intramoleculares par formar sólido, rupturas radicalarias, etc.

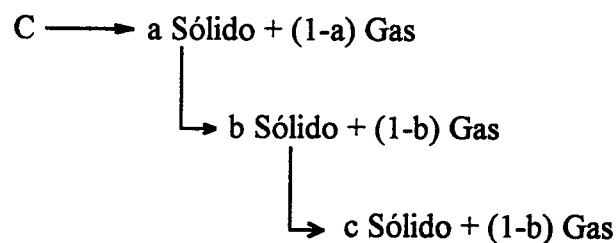


Agrawal (1988b) propuso una modificación del modelo de Kilzer y Broido [S2.5], ya que dicho modelo supone admitir que la formación de gas y sólido están íntimamente relacionadas (a través de los coeficientes de rendimiento "a y b"), señalando que no hay ninguna evidencia experimental que lo justifique, sino más bien que la relación gas sólido varía con la temperatura:



[S2.6]

Posteriormente Alves y Figueiredo (1989) propusieron un modelo de tres reacciones consecutivas de primer orden:



[S2.7]

La primera reacción predice la pérdida de algo de materia volátil. La segunda es una reorganización del sólido (despolimerización y formación de levoglucosano) con poca formación de volátiles. En la tercera reacción se pierde la mayor parte de la materia volátil. Este modelo tiene, sin embargo, la enorme limitación de que los coeficientes de rendimiento "a, b, c" son una función de la temperatura, y deben ser determinados experimentalmente.

Muchos investigadores han trabajado también usando condiciones no-isotermas. Arsenau (1971) y Tang (1967), usando TG dinámico, encontraron dos valores de energía de activación en diferentes rangos de temperatura. Sin embargo Lewellen y col. (1977a, 1977b) encontró que se podía reproducir, aceptablemente, la curva de TG con una única reacción de primer orden. Varhegyi y Antal (1989) describieron la cinética de pérdida de peso en la pirólisis de celulosa con una única reacción de orden "1.2".

Trabajando en condiciones de TG dinámico, Conesa y col. (1995) hicieron una amplia revisión de los modelos citados anteriormente, y llegaron a la conclusión de que la mejor reproducibilidad de los datos experimentales se consigue con el modelo propuesto por Kilzer y Broido (1965) y modificado posteriormente por Agrawal (1988b). Encontrando además que la introducción de una etapa de reacción que tiene en cuenta la despolimerización de la celulosa sin pérdida de peso mejora de forma importante la concordancia entre los datos

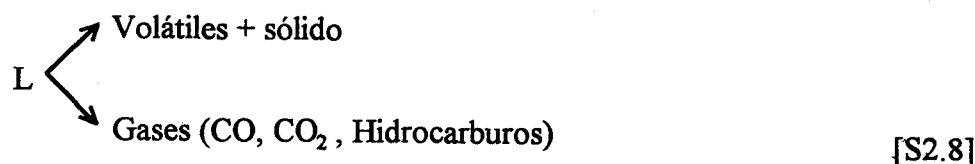
teóricos y experimentales. No obstante, una única reacción de orden 1 podría describir el proceso con una buena aproximación.

Dada la similitud estructural de las hemicelulosas y la celulosa y la similitud en los mecanismos de descomposición térmica, los modelos cinéticos empleados para caracterizar la pirólisis de celulosa pueden ser también válidos para caracterizar la pirólisis de hemicelulosas.

Para la lignina, sin embargo, no existe un conocimiento detallado de los mecanismos de descomposición térmica de manera análoga a la celulosa. No se conoce la existencia de un monómero mayoritario a través del cual se lleve a cabo la descomposición, y como se comentó en la sección anterior parece ser que la despolimerización inicial está seguida de una gran variedad de reacciones de condensación en fase sólida, dando lugar a una enorme cantidad de productos, los cuales se descomponen definitivamente para formar un sólido carbonoso y volátiles ligeros en un amplio rango de temperaturas.

Por estos motivos, la modelización de la pirólisis de lignina en un conjunto simple de reacciones, a semejanza de lo que ocurre en la celulosa no se ha desarrollado tanto, y no existe un modelo pseudo-mecanístico que resuma de forma aceptable la pirólisis de lignina.

Antal (1983b) sugirió la posibilidad de que la lignina se descomponga a través de dos mecanismos competitivos. Uno a temperatura moderada con formación de abundante sólido, y otro a temperaturas altas donde se forman principalmente CO, CO₂ y algunos hidrocarburos ligeros sin formación de residuo:



Debido, por una parte, al relativo éxito obtenido simulando el comportamiento de la pirólisis de lignina como una suma de los comportamientos en pirólisis de los "compuestos modelo" individuales, y por otra al gran rango de temperaturas en que se produce la descomposición de la lignina, se han propuesto

modelos que se basan en suponer que la descomposición de la lignina ocurre a través de un gran número de reacciones independientes entre sí, con marcadas diferencias en la energía de enlace. Este tipo de modelos se derivan del trabajo de Anthony y Howard (1981) -desarrollado inicialmente para estudiar la cinética de pirólisis de carbones- en el que se admite que un sólido se descompone a través de un número muy grande de reacciones en paralelo, todas ellas con el mismo factor pre-exponencial (o con un factor pre-exponencial función de la energía de activación) pero con distinta energía de activación. La contribución de cada una de las reacciones viene dada por una función de distribución de energías de activación:

$$\frac{V^* - V}{V^*} = \int_0^{\infty} \exp \left[-k_0 t \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right] f(E) dE \quad [2.9]$$

donde V es la cantidad de volátiles producidos a tiempo t , y V^* es la cantidad de volátiles producidos a tiempo infinito. Originalmente Anthony y Howard supusieron una distribución de energías de activación de tipo gausiano.

Avni y Coughlin (1985) utilizaron una modificación del modelo de Anthony y Howard admitiendo que la energía de activación depende de la conversión. Así dichos autores dividen la descomposición térmica de la lignina en dos partes: a conversiones por debajo de 0.4 la energía de activación es constante e igual a 171 kJ/mol, y por encima de 0.4 la energía de activación varía de forma lineal con la conversión ($E=13.96 + 69.42X$).

Tabla 2.3.- Valores de constantes cinéticas encontradas en la bibliografía para distintos tipos de biomásas.

Investigador	Técnica	Rango T (°C)	Material utilizado	k_p (s ⁻¹)	E (kJ/mol)
Suuberg y col. (1978) ⁺	---	---	Lignina	10 ⁹ -10 ²²	125-292
Wenzl (1970) ⁺	---	---	Lignina	---	97.8
Domburg y Seergeeva (1969) ⁺	---	---	Lignina	---	71-158
Tang (1967) ⁺	---	---	Lignina	0.93	37.6
McCarter (1970)**	---	---	Celulosa	---	169.3
Murphy (1962)**	---	---	Celulosa	---	164.7
Stamm (1956)***	Baño de metal fundido	167-300	Chapa de picea	2.82 10 ⁷	124.6
Stamm (1956)*	Horno	93-250	Resina de abeto	5.6 10 ¹¹	123.3
Stamm (1956)	Horno	112-220	Serrín de abeto	1.83 10 ¹⁹	104.5
Stamm (1956)	Horno	110-220	Celulosa de abeto	3.33 10 ⁹	108.7
Stamm (1956)	Horno	110-220	Hemicelulosa de abeto	3.66 10 ¹⁰	107.4
Stamm (1956)	Horno	110-220	Lignina de abeto	1.40 10 ¹⁰	96.1
Roberts y Clough (1963)***	Horno tubular	353-505	Madera de haya	1513.3	62.7
Lipska y Parker (1966)	Lecho fluidizado	250-300	α-Celulosa	1.66 10 ¹⁶	223.6

* Datos de Tran y Rai (1970); ** Datos de Antal y col. (1980); Datos de Nunn y col. (1985b); + Datos de Nunn y col. (1985a); ++ datos de Avni y Coughlin (1985).

Tabla 2.3.- (Continuación). Valores de constantes cinéticas encontradas en la bibliografía para distintos tipos de biomasas.

Investigador	Técnica	Rango T (°C)	Material utilizado	k_0 (s ⁻¹)	E (kJ/mol)
Borooah y Long (1976)*	Lecho fluidizado	180-330	Madera	0.053	84.0
Barooah y Long (1976)*	Lecho fluidizado	180-400	Celulosa	4.00 10 ³	71.1
Chaterjee (1965)**	Lecho fluidizado	---	Celulosa	---	175.6
Lipska y Wodley (1969)**	Lecho fluidizado	---	Celulosa	---	175.6
Verdú (1988)	Lecho fluidizado	400-460	Cáscara de almendra	4.64 10 ⁵	99.9
Verdú (1988)	Pyroprobe 100	460-605	Cáscara de almendra	1.56 10 ⁴	74.8
García (1993)	Pyroprobe 1000	700-900	Residuos sólidos urbanos	2214	44.8
Martin (1965)**	Radiación	---	Celulosa	---	125.4
Shivadev y Emmons (1974)**	Radiación	---	Celulosa	---	108.7
Cutler y Antal (1987)	Reactor de flujo de vapor	690-820	1-3 Dioxolano (modelo de levovoglucosano)	9.69 10 ¹¹	214.4
Hajaligol y col. (1982)	Reactor de parrilla	300-1000	Celulosa	1.99 10 ⁸	132.9
Lewellen y col. (1976)	Reactor de parrilla	---	Celulosa	---	139.6

* Datos de Tran y Rai (1970); ** Datos de Antal y col. (1980); Datos de Nunn y col. (1985b); + Datos de Nunn y col. (1985a); ++ datos de Avni y Coughlin (1985).

Tabla 2.3.- (Continuación). Valores de constantes cinéticas encontradas en la bibliografía para distintos tipos de biomásas.

Investigador	Técnica	Rango T (°C)	Material utilizado	k_0 (s ⁻¹)	E (kJ/mol)
Nunn y col. (1985a)	Reactor de parrilla	327-1127	Lignina molida	3.39 10 ⁵	81.9
Nunn y col. (1985b)	Reactor de parrilla	327-1127	Madera de ocazol	3.38 10 ⁴	69.0
Thurner y Mann (1981)	Reactor tubular	300-400	Madera	2.47 10 ⁶	106.6
Agrawal (1988c)	TGA	---	Papel whatman	1.53 10 ¹⁴	204.8
Agrawal (1988c)	TGA	---	Papel de periódico	1.67 10 ⁶	109.9
Agrawal (1988c)	TGA	---	Papel Kraft	2.83 10 ¹¹	168.9
Hastaoglu y Berruti (1989)	TGA	373-528	Madera	3.28 10 ¹⁹	154.8
Varhegyi y col. (1989)	TGA	200-450	Celulosa	3.98 10 ¹⁷	234.0
Tran y Rai (1979)	TGA dinámico	100-800	Corteza de abeto	2.13 10 ¹⁸	201.4
Mack y Donalson (1967)*	TGA dinámico	300-450	Algodón	---	172.2
Pattabhi y col. (1981)	TGA dinámico	130-950	Estiércol	1.66 10 ¹³	174.7
Antal y col (1980)	TGA dinámico	110-600	Celulosa	7.00 10 ⁹	153.0
Bilbao y col. (1987a)	TGA dinámico	menor 330	Celulosa	5.00 10 ¹⁷	227.0

* Datos de Tran y Rai (1970); ** Datos de Antal y col. (1980); Datos de Nunn y col. (1985b); + Datos de Nunn y col. (1985a); ++ datos de Avni y Coughlin (1985).

Tabla 2.3.- (Continuación). Valores de constantes cinéticas encontradas en la bibliografía para distintos tipos de biomásas.

Investigador	Técnica	Rango T (°C)	Material utilizado	k_0 (s ⁻¹)	E (kJ/mol)
Cordero y col. (1990)	TGA dinámico	---	Celulosa	4.70 10 ¹²	182.7
Cordero y col. (1990)	TGA dinámico	---	Lignina Kraft de eucalipto	0.655	36.7
Cordero y col. (1991)	TGA dinámico	---	Madera de eucalito. 2	1.14 10	101.8
Cordero y col. (1991)	TGA dinámico	---	procesos	2.07 10 ⁻³	12.5
Cordero y col. (1991)	TGA dinámico	---	Madera de encina. 2	1.13 10 ⁵	89.5
Cordero y col. (1991)	TGA dinámico	---	procesos	6.08 10 ⁻³	18.9
Cordero y col. (1989)	TGA dinámico	---	Madera de alcornoque. 2	2.42 10 ⁵	92.6
Cordero y col. (1989)	TGA dinámico	---	procesos	9.46 10 ⁻³	18.1
Cordero y col. (1989)	TGA dinámico	---	Madera de pino. 2	1.45 10 ⁵	90.1
Cordero y col. (1989)	TGA dinámico	---	procesos	1.97 10 ⁻³	7.9

* Datos de Tran y Rai (1970); ** Datos de Antal y col. (1980); Datos de Nunn y col. (1985b); + Datos de Nunn y col. (1985a); ++ datos de Avmi y Coughlin (1985).

Tabla 2.3.- (Continuación). Valores de constantes cinéticas encontradas en la bibliografía para distintos tipos de biomásas.

Investigador	Técnica	Rango T (°C)	Material utilizado	k_0 (s ⁻¹)	E (kJ/mol)
Avni y Coughlin (1985)	TGA dinámico	100-700	Lignina	1.59 10 ¹⁰	Si X < 0.4 58+290X Si X > 0.4
Krieger y Chen (1981) ⁺⁺	TGA dinámico	160-680	Lignina	2.810 ⁴	171 25.1
Tang y Eickner (1964) ⁺⁺	TGA dinámico	410-1890	Lignina	5400	45.1
Ramiah (1970) ⁺⁺	TGA dinámico	280-344	Lignina	5.9 10 ⁷	100.8
Hirata (1973) ⁺⁺	TGA dinámico	344-435	Lignina	336	37.6
Urban y Antal (1982)	TGA dinámico y DSC	245-330	Lignina	---	54.3
Arsenau (1971)	Tga dinámico y DSC	---	Lignina	2.58 10 ¹⁴	145.4
Akita y Kase (1967)*	TGA dinámico y DTA	100-600	Lodos residuales	1.00 10 ¹⁸	130.4
Datos de Tran y Rai (1970); ** Datos de Antal y col. (1980); Datos de Nunn y col. (1985a); ++ datos de Avni y Coughlin (1985).	TGA dinámico y DSC	285-320	Celulosa	---	189.8
	TGA dinámico y DTA	250-330	Celulosa modificada	1.66 10 ¹⁰	133.8

* Datos de Tran y Rai (1970); ** Datos de Antal y col. (1980); Datos de Nunn y col. (1985b); + Datos de Nunn y col. (1985a); ++ datos de Avni y Coughlin (1985).

Tabla 2.3.- (Continuación). Valores de constantes cinéticas encontradas en la bibliografía para distintos tipos de biomásas.

Investigador	Técnica	Rango T (°C)	Material utilizado	k_p (s ⁻¹)	E (kJ/mol)
Leu (1975)*	TGA dinámico y DTA	250-450	Picea	2.66 10 ¹⁸	216.9
Leu (1975)*	TGA dinámico y DTA	250-450	Madera roja	5.50 10 ¹⁷	184.7
Arsenau (1971)	TGA dinámico y DSC	250-280	Celulosa	---	151.3
Chatterjee y Conrad (1966)	TGA estático	270-310	Algodón	---	138-277
Maa (1971)*	TGA estático	400-1200	madera de abedul	---	31.1
Maa (1971)*	TGA estático	400-1200	Abeto	---	14.6
Pyle y Zaror (1984)	TGA estático	380-500	Madera de pino	200-300	66.0-69.0
Browne y Tang (1962)*	TGA estático y DTA	200-400	Madera de ponderosa	---	149.6
Madorsky y col. (1956)**	TGA y TC en vacío	---	Algodón	---	209.0
Ramiah (1970)**	TGA y TC en vacío	---	Celulosa	---	150.5-250
Tang (1964)**	TGA y TC en vacío	---	Celulosa	---	234.1
Tang y Neil (1964)**	TGA y TC en vacío	---	Celulosa	---	221-234
Klein y Virk (1983)	Tubo cerrado	300-500	feniltilfeniléter (como modelo de lignina)	1.26 10 ¹¹	188.1

* Datos de Tran y Rai (1970); ** Datos de Antal y col. (1980); Datos de Nunn y col. (1985b); + Datos de Nunn y col. (1985a); ++ datos de Avni y Coughlin (1985).

Tabla 2.4.- Modelos y constantes cinéticas encontradas en la bibliografía para la pirólisis de celulosa.

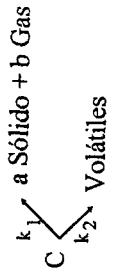
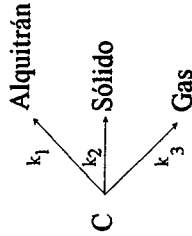
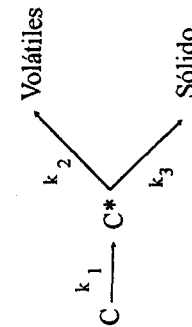
Investigador	Modelo cinético	k (min ⁻¹)	E (kJ/mol)
Bradbury y col. (1979)		$k_{01} = 7.9 \cdot 10^{11}$ $k_{02} = 1.9 \cdot 10^{16}$	$E_1 = 153.1$ $E_2 = 197.9$
Agrawal 1988		<p>Descomposición global $(k_1 + k_2 + k_3)$ $k_0 = 2.0 \cdot 10^{16}$</p>	<p>Descomposición global $(k_1 + k_2 + k_3)$ $E = 200.6$</p>
Bradbury y col. (1979) (modelo modificado)		<p>Formación de sólido $k_{02} = 3.0 \cdot 10^{13}$ $k_{01} = 1.7 \cdot 10^{21}$ $k_{02} = 7.9 \cdot 10^{11}$ $k_{03} = 1.9 \cdot 10^{16}$</p>	<p>Formación de sólido $E_2 = 178.9$ $E_1 = 242.4$ $E_2 = 153.1$ $E_4 = 179.9$</p>
Papel de filtro			

Tabla 2.4.- (Continuación). Modelos y constantes cinéticas encontrados en la bibliografía para la pirólisis de celulosa.

Investigador	Modelo cinético	k (min ⁻¹)	E (kJ/mol)
Alves y Figueiredo(1989)	$C \xrightarrow{k_1} a R + (1-a) \text{ Gas}$	Papel de filtro	Papel de filtro
* Papel de filtro	$\xrightarrow{k_2} b R + (1-b) \text{ Gas}$	$k_{01} = 7.3 \cdot 10^{13}$	$E_1 = 174$
** Algodón	$\xrightarrow{k_3} c R + (1-c) \text{ Gas}$	$k_{02} = 1.9 \cdot 10^{14}$	$E_2 = 178$
		$k_{03} = 1.2 \cdot 10^{14}$	$E_3 = 179$
		$a=0.75; b=0.99; c=0.22$	
		Algodón	Algodón
		$k_{01} = 1.3 \cdot 10^{11}$	$E_1 = 139$
		$k_{02} = 4.2 \cdot 10^{12}$	$E_2 = 157$
		$k_{03} = 1.1 \cdot 10^{17}$	$E_3 = 209$
		$a=0.87; b=1.00; c=0.16$	
Agrawal (1988b)			
Modelo de Kilzer y Broido (1965) modificado			
α -Celulosa			


```

    graph TD
      C -- k2 --> C_star[C*]
      C -- k1 --> Alquitran
      C -- k3 --> Gas
      C_star -- k3 --> Gas
      C_star -- k4 --> Sólido
    
```

2.5.- CONTAMINACIÓN PRODUCIDA POR PIRÓLISIS:

Quizá el apartado más polémico sobre la pirólisis de biomásas y, en general, de cualquier método de descomposición de residuos, es el correspondiente al estudio de la contaminación producida por el proceso. Varios cientos de compuestos diferentes se producen durante la pirólisis, y algunos de ellos no han sido todavía identificados. Si estos productos no son recogidos para su aprovechamiento y, por el contrario, son descargados al medio ambiente, pueden ser considerados como contaminantes en mayor o menor grado del aire, agua o suelo. Este es el caso de muchas tecnologías industriales de pirólisis operando actualmente en Europa para la producción de carbón vegetal, que no recuperan los compuestos volátiles que generan.

Estos compuestos se clasifican en tres grupos (Mezerette y Girard, 1991):

- Partículas sólidas
- Gases no condensables.
- Compuestos condensables u orgánicos piroleñosos.

Partículas sólidas:

Con los gases emitidos siempre se detecta el arrastre de partículas sólidas; sin embargo las partículas que escapan de los hornos de pirólisis son más grandes que las producidas bajo incineración, con lo que pueden ser eliminadas más fácilmente en ciclones u otros tipos de equipos. (Aberley y col., 1977).

Según Mezerette y Girard (1991), en EE.UU se han llevado a cabo varios ensayos sobre emisiones de polvo en plantas de quemado de madera, variando las condiciones de operación (favoreciendo los procesos de pirólisis, bajo contenido en oxígeno). Concluyeron lo siguiente:

- Las emisiones de polvo aumentan a medida que las condiciones se aproximan más a la pirólisis (deficiencia de oxígeno).

-Las partículas emitidas son todas de muy pequeño tamaño (hasta 17 μm de diámetro medio), lo cual facilita la dispersión y entrada en las vías respiratorias aumentando las afecciones pulmonares en lugares donde la madera se usa extensamente como fuente de energía.

Aunque estos resultados pueden variar dependiendo de los sistemas utilizados y las condiciones de operación, no deben olvidarse al diseñar un proceso de pirólisis. Los efectos perjudiciales que tiene el polvo procedente de los procesos de pirólisis, se ve reforzado por la formación de aglomerados de alquitrán y sólido, aumentando mucho la toxicidad de éste.

Las investigaciones de los efectos de las partículas sobre los vegetales son escasas. Se sabe, sin embargo, que se pueden depositar sobre la superficie de las hojas inhibiendo la fotosíntesis, o afectar a los animales que se comen estas plantas.

Los contaminantes en partículas penetran en el hombre casi exclusivamente a través del sistema respiratorio y sus efectos inmediatos más importantes afectan al mismo. La intensidad de estos efectos depende del grado de penetración de las partículas en el sistema, así como de la toxicidad de las mismas. Las partículas de tamaño superior a 0.5 μm raramente pueden llegar hasta los alveolos y son eliminadas por diferentes mecanismos. La eliminación de las partículas inferiores a 0.5 μm es mucho menos rápida que en los conductos mayores, pues las membranas alveolares no tienen mucosas ni cilios que las cubran. El tiempo de residencia antes de ser eliminadas se mide en semanas, meses e incluso años. (Stoker y Spencer, 1981).

Las partículas transportadas por el viento, incluyendo hollín, polvo, humos y neblinas, pueden causar una amplia gama de daños a los materiales. La extensión y tipo de los mismos depende de la composición química y del estado físico del contaminante. Los daños pasivos se deben a la caída de los materiales, que se asocian creando la necesidad de lavados más frecuentes. Los procesos de limpieza debilitan los materiales. Se producen daños químicos cuando las partículas son corrosivas, o cuando transportan sustancias corrosivas adsorbidas o absorbidas. (Stoker y Spencer, 1981).

Gases no condensables

Los gases no condensables incluyen fundamentalmente: CO, CO₂, hidrocarburos, H₂, SO_x y NO_x.

No se han detectado efectos detrimentales en plantas superiores sujetas a exposiciones al CO durante una a tres semanas, a concentraciones de 1 a 100 ppm. Ya que los niveles de CO raramente alcanzan las 100 ppm, incluso en cortos períodos de tiempo, por el momento parece improbable un impacto significativo sobre la vegetación y los microorganismos asociados. Sin embargo está demostrado que la exposición del hombre a elevadas concentraciones de CO puede conducir a la muerte. El monóxido de carbono representa una amenaza para la salud por su capacidad de reaccionar con la hemoglobina (Hb) de la sangre. La hemoglobina funciona normalmente en la sangre como un sistema de transporte, que lleva oxígeno en forma de oxihemoglobina (O₂Hb) desde los pulmones hasta las células somáticas, y CO₂ desde éstas hasta los pulmones (como CO₂Hb). La hemoglobina también puede formar un compuesto, la carboxihemoglobina (COHb), con el CO. La afinidad del CO por la hemoglobina es más de 200 veces superior a la del O₂. Los efectos del CO sobre la salud se estudian generalmente en términos de porcentaje de COHb en sangre.

Los **hidrocarburos** ligeros no presentan ningún efecto directo sobre el hombre a las concentraciones ambientales actuales, los datos experimentales obtenidos de las investigaciones sobre hombres y animales indican que los hidrocarburos alifáticos sólo presentan efectos nocivos a concentraciones cientos o miles de veces superiores a las que se dan actualmente en la atmósfera. No se ha informado de efectos para niveles inferiores a las 500 ppm. Los hidrocarburos aromáticos constituyen una amenaza mucho mayor que los alifáticos. Los vapores son mucho más irritantes para las membranas mucosas, y pueden causar lesiones sistemáticas al ser inhalados y algunos como el benceno son cancerígenos. No obstante no se conocen efectos para concentraciones atmosféricas inferiores a 25 ppm. El etileno es el único hidrocarburo que se sabe que presenta efectos adversos para la vegetación a concentraciones ambientales de menos de 1 ppm. El acetileno y el propileno muestran cierta toxicidad hacia las plantas, pero sólo a

concentraciones 60 y 500 veces más altas que el etileno. El efecto principal de este último sobre las plantas es la inhibición del crecimiento. También provoca cambios de color en las hojas y la muerte de las plantas florales.

Dados los bajos contenidos en azufre y nitrógeno de la biomasa (exceptuando, quizá, ciertos residuos agrícolas con elevado contenido en N) en los procesos de pirólisis de biomasa las cantidades de SO_x y NO_x producidas son muy pequeñas. En cualquier caso, el azufre aparece en los gases como SO_2 o como SO_3 . Dada la atmósfera inerte en que se desarrolla la pirólisis, los niveles de óxido de azufre producidos por esta vía son más bajos que los alcanzados por incineración. Dependiendo de la composición de las cenizas, una proporción de los óxidos de azufre de los gases puede sufrir una reacción gas sólido, quedando atrapados en la ceniza (Aberley y col., 1977). la proporción de SO_2 a SO_3 depende de la temperatura, composición de los gases y presencia o ausencia de material catalítico en las cenizas. En la incineración un exceso de oxígeno favorece la oxidación a SO_3 , pero, al tratarse de una reacción lenta, generalmente sólo un 2-4% de azufre aparece como trióxido.

La cantidad de NO_x producido en un sistema de pirólisis, es mucho menor al emitido en un incinerador. Así Mori (1979) al pirolizar residuos sólidos en un horno rotatorio obtiene valores de 76 ppm para la concentración media de NO_x , mientras que en un incinerador es del orden de 152 ppm. Esto se debe a que, aunque la temperatura en el horno de pirólisis e incinerador sean del mismo orden, la ausencia de oxígeno durante la pirólisis inhibe la generación de óxidos de nitrógeno. Si el NO_x se combina con las partículas de carbón presentes, queda reducido drásticamente, (Synder, 1978):



La emisión de óxidos de nitrógeno al ambiente desencadena reacciones fotoquímicas (estimuladas por la luz ultravioleta solar) produciendo una variedad de compuestos nitrooxigenados capaces de ocasionar irritación de los ojos y reducción de la visión.

Sustancias condensables

Las sustancias condensables producidas en pirólisis están formadas, por una parte, por una fracción acuosa en la que abundan ácidos tales como el acético, fórmico o propiónico junto con compuestos fenólicos tóxicos y no biodegradables. Sin embargo, los subproductos de pirólisis más tóxicos son los compuestos orgánicos policíclicos (COP) y las sustancias orgánicas nitrogenadas, presentes en la fracción alquitranosa. Todos ellos tienen una gran actividad mutagénica y cancerígena.

Los 671 contaminantes orgánicos presentes en la atmósfera y listados por el EMIC (Environmental Mutagen Information Centre) han sido clasificados en 4 grupos: (Mezerette y Girard; 1991)

Actividad cancerígena comprobada.

Probablemente cancerígeno

Sustancias que favorecen la presencia de tumores, o co-cancerígenas.

Mutagénicas.

De estos 671 contaminantes, 77 son biológicamente activos, con la distribución que se muestra en la Figura 2.21.

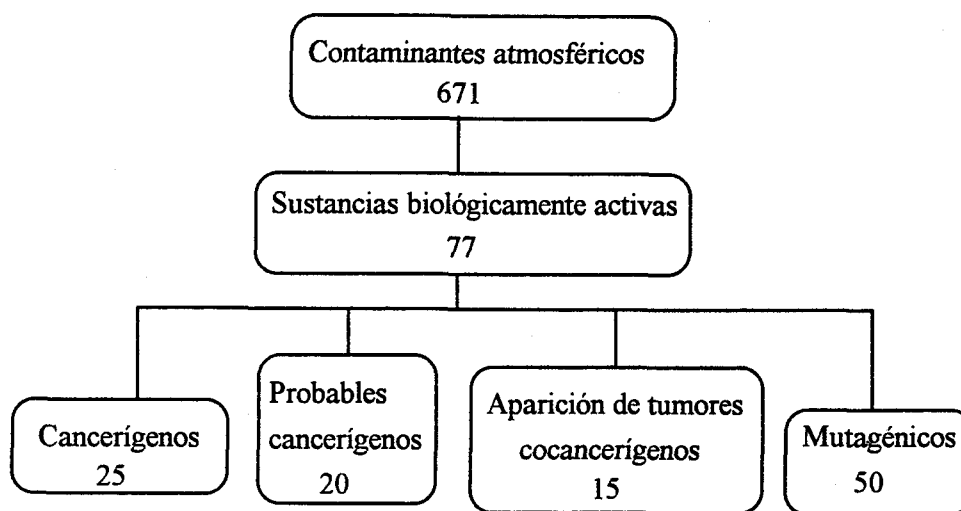


Figura 2.21.- Contaminantes atmosféricos activos

De los 77 contaminantes biológicamente activos 30 han sido encontrados en los alquitranes de pirólisis. Además se han encontrado 49 compuestos nitrogenados no incluidos en la lista anterior, pero el hecho de que no hayan sido detectados en la atmósfera no elimina su carácter tóxico (Mezerette y Girard, 1991).

**ESTUDIOS SOBRE PIRÓLISIS REALIZADOS EN EL DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE.**

El departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante comenzó, hace doce años una línea de investigación sobre la pirólisis de residuos orgánicos. Esta línea de trabajo comenzó con el estudio de la pirólisis de cáscara de almendra a temperaturas moderadas (300-600°C) (Verdú, 1988; Font y col. 1986; 1990a; 1990b) y elevadas (hasta 950°C) (Devesa, 1990; Font y col., 1988; 1993a), en un reactor de lecho fluidizado y en un equipo analítico Pyroprobe 100. Este estudio se centró en la variación de los rendimientos de los productos obtenidos (mayoritariamente líquidos a temperaturas moderadas y gases a temperaturas altas) con la temperatura, tiempo de residencia de los volátiles dentro del reactor y varios catalizadores de carácter ácido-base.

Por otra parte, se ha realizado un análisis cinético del proceso de pirólisis de cáscara de almendra utilizando el reactor de lecho fluidizado equipo Pyroprobe y TG, obteniéndose parámetros cinéticos del mismo orden que los indicados en la bibliografía, y valores en rendimiento de gases teóricos que tenían una buena concordancia con los obtenidos experimentalmente (Font y col 1991, 1993b).

Hace seis años se amplió la investigación al estudio de la pirólisis de residuos sólidos urbanos (García, 1991; García y col., 1992), lignina (Caballero 1992; Caballero y col. 1993; Caballero y col. 1995), línea en la que queda enmarcada la presente memoria, celulosa (Conesa y col. 1995); y residuos plásticos (Conesa 1994; Conesa y col 1994), adecuando siempre, tanto el método experimental y los parámetros de estudio como el tratamiento de datos, a cada caso en concreto.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.- OBJETIVOS.

3.- OBJETIVOS.

Los objetivos de la presente investigación han sido profundizar en el conocimiento de la pirólisis de lignina como vía de aprovechamiento de la lignina como tal o como resultado de los procesos industriales (fundamentalmente la industria papelera) -especialmente desde el punto de vista de la cinética de descomposición global-, y en el desarrollo de un equipo sencillo para la determinación de productos secundarios de pirólisis. El estudio se ha centrado en cuatro aspectos fundamentalmente:

1.- Análisis cinético de la lignina a velocidades de calefacción lenta. Desarrollo de un modelo cinético que permita explicar las características de la pirólisis de lignina a estas velocidades de calefacción.

2.- Estudio cinético del proceso de pirólisis y de los procesos de transmisión de calor a velocidades de calefacción elevadas y comparación con los procesos a velocidades de calefacción moderadas.

3.- Análisis de los rendimientos de los gases mayoritarios que se pueden obtener por las reacciones de descomposición de lignina junto con las reacciones de craqueo de los alquitranes generados, en atmósfera inerte y a velocidades de calefacción muy elevadas.

4.- Diseño, construcción, modelización y versatilidad del sistema Pyroprobe-reactor-cromatógrafo de gases, que permita estudiar las reacciones primarias y secundarias de pirólisis, tanto desde el punto de vista de rendimientos de diferentes productos como desde el punto de vista cinético.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4.- MATERIALES Y MÉTODOS.

4.-MATERIALES Y MÉTODOS

4.1.- LIGNINA.

En la presente investigación se ha trabajado con dos tipos de lignina, Lignina Klason o "lignina al ácido sulfúrico", y lignina Kraft o "lignina al sulfato".

4.1.1.- LIGNINA KLASON

La lignina Klason se obtuvo a partir de cáscara de almendra. El proceso de separación consta de dos etapas.

En una primera etapa se somete a la cáscara de almendra (4 ó 5 g) a un proceso de extracción "Soxhlet" con una mezcla de Etanol (95%) - Benceno en relación (1-2 vol-vol) a una velocidad mínima de 4 a 6 sifonaciones por hora y con un mínimo de 24 sifonaciones. Para determinar la cantidad de materia extraíble se elimina el disolvente en un rotavapor y se determina por pesada. El residuo se determina por pesada a 105°C. (ASTM D1105-56; 1972).

En una segunda etapa, por cada gramo de material extraído se añaden 15 ml de ácido sulfúrico del 72% y se mantiene el contacto durante dos horas entre 18 y 20°C. A continuación se añaden 560 ml de agua destilada por gramo de muestra inicial (para pasar de ácido sulfúrico del 32 al 3%), se conecta un refrigerante y se mantiene a ebullición durante 4 horas. Se deja después sedimentar y se filtra, El sólido resultante (lignina) se debe lavar con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado no sea ácido (mínimo 500 ml de agua destilada por gramo de muestra inicial). Los resultados obtenidos del análisis de la cáscara de almendra son:

Extraíbles (% en peso sobre cáscara de almendra seca) = 1.79 %

Lignina Klason (% en peso sobre cáscara de almendra seca) = 30.7 %

Análisis elemental (% en peso sobre lignina seca):

C= 54.6% H= 5.62% O=39.6% S=0%

4.1.2.- LIGNINA KRAFT

Al contrario de lo que ocurría en la lignina Klason, que es una lignina de laboratorio, la lignina Kraft utilizada en la presente investigación es un residuo industrial procedente del proceso al sulfato de fabricación de papel.

El líquido de desecho del que se extraen las ligninas alcalinas se conoce con el nombre de agua negra. La madera se descorteza y se desmenuza, y luego se cuece con un líquido fuertemente alcalino de una a tres horas a 170-180°C. Por lo general se disuelve más del 50% de la madera. Las fábricas de pulpa al sulfato usan como líquido de cocción una mezcla al 10% en moles de hidróxido sódico y 20 % en moles de sulfuro de sodio (a diferencia del proceso a la sosa que solamente usa hidróxido sódico).

La protolignina de la madera sometida a la acción de disoluciones de hidróxido sódico, con o sin sulfuro, se convierte en lignato de sodio, muy soluble en disoluciones fuertemente alcalinas.

La lignina se obtiene entonces del agua negra en un proceso que tiene dos fases. En la primera se produce una precipitación de lignato sódico que se consigue añadiendo lentamente una disolución al 10% de H_2SO_4 . La lignina obtenida tras filtrar y secar contiene aproximadamente un 12% en cenizas. La lignina definitiva se obtiene de la anterior por lavado en caliente, primero con una disolución de ácido sulfúrico al 1% y luego con agua en abundancia hasta dar negativa la prueba de sulfatos.

Dado que la lignina Kraft procede de un residuo industrial es necesario realizar una caracterización de ésta, ya que, como se ha comentado anteriormente, compuestos inorgánicos extraños a la lignina pueden influir, en mayor o menor medida, sobre el comportamiento en pirólisis de ésta. Los resultados son los siguientes.

Cenizas: (% sobre base seca, residuo a 900°C en aire)

$$\left. \begin{array}{l} \text{muestra 1} = 1.50\% \\ \text{muestra 2} = 1.50\% \\ \text{muestra 3} = 1.68\% \end{array} \right\} \text{Valor medio} = 1.56\%$$

Análisis elemental:

$$C = 63.91\% \quad H = 6.20\% \quad N = 0.81\% \quad \boxed{S = 1.69\%} \quad O = 27.41\%$$

Análisis por microscopía electrónica. Microscopio electrónico JSM-840 modelo JEOL, unido a un equipo de microanálisis mediante energía dispersiva en rayos X (EDX) y analizador LINK QX200:

Elemento Detectado	Muestra 1 (% peso)	Muestra 2 (% peso)	Muestra 3 (% peso)	Valor Medio
Na	1.52	1.75	1.34	1.54
S	3.01	3.30	2.89	3.07
Si	0.12	0.13	0.09	0.11
K	0.18	0.20	0.12	0.17

La microscopía electrónica hace un análisis puntual de la muestra (superficies del orden de $1\mu\text{m}$ de diámetro), tomando distintos puntos y efectuando luego una media entre ellos. Además se realiza un análisis referido a patrones ya incluidos en el software del equipo. Por lo tanto los resultados obtenidos sólo pueden considerarse como cualitativos y orientativos.

4.2.-PATRONES DE GASES

Como patrones para el análisis de gases se emplearon mezclas de hidrocarburos saturados (C1-C6) e insaturados (C2-C6) de concentración conocida, suministrados por la casa Alltech Associates Inc. Así mismo, se utilizaron mezclas de CO-He de la misma casa, y CO₂ procedente de un cilindro a presión suministrado por la casa SEO.

4.3.- PATRONES DE LÍQUIDOS

Para el análisis de líquidos se utilizaron como patrones: ácido acético (para análisis), alcohol metílico (para cromatografía) acetaldehído (para síntesis) de la casa Merk.

4.4.- ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS. MÉTODO DEL SIMPLEX FLEXIBLE

Dado que a lo largo de la presente memoria se va a recurrir a la minimización de funciones no lineales en varios de sus apartados, parece conveniente introducir una breve descripción del método utilizado (los métodos matemáticos específicos utilizados en cada apartado en particular se comentarán, si ello es necesario, en el momento de su introducción).

El Simplex Flexible es una técnica de minimización de funciones no lineales desarrollada por Nedler y Mead (1965), que no utiliza derivadas de la función a minimizar, sino que evalúa la función en cada uno de los vértices de un simplex (un hiperpoliedro de $n+1$ vértices en un espacio de n dimensiones) y efectúa una comparación de los valores de la función en cada uno de estos vértices, eliminando el que da un valor más elevado, y creando un nuevo vértice por reflexión del vértice que da el peor resultado con respecto a los restantes vértices del simplex. La repetición del proceso, eliminando los vértices que dan un mayor valor para Q (función objetivo), junto con ciertas reglas para reducir la reflexión, o bien para extenderla, permiten la obtención de los parámetros que minimizan dicha función simplemente por evaluación de la función con los distintos juegos de parámetros correspondientes a cada uno de los vértices del simplex.

Con el fin de simplificar la notación se define $\vec{C}_i = (C_1, C_2, \dots, C_m)$ el vector que especifica las coordenadas del vértice i del simplex, $Q(\vec{C}_i)$ el valor de la función correspondiente a ese vértice. Sea además $Q_u = \max(Q_i)$ correspondiente a \vec{C}_u y $Q_l = \min(Q_i)$ el correspondiente a \vec{C}_l . Sea B el centroide de todos los vértices del simplex excepto el $i = u$. El procedimiento de optimización consiste en

reemplazar el vértice \vec{C}_u por un nuevo vértice de acuerdo con el siguiente esquema:

1.- La reflexión del simplex da lugar a un nuevo vértice \vec{C}^* cuyas coordenadas son:

$$\vec{C}^* = (1 + \gamma_r) \vec{B} - \gamma_r \vec{C}_u \quad [4.1]$$

donde γ_r es el llamado coeficiente de reflexión, una cantidad positiva que generalmente suele ser la unidad. Sea $Q(C^*) = Q^*$. después de la reflexión pueden ocurrir tres posibilidades:

a) Si $Q_1 < Q^* < Q_u$ se reemplaza \vec{C}_u por \vec{C}^* . El simplex resultante se utiliza como simplex de partida para la etapa 1.

b) Si $Q^* < Q_1$ se extiende \vec{C}^* hasta \vec{C}^{**} por medio de la relación:

$$\vec{C}^{**} = \gamma_e \vec{C}^* + (1 - \gamma_e) \vec{B} \quad [4.2]$$

donde γ_e es el coeficiente de expansión, generalmente 2. Si $Q^{**} < Q_1$ se reemplaza \vec{C}_u por \vec{C}^* y se vuelve al punto 1. Si $Q^{**} > Q_1$ se reemplaza \vec{C}_u por \vec{C}^* y se vuelve al punto 1.

c) Si $Q^* > Q_i$ para todo $i \neq u$, es decir, si al reemplazar \vec{C}_u por \vec{C}^* se obtiene un punto que da el máximo de $Q(C^*)$, se define un nuevo \vec{C}_u que puede ser el anterior \vec{C}_u o bien \vec{C}^* dependiendo del que de un menor valor de Q . A continuación se lleva a cabo una contracción, obteniéndose un nuevo punto \vec{C}^{**} por la relación:

$$\vec{C}^{**} = \gamma_c \vec{C}^* + (1 - \gamma_c) \vec{B} \quad [4.3]$$

donde γ_c es el coeficiente de contracción $0 \leq \gamma_c \leq 1$, normalmente 0.5. Se reemplaza \vec{C}_u por \vec{C}^{**} y se vuelve al punto 1, a menos que el vértice obtenido en

la contracción sea peor que $\min[Q(\vec{C}_u), Q(\vec{C}^*)]$ en cuyo caso se reemplazan todos

los vértices del simplex por $\frac{1}{2}(\vec{C}_i + \vec{C}_1)$ y se vuelve al punto 1.

2.- El proceso termina cuando:

$$\frac{\sum_i (Q_i - \bar{Q})^2}{m} \leq \varepsilon \quad [4.4]$$

donde ε es un valor pequeño elegido arbitrariamente y \bar{Q} es el valor medio de todos los Q_i .

El organigrama de cálculo correspondiente a la minimización por el método del simplex flexible se muestra en la Figura 4.1.

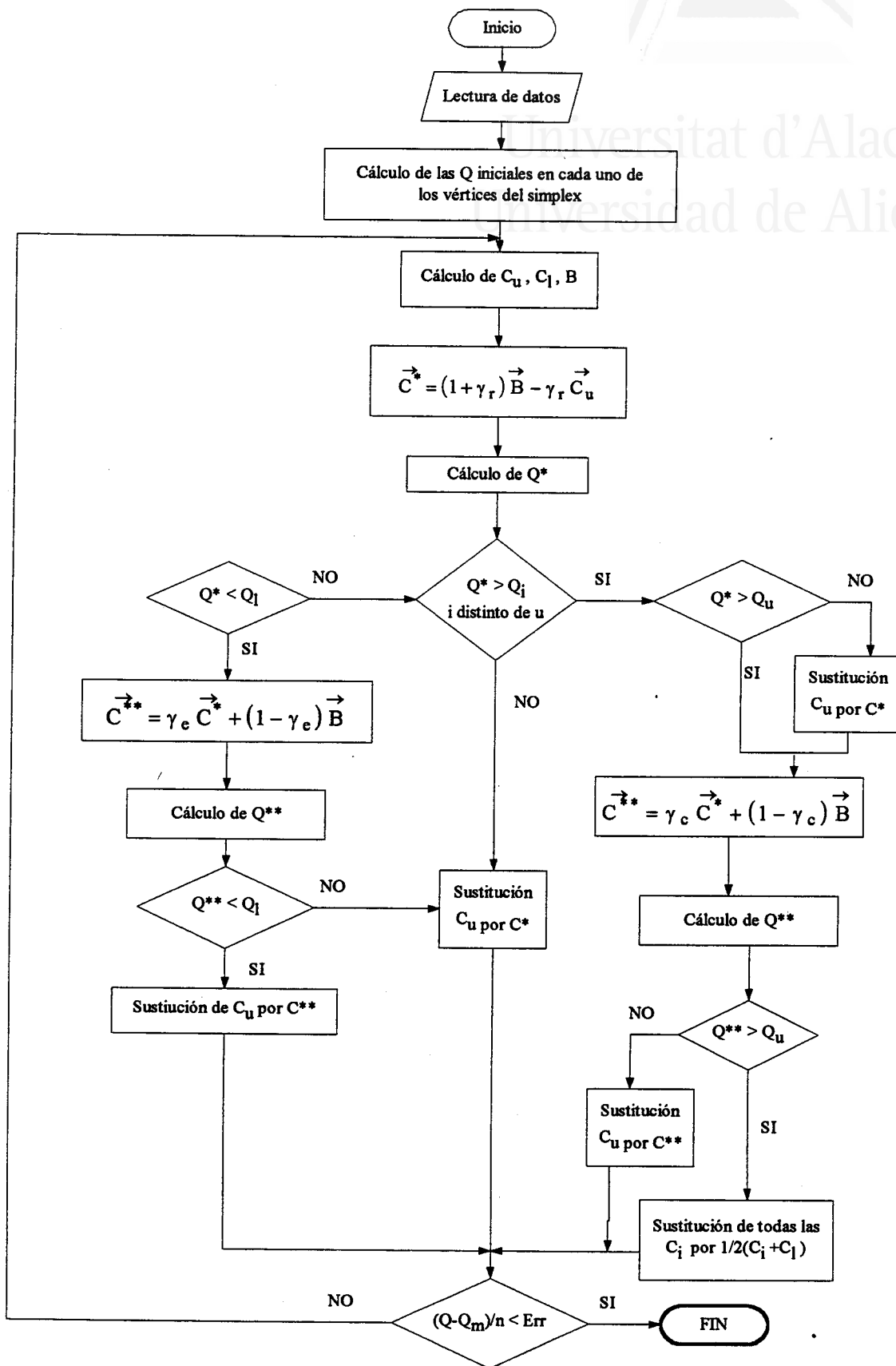


Figura 4.1.- Organigrama de cálculo mediante el método simplex flexible



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA PIRÓLISIS DE LIGNINA.

5.- ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA PIRÓLISIS DE LIGNINA.

5.1.- INTRODUCCIÓN.

El análisis termogravimétrico (TGA) es una de las técnicas más usadas para estudiar las reacciones primarias de descomposición que involucran a un sólido reaccionante y ha sido ampliamente utilizada para el estudio de la descomposición térmica de biomásas. La interpretación de experimentos, tanto isotermos como dinámicos (no-isotermos) proporciona información sobre la composición del material que se estudia (Agrawal, 1988c), orden de reacción (Alves y Figueiredo, 1988), constantes cinéticas de las reacciones que pueden tener lugar (Alves y Figueiredo, 1988; Font y col. 1991; Varhegyi y col, 1989; Cordero y col., 1989, 1990; Bilbao y col. 1987a, 1987b; ...).

En esta sección se presenta el estudio realizado sobre la descomposición térmica de lignina Kraft utilizando TGA dinámico, y que se ha centrado en los siguientes aspectos:

1.- Obtención de información sobre los procesos de descomposición térmica de lignina Kraft a distintas velocidades de calefacción (siempre dentro del rango de velocidades de calefacción moderada; hasta 100°C/min como máximo).

2.- Desarrollo de un "nuevo modelo cinético" para la descomposición térmica de lignina a velocidades de calefacción moderadas, y obtención de parámetros cinéticos.

3.- Comparación de los resultados obtenidos, con los datos encontrados en la bibliografía sobre cinética de pirólisis de lignina.

5.2.- EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

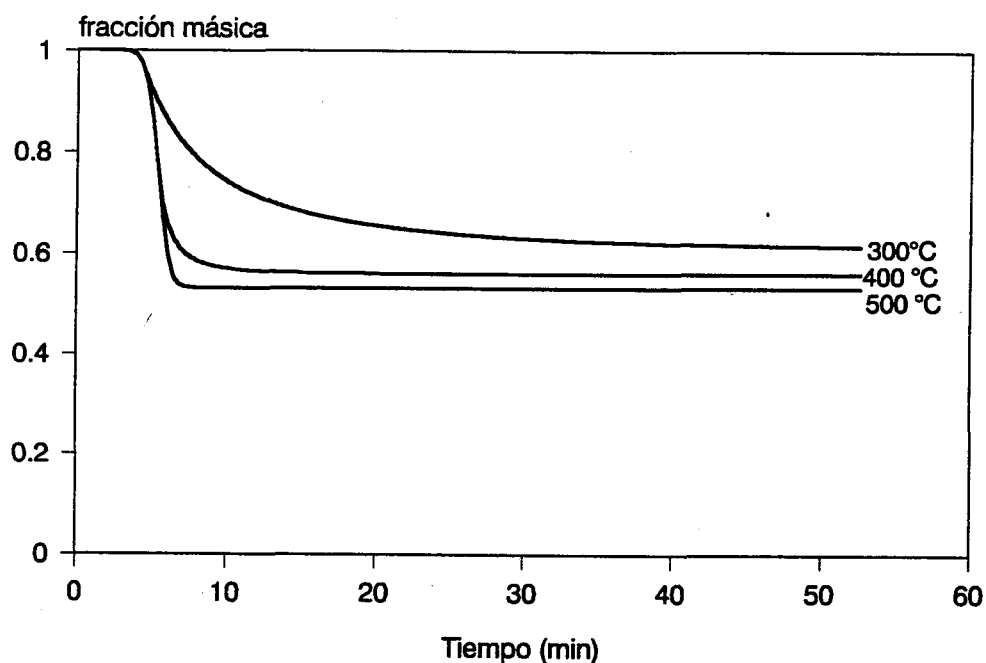
El equipo experimental utilizado para llevar a cabo el estudio termogravimétrico de la lignina ha sido una termobalanza Perkin-Elmer, modelo A7, controlada por un sistema PC AT compatible. La termobalanza incorpora un detector óptico que registra la desviación de la posición del portamuestras y envía una señal eléctrica a un motor de torsión, el cual corrige la posición del portamuestras durante los experimentos, de tal manera que la posición del portamuestras dentro del horno sea siempre la misma. La balanza está provista con un lector digital de masa con tres rangos de peso (10, 100, 1000 mg).

El horno de la termobalanza consiste en un cilindro de óxido de aluminio de 1.27 cm de diámetro por 1.9 cm de altura, rodeado por un hilo de platino. El hilo de platino actúa como calefactor y como sensor, ya que son el mismo elemento. El acoplamiento entre el hilo de platino y el cuerpo del horno es vía un material altamente conductor. La temperatura es controlada por un termopar situado en la parte inferior del platillo donde se sitúa la muestra y muy próximo a la misma. La temperatura del termopar se registra durante la mitad de un ciclo y se compara con la temperatura programada. La temperatura máxima que puede alcanzar el horno es de 1000°C. En cada experimento se registra la pérdida de peso y la temperatura en función del tiempo.

Todos los experimentos han sido llevados a cabo en atmósfera de nitrógeno, con un tiempo de purga mínimo de 30 minutos para asegurar la eliminación de aire del sistema y una atmósfera inerte desde el comienzo del experimento. La cantidad de muestra empleada en todos los casos fue de 7-8 mg. con un caudal de nitrógeno de 60 ml/min.

5.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO.

Se realizaron, en primer lugar, una serie de experimentos con una velocidad inicial de calefacción nominal de 50°C/min hasta diferentes temperaturas finales (entre 200 y 700°C), para mantener después la temperatura constante el tiempo suficiente hasta que no se producía pérdida de peso. Los experimentos fueron duplicados para calcular el error experimental, obteniéndose en todos los casos una diferencia inferior al 2%. La Figura 5.1 muestra algunas de las curvas de TG obtenidas.



*Figura 5.1.- Curvas experimentales de TG a diferentes temperaturas finales.
Velocidad inicial de calefacción 50°C/min.*

Como se puede observar en la Figura 5.1, la pérdida de peso total que experimenta la lignina depende fuertemente de la temperatura final a la que ésta sea sometida, al contrario de lo que ocurre con un sólido simple (carbonato cálcico por ejemplo) el cual, cuando comienza a descomponerse, lo hace para dejar la misma

cantidad de residuo sólido independientemente de la temperatura final, variando solamente la velocidad con que se produce la descomposición. Este comportamiento de la lignina había sido ya descrito por Iatridis y Gavalas en 1979 estudiando la pirólisis de lignina Kraft en un reactor de parrilla y por Bilbao y col. (1987) estudiando la pirólisis de celulosa en termobalanza observaron un comportamiento similar.

Por otra parte, y como se comentó en la introducción de la presente memoria, el residuo sólido producido en un proceso de pirólisis depende de la velocidad de calefacción. Así, es conocido que a velocidades de calefacción elevadas disminuye la cantidad de sólidos y alquitranes formados, aumentando la cantidad de gases. A velocidades de calefacción moderadas este efecto no es tan importante, pero puede ser significativo.

Se realizó, por lo tanto, otra serie de experimentos a distintas velocidades de calefacción, y con distintas rampas de temperatura hasta la misma temperatura final (Figura 5.2a; 5.2b) observándose en todos los casos que el peso total después del proceso era independiente de la velocidad de calefacción -siempre dentro del rango de velocidades de calefacción estudiado- a diferencia de lo que ocurre con la celulosa, en la cual disminuye la cantidad de sólido final cuando aumenta la velocidad de calefacción. En las Figuras 5.2a y 5.2b se representan las curvas por duplicado, lo que pone de manifiesto la gran reproducibilidad de las mismas.

Así pues, con los resultados anteriores se puede obtener una representación del residuo mínimo posible frente a la temperatura final de pirólisis, para la lignina Kraft. Dicha curva es independiente tanto del tiempo de pirólisis como de la velocidad de calefacción, dentro del rango de velocidades de calefacción moderadas. (Figura 5.3)

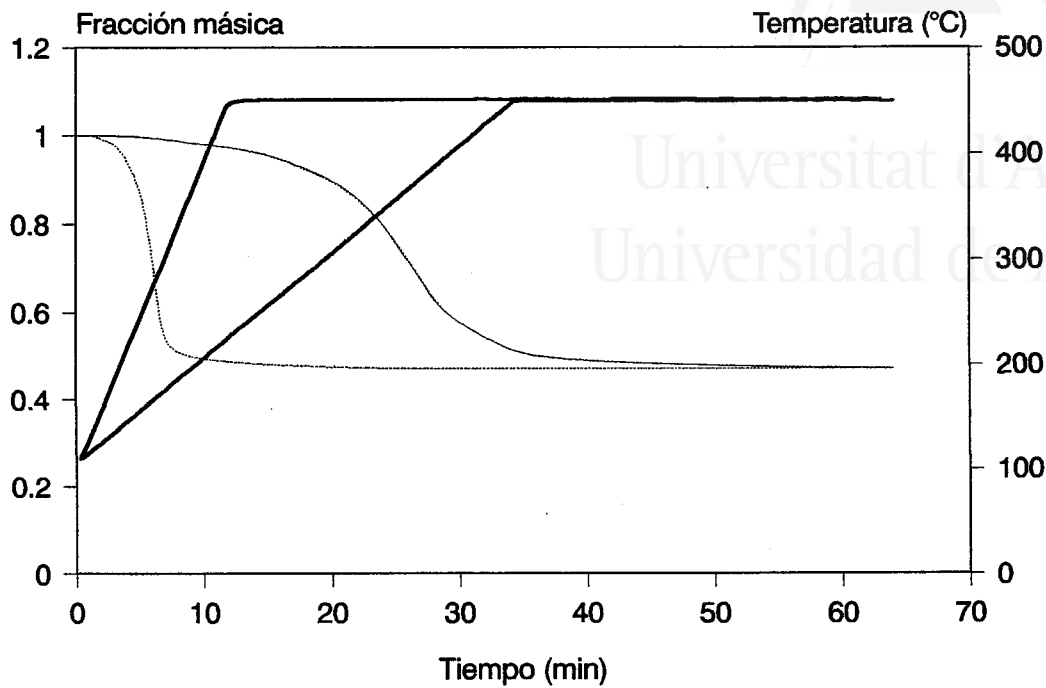


Figura 5.2a.- Curvas de TG hasta la temperatura final de 450°C con diferentes rampas de temperatura.

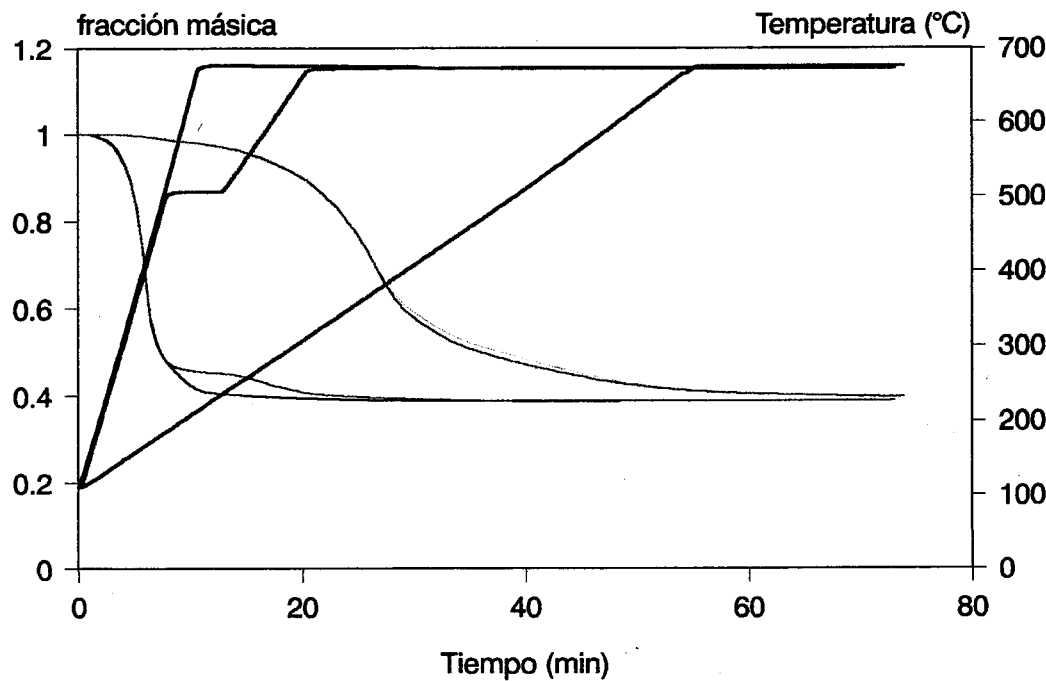


Figura 5.2b.- Curvas de TG hasta la temperatura final de 650°C con diferentes rampas de temperatura.

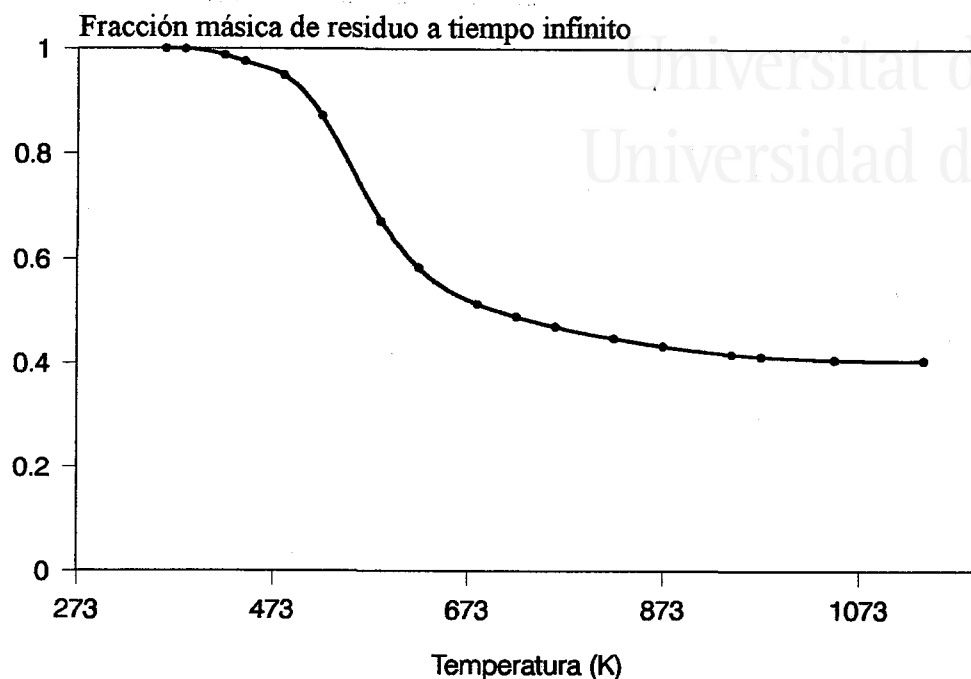


Figura 5.3.- Fracción máxima de residuo no pirolizable en función de la temperatura para la lignina Kraft.

Los resultados experimentales, obtenidos en TG, se pueden explicar si se considera a la lignina como un sólido heterogéneo formado por un gran número de "fracciones" diferentes, cada una de las cuales se descompone a una temperatura característica. Una fracción dada sólo puede comenzar a descomponerse si la temperatura del sólido es mayor o igual que una temperatura característica, " T_R ", de esta fracción. Así, si la temperatura de la lignina es T sólo aquellas fracciones cuya T_R sea menor o igual que T pueden comenzar a descomponerse.

Para determinar la fracción de biomasa o lignina en este caso que puede descomponerse a una temperatura dada se define una función de distribución de T_R . Sea dicha función de distribución la Función " $C(T_R)$ ". Siendo $C(T_R)dT_R$ la fracción de biomasa que puede comenzar a descomponerse a temperaturas comprendidas entre T_R y dT_R . Entonces, si la temperatura del sistema en un momento dado es T , el área incluida bajo la función C entre cero y $T_R=T$

corresponde a la porción de biomasa que puede sufrir descomposición, y consecuentemente:

$$\int_0^{\infty} C dT_R = 1 \quad [5.1]$$

Si T_{R1} es la temperatura a la cual el sólido comienza a descomponerse (comienza a descomponerse la primera de las fracciones), y T_{R2} es la mínima temperatura a la que todas las fracciones de biomasa han comenzado su descomposición, entonces:

$$\int_{T_{R1}}^{T_{R2}} C dT_R = 1 \quad [5.2]$$

La función de distribución $C(T_R)$ no se puede calcular de forma directa. Su forma viene determinada por el esquema de reacciones admitido para la descomposición de cada una de las fracciones de sólido. Los dos esquemas de reacción mas sencillos para la descomposición térmica de sólidos son:



donde s y v son los coeficientes de rendimiento expresados como "peso de sólido o volátil formado / peso de lignina descompuesto".

En el desarrollo de este modelo se considerará que cada fracción de la biomasa se puede descomponer mediante una ecuación del tipo [S.5.2] (que es equivalente a el [S.5.1] si ambas reacciones de este esquema tienen la misma energía de activación).

Si $R(T_R)$ es el peso de lignina que queda a tiempo infinito cuando la temperatura final de pirólisis es T_R , se puede escribir que:

$$R(T_R) = \int_{T_{R1}}^{T_R} s C dT_R + \int_{T_R}^{T_{R2}} C dT_R \quad [5.3]$$

En la ecuación anterior [5.3], la primera integral representa la fracción de residuo sólido formado a tiempo infinito entre T_{R1} y T_R , y la segunda integral es la fracción de lignina que no se ha descompuesto. (ver Figura 5.4). El coeficiente de rendimiento "s" puede variar de una fracción a otra, pero si se admite un valor constante de "s" para todas las fracciones, derivando la ecuación [5.3] con respecto a T_R se obtiene:

$$C(T_R) = \frac{d(R(T_R))}{s-1} \quad [5.4]$$

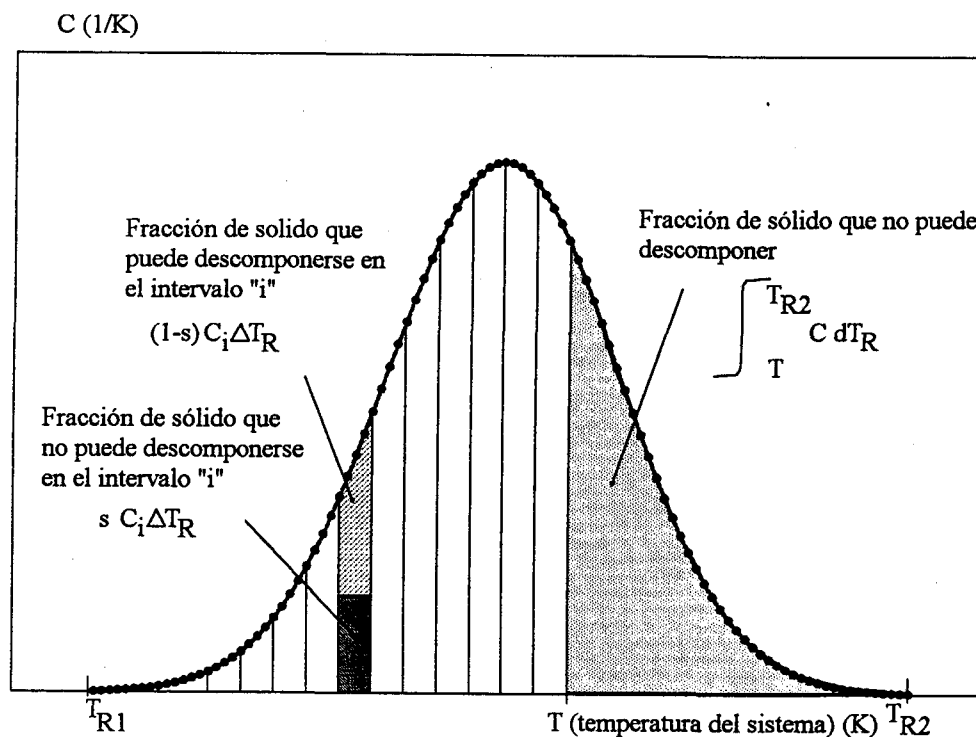


Figura 5.4.- Variación de la función C para la descomposición de biomasa.

Si el valor de "s" no se considera constante, la determinación de la función $C(T_R)$ se hace mucho más compleja. Por otra parte, la variación de "s" con T_R no se puede conocer "a priori", y habría que suponer distintas funciones o desarrollar un modelo que explicase las posibles variaciones del coeficiente de rendimiento. Dicho análisis requeriría, probablemente, técnicas experimentales adicionales al equipo de TG. No obstante la concordancia entre los datos experimentales y calculados justifican la aproximación de que "s" es constante, como se verá en las siguientes secciones.

El valor del coeficiente de rendimiento "s" se puede calcular si la ecuación [5.3] se aplica a todo el intervalo de descomposición, entre T_{R1} y T_{R2} , por lo tanto:

$$R(T_{R2}) = \int_{T_{R1}}^{T_{R2}} s C dT_R = s \int_{T_{R1}}^{T_{R2}} C dT_R = s \quad [5.5]$$

Consecuentemente, si se admite un valor de "s" constante, éste es igual al valor mínimo de peso de la curva $R(T_R)$ vs. T_R , valor que corresponde con el peso a tiempo infinito y a la temperatura más alta de operación, cuando la descomposición es máxima. La función $C(T_R)$ se puede calcular entonces a partir de la curva $R(T_R)$ frente a T_R y de la ecuación [5.4].

Junto al hecho de que las diferentes fracciones se descomponen a temperaturas distintas, cada una de las fracciones, probablemente, se descomponga con una ley cinética particular. Para calcular los parámetros cinéticos, la curva C se divide en pequeños intervalos de temperatura, ΔT_R , de tal manera que se admite que cada uno de los intervalos se descompone según el esquema [S.5.2], entonces.

$$\frac{dL_i}{dt} = -k'(T, T_R) L_i \quad [5.6]$$

$$\frac{dS_i}{dt} = s k'(T, T_R) L_i \quad [5.7]$$

donde L_i , y S_i , son la lignina y el residuo sólido, presentes en un momento dado en el intervalo i . Y por lo tanto, el peso total en un instante dado en el intervalo i será:

$$w_i = S_i + L_i \quad [5.8]$$

donde el valor w_i se suele expresar como "masa del intervalo i en un momento dado dividido entre la masa inicial de dicho intervalo".

Dado que en la termobalanza es imposible distinguir entre lignina no descompuesta y sólido formado, se suele estudiar una cinética global de pérdida de peso. En este caso las ecuaciones [5.6], [5.7], y [5.8] se transforman en una única ecuación de la forma:

$$\frac{dw_i}{dt} = -k(T, T_R)(w_i - w_{\infty i}) \quad [5.9]$$

donde $k(T, T_R) = k'(T, T_R)$ si el orden de reacción es la unidad. En general para un orden de reacción n se cumple que:

$$k = \frac{k'}{(1-s)^{n-1}} \quad [5.10]$$

En la ecuación [5.9] el valor de $w_{\infty i}$ es igual a $sC_i \Delta T_R$. El valor de la fracción de lignina w_i puede variar entre w_i^0 - que es igual a $C_i \Delta T_R$ - y $w_{\infty i}$.

Por otra parte, cada una de las fracciones consideradas debe seguir la ley de Arrhenius y por lo tanto:

$$k(T, T_R) = k_0(T_R) \exp\left(-\frac{E(T_R)}{RT}\right) \quad [5.11]$$

donde $k_0(T_R)$ y $E(T_R)$ son funciones de T_R . La variación del factor pre-exponencial y de la energía de activación con T_R está de acuerdo con el hecho de que cada una de las fracciones tiene sus propios parámetros cinéticos, función de una característica intrínseca de cada fracción T_R (temperatura a partir de la cual dicha fracción puede comenzar a descomponerse).

La descomposición total del sólido es la suma de las descomposiciones de cada una de las fracciones consideradas.

Cuando la energía de activación (E) y el factor pre-exponencial (k_0) son constantes (tienen el mismo valor para todas las fracciones) y para experimentos en los cuales la temperatura no decrece con el tiempo, este modelo se puede considerar equivalente al dado por la ecuación siguiente:

$$\frac{dw}{dt} = -k(w - w_\infty(T)) \quad [5.12]$$

donde w_∞ es la fracción de peso a tiempo infinito a una temperatura dada, calculada experimentalmente (Figura 5.3).

La equivalencia entre ambos modelos se demuestra a continuación:

Para una fracción "i", la cinética de descomposición, en tales condiciones, vendrá dada por:

$$\frac{d\beta_i}{dt} = -k(T)(\beta - \beta_{\infty i}) \quad [5.13]$$

donde β_i se define como sólido no descompuesto de la fracción "i", dividido por el sólido inicial de la fracción "i" ($C_i \Delta T_R$). En la ecuación anterior, β_i varía entre 1 y $\beta_{\infty i}$. (Se ha cambiado w por β , para no confundir esta demostración con lo expuesto anteriormente).

Considerese que, en un instante dado, la temperatura de la muestra es T , comprendida entre T_{R1} (mínima temperatura de descomposición) y T_{R2}

(temperatura para la máxima descomposición), en un experimento cuya temperatura aumenta monotonamente con el tiempo. En el modelo C, la conversión total en el instante "t", es la suma de las conversiones de todas las fracciones cuya temperatura T_R es menor que la temperatura T. De tal manera que para las fracciones que se están descomponiendo se puede escribir que:

$$\int_{T_{R1}}^T \frac{d\beta}{dt} C dT_R = \int_{T_{R1}}^T -k(\beta - \beta_\infty) C dT_R \quad [5.14]$$

Debido al hecho de que aquellas fracciones cuya T_R es mayor que la temperatura de operación T, no pueden descomponerse, entonces:

$$\int_T^{T_{R2}} \frac{d\beta}{dt} C dT_R = 0 \quad [5.15]$$

De las ecuaciones [5.14] y [5.15] se obtiene que:

$$\int_{T_{R1}}^{T_{R2}} \frac{d\beta}{dt} C dT_R = \int_{T_{R1}}^T \frac{d\beta}{dt} C dT_R \quad [5.16]$$

De la misma manera para el segundo miembro de la ecuación [5.14] se puede escribir:

$$\int_{T_{R1}}^T -k(\beta - \beta_\infty) C dT_R = \int_{T_{R1}}^{T_{R2}} -k(\beta - \beta_\infty) C dT_R \quad [5.17]$$

ya que para las fracciones cuya temperatura T_R es más alta que la temperatura de operación T se cumple que $\beta=1$ y $\beta_\infty=1$.

Entonces la ecuación [5.14] se transforma en:

$$\int_{T_{R1}}^{T_{R2}} \frac{d\beta}{dt} C dT_R = \int_{T_{R1}}^{T_{R2}} -k(\beta - \beta_\infty) C dT_R = -k \left(\int_{T_{R1}}^{T_{R2}} \beta C dT_R - \int_{T_{R1}}^{T_{R2}} \beta_\infty C dT_R \right) \quad [5.18]$$

Por otra parte se puede escribir que:

$$w = \int_{T_{R1}}^{T_{R2}} \beta C dT_R \quad [5.19]$$

y, además

$$w_\infty = \int_{T_{R1}}^{T_{R2}} \beta_\infty C dT_R = \int_{T_{R1}}^T \beta_\infty C dT_R + \int_T^{T_{R2}} \beta_\infty C dT_R \quad [5.20]$$

y dado que β_∞ es igual a la unidad para T_R mayores que la temperatura de operación:

$$w_\infty = \int_{T_{R1}}^T \beta_\infty C dT_R + \int_T^{T_{R2}} C dT_R \quad [5.21]$$

donde w_∞ es el peso a tiempo infinito, el cual decrece con la temperatura.

De las ecuaciones [5.18], [5.19] y [5.21] se deduce que:

$$\int_{T_{R1}}^{T_{R2}} \frac{d\beta}{dt} C dT_R = \frac{dw}{dt} = -k(w - w_\infty(T)) \quad [5.22]$$

que coincide con la ecuación [5.12].

Señalar que la demostración anterior es solamente válida para experimentos en los cuales la temperatura aumenta con el tiempo. Si en algún momento la temperatura decrece hay una fracción de sólido que se ha descompuesto a temperaturas más altas que la temperatura de operación. Podría darse el caso, paradójico, de que si la fracción descompuesta a una temperatura más elevada que T fuese importante, el valor de w pudiera ser menor que $w_\infty(T)$.

Con el modelo de la función C, este problema se puede evitar fácilmente. Para experimentos en los que la temperatura después de aumentar decrece con el tiempo la ecuación [5.21] se convierte en:

$$\int_{T_{R1}}^{T_{R2}} \beta_{\infty} C dT_R = \int_{T_{R1}}^T \beta_{\infty} C dT_R + \int_T^{T_{R2}} \beta^* C dT_R \quad [5.23]$$

donde β^* es la fracción de sólido no convertido a temperaturas más altas que la temperatura de operación.

El uso de la función C, es por lo tanto una alternativa válida para simular el comportamiento cinético de la descomposición térmica de sólidos como la lignina. Si el coeficiente de rendimiento "s" no se considera constante, entonces el cálculo de la función C es difícil y quizás no siempre posible, al menos de manera directa.

Con este modelo los datos experimentales se pueden correlacionar satisfactoriamente, considerando un proceso global o un gran número de procesos que se pueden describir por ecuaciones en las cuales las constantes cinéticas cambian con una característica intrínseca del material, tal como la temperatura T_R .

La Función $C(T_R)$ obtenida para la lignina Kraft se muestra en la Figura 5.5.

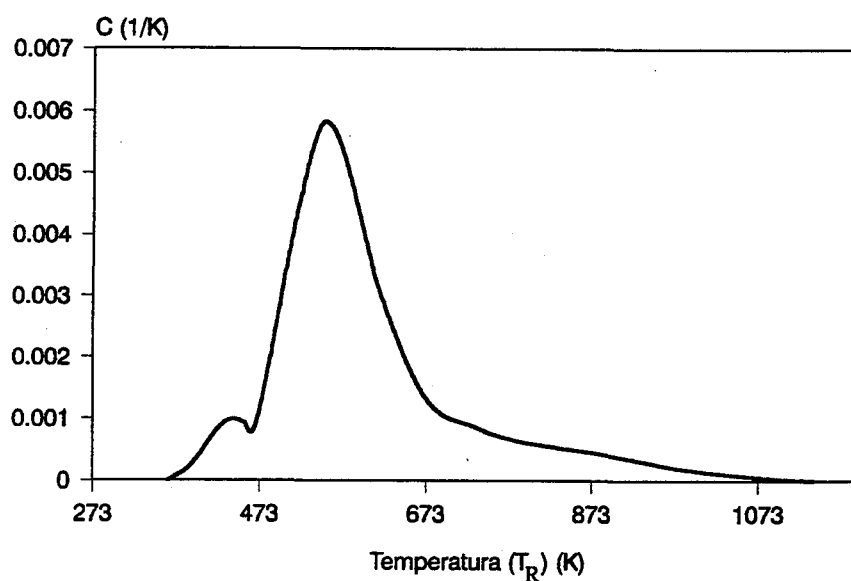


Figura 5.5.- Curva C para la pirólisis de Lignina Kraft.

5.4.- COMPROBACIÓN DEL MODELO Y DISCUSIÓN.

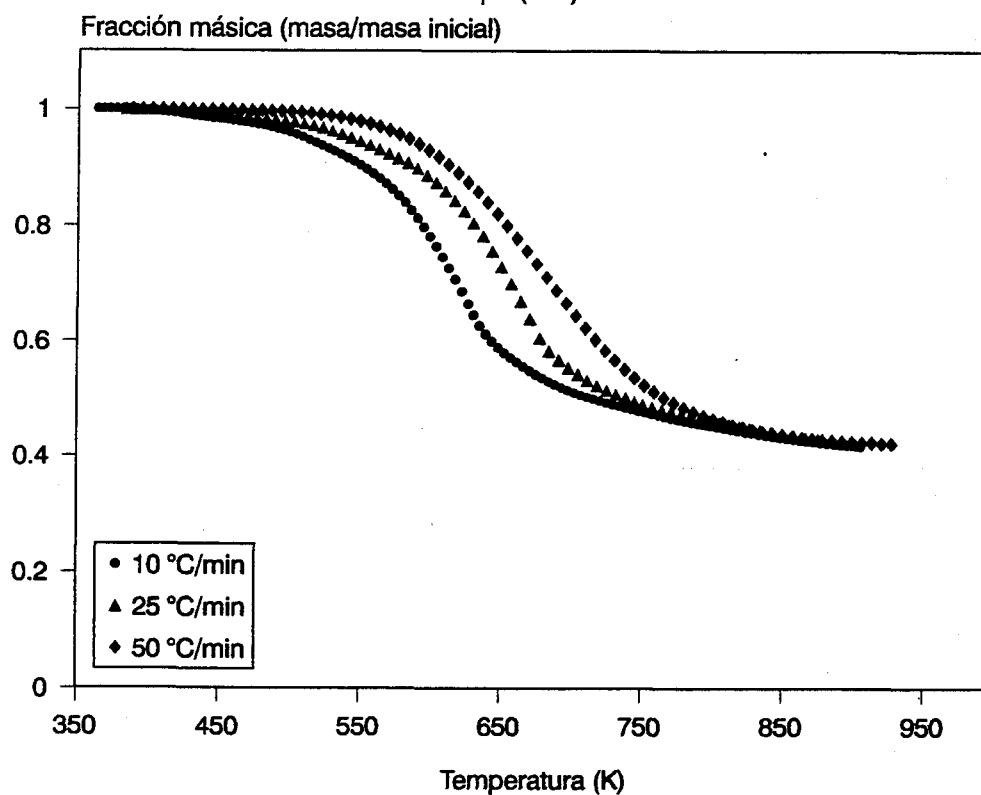
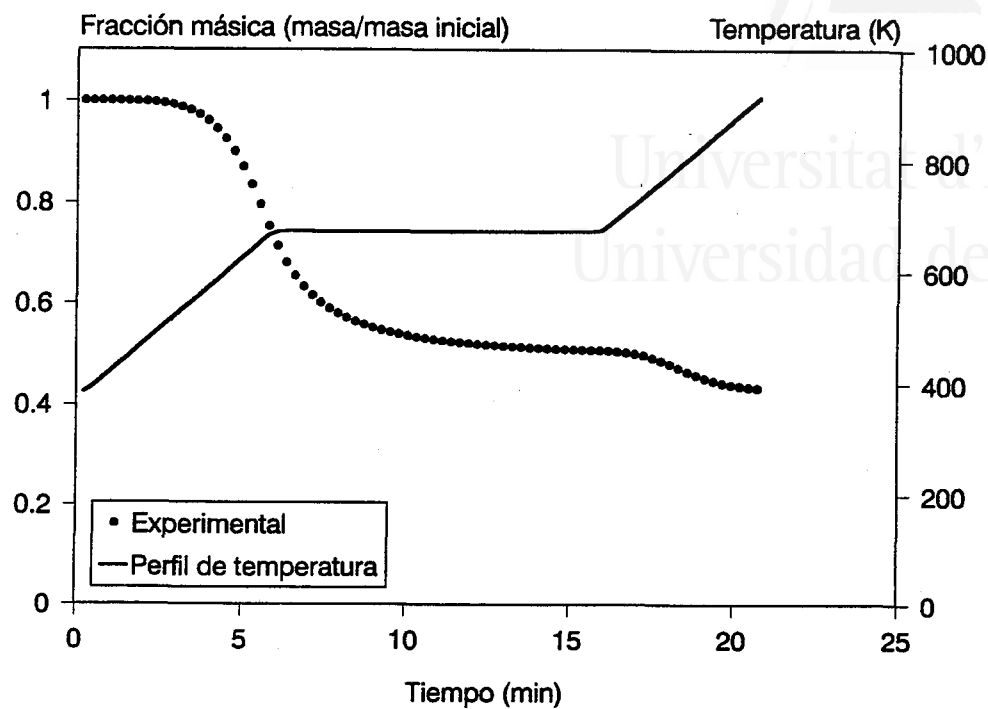
Para validar el modelo teórico se realizaron tres experimentos de TG dinámico a velocidades de calefacción de 10, 25 y 50°C/min. hasta la temperatura de 700°C, y un experimento con una velocidad de calefacción inicial de 50°C/min hasta 400°C, seguido de 10 min a 400°C y entonces nuevamente velocidad de calefacción de 50°C/min hasta 700°C. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 5.6a y 5.6b.

Como se puede observar en la Figura 5.6, la pérdida de peso final a la máxima temperatura de operación coincide en todos los casos, como cabría esperar dados los resultados mostrados anteriormente.

Por otra parte el desplazamiento de las curvas de TG en función de la velocidad de calefacción ha sido descrito en la bibliografía por diversos investigadores (Keattch y Dollimore, 1975; Wendlandt, 1986; Raman y col., 1981; Urban y Antal, 1982; Mok y Antal, 1983...). Existen diversos argumentos para explicar estos desplazamientos .

Algunos autores consideran que puede deberse a cambios en el mecanismo de reacción al aumentar la velocidad de calefacción. Por otra parte una mala transmisión de calor del horno a la muestra podría provocar diferencias progresivamente más importantes al aumentar la velocidad de calefacción, entre la temperatura nominal (velocidad de calefacción x tiempo) y la real de la muestra. También podría deberse a la modificación de la velocidad de disipación o de absorción de calor de reacción con la velocidad de calefacción. Sin embargo todos estos argumentos parecen poco probables en los hornos actuales, sobre todo a bajas velocidades de calefacción.

La justificación que parece más aceptable, es la propuesta por Kissinger (1957), Chen y Dollimore (1993) y García (1993). Según estos autores se produce un desplazamiento real en función de la velocidad de calefacción, simplemente debido a la ecuación matemática de la ley cinética, aún suponiendo transmisión de calor infinitamente rápida y parámetros cinéticos constantes para el proceso.



Figuras 5.6 a,b .- Valores experimentales de fracción másica para experimentos de TG con lignina Kraft, a) dos rampas de temperatura de 50°C/min separadas por 10 min a 400°C y b) rampas de 10, 25 y 50°C/min

En otra vertiente, y haciendo hincapié en la importancia de la transmisión de calor, habría que citar los trabajos de Bilbao y col. (1987a, 1987b) donde resaltan la influencia del porcentaje de humedad de la muestra en el cálculo de su temperatura real y, por lo tanto, de la constante cinética, así como un aumento en la diferencia entre temperatura nominal y real conforme se incrementa la velocidad de calefacción. En nuestro caso dicho efecto no ha sido tenido en cuenta, puesto que todas las muestras eran convenientemente secadas antes de su utilización, siendo además la temperatura inicial, en todos los casos de 110 °C (temperatura a la que se realizaba la purga con nitrógeno, al menos de 30 minutos).

Los siguientes modelos fueron utilizados para correlacionar los datos presentados en la Figura 5.6.:

1.- Se admite una descomposición según una ley cinética de primer orden. La ecuación cinética utilizada fue:

$$\frac{dw}{dt} = -k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(w - w_\infty) \quad [5.24]$$

los parámetros a optimizar fueron, la energía de activación (E), el factor pre-exponencial k_0 , y el residuo a tiempo infinito (w_∞).

2.- El modelo de Anthony y Howard (1976). Este modelo se basa en la hipótesis de que la descomposición térmica del sólido se lleva cabo a través de un número infinito de reacciones en paralelo de primer orden, cada una de ellas con su propia energía de activación y el mismo factor pre-exponencial -o un factor pre-exponencial que varía con la energía de activación admitiendo un posible efecto de compensación (Kenji Hashimoto y col., 1982; Chornet y Roy, 1980; Agrawal, 1985)-. La contribución de cada una de estas reacciones viene dada por una función de distribución de energías de activación: La siguiente ecuación puede resumir el modelo de Anthony y Howard:

$$\frac{V_{\infty} - V}{V_{\infty}} = \int_0^{\infty} \exp \left[-k_0 \int_0^t e^{-\frac{E}{RT}} \right] F(E) dE \quad [5.25]$$

En este caso la función de distribución de energías de activación es una gaussiana:

$$F(E) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E - \bar{E})^2}{2\sigma^2} \right] \quad [5.26]$$

Los parámetros ajustados fueron el factor pre-exponencial, el valor medio de la energía de activación (\bar{E}), la desviación estandar (σ) y w_{∞} .

3.- Se admite que la descomposición térmica se produce a través de un proceso global de orden n. La ecuación cinética será entonces:

$$\frac{dw}{dt} = -k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) (w - w_{\infty})^n \quad [5.27]$$

Los parámetros a optimizar fueron la energía de activación, el factor pre-exponencial, el valor de w_{∞} y el orden de reacción n.

4.- Se admite que en la ecuación [5.27] el residuo w_{∞} varía con la temperatura (variación dada por la Figura 5.3). Los parámetros optimizados fueron la energía de activación, el factor pre-exponencial y el orden de reacción.

5.- Modelo de la función C. En este modelo, la función C fue dividida pequeños intervalos de temperatura (ΔT_R) cada uno de ellos caracterizado por una temperatura T_R . Se probaron diferentes funciones $E(T_R)$ y $k_0(T_R)$, encontrándose que una variación lineal conseguía valores mejores o iguales que funciones más complicadas.

La optimización se llevó a cabo utilizando un simplex flexible modificado (Himmelblau, 1968); comentado ampliamente en el apartado 3 de la presente memoria. La función objetivo usada en la minimización fue:

$$F.O. = \sum_{i=1}^N (w_{cal} - w_{exp})^2 \quad [5.28]$$

donde N es el número de puntos y los subíndices "cal" y "exp" se refieren a los valores calculados y experimentales respectivamente.

Dado que no todos los experimentos de TG tienen exactamente el mismo número de puntos experimentales, se ha introducido un "coeficiente de variación" definido como:

$$C.V. = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (w_{exp_i} - w_{cal_i})^2}}{\frac{N-P}{w_{exp}}} \quad [5.29]$$

donde N es el número de puntos y P el número de parámetros a optimizar.

La integración de las ecuaciones diferenciales se realizó utilizando un algoritmo de Runge-Kutta de 4º orden.

En un primer lugar se seleccionó la curva de TG con dos rampas (Figura 5.6b) para comparar la bondad de los diferentes modelos. Las Figuras 5.7 y 5.8 muestran los mejores ajustes obtenidos para los diferentes modelos probados. En la Tabla 5.1 se dan los parámetros ajustados en cada modelo así como los mejores valores obtenidos. Los resultados fueron:

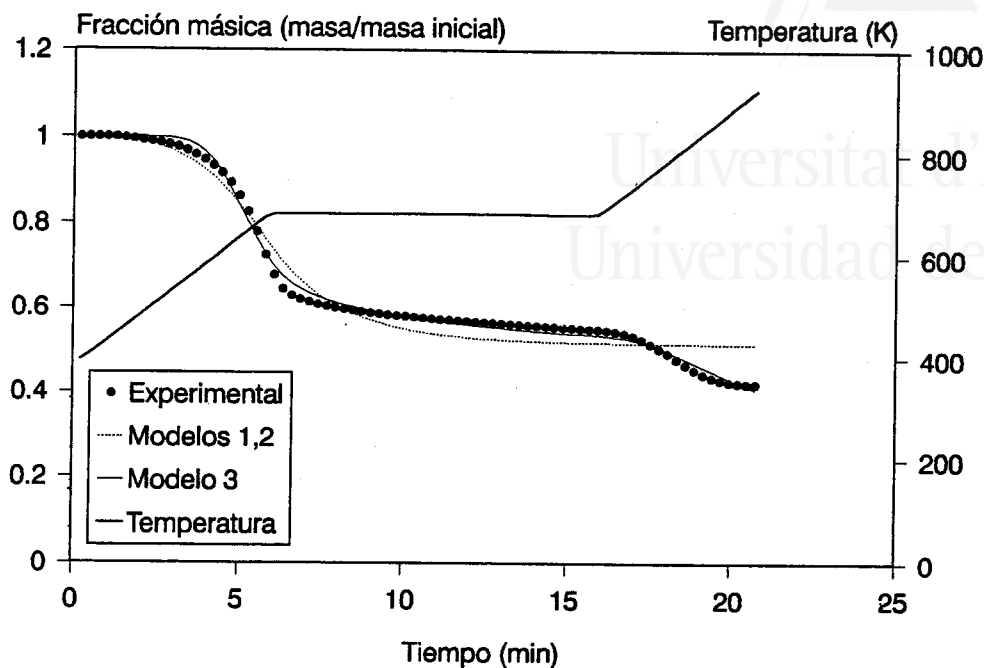


Figura 5.7.-Comparación entre valores experimentales y calculados: modelos 1,2,3.

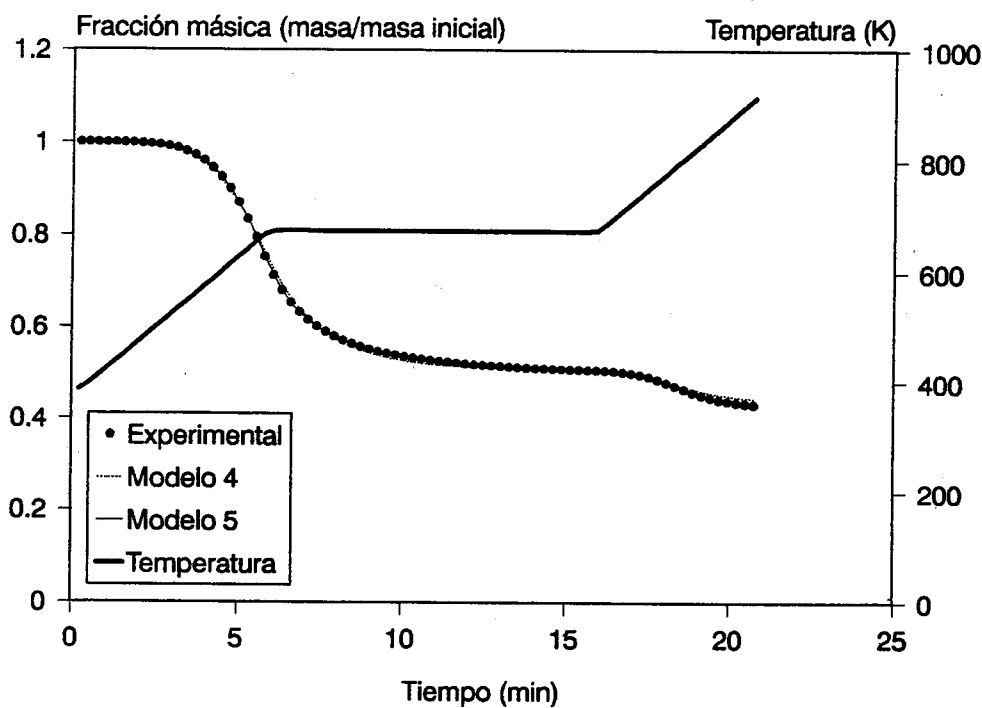


Figura 5.8.- Comparación entre valores experimentales y calculados: modelos 4,5.

a) El modelo 1, que considera orden de reacción igual a la unidad y w_{∞} constante no puede reproducir correctamente las dos rampas de calentamiento. El valor de w_{∞} obtenido fue de 0.53, tanto este valor como la bondad del ajuste dependen mucho del tiempo entre rampas de calefacción. Por lo tanto este modelo no es adecuado para representar la cinética de descomposición térmica de la lignina.

b) El modelo de Anthony y Howard da exactamente los mismos parámetros de factor pre-exponencial y valor medio de energía de activación que el modelo 1. La desviación estandar σ tiene un valor de 0.482 kJ/mol, el cual es muy pequeño en comparación con el valor de la energía de activación medio (37.75 kJ/mol.). Este modelo no es, por lo tanto, mejor que el modelo anterior.

c) El tercer caso (orden de reacción diferente de la unidad y w_{∞} constante) muestra un mejor ajuste que en los casos anteriores, aunque no es capaz de reproducir la pérdida de peso correspondiente a la segunda rampa de temperatura de forma aceptable y el orden de reacción (7.23) y w_{∞} (0.21) no corresponden con un orden de reacción típico de la descomposición térmica de la biomasa y el valor de residuo a tiempo infinito no coincide con el experimental.

d) Con el cuarto modelo (orden de reacción diferente de la unidad y el peso a tiempo infinito variable con la temperatura) y con el modelo de la función C, los ajustes obtenidos fueron muy buenos.

e) En el caso de la función C se obtuvo la mejor concordancia entre valores experimentales y calculados de todos los modelos. Se probaron diferentes funciones para $E(T_R)$ y $k_0(T_R)$ encontrándose que admitiendo la variación lineal de E con T_R y de $\ln(k_0)$ con T_R se obtenían tan buenos resultados que con funciones más complicadas. Los parámetros obtenidos fueron los siguientes:

$$E = 31.68 + 0.203(T_R - 273) \quad [5.30]$$

$$\ln(k_0) = 7.98 + 24.53(T_R - 273)10^{-3} \quad [5.31]$$

donde E viene dado en kJ/mol k_0 en min^{-1} y T_R en grados kelvin.

De acuerdo con la ecuación [5.30] la energía de activación varía linealmente entre 72.3 kJ/mol para $T_R = 200^\circ\text{C}$ y 174 kJ/mol para $T_R = 700^\circ\text{C}$. Esto significa que las fracciones que comienzan a descomponerse a temperaturas más altas tienen energías de activación más altas que aquellas que se descomponen a temperaturas más bajas, lo cual parece una conclusión lógica.

Por otra parte, el $\ln(K_0)$ también aumenta con la temperatura T_R . El factor pre-exponencial está relacionado con muchos factores tales como el cambio de entropía y el cambio de superficie del material a través de la cual escapan los volátiles producidos durante la reacción.

Koga y col. (1991) comentaron el hecho de que una misma curva de TG podía ser ajustada a distintos modelos cinéticos, resultando por lo tanto diferentes valores de los parámetros cinéticos dependiendo del modelo. Este problema se puede evitar aprovechando el hecho de que las curvas de TG se desplazan con la temperatura en función de la velocidad de calefacción. El grado en que se desplazan las curvas viene dado por las ecuaciones que caracterizan un modelo cinético particular. Así pues, si en lugar de ajustar una única curva de TG, se realiza el ajuste simultáneo de varias curvas de TG, obtenidas en experimentos a diferentes velocidades de calefacción, manteniendo los mismos parámetros cinéticos para cada una de ellas, solamente aquellos modelos que puedan reproducir todas las curvas simultáneamente pueden considerarse potencialmente correctos. Para la realización de estos ajustes se debe asegurar una buena transmisión de calor entre el horno y la muestra, para evitar gradientes de temperatura que puedan distorsionar los resultados.

Para poder comparar entre los modelos capaces de reproducir una única curva de TG de forma aceptable, se realizó el ajuste simultáneo de las tres curvas de TG a 10, 25, y $50^\circ\text{C}/\text{min}$ junto con la curva de dos rampas de temperatura, manteniendo las mismas constantes cinéticas para cada uno de los cuatro experimentos. Los resultados se muestran en las Figuras 5.9 y 5.10 (cabe señalar que los resultados mostrados en la Figura 5.8, para los modelos 4 y 5, son los correspondientes al ajuste simultáneo de las 4 curvas).

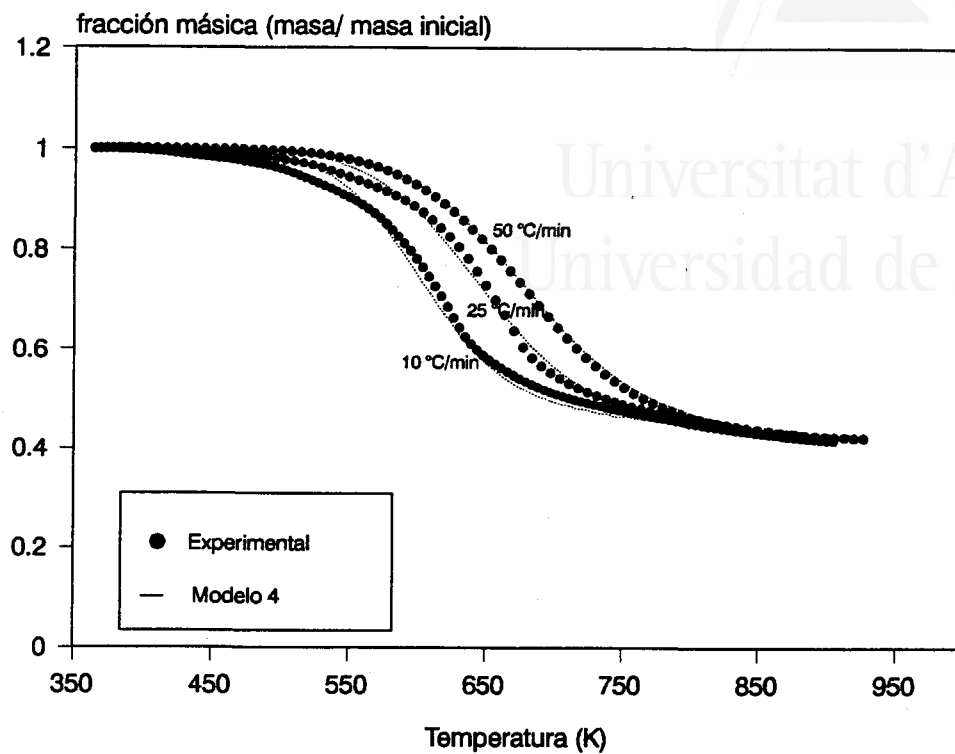


Figura 5.9.- Comparación entre valores experimentales y calculados utilizando el modelo 4. Ajuste de todas las curvas de TG simultáneamente.

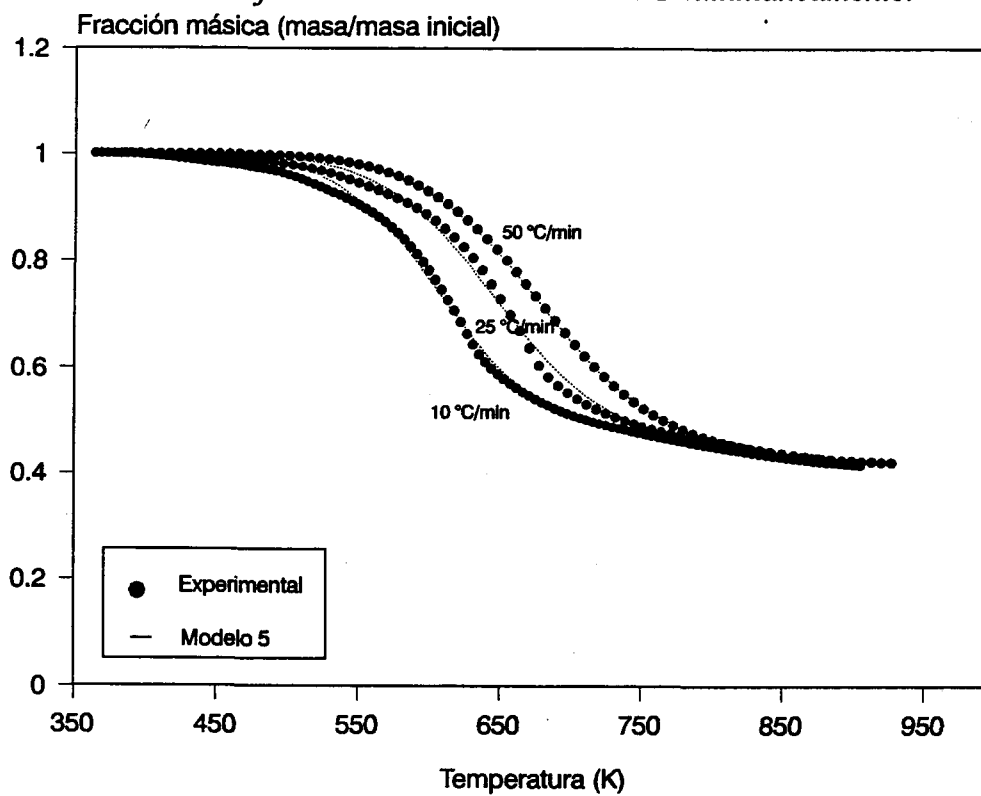


Figura 5.10.- Comparación entre valores experimentales y calculados utilizando el modelo 5. Ajuste de todas las curvas de TG simultáneamente.

En este caso la función objetivo utilizada ha sido:

$$F.O. = \sum_{j=1}^4 \sum_{i=1}^N (w_{\text{exp},j,i} - w_{\text{cal},j,i})^2 \quad [5.32]$$

donde el subíndice "j" se refiere a cada una de la cuatro curvas de TG ajustadas y el subíndice "i" a cada uno de los puntos considerados en cada experimento en particular.

El modelo de la Función C reproduce mejor los datos experimentales, no obstante los resultados obtenidos con el modelo 4, se pueden considerar aceptables.-En la Tabla 5.1 se dan los valores de los parámetros cinéticos obtenidos-.

Tabla 5.1.- Resultados de la optimización de los diferentes modelos cinéticos

Modelo	E (kJ/mol)	Ln (k ₀) Ln (min ⁻¹)	n	w _∞	C.V. (%)	j*
1	37.75	5.85	1	0.52	5.82	1
2	37.75 σ= 0.482	5.85	1	0.52	5.82	1
3	115.47	23.13	7.23	0.21	1.93	1
4	60.42	11.51	1.28	---	1.40	4
5	31.68+0.203(T _R -273)	7.98+0.02453(TR-273)	1	---	1.07	4

j* = Número de curvas de TG ajustadas simultáneamente

El valor de energía de activación de 60 kJ/mol, obtenido con el modelo 4, no está cerca del rango de energías de activación, 125-291.6 kJ/mol, dado por Suuberg y col. (1978). Está mas cerca del valor de 81.7 kJ/mol obtenido por Nunn y col. (1985a); 97.5 kJ/mol de Wenzl (1970); 96.1 kJ/mol de Stamm (1956) o los 70.8- 158.3 kJ/mol obtenidos por Domburg y Seergeva (1974), y ligeramente más alto que los 36.7 kJ/mol obtenidos por Cordero y col. (1990).

El intervalo de energías de activación entre 72.3 y 174 kJ/mol que se obtienen con el modelo de la función C es comparable con el intervalo de energías de activación dado por Suuberg y col (1978) y con los valores dados por Domburg y Seergeva (1974) pero es más alto que el valor obtenido en el modelo 4.

5.5.- CONCLUSIONES

Del estudio desarrollado sobre el análisis termogravimétrico de la lignina Kraft cuyos resultados se han presentado en esta sección se pueden deducir las siguientes conclusiones:

1.- La pérdida de peso máxima alcanzada por la lignina Kraft en experimentos de TG hasta diferentes temperaturas finales depende sólo de la temperatura final alcanzada, y al contrario de lo que ocurre con otros polímeros orgánicos (que formen residuo sólido en su descomposición) dicha pérdida de peso es independiente de la historia del sistema (velocidad de calefacción) y sólo depende de la temperatura máxima alcanzada (siempre dentro del rango de velocidades de calefacción moderadas, hasta 100°C/min). Es posible por lo tanto definir una curva "fracción de lignina descompuesta frente a la temperatura (T_R)" que será característica de la lignina Kraft estudiada.

2.- Los modelos basados en ecuaciones del tipo $\frac{dw}{dt} = -k(w - w_\infty)^n$ solamente correlacionan de forma aceptable los datos experimentales si se deja libre el parámetro n (orden de reacción) y se admite una variación del valor de w_∞ con la temperatura, según la relación comentada en el punto 1.

3.- Admitiendo que la lignina está formada por un gran número de fracciones diferentes, cada una de las cuales solamente puede comenzar a descomponerse a partir de una temperatura característica T_R , se propone un nuevo modelo basado en la definición de una función de distribución para la descomposición térmica del sólido, " $C(T_R)$ ", donde CdT_R representa la fracción de biomasa que puede comenzar a descomponer si la temperatura de operación T está comprendida entre T_R y $T_R + dT_R$.

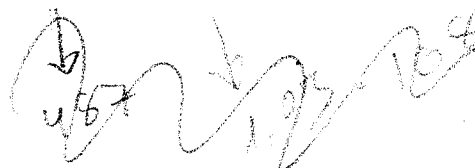
4.- Utilizando el modelo de la función $C(T_R)$ es posible correlacionar la variación de la energía de activación y el factor pre-exponencial para cada una de las fracciones con la temperatura T_R característica de la fracción considerada.

5.- Dado que varios modelos cinéticos pueden llevar a ajustes semejantes con mucha diversidad en los parámetros cinéticos, se utiliza la optimización de varias curvas de TG simultáneamente manteniendo constantes los parámetros cinéticos para todas ellas. Solamente aquellos modelos que sean capaces de predecir el comportamiento simultáneo de varias curvas de TG pueden considerarse potencialmente correctos.

6.- De la aplicación del modelo C a la lignina Kraft se obtienen los siguientes parámetros cinéticos:

$$E = 31.68 + 0.203(T_R - 273) \quad E \text{ (kJ/mol)}$$
$$\ln(k_0) = 7.98 + 24.53(T_R - 273)10^{-3} \quad k_0 \text{ (min}^{-1}\text{); } T_R \text{ (K).}$$

lo que lleva a valores que oscilan entre $E=72.3$ y 174 kJ/mol para $T_R=200$ y 700°C respectivamente. y a valores de $k_0= 3.94 \cdot 10^5$ y $8.37 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$ para $T_R=200$ y 700°C respectivamente.

Handwritten signature and date: 2/5/97



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

6.- REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN DE LA LIGNINA EN UN EQUIPO PYROPROBE 1000.

6.- REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN DE LA LIGNINA EN UN EQUIPO PYROPROBE 1000

6.1.- INTRODUCCIÓN

Dentro de los procesos de pirólisis de sólidos se pueden distinguir dos grandes grupos de reacciones. Las reacciones primarias, que son aquellas que se producen como consecuencia de la descomposición térmica directa del material sólido, y las reacciones secundarias que son aquellas que se producen a partir de los volátiles generados en las reacciones primarias, como el craqueo de alquitranes primarios, (podrían considerarse también reacciones secundarias las que sufre el producto sólido de la reacción primaria).

Los dispositivos descritos en la bibliografía para llevar a cabo los procesos de pirólisis, así como las condiciones en que estos procesos tienen lugar, son muy variados. La elección de un dispositivo u otro afectará directamente sobre el grado de extensión de las reacciones secundarias sufridas por los volátiles primarios generados. Aunque no se puede garantizar que en unas determinadas condiciones de trabajo sólo se estén produciendo reacciones de descomposición primaria, existen sistemas experimentales donde la minimización del tiempo de residencia de los productos primarios en la zona caliente reduce, de manera significativa, las reacciones que estos compuestos puedan sufrir.

El equipo analítico Pyroprobe 1000 ha sido utilizado por distintos investigadores para aproximarse al estudio de las reacciones primarias de diversas biomásas: celulosa (Funazukuri y col., 1987), madera (Maniatis y Buekens, 1988), cáscara de almendra (Font y col., 1988; 1990a), RSU (García y col., 1992)... ya que, por su diseño, el tiempo de residencia de los volátiles en la zona de alta temperatura es muy corto y, por lo tanto, el craqueo de los alquitranes mínimo: En los experimentos de pirólisis a vacío se produce un porcentaje de alquitranes mayor que en experimentos análogos donde se trabaja a presión atmosférica. Parece ser que a presiones reducidas, los alquitranes escapan de la zona de reacción antes que

se pueda producir una descomposición importante de las unidades de los anhidroazúcares formados, mientras que en la pirólisis a presión atmosférica se limita la volatilización de los anhidroazúcares, lo que favorece su descomposición. Así lo ponen de manifiesto los estudios de pirólisis de celulosa de Shafizadeh y col. (1979) o turba y materiales lignocelulósicos de Roy y Chornet (1981). Nunn y col. (1985a, 1985b) pirolizaron celulosa, madera de ocazol y lignina en un reactor de parrilla, donde los volátiles abandonan rápidamente la región caliente, minimizándose las reacciones secundarias. En ambos casos los resultados obtenidos indican la contribución de las reacciones de craqueo sufridas por algunos volátiles a temperaturas superiores a los 700°C. Kumazawa y col. (1992) estudiaron la pirólisis de lignina en un medio de sales fundidas en intervalos de temperatura comprendidos entre 500 y 800°C y nuevamente a temperaturas altas aparecen reacciones secundarias. Sin embargo, Iatridis y Gavalas (1979) estudiaron la pirólisis primaria de lignina Kraft entre 400 y 700°C, en un reactor de parrilla, sin la aparición aparente de reacciones secundarias.

En la sección anterior, el estudio de las reacciones primarias de la lignina se basó en la información proporcionada por los experimentos de termogravimetría, con velocidades de calefacción de hasta 100°C/min, sin embargo, éstos no suministran datos sobre los productos de pirólisis obtenidos. El objeto fundamental de esta sección es estudiar las reacciones primarias de pirólisis de lignina a velocidades de calefacción muy elevadas (20000°C/s nominales). Para ello se ha utilizado un equipo Pyroprobe 1000 acoplado a un cromatógrafo de gases que permite obtener información de los compuestos primarios mayoritarios obtenidos cuando se trabaja en estas condiciones.

Los objetivos propuestos en este estudio han sido los siguientes:

1.- Identificación de los compuestos mayoritarios obtenidos por la pirólisis de lignina en un equipo analítico Pyroprobe 1000.

2.- Estudio de la influencia de la temperatura sobre los rendimientos de los productos de pirólisis de lignina en un equipo Pyroprobe 1000. El rango de temperaturas considerado ha sido 500-900°C.

3.- Estudio cinético del proceso . Obtención de los parámetros cinéticos de las reacciones primarias de lignina a altas velocidades de calefacción. Modelización del proceso de pirólisis en el equipo Pyroprobe y comparación de los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico.

6.2.- EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El equipo de pirólisis empleado ha sido un **Pyroprobe 1000** de la firma CDS-Instruments, consistente en una sonda que contiene una resistencia en espiral de platino, que queda enrollada al portamuestras (tubo de cuarzo de 25 mm. de largo por 2 mm. de diámetro interno) y donde se sitúa una pequeña cantidad de sólido a pirolizar (alrededor de 1 mg). La sonda es introducida en un pequeño horno, denominado interfase, que se mantiene a una temperatura aproximada de 200°C y donde el portamuestras se purga antes de la pirólisis. Un esquema del Pyroprobe 1000 se muestra en la Figura 6.1. Dado el diseño de este equipo, el tiempo de residencia de los volátiles primarios en la zona caliente es muy corto, del orden de milisegundos, por lo que se puede considerar que las reacciones secundarias son minimizadas. sino totalmente eliminadas.

El Pyroprobe 1000 presenta las siguientes características:

- Temperatura nominal de la interfase: variable entre temperatura ambiente y 350°C.
- Temperatura nominal de pirólisis: variable entre temperatura ambiente y 1400°C
- Velocidad de calefacción nominal: programable entre 0.01 y 20°C/ms.
- Tiempo de pirólisis nominal : programable entre 0.01 s. hasta 99.99 s.

Las condiciones de pirólisis seleccionadas en todos los experimentos realizados fueron:

- Velocidad nominal de calefacción: 20°C/ms
- Tiempo de pirólisis: entre 1 y 30 s.
- Temperatura de pirólisis : entre 500 y 900 °C.

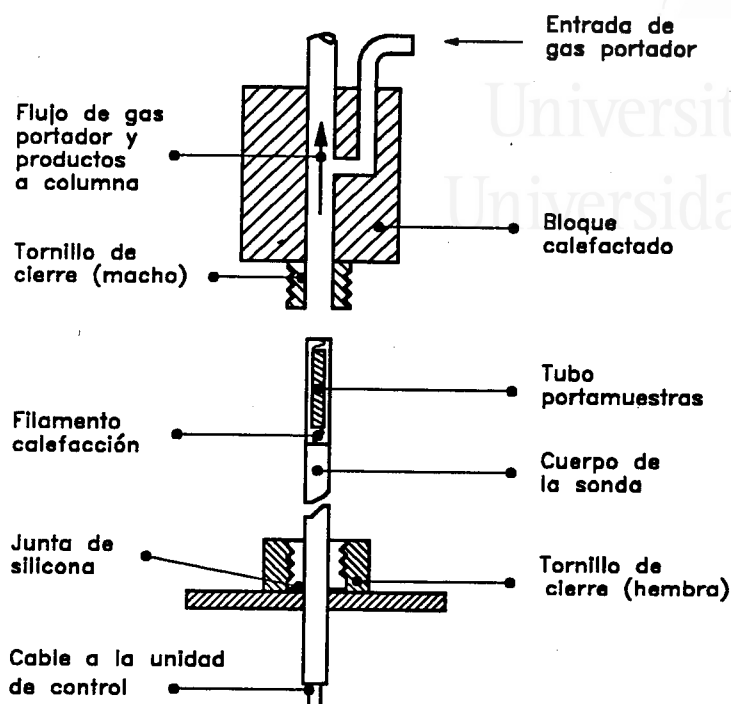


Figura 6.1.- Esquema del Pyroprobe 1000.

Las muestras de lignina a pirolizar se pesaron en una balanza Sauter cuya precisión de lectura es de 10^{-5} g.

Los compuestos obtenidos de la pirólisis de lignina fueron identificados utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14A conectado con la interfase del Pyroprobe que recibe directamente los productos procedentes de él. Para llevar a cabo el análisis de los compuestos se ha utilizado una columna Porapak Q (80-100 mallas) de acero, de 1/8" de diámetro interno y 4 m. de longitud junto con un detector de ionización de llama (FID), y otra columna Carbosieve SII (80-100 mallas) de acero; de 1/8" de diámetro interno y 2 m. de longitud junto con un detector de conductividad térmica (TCD).

A continuación se enumeran las condiciones cromatográficas seleccionadas para la separación de los diferentes productos obtenidos, así como los compuestos identificados.

Detector TCD:

Temperatura del inyector = 120°C

Temperatura del detector = 230°C

Temperatura inicial del horno = 35°C durante 6 min

Velocidad de calentamiento = 8°C/min

Temperatura final = 170°C.

Productos analizados: monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono y agua.

Detector FID:

Temperatura del inyector = 120°C

Temperatura del detector = 230°C

Temperatura inicial del horno = 45°C

Velocidad de calefacción = 6°C

Temperatura final = 220°C

Productos analizados: metano, etileno junto con acetileno, propileno, propano, hidrocarburos de 4 átomos de carbono (C4), metanol junto con formaldehído, acetaldehído, ácido acético, benceno, otros aromáticos (Ar).

Las Figuras 6.2 y 6.3 corresponden a los dos tipos de cromatogramas obtenidos en este trabajo.

Para el análisis cuantitativo de los rendimientos de los productos de pirólisis, cuyas áreas vienen dadas en los cromatogramas, se han hallado los factores de respuesta para cada compuesto identificado. Para ello y con el cromatógrafo en las mismas condiciones de trabajo que para la realización de los experimentos, se efectuaron 5 inyecciones de cantidades conocidas de mezclas de líquidos y gases de composición definida y se calculó la relación: $\text{gramos } i / \text{área } i$, donde i corresponde a cada uno de los componentes analizados. De este modo, al conocer el área de i dada por el cromatograma, se puede calcular la cantidad de compuesto correspondiente.

En la Tabla 6.1 se presentan los factores de respuesta promedio, y la desviación típica para cada componente.

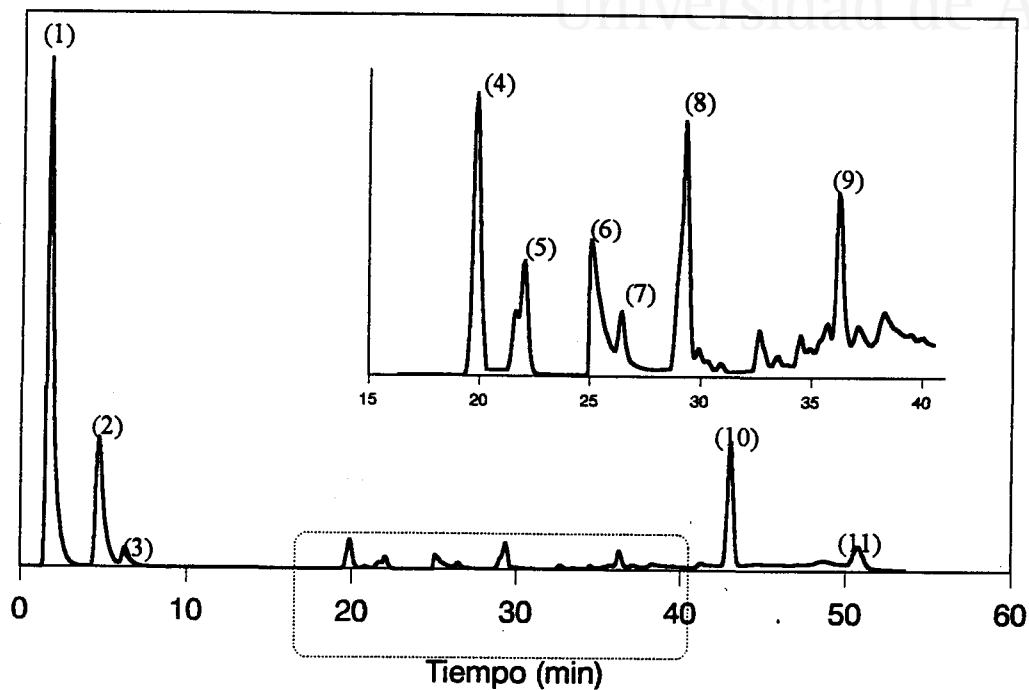
Tabla 6.1.- Factores de respuesta

Componente	Factor de respuesta (g i / área i)	Desviación típica σ_{n-1} (g i /área i)
DETECTOR TCD		
CO	1.034 10 ⁻⁹	1.849 10 ⁻¹⁰
CO ₂	1.335 10 ⁻⁹	6.278 10 ⁻¹¹
Agua	1.236 10 ⁻⁹	3.059 10 ⁻¹¹
DETECTOR FID		
Metano	1.752 10 ⁻¹¹	2.623 10 ⁻¹²
Etileno + Acetileno	1.438 10 ⁻¹¹	1.645 10 ⁻¹²
Etano	1.387 10 ⁻¹¹	2.227 10 ⁻¹²
Propileno	1.075 10 ⁻¹¹	1.568 10 ⁻¹²
Propano	1.309 10 ⁻¹¹	1.616 10 ⁻¹²
C4	1.251 10 ⁻¹¹	1.358 10 ⁻¹²
Benceno	5.968 10 ⁻¹¹	2.903 10 ⁻¹²
Otros Aromáticos (Ar)*	5.968 10 ⁻¹¹	2.903 10 ⁻¹²
Metanol	3.348 10 ⁻¹¹	1.402 10 ⁻¹²
Acetaldehído	3.399 10 ⁻¹¹	1.402 10 ⁻¹²
Ac. acético	6.415 10 ⁻¹¹	3.952 10 ⁻¹²

* El pico Ar, ha sido identificado como "otros aromáticos". La naturaleza de dichos aromáticos no ha sido determinada exactamente. Estudios usando un Espectrómetro de Masas indican que probablemente sea una mezcla de diversos compuestos. A efectos de análisis se ha utilizado el factor de respuesta del benceno ya que posiblemente el factor de respuesta de estos compuestos no difiera mucho del de éste. Por lo tanto, el valor de rendimiento calculado para este pico en

particular viene afectado de un error adicional derivado de esta incertidumbre en su identificación.

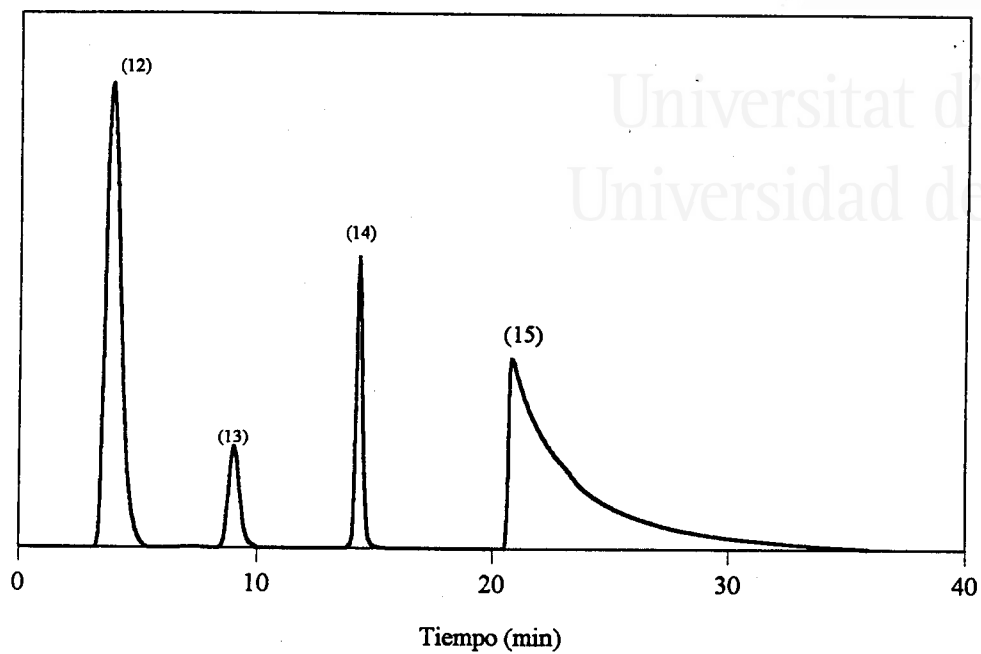
Respuesta cromatógrafo



- 1.- Metano
- 2.- Etileno + acetileno
- 3.- Propileno
- 4.- Propano
- 5.- Metanol + formaldehído (fundamentalmente metanol)
- 6.- Acetaldehído
- 8.- C4 (hidrocarburos de 4 átomos de carbono)
- 9.- Ac. Acético.
- 10.- Benceno
- 11.- Ar. (Otros aromáticos).

Figura 6.3.- Cromatograma tipo obtenido con el detector de ionización de llama (FID).

Respuesta cromatográfica



12.- Monóxido de carbono

13.- Metano

14.- Dióxido de carbono

15.- Agua.

*Figura 6.3.- Cromatograma obtenido con el detector de conductividad térmica.
(TCD)*

6.3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS RENDIMIENTOS DE LOS PRODUCTOS PRIMARIOS DE PIRÓLISIS DE LIGNINA.

Uno de los objetivos del presente trabajo ha sido estudiar como influye la temperatura sobre los rendimientos de los productos primarios de pirólisis de lignina. Con este motivo se han pirolizado muestras de lignina Kraft y de lignina Klason a las distintas temperaturas estudiadas (500, 600, 700, 800 y 900°C) utilizando velocidades nominales de calefacción de 20°C/ms y tiempos de pirólisis de 30 s. En estas condiciones, se puede asegurar que los rendimientos obtenidos corresponden prácticamente a la descomposición total de la materia puesto que, en una segunda pirólisis, no se detectan productos volátiles de reacción en cantidades significativas. Cada experimento se repitió un mínimo de 4 veces para asegurar la reproducibilidad y conocer la dispersión de los resultados.

Tanto el tamaño de partícula como la cantidad de muestra son variables que pueden influir en el proceso de transmisión de calor y, por lo tanto, en el desarrollo de la reacción. Devesa (1990) estudió dichos aspectos en un equipo analítico Pyroprobe 100. Llegó a la conclusión de que para tamaños de partícula de cáscara de almendra menores de 0.884 mm no hay una variación significativa en el rendimiento de hidrocarburos (en la presente memoria se ha trabajado con tamaños de partícula inferiores a 0.210 mm). Respecto a la cantidad de muestra, Devesa no encuentra variaciones significativas para cantidades menores a 2 mg. García (1991), estudiando la pirólisis flash de residuos sólidos urbanos en equipo analítico Pyroprobe 1000, en el mismo rango de temperaturas que en la presente investigación llega a la misma conclusión.

Las Tablas 6.2 y 6.3 muestran el rendimiento medio en base seca de los diferentes productos analizados para la lignina Klason y la lignina Kraft respectivamente, así como las desviaciones estándar. Los rendimientos obtenidos en cada uno de los experimentos pueden encontrarse en las Tablas A1-A4 del apéndice 1. Las Figuras 6.4 y 6.5 muestran los valores medios de los rendimientos de los diferentes compuestos como función de la temperatura.

Tabla 6.2.- Rendimientos máximos experimentales en función de la temperatura de operación obtenidos en Pyroprobe 1000. Lignina Kraft.
Rendimientos en % en peso de lignina seca

Temperatura (°C)	450	550	650	700	800	900
	$\sigma_{(450)}$	$\sigma_{(550)}$	$\sigma_{(650)}$	$\sigma_{(700)}$	$\sigma_{(800)}$	$\sigma_{(900)}$
Detector FID						
Metano	3.34	3.97	4.44	4.63	4.79	4.91
Etileno+ Acetileno	0.385	0.810	1.08	1.25	1.40	1.53
Etano	0.240	0.299	0.375	0.393	0.395	0.398
Propileno	0.175	0.220	0.152	0.203	0.204	0.206
Propano	0.054	0.116	0.118	0.123	0.124	0.128
C4	0.212	0.272	0.220	0.276	0.305	0.306
Benceno	0.141	0.374	0.527	0.594	0.645	0.715
Ar	0.162	0.273	0.286	0.285	0.293	0.294
Metanol+formald.	1.59	1.26	0.744	0.764	0.790	0.843
Acetaldehído	0.138	0.111	0.142	0.156	0.143	0.146
Ac. acético	0.338	0.542	0.405	0.387	0.454	0.382
Detector TCD						
CO	1.56	2.38	5.87	7.05	9.05	12.00
CO ₂	3.53	7.58	8.22	8.62	9.37	9.53
Agua	2.33	4.73	6.73	7.19	7.51	7.75
Sólido	44.7	39.6	36.8	34.0	33.8	33.6
Gases totales	14.2	22.9	29.3	31.9	35.5	39.1
Alquitranes	41.1	37.5	33.9	34.1	30.7	27.3

Tabla 6.3.- Rendimientos máximos experimentales en función de la temperatura de operación obtenidos en Pyroprobe 1000.
Lignina Klason. Rendimientos en % en peso de lignina seca

Temperatura (°C)	500	$\sigma(500)$	600	$\sigma(600)$	700	$\sigma(700)$	800	$\sigma(800)$	900	$\sigma(900)$
Detector FID										
Metano	0.57	0.14	1.21	0.13	1.86	0.16	2.47	0.15	2.39	0.17
Etileno+acetileno	0.018	0.003	0.046	0.004	0.120	0.019	0.280	0.050	0.430	0.091
Etano	0.022	0.007	0.056	0.008	0.120	0.019	0.200	0.020	0.180	0.010
Propileno	0.010	0.002	0.032	0.004	0.068	0.012	0.120	0.020	0.110	0.009
Propano	0.008	0.001	0.022	0.007	0.030	0.011	0.035	0.007	0.026	0.005
C4	0.010	0.003	0.027	0.005	0.059	0.012	0.120	0.030	0.120	0.020
Metanol+formald.	1.19	0.23	1.52	0.11	1.17	0.16	1.16	0.01	1.07	0.07
Acetaldehído	0.22	0.07	0.28	0.03	0.25	0.03	0.30	0.01	0.27	0.03
Ac. Acético	0.41	0.16	0.34	0.06	0.59	0.10	0.64	0.12	0.37	0.08
Detector TCD										
CO	1.44	0.23	1.54	0.32	5.75	1.15	9.29	1.14	14.9	1.34
CO ₂	2.86	0.40	3.76	0.71	6.19	1.24	6.98	1.40	7.55	1.36
Agua	5.59	0.39	7.15	1.50	11.3	2.71	13.1	2.23	14.4	1.15
Sólido	34.3	1.86	30.0	1.78	17.2	1.72	14.9	1.13	14.4	1.59
Gases totales	12.3		16.0		27.5		34.7		42.5	
Alquitranes	53.4		54.0		55.3		50.4		43.1	

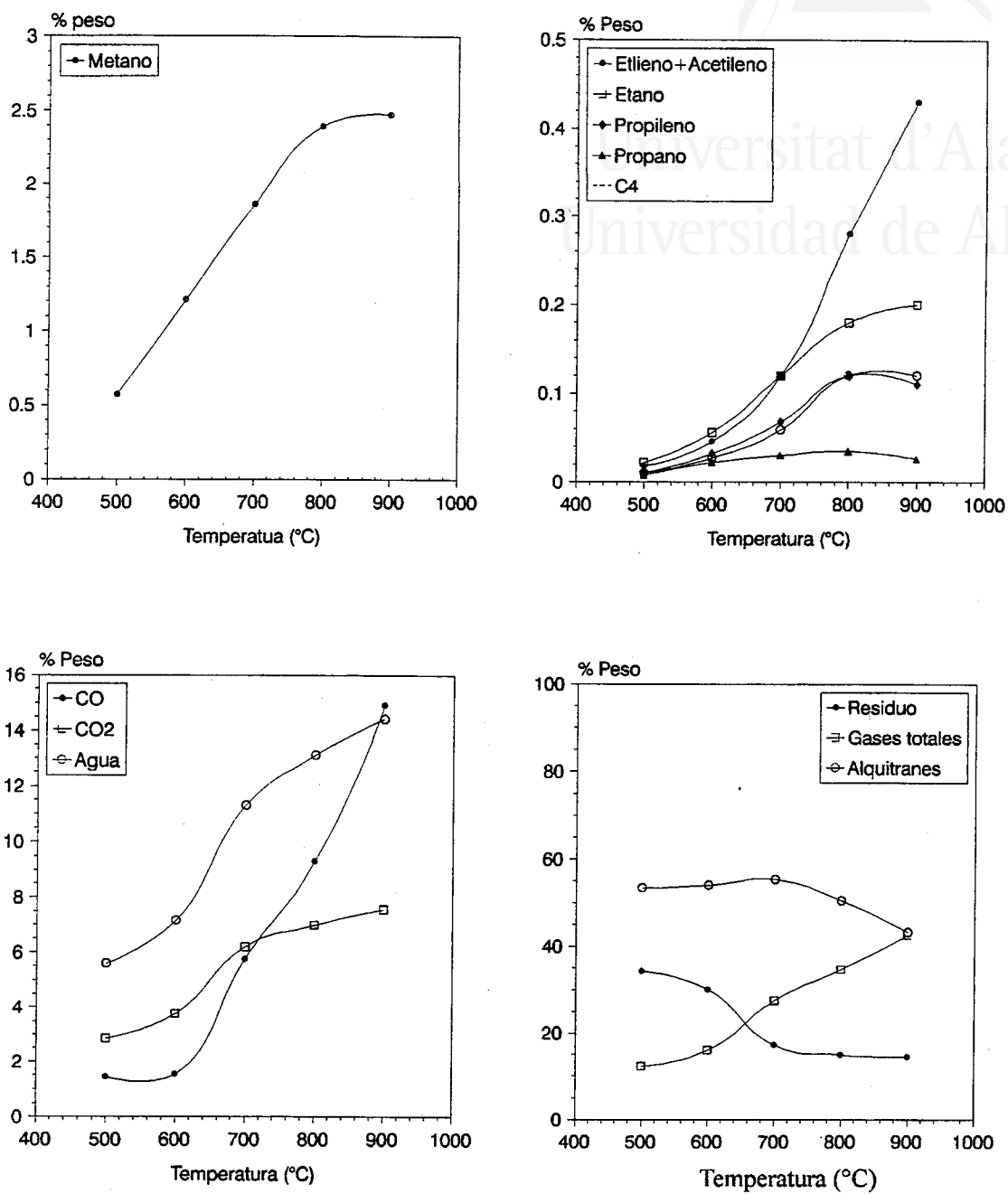


Figura 6.4.- Rendimientos de los diferentes productos obtenidos en la pirólisis primaria de lignina Klason

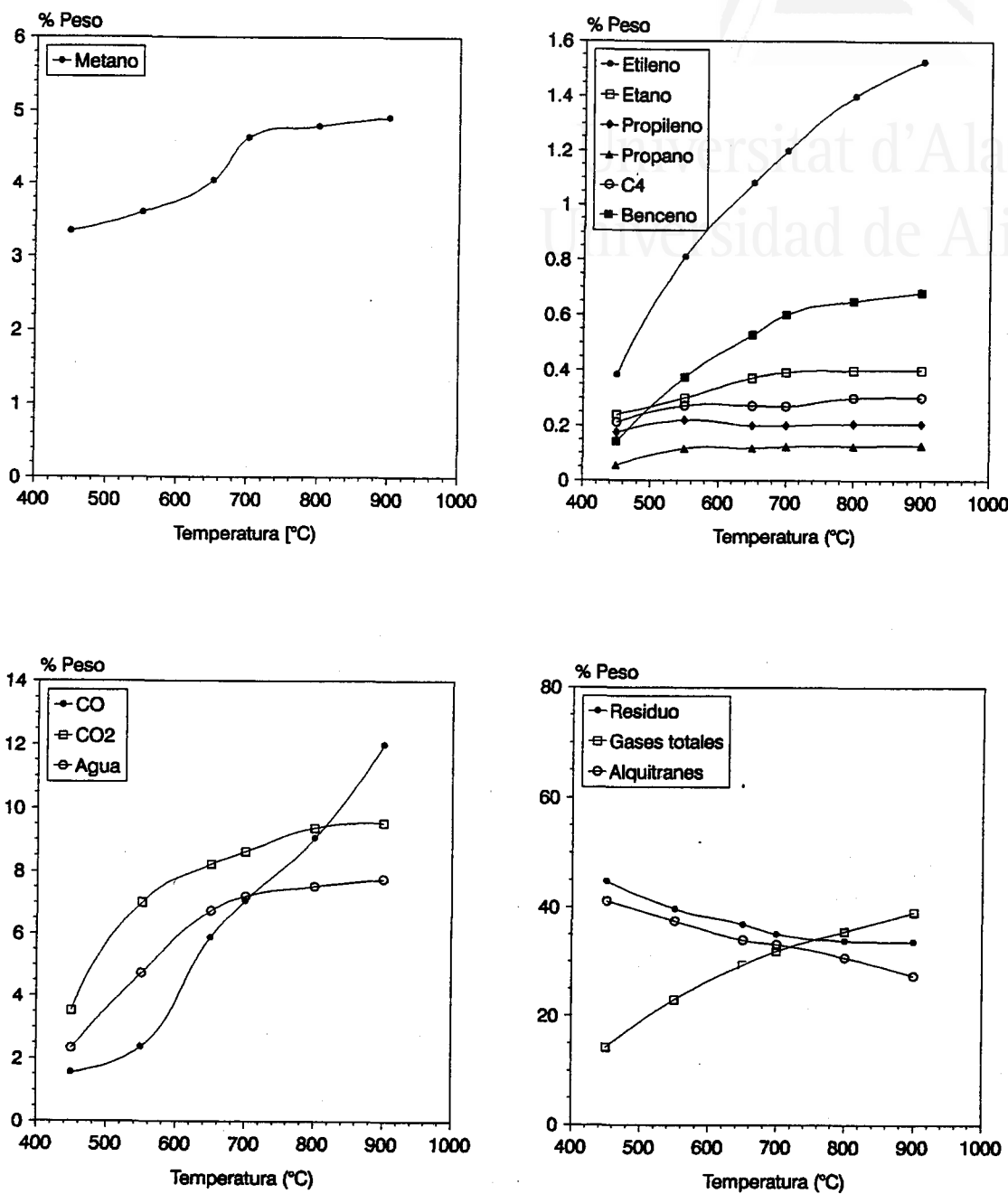


Figura 6.5.- Rendimientos de los diferentes productos obtenidos en la pirólisis primaria de lignina Kraft.

En general se observa un comportamiento cualitativo muy similar para ambos tipos de lignina (Klason y Kraft), presentando solamente diferencias cuantitativas. Existe una tendencia a aumentar el rendimiento de los hidrocarburos, CO, CO₂, y agua a medida que la temperatura aumenta. Los hidrocarburos, excepto el etileno, experimentan un incremento rápido en su rendimiento alrededor de los 500-600°C para ya no aumentar más o hacerlo de forma mucho más moderada a partir de los 750-800°C. El etileno, por su parte, no ha alcanzado todavía su rendimiento máximo a 900°C. El agua y el CO₂ aumentan suavemente su rendimiento en todo el intervalo de temperaturas, aunque el incremento es menos pronunciado a partir de 700°C. El CO experimenta un rendimiento importante y constante hasta 900°C.

Del mismo modo se puede observar que los rendimientos de metanol y formaldehído, ácido acético, y acetaldehído son prácticamente independientes de la temperatura en el rango de éstas estudiado. (Este es el motivo de que no se hallan representado en las Figuras 6.3 y 6.4).

La pérdida de peso aumenta con la temperatura, hasta un valor que, sin llegar a ser constante, se incrementa muy lentamente. La mayor parte de la pérdida de peso ocurre antes de 600°C. La cantidad de alquitranes disminuye con la temperatura, inicialmente de forma lenta, para a partir de los 600°C hacerlo de forma más pronunciada. Los gases totales aumentan de forma constante, primero fundamentalmente a costa del sólido y a temperaturas altas a costa del rendimiento de alquitranes.

Desde el punto de vista cuantitativo los rendimientos de hidrocarburos han sido mayores en todos los casos para la lignina Kraft que para la lignina Klason. Así el metano alcanzó en la lignina Kraft el 4.9% frente a tan solo el 2.5% en la Klason, el etileno alcanzó el 1.55% frente al 0.43 en la Klason etc. Lo mismo ocurre con el rendimiento de CO₂ aunque las diferencias relativas son menores un 9.5% en la lignina Kraft y un 7.55% en la lignina Klason. Sin embargo en el caso del CO y el Agua, los rendimientos obtenidos con la lignina Klason son mayores: 15% frente a 12% de CO y 14.4% frente a 7.7% de agua. Los rendimientos de los volátiles condensables (metanol junto con formaldehído, acetaldehído y ácido

acético) son muy parecidos en ambas ligninas: alrededor del 1% de metanol, un 0.25% de acetaldehído, y sobre el 0.4% de ácido acético. En cuanto a la pérdida de peso es mucho mayor en la lignina Klason, terminando con un valor de peso final de tan sólo el 14.4% frente al 33.8% de la lignina Kraft. La cantidad de alquitranes es también mayor para la lignina Klason alcanzando valores del 55% de máximo frente a los 39.4% en la lignina Kraft. Recuerdese que ambas ligninas han sido obtenidas por métodos diferentes. Así, por ejemplo, la lignina Klason se obtiene mediante un tratamiento muy fuerte con ácido sulfúrico. Ésto produce reacciones de deshidratación y condensación favoreciendo posteriormente la formación de alquitranes.

Un comportamiento similar al mostrado en la presente memoria fue encontrado por Nunn y col. (1985a), al pirolizar lignina de madera molida, en un reactor de parrilla, donde los gases abandonan rápidamente la zona caliente y por lo tanto las reacciones secundarias han sido minimizadas, aunque no totalmente eliminadas (de hecho aparece en el rendimiento de alquitranes un máximo alrededor de 750°C que denota la existencia de reacciones secundarias de craqueo de éstos). El rango de temperaturas estudiado por estos autores abarca desde 300°C hasta 1100°C. Los rendimientos de metanol, formaldehído y acetaldehído a 420°C alcanzaban ya su rendimiento máximo, al igual que ocurre en el presente trabajo, siendo después independientes de la temperatura. Los rendimientos de metanol y formaldehído son del mismo orden que en el presente trabajo, alrededor del 1%, mientras que el rendimiento de acetaldehído obtenido por Nunn y col. es mayor 0.8% frente a 0.25%. La diferencia puede estar en la distinta composición de los diferentes tipos de lignina o en los distintos tratamientos a los que han sido sometidas ambas ligninas en su proceso de extracción. El comportamiento de los hidrocarburos es totalmente análogo tanto cuantitativa como cualitativamente al obtenido con la lignina Klason (obteniéndose rendimientos máximos de alrededor del 3% para el metano y por debajo del 1% para el resto de los hidrocarburos). Ocurre lo mismo con el monóxido de carbono, si bien, a temperaturas elevadas el rendimiento obtenido por Nunn y col. se eleva mucho (hasta el 20%) debido, como los propios autores señalan a las reacciones secundarias de craqueo de alquitranes.

Iatridis y Gavalas (1979) estudiaron la pirólisis de lignina Kraft en un intervalo de temperaturas comprendido entre 400 y 700°C. El comportamiento

cuantitativo es análogo al de la presente investigación. En este caso el rendimiento de metano se eleva hasta el 5%, coincidiendo exactamente con el rendimiento obtenido para la lignina Kraft de la presente investigación.

Otros trabajos sobre pirólisis primaria de lignina han sido desarrollados utilizando una gran variedad de técnicas experimentales: Graf y col. (1980); Jegers y Klein (1985); Kumazawa y col. (1992) etc. Todos ellos encontraron que el comportamiento cualitativo era similar en todos los casos, con diferencias cuantitativas debidas a la procedencia de la lignina, al método de separación y a la mayor o menor extensión en que se produzcan reacciones secundarias.

La bibliografía existente sobre todo tipo de materiales lignocelulósicos y celulosa es amplia. Por citar algunos autores podemos destacar las revisiones de Hajaligol (1982); Levellen y col. (1977); Roberts (1970); Wenzl (1970); Diebold (1980); Devesa (1990); García (1992); Antal(1983a,1983b, 1995) etc... Todos los autores coinciden en que, dentro del intervalo de temperaturas estudiado (500-900°C), el rendimiento de CO₂ y de volátiles condensables (agua, metanol, formaldehído, acetaldehído, ácido acético...) es prácticamente independiente de la temperatura, mientras que CO e hidrocarburos dependen de ella de manera notable, al menos hasta 800°C. Esto supone una diferencia importante de comportamiento respecto a la lignina, para la cual el rendimiento de agua y CO₂ depende también de la temperatura, para temperaturas superiores a 500°C.

En general el rendimiento en hidrocarburos es mayor para la lignina que para la celulosa, excepción hecha, quizá, del etileno que suele ser del mismo orden. Los rendimientos de metanol y CO son mayores para la lignina, y los de CO₂ y agua mayores para la celulosa.

García (1992) estudió, en equipo Pyroprobe 1000, las reacciones primarias de pirólisis de residuos sólidos urbanos (RSU) obteniendo resultados cualitativos similares a los de la celulosa. Los rendimientos de CO, metanol y formaldehído son mayores para la lignina, el de agua del mismo orden mientras que para los hidrocarburos se obtiene mayor rendimiento en los RSU, probablemente debido a la fracción de plásticos de éstos. También se obtiene para los RSU mayores

rendimientos de CO₂, acetaldehído y ácido acético, debido a la fracción celulósica presente en los RSU (papel fundamentalmente).

Un aspecto importante a tener en cuenta es el rango de temperaturas a las que se produce la descomposición. Durante el desarrollo de la investigación se observó que manteniendo la temperatura de la interfase a 200°C, se obtenían rendimientos más bajos en algunos productos (como CO₂ y metano) que si se mantenía la temperatura de la interfase a 150°C (o a otra temperatura más baja), probablemente debido a una descomposición inicial a baja temperatura. Por otra parte, en la lignina a la temperatura final de 900°C algunos productos todavía no han alcanzado los rendimientos máximos, lo cual en la celulosa no ocurre (en esta a 750-800°C todos los productos han alcanzado ya su máximo rendimiento). De lo cual se puede concluir que, la descomposición de la lignina comienza antes que la descomposición de las hemicelulosas, y por supuesto que de la celulosa, aunque probablemente los productos que aparecen a bajas temperaturas provengan de grupos laterales de la estructura tridimensional del polímero de lignina y no afecten a la estructura del polímero en sí.

6.4.- ESTUDIO CINÉTICO DE LA PIRÓLISIS FLASH DE LIGNINA EN UN EQUIPO PYROPROBE 1000.

En un equipo Pyroprobe 1000, manteniendo fija la velocidad de calefacción nominal ($20^{\circ}\text{C}/\text{ms}$), se han estudiado la cinéticas de formación de los diferentes productos volátiles de pirólisis flash de la lignina Kraft, así como la cinética de pérdida de peso. Para ello se han realizado experimentos con tiempos de 1, 2, 3, 4, 5, 10 y 15 s. y temperaturas de 450, 550 y 650°C .

Del mismo modo que en el estudio de la influencia de la temperatura sobre los rendimientos máximos se podía hacer dos grupos con los productos de pirólisis según dependiesen o no de ella, en lo referente al tiempo de pirólisis se ha encontrado que no afecta por igual a todos los compuestos.

En las Tablas 6.4 a 6.6 se se dan los valores medios de los rendimientos obtenidos en los distintos experimentos. (Las Tablas A5-A10 del Apéndice dan los rendimientos correspondientes a cada experimento). De estas tablas se puede deducir el comportamiento diferente de los hidrocarburos, CO , CO_2 , y agua y el de los volátiles condensables (metanol, formaldehído, acetaldehído y ácido acético). En la lignina Kraft, para la temperaturas más baja estudiada (450°C) y tiempos de pirólisis de 1 ó 2 segundos los volátiles condensables han alcanzado prácticamente su rendimiento máximo, mientras que por su parte el resto de los productos de pirólisis o no se han apenas detectado o presentan un rendimiento muy por debajo del rendimiento a tiempo infinito.

Las Figuras 6.6a-6.6k muestran las variaciones de los hidrocarburos, CO , CO_2 y agua, con el tiempo. comprobándose que a los 5 segundos se ha alcanzado el rendimiento máximo prácticamente en todos los casos, o un aumento muy suave en el rendimiento hasta llegar a los 10 ó 15 segundos.

Maniatis y Buekens (1988) estudiaron la cinética de la producción de metano, etileno, etano, propileno y propano por pirólisis de madera de pino en

equipo Pyroprobe. Concluyeron que para una velocidad nominal de calefacción de 20°C/ms y una temperatura final de 800°C, el tiempo requerido para completar la pirólisis es de 5 segundos, lo que resulta concordante con lo aquí expuesto.

García y col. (1992) estudiaron, en equipo Pyroprobe 1000 la cinética de la descomposición de residuos sólidos urbanos, a las temperaturas de 500, 700 y 900°C, llegando también a la conclusión de que para tiempos de 5 s. se había alcanzado el rendimiento infinito en todos los casos.

En todos los casos, excepto el agua y CO₂ se puede observar un período de inducción del orden de 0.5 s., poniendo de manifiesto que estos compuestos se generan más rápidamente que el resto y a temperaturas más bajas. Por otra parte, pone de manifiesto que la muestra no alcanza instantáneamente la temperatura nominal de pirólisis.

Tabla 6.4.- Valores medios de rendimiento y desviación estándar para tiempos de pirólisis nominal de 1,2,3,4,5,10 s a 450°C. Rendimientos porcentuales en base seca de lignina Kraft.

Tiempo (s)	1		2		3		4		5		10	
	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}
Metano	0.036	0.042	1.62	0.52	2.20	0.10	2.72	0.33	2.97	0.097	3.34	0.53
Etileno	0.004	---	0.172	0.027	0.239	0.024	0.305	0.059	0.326	0.036	0.385	0.067
Etano	0.00	---	0.144	0.026	0.168	0.021	0.186	0.028	0.201	0.032	0.240	0.030
Propileno	0.00	---	0.081	0.014	0.129	0.024	0.137	0.027	0.146	0.028	0.175	0.029
Propano	0.00	---	0.022	0.002	0.029	0.007	0.046	0.004	0.046	0.010	0.054	0.009
C4	0.00	---	0.099	0.024	0.131	0.031	0.192	0.036	0.114	0.059	0.212	0.031
Benceno	0.00	---	0.042	0.004	0.061	0.024	0.098	0.019	0.095	0.024	0.141	0.026
Ar.	0.00	---	0.064	0.004	0.093	0.015	0.126	0.023	0.127	0.029	0.162	0.025
Metanol	0.059	---	1.05	0.26	1.47	0.16	1.61	0.37	1.41	0.11	1.59	0.25
Acetaldehido	0.00	---	0.146	0.022	0.136	0.006	0.146	0.025	0.136	0.022	0.138	0.017
Ac. Acético	0.00	---	0.156	0.008	0.194	0.025	0.297	0.070	0.245	0.041	0.338	0.063
CO	0.015	0.004	0.220	0.039	0.510	0.060	0.840	0.035	1.33	0.042	1.56	0.05
CO ₂	0.520	0.062	1.34	0.10	2.34	0.21	3.16	0.24	3.48	0.18	3.53	0.09
Agua	0.780	0.120	1.50	0.083	1.72	0.13	2.06	0.30	2.23	0.12	2.32	0.10
Sólido total	96.6	0.2	76.2	2.6	53.6	3.7	49.7	1.18	49.7	0.44	46.4	1.0

Tabla 6.5.- Valores medios de rendimiento y desviación estándar para tiempos de pirólisis nominal de 1, 2, 3, 4, 5, 10 s a 550°C. Rendimientos porcentuales en base seca de lignina Kraft.

	1	2	3	4	5	10
Tiempo (s)	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}
Metano	0.171	0.011	0.23	0.22	0.28	0.14
Etileno	0.033	0.436	0.621	0.083	0.12	0.07
Etano	0.015	0.008	0.273	0.029	0.006	0.032
Propileno	0.016	0.010	0.141	0.039	0.019	0.017
Propano	0.011	0.011	0.078	0.024	0.017	0.022
C4	0.00	---	0.229	0.043	0.054	0.052
Benceno	0.00	---	0.240	0.070	0.033	0.065
Ar.	0.00	---	0.224	0.049	0.047	0.048
Metanol	0.270	0.094	1.26	0.10	0.13	1.26
Acetaldehido	0.108	0.048	0.153	0.041	0.048	0.111
Ac. Acético	0.00	---	0.401	0.094	0.232	0.111
CO	0.074	0.024	1.02	0.10	0.06	2.10
CO ₂	1.11	0.13	4.83	0.07	0.52	7.49
Agua	2.39	0.05	4.00	0.15	0.03	4.32
Sólido total	91.8	0.5	45.3	0.9	0.2	39.4

Tabla 6.6.- Valores medios de rendimiento y desviación estándar para tiempos de pirólisis nominal de 1, 2, 3, 5, 10 s a 650°C. Rendimientos porcentuales en base seca de lignina Kraft.

	1		2		3		5		10	
	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}	σ_{n-1}
Metano	0.208	0.119	2.36	0.10	3.80	0.24	4.20	0.12	4.44	0.020
Etileno	0.021	0.007	0.643	0.125	0.96	0.12	1.02	0.14	1.08	0.01
Etano	0.010	0.003	0.289	0.018	0.327	0.026	0.358	0.033	0.373	0.022
Propileno	0.007	0.004	0.135	0.003	0.151	0.028	0.155	0.011	0.152	0.008
Propano	0.007	0.001	0.093	0.016	0.117	0.033	0.119	0.025	0.118	0.017
C4	0.011	0.005	0.240	0.033	0.210	0.043	0.299	0.042	0.222	0.024
Benceno	0.00	---	0.292	0.092	0.401	0.137	0.501	0.087	0.527	0.110
Ar.	0.00	---	0.233	0.060	0.255	0.035	0.270	0.049	0.285	0.016
Metanol	0.219	0.147	1.08	0.10	0.842	0.13	0.678	0.108	0.685	0.074
Acetaldehído	0.074	0.021	0.162	0.018	0.122	0.042	0.154	0.109	0.153	0.096
Ac. Acético	0.135	0.087	0.380	0.043	0.424	0.195	0.349	0.092	0.404	0.010
CO	1.02	0.07	2.66	0.39	4.44	0.59	5.77	0.93	5.87	0.88
CO ₂	1.49	0.06	3.26	0.38	5.22	0.20	7.74	0.16	8.21	1.25
Agua	3.16	0.03	4.49	0.30	5.51	0.05	6.47	0.09	6.73	0.06
Sólido total	83.8	0.2	44.6	1.43	39.6	2.0	37.6	0.8	37.0	0.9

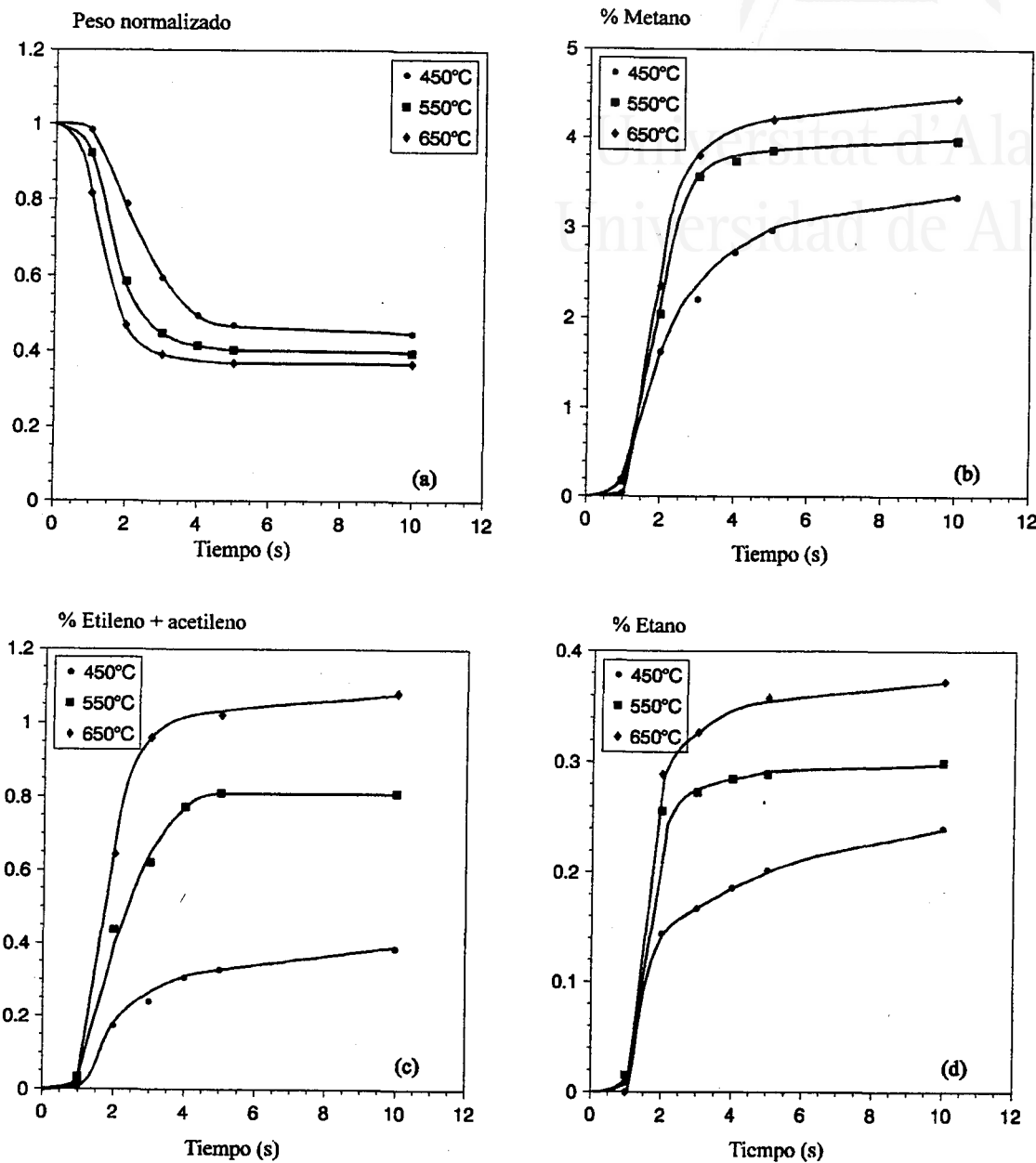


Figura 6.6. (a-d).- Rendimientos de los productos primarios de pirólisis frente al tiempo nominal en Pyroprobe 1000. Lignina Kraft.

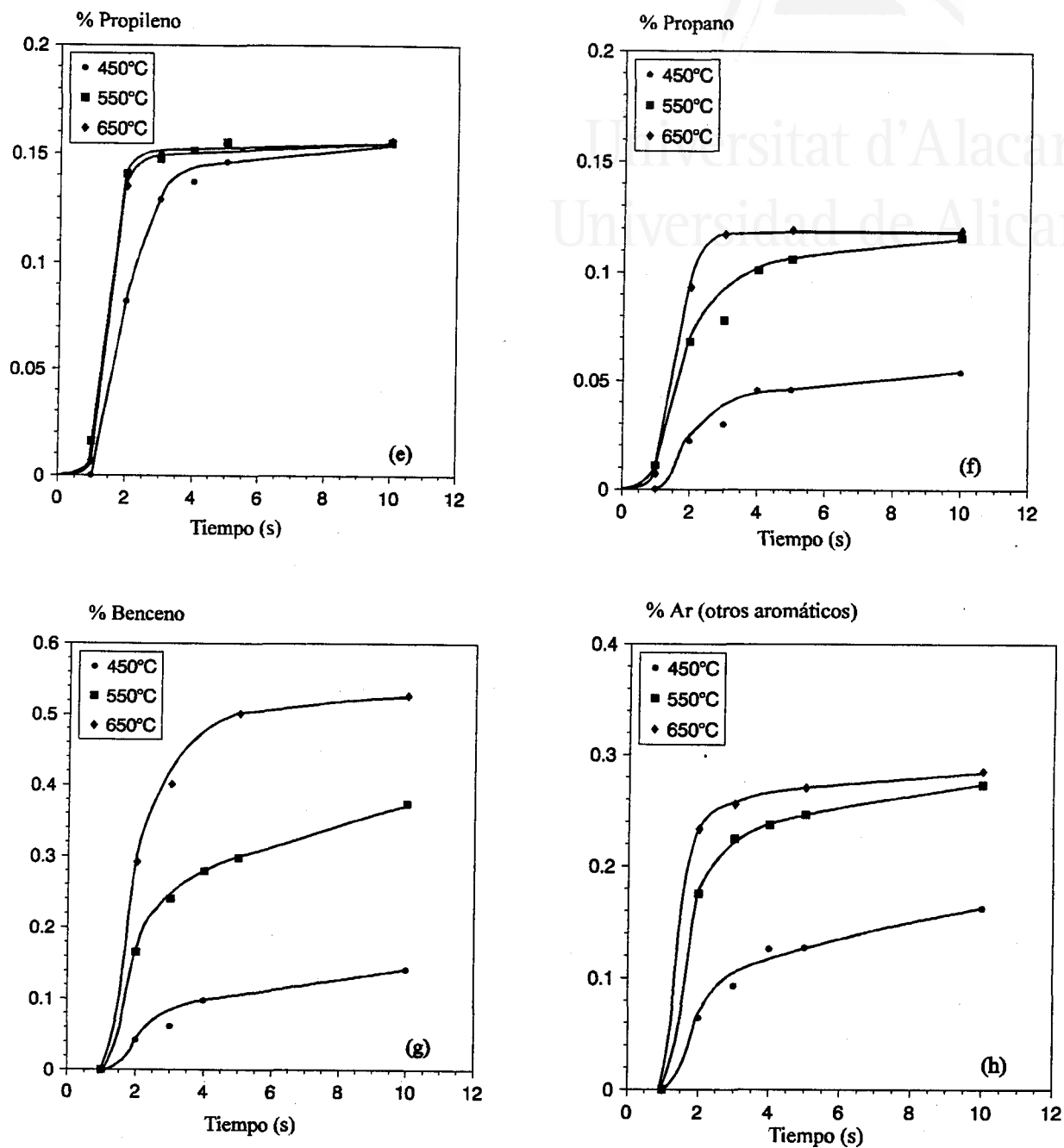


Figura 6.6. (e-h).- Rendimientos de los productos primarios de pirólisis frente al tiempo nominal en Pyroprobe 1000. Lignina Kraft.

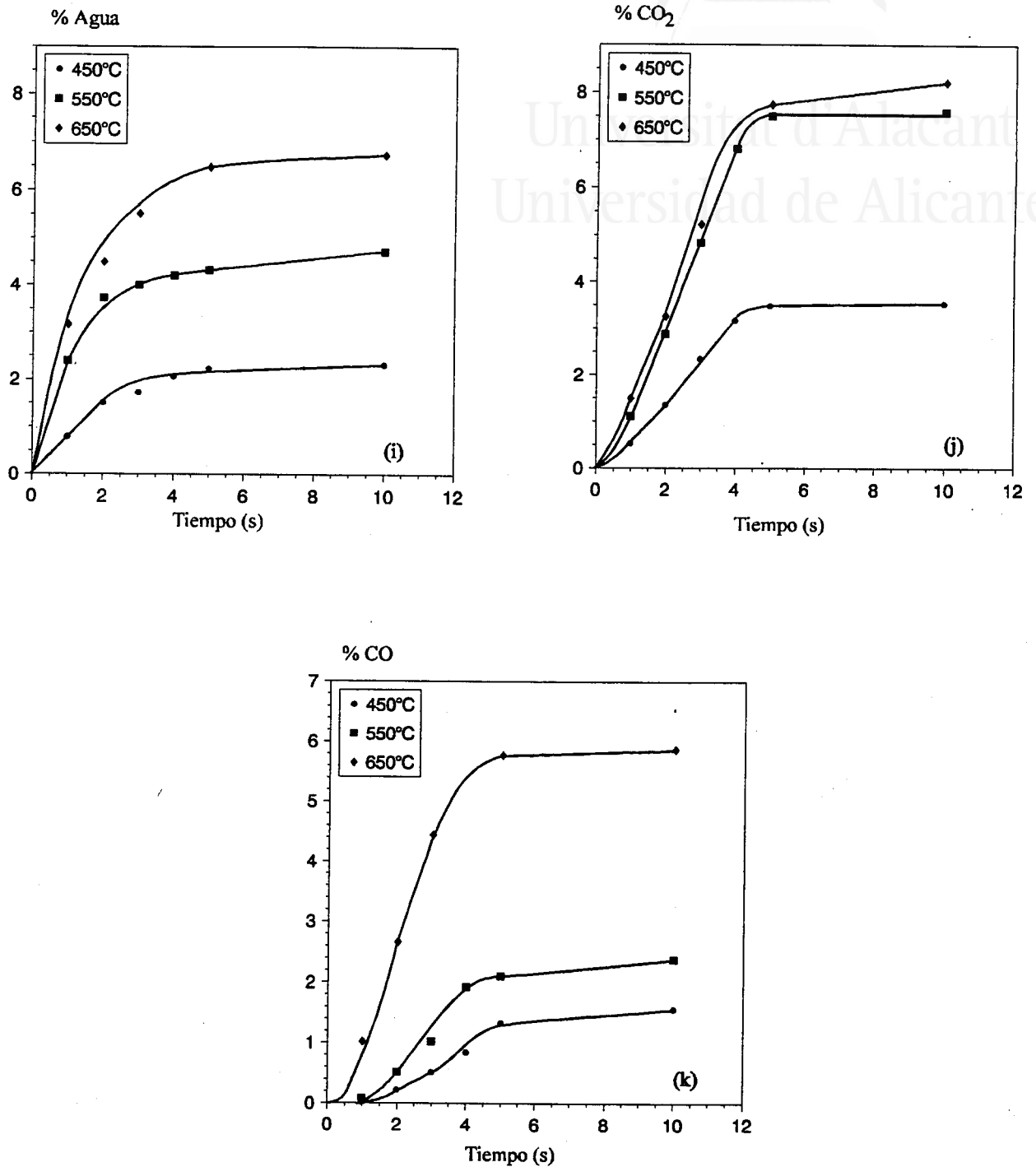


Figura 6.6. (i-k).- Rendimientos de los productos primarios de pirólisis frente al tiempo nominal en Pyroprobe 1000. Lignina Kraft.

6.4.1.-CÁLCULO DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS APARENTES.

Como se comentó anteriormente (apartado 2.4), se suele utilizar la siguiente ley cinética para la descomposición térmica de materiales lignocelulósicos:

$$\frac{dB}{dt} = -k(B - B_{\infty}) \quad [6.1]$$

donde B es la masa de sólido que queda por descomponer en un momento dado y B_{∞} es la masa de sólido que queda a tiempo infinito. Si dicha ecuación se expresa en función de la fracción de sólido descompuesto "X" la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{dX}{dt} = k(X_{\infty} - X) \quad [6.2]$$

donde X viene dada por:

$$X = \frac{B_0 - B}{B_0} \quad [6.3]$$

Cuando el proceso se realiza a temperatura constante, integrando entre los límites:

$$\begin{aligned} t = t_0 &\longrightarrow X = 0 \\ t = t &\longrightarrow X = X \end{aligned} \quad [6.4]$$

se llega a:

$$X = X_{\infty} [1 - \exp(-k(t - t_0))] \quad [6.5]$$

El significado de t_0 es el de un tiempo correspondiente a un período de inducción durante el cual la muestra se calienta hasta la temperatura constante de pirólisis.

Con todos los valores experimentales obtenidos al trabajar a diferentes temperaturas y tiempos de pirólisis, se han determinado los valores de las constantes cinéticas y de t_0 para los distintos compuestos, así como para la conversión total.

Para el cálculo de estos parámetros y de sus intervalos de confianza se ha utilizado el método de Gauss-Seidel (Himmemblau, 1968) donde la función a minimizar ha sido:

$$F.O. = \sum_1^n (X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}})^2 \quad [6.6]$$

siendo n = número de datos; X_{exp} = conversión experimental; X_{cal} = conversión calculada por el modelo.

Al realizar el ajuste se observó que en algunos casos se obtenía un óptimo con un valor de t_0 negativo. Como se comentará posteriormente, un valor de t_0 negativo implica admitir, no solamente que no hay período de inducción durante el cual la muestra se calienta, sino que el tiempo de reacción ha sido mayor que el nominal. La Tabla 6.7 muestra los resultados obtenidos.

Como se puede observar en la Tabla 6.7 para un intervalo de confianza del 90%, el modelo no es capaz de predecir una variación coherente de las constantes cinéticas, en algunos de los casos, con errores muy elevados para el intervalo de confianza dado. No obstante para la fracción de sólido descompuesto sí que se predice una variación coherente. Se puede, por lo tanto, calcular la energía de activación y el factor pre-exponencial para este último caso representando el

logaritmo neperiano de las constantes frente al inverso de la temperatura absoluta (Figura 6.7) lo que conduce a los siguiente valores:

$$E = 28.74 \text{ kJ/mol}$$

$$k_0 = 70.9 \text{ s}^{-1}$$

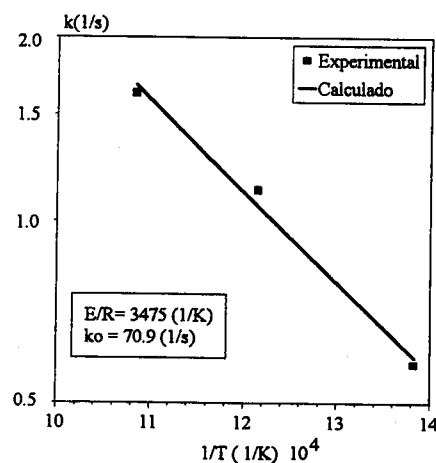


Figura 6.7.- Variación de la constante k con la temperatura para la lignina Kraft.

Sin embargo, se debe tener en cuenta la idea de Ledé y col. (1987) sobre la importancia de la transmisión de calor externa cuando se trabaja a temperaturas superiores a los 500°C . Según estos autores la determinación de constantes cinéticas de descomposición de madera es difícil, probablemente imposible (al menos de manera directa), a temperaturas elevadas, dada la alta energía de activación de la descomposición primaria de la madera y la pobre eficacia de la transferencia de calor alcanzada en muchos experimentos (evidentemente cada materia prima y sistema experimental presenta un coeficiente de transmisión de calor distinto).

En el sistema experimental de la presente investigación, además de la etapa en la que la muestra se está calentando, se debe tener en cuenta el período de tiempo en que la muestra se está enfriando, puesto que a tiempos pequeños de pirólisis donde no se ha alcanzado el rendimiento máximo, la muestra sigue descomponiéndose mientras se enfría, hasta que la temperatura es lo suficientemente baja o se alcanza la conversión total. Este hecho puede ser particularmente importante en la lignina, ya que de los componentes de los

materiales lignocelulósicos es el que en un mayor rango de temperaturas se descompone. Esto permite explicar el hecho de que en el anterior ajuste matemático, el valor de t_0 que se asociaba a un tiempo de inducción en el que la muestra debería estar calentándose, pudiera ser negativo. Como en el modelo matemático no se tiene en cuenta el proceso de enfriamiento, un t_0 negativo equivale a suponer que la muestra está más tiempo caliente.

De esta manera los parámetros cinéticos obtenidos con este modelo son parámetros cinéticos aparentes y sólo tienen un valor de correlación.

Tabla 6.7.- Resultados del primer modelo de ajuste.

Metano			
	450°C	550°C	650°C
t_0 (s)	0.96 ± 0.13	0.96 ± 0.18	0.95 ± 0.15
k (s⁻¹)	0.75 ± 0.13	0.81 ± 0.35	0.80 ± 0.27
C.V. (%)	4.6	8.15	6.69
Etileno			
	450°C	550°C	650°C
t_0 (s)	0.77 ± 0.13	0.95 ± 0.12	0.98 ± 0.10
k (s⁻¹)	0.45 ± 0.08	0.72 ± 0.19	0.96 ± 0.27
C.V. (%)	3.18	4.99	5.52
Etano			
	450°C	550°C	650°C
t_0 (s)	0.97 ± 0.30	0.97 ± 0.04	0.98 ± 0.07
k (s⁻¹)	0.79 ± 0.54	2.04 ± 0.75	1.48 ± 0.55
C.V. (%)	13.3	4.04	5.58

Tabla 6.7.- (Continuación). Resultados del primer modelo de ajuste.

Propileno			
	450°C	550°C	650°C
t₀ (s)	0.98 ± 0.20	0.88 ± 0.59	0.98 ± 0.02
k (s⁻¹)	0.63 ± 0.25	1.02 ± 1.65	2.07 ± 0.31
C.V. (%)	8.09	24.7	1.61
Propano			
	450°C	550°C	650°C
t₀ (s)	1.00 ± 0.31	0.81 ± 0.28	0.96 ± 0.04
k (s⁻¹)	0.47 ± 0.22	0.63 ± 0.29	1.50 ± 0.29
C.V. (%)	10.45	8.25	2.84
C4 (Compuestos de 4 átomos de carbono)			
	450°C	550°C	650°C
t₀ (s)	0.95 ± 0.93	1.00 ± 0.09	0.99 ± 0.16
k (s⁻¹)	0.60 ± 0.98	1.63 ± 0.86	3.6 ± 22.4
C.V. (%)	33	7.47	24.8
Benceno			
	450°C	550°C	650°C
t₀ (s)	0.97 ± 0.46	0.96 ± 0.24	0.99 ± 0.07
k (s⁻¹)	0.28 ± 0.16	0.50 ± 0.19	0.77 ± 0.12
C.V. (%)	11.78	7.94	13.13
Ar.			
	450°C	550°C	650°C
t₀ (s)	0.97 ± 0.23	0.99 ± 0.12	1.00 ± 0.06
k (s⁻¹)	0.44 ± 0.15	1.05 ± 0.37	1.81 ± 0.78
C.V. (%)	7.35	6.33	5.73

Tabla 6.7.- (Continuación). Resultados del primer modelo de ajuste.

Metanol + Formaldehído			
	450°C	550°C	650°C
t₀ (s)	0.97 ± 0.15	---	---
k (s⁻¹)	1.17 ± 0.62	---	---
C.V. (%)	8.79	---	---
CO			
	450°C	550°C	650°C
t₀ (s)	1.18 ± 0.81	1.07 ± 0.65	0.71 ±
k (s⁻¹)	0.23 ± 0.25	0.35 ± 0.30	0.53 ± 0.30
C.V. (%)	24.32	20.59	9.78
CO₂			
	450°C	550°C	650°C
t₀ (s)	0.78 ± 0.49	0.78 ± 0.53	0.61 ± 0.58
k (s⁻¹)	0.47 ± 0.31	0.46 ± 0.32	0.40 ± 0.26
C.V. (%)	12.36	13.12	11.00
Agua			
	450°C	550°C	650°C
t₀ (s)	0.24 ± 0.37	-0.07 ± 0.7	-0.19 ± 0.37
k (s⁻¹)	0.54 ± 0.19	0.72 ± 0.45	0.50 ± 0.14
C.V. (%)	4.36	4.73	2.44
Fracción de Sólido descompuesto			
	450°C	550°C	650°C
t₀ (s)	0.77 ± 0.45	0.76 ± 0.27	0.72 ± 0.18
k (s⁻¹)	0.63 ± 0.45	0.74 ± 0.36	0.91 ± 0.33
C.V. (%)	12.16	7.58	4.99

6.5.- ANÁLISIS DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA Y DE LOS PROCESOS FÍSICOS DE TRANSMISIÓN DE CALOR. MODELO MATEMÁTICO.

En el apartado anterior se han analizado los datos cinéticos obtenidos considerando una reacción de primer orden de descomposición, donde la constante cinética aparente era un parámetro de correlación, que incluía los efectos de descomposición térmica y el fenómeno de calefacción hasta la temperatura nominal, que no es instantáneo.

En este apartado se van a analizar los fenómenos físicos y químicos que intervienen en el proceso de pirólisis. En el equipo Pyroprobe 1000, la muestra se introduce en un pequeño tubo de cuarzo, que lleva enrollada una resistencia de platino y que permite alcanzar una velocidad de calefacción nominal de $20^{\circ}\text{C}/\text{ms}$. En la Figura 6.8, se representa un esquema de la disposición de la muestra y algunas variables usadas en la presente sección.

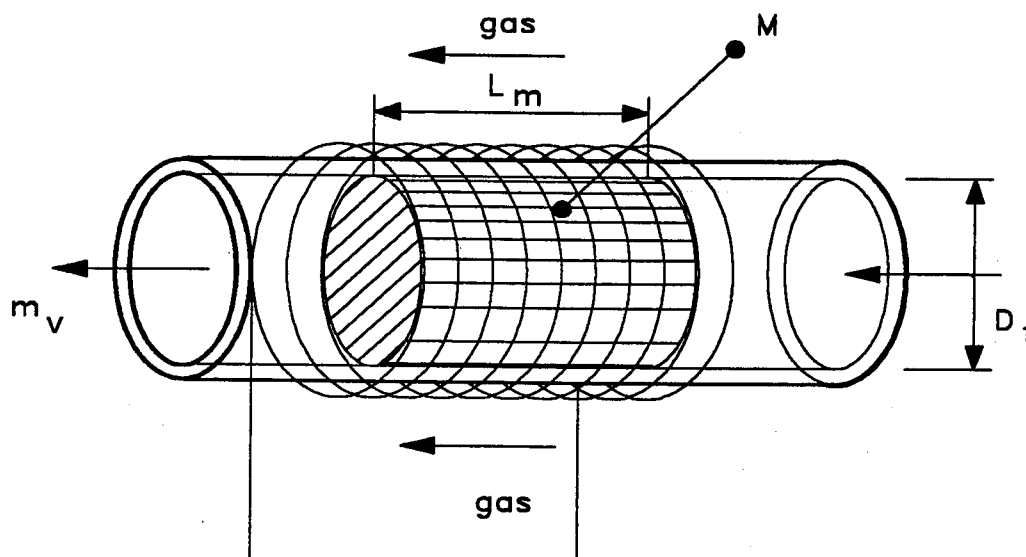


Figura 6.8.- Esquema de la disposición de la muestra de lignina en el equipo Pyroprobe 1000

a.- Balance de Materia:

Inicialmente la muestra tiene una masa M_0 y, como consecuencia de la descomposición térmica, se producen volátiles que escapan por la partes laterales del tubo, arrastrados por el gas portador, en este caso helio. Un balance de materia conduce a la expresión:

$$\begin{aligned} \text{Salida} - \text{Entrada} + \text{Acumulación} &= \text{Generación (kg/s)} \\ m_v - 0 + \frac{dM}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad [6.7]$$

donde m_v es el caudal másico de salida (masa / tiempo) de volátiles (agua, alquitranes y gases), y M es la masa de muestra no reaccionada más el carbonizado formado que queda en el tubo en un instante dado.

b.- Balance de Energía Para la Etapa de Calentamiento.

El balance de energía calorífica puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \text{Salida} - \text{Entrada} + \text{Acumulación} &= \text{Generación (J/s)} \\ m_v h_v - Q + \frac{d(M h_m)}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad [6.8]$$

$$m_v h_v - Q + M \frac{dh_m}{dt} + h_m \frac{dM}{dt} = 0 \quad [6.9]$$

donde h_m es la entalpía específica media del sólido que permanece en el tubo de cuarzo, y que incluye la lignina sin descomponer y el carbonizado formado durante el proceso de pirólisis, admitiendo, por lo tanto, que la entalpía específica de la lignina sin descomponer y la entalpía específica del carbonizado que se forma durante el proceso de pirólisis son del mismo orden y que se puede trabajar con un valor medio h_m . El parámetro h_v es la entalpía específica de los volátiles que abandonan el tubo. Así pues para un esquema de reacción como el siguiente:



la entalpía de reacción viene dada por:

$$\Delta H_R = r h_r + (1-r) h_v - h_l \quad [6.10]$$

donde r es un coeficiente de rendimiento expresado como kg. de residuo sólido carbonoso formado/ kg. de lignina reaccionada, h_l es la entalpía específica de la lignina y h_r la entalpía específica del residuo sólido. Si como se ha dicho se consideran iguales, entonces la ecuación [6.10] se transforma en:

$$\Delta H_R = (1-r) h_v + (r-1) h_m = (1-r)(h_v - h_m) \quad [6.11]$$

Con la ecuación [6.7] resultante del balance de materia y las ecuaciones [6.9] y [6.11] se puede escribir:

$$\frac{(-\Delta H_R)}{(1-r)} \frac{dM}{dt} + M \frac{dh_m}{dt} - Q = 0 \quad [6.12]$$

Por otra parte el flujo de calor Q se puede calcular mediante la expresión:

$$Q = U_c A (T_n - T) \quad [6.13]$$

donde A es el área de contacto ($\pi D_t L_m$), T la temperatura de la muestra (K), T_n es la temperatura nominal (K) en la resistencia de platino, la cual se admite que se eleva a 20°C/ms y U_c es un coeficiente global de transmisión de calor que considera los efectos de la resistencia de la transmisión de calor a través de la pared del tubo de cuarzo y a través de la misma muestra.

La variación de la entalpía específica de la muestra se puede calcular como producto de su calor específico por la variación de temperatura:

$$M \frac{dh_m}{dt} = M \overline{C_p} \frac{dT}{dt} \quad [6.14]$$

expresión en la que se ha admitido un valor medio para la capacidad calorífica del sólido, y que éste no varía de forma apreciable con la temperatura.

Así pues con las ecuaciones [6.13] y [6.14] sustituyendo en la ecuación [6.12] se obtiene:

$$\frac{-\Delta H_R}{1-r} \frac{dM}{dt} + M \overline{C_p} \frac{dT}{dt} - U_c A (T_n - T) = 0 \quad [6.15]$$

Si la ecuación anterior la se expresa en función de la fracción de sólido descompuesto: $X = 1 - \frac{M}{M_0}$ y reordenando términos se obtiene:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{U_c A}{M_0 C_p} \frac{1}{(1-X)} (T_n - T) - \frac{\Delta H_R}{C_p (1-r)} \frac{1}{(1-X)} \frac{dX}{dt} \quad [6.16]$$

Se pueden definir dos parámetros:

$$U_c^* = \frac{U_c A}{M_0 C_p} \quad (s^{-1}) \quad [6.17]$$

$$\Delta H^* = \frac{\Delta H_R}{C_p (1-r)} \quad (K) \quad [6.18]$$

con lo que la ecuación [6.16] se convierte en:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{U_c^*}{(1-X)} (T_n - T) - \frac{\Delta H^*}{(1-X)} \frac{dX}{dt} \quad [6.19]$$

La ecuación [19] va a ser utilizada para calcular las variaciones de temperatura que sufre la muestra durante la etapa de calentamiento. Representa una simplificación del complejo fenómeno que tiene lugar, pero va a ser muy útil para analizar la variación de la temperatura en un proceso flash de pirólisis. El parámetro U_c^* engloba los aspectos comentados de transporte de calor, y el parámetro ΔH^* considera el carácter endotérmico de la reacción.

c.- Balance de Energía en el proceso de Enfriamiento.

Una vez que la muestra ha estado un tiempo nominal " t_n " expuesta al proceso de calefacción con una temperatura nominal " T_n ", la muestra comienza a enfriarse. Dado que el enfriamiento no es instantáneo, la lignina puede continuar descomponiéndose durante un tiempo apreciable. El proceso de enfriamiento será tanto más importante cuanto menor sea el tiempo nominal de calefacción, pudiendo llegar a producirse la mayor parte de la conversión durante la etapa de enfriamiento.

La ecuación [6.19] junto con las correspondientes hipótesis, puede ser aplicada, pero siendo, en este caso, Q_s el flujo de calor de salida, ya que es la muestra la que está a mayor temperatura que los alrededores.

$$Q_s = U_e A (T - T_{int}) \quad [6.20]$$

Por lo tanto se deduce que:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{U_e A}{M_0 C_p} \frac{1}{(1-X)} (T_{int} - T) - \frac{\Delta H_R}{C_p (1-r)} \frac{1}{(1-X)} \frac{dX}{dt} \quad [6.21]$$

Si análogamente a la etapa de calefacción definimos un parámetro U_e^* :

$$U_e^* = \frac{U_e A}{M_0 C_p} \quad [6.22]$$

la ecuación [6.21] se puede reescribir como:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{U_e^*}{(1-X)} (T_{\text{int}} - T) - \frac{\Delta H^*}{(1-X)} \frac{dX}{dt} \quad [6.23]$$

en la que T_{int} es la temperatura de la interfase donde se encuentra el portamuestras y que coincide con la del gas que circula por el exterior del portamuestras y U_e es un coeficiente global de transmisión de calor que considera la resistencia de transmisión de calor desde la muestra a las paredes del tubo de cuarzo y la resistencia a través de la pared de cuarzo hasta el gas que circula con velocidades pequeñas bordeando el portamuestras, incluyendo pues la convección y la radiación

d.- Ley Cinética de Descomposición.

El desarrollo de un modelo matemático, en el que aparece una etapa de enfriamiento donde el sólido sigue descomponiéndose, supone una dificultad añadida cuando se intenta estudiar sólidos con un comportamiento como el de la lignina, en el que la máxima pérdida de peso depende de la temperatura final del sistema. En estos casos no se pueden utilizar, al menos de manera directa, ecuaciones como:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] (X_\infty - X) \quad [6.24]$$

puesto que, incluso suponiendo que el valor de X_∞ es una función de la temperatura, dicho valor queda indeterminado en la etapa de enfriamiento. Ésto es así ya que el valor de X_∞ a una temperatura dada contabiliza tanto el carbonizado

formado y que no puede seguir reaccionando como el sólido que sí puede reaccionar a temperaturas más elevadas. Por lo tanto, si la temperatura disminuye, al valor de X_{∞} a esa temperatura habría que descontarle el sólido que ha reaccionado a temperaturas más elevadas pero que no lo haría a la temperatura de la muestra en el instante considerado. O, por el contrario, se podría dar el caso paradójico de que el valor de X_{∞} en un momento dado fuese menor que el valor de X .

Este problema no se presenta, sin embargo, aplicando un modelo como el de la función C, donde se admite que cada fracción se puede descomponer por encima de una temperatura crítica. Uno de los aspectos que se van a analizar es si la curva C obtenida en experimentos a velocidades de calefacción bajas (hasta 100°C/min) es válida para interpretar los resultados obtenidos en pirólisis rápida. Surge, en primer lugar un inconveniente al comparar los residuos a tiempo infinito, como es sabido, el residuo sólido en materiales lignocelulósicos disminuye con la velocidad de calefacción. En el rango de velocidades de calefacción moderado (hasta 100°C/min), este fenómeno es inapreciable para la lignina Kraft estudiada en la presente investigación, pero sí lo es a velocidades de calefacción mayores, como es el caso de las obtenidas con el Pyroprobe 1000, pasando, por ejemplo, de obtenerse un residuo sólido del 42.1% a 650°C con la termobalanza a un 36.8% con el Pyroprobe. Sin embargo, la función C, obtenida a velocidades de calefacción moderadas, podría seguir siendo aplicable a velocidades de calefacción altas -la curva C es una función de distribución que me permite calcular la máxima cantidad de biomasa susceptible de descomponerse a una temperatura dada- cambiando simplemente el valor del carbonizado formado a tiempo infinito obtenido con el TG con el obtenido con el Pyroprobe.

6.5.1- OBTENCIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS:

El modelo desarrollado en la presente sección utiliza la función C obtenida con el TG, a velocidades de calefacción moderadas, para explicar el comportamiento cinético a velocidades de calefacción altas, cambiando solamente el valor de "s" (residuo sólido a tiempo infinito). Como a velocidades de calefacción bajas (ver capítulo 5) se ha dejado a los valores de energía de

activación y logaritmo neperiano del factor pre-exponencial variar de forma lineal con T_R . Sin embargo, dada la fuerte interrelación entre los parámetros se ha probado también a ajustar los datos experimentales manteniendo la energía de activación y el factor pre-exponencial constantes y usando los valores obtenidos a velocidades de calefacción lentas.

El modelo consta, por lo tanto, de 5 parámetros:

Factor pre-exponencial de la ecuación cinética k_0

Energía de activación E

$$\text{Valor de } U_c^* = \frac{A U_c}{M_0 C_p}$$

$$\text{Valor de } U_e^* = \frac{A U_e}{M_0 C_p}$$

$$\text{Valor de } \Delta H^* = \frac{\Delta H_R}{(1-r) C_p}$$

Para la obtención de los parámetros cinéticos anteriores se ha utilizado la subrutina del simplex flexible, junto con la resolución numérica de las ecuaciones diferenciales anteriores utilizando el algoritmo de Runge Kutta de 4º orden. El listado del programa se encuentra en el apéndice 2, programa cin1.

La función objetivo utilizada ha sido:

$$\text{F.O.} = \sum_1^N \left[(X_{\text{cal}} - X_{\text{exp}})^2 \right] \quad [6.25]$$

Se ha definido, también, un coeficiente de variación de la forma:

$$C.V. = \frac{\left(\frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{cal}} - X_{\text{exp}})^2}{N - P} \right)^{1/2}}{X_{\text{exp}}} \quad [6.26]$$

siendo X_{cal} y X_{exp} son los valores de la fracción de sólido descompuesto calculada y experimental respectivamente (considerando únicamente los valores medios para los experimentos realizados en las mismas condiciones de operación) y N el número total de puntos a ajustar.

Los valores obtenidos son los siguientes:

$$\ln(k_0) = 14.77 + 0.0208 (T_R - 273) \quad [\ln(s^{-1})]$$

$$E = 0.173 (T_R - 273) + 52.64 \text{ kJ/mol}$$

$$U_c^* = 0.446 \text{ s}^{-1}$$

$$U_e^* = 0.245 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H^* = 94.6 \text{ K}$$

$$F.O. = 0.00156$$

$$C.V. = 2.27 \%$$

Los valores de X_{exp} y X_{cal} obtenidos en los dos ajustes se dan en las Tabla 6.8.

Tabla 6.8.- Valores obtenidos para la conversión experimental y calculada para la lignina Kraft

T(°C)	t (s)	X_{exp}	X_{cal}
450°C	1	0.034	0.036
	2	0.235	0.216
	3	0.404	0.419
	4	0.503	0.506
	5	0.526	0.534
	10	0.556	0.544
550°C	1	0.081	0.086
	2	0.435	0.416
	3	0.547	0.554
	4	0.583	0.583
	5	0.594	0.589
	10	0.606	0.594
650°C	1	0.161	0.173
	2	0.534	0.535
	3	0.604	0.600
	5	0.620	0.623
	10	0.630	0.623

La Figura 6.9 muestra la representación de los valores teóricos y los experimentales obtenidos con el presente modelo.

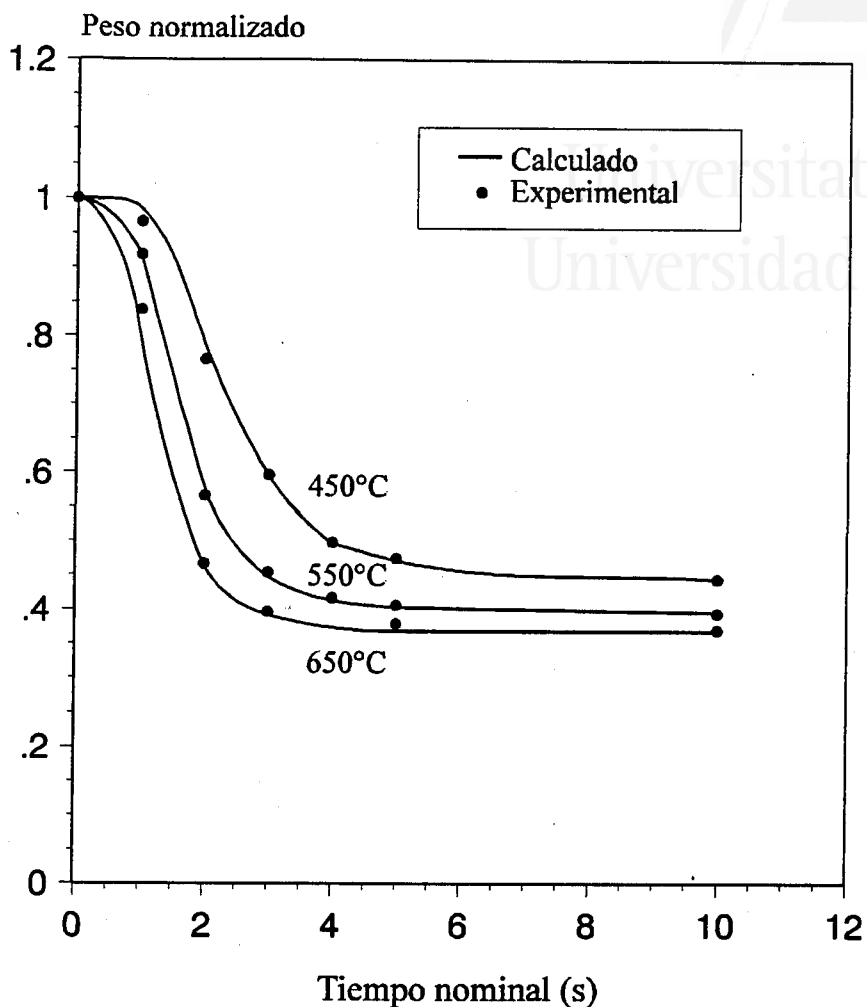


Figura 6.9.- Valores experimentales y calculados con el presente modelo vs. tiempo nominal

Con los parámetros anteriores se puede hacer una estimación del valor de los coeficientes globales de transmisión de calor, tanto para la etapa de calefacción como para la de enfriamiento, así como de la entalpía del proceso.

Si se admite que la relación A/M_0 permanece constante, para una muestra de masa 1 mg (10^{-6} kg.) que ocupa en el portamuestras una longitud aproximada de 2 mm ($2 \cdot 10^{-3}$ m), teniendo en cuenta que el portamuestras tiene un diámetro de 2 mm y considerando un valor medio del calor específico del residuo que queda en cada instante 1900 J/kg. °C, (Handbook of Chemistry and Physics, 1994), se deduce que:

$$\frac{A}{M_0 C_p} = \frac{\pi 2 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{10^{-6} \cdot 1900} = 6.614 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}}{\text{J}} \quad [6.27]$$

De los valores de U_c^* y U_e^* se deduce que, los valores de los coeficientes globales de transmisión de calor en el período de calefacción y enfriamiento son del orden de:

$$U_c = 67 \text{ (J/ s m}^2 \text{ K)}$$

$$U_e = 37 \text{ (J/ s m}^2 \text{ K)}$$

Los anteriores valores estimados para los coeficientes globales nos dan solamente el orden de magnitud de éstos dadas las aproximaciones admitidas para su determinación, y en ningún caso pueden tomarse como valores exactos de coeficientes globales de transmisión de calor para el proceso de pirólisis en el equipo Pyroprobe.

De manera análoga se puede estimar el valor de la entalpía de reacción del proceso de descomposición térmica de la lignina, obteniéndose un valor de 0.11 J/mg. Estos datos son concordantes con los calores de reacción obtenidos mediante DTA -análisis térmico diferencial- (entre 0.1 y 0.7 J/mg.). El amplio intervalo de temperaturas en que la lignina se descompone, la pequeña cantidad de muestra que es necesario utilizar para evitar efectos no deseados de difusión interna y transmisión de calor, así como el pequeño valor de la entalpía de reacción hace que se obtenga una cierta dispersión para la entalpía de descomposición térmica de lignina Kraft. No obstante los resultados obtenidos están dentro del intervalo de valores experimentales.

Por integración de las ecuaciones [6.19], [6.23], [6.24] se puede obtener la variación de la conversión y de la temperatura frente al tiempo para cada uno de los experimentos realizados. Las Figuras 6.10 y 6.11 muestran como varían la fracción de sólido y la temperatura de la lignina Kraft en función del tiempo, para experimentos de 1 y 10 segundos y temperaturas de 450 y 650°C.

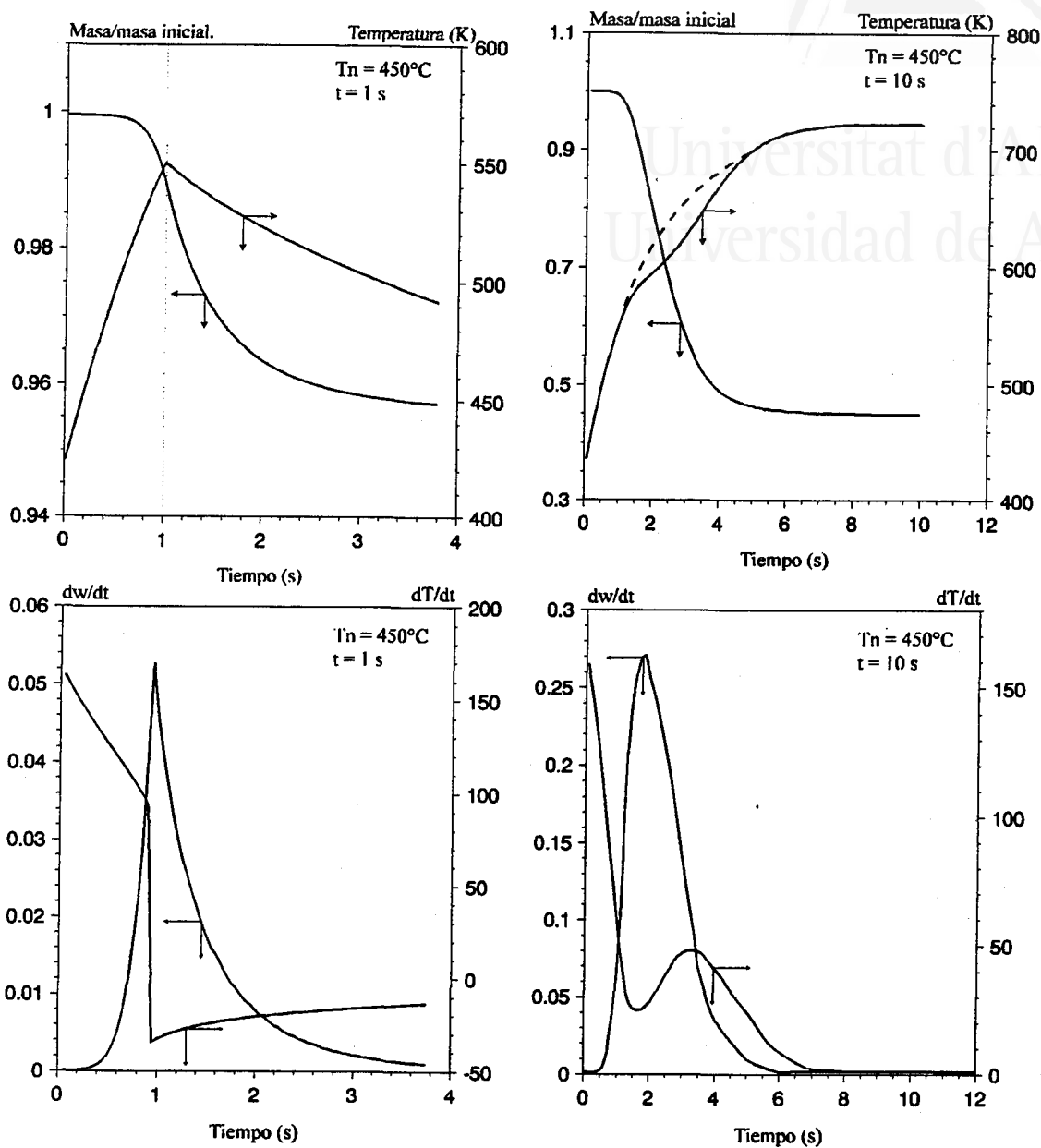


Figura 6.10.- Variación de la masa y perfil de temperatura calculados para experimentos a 450°C y tiempos nominales de 1 y 10s. Lignina Kraft.

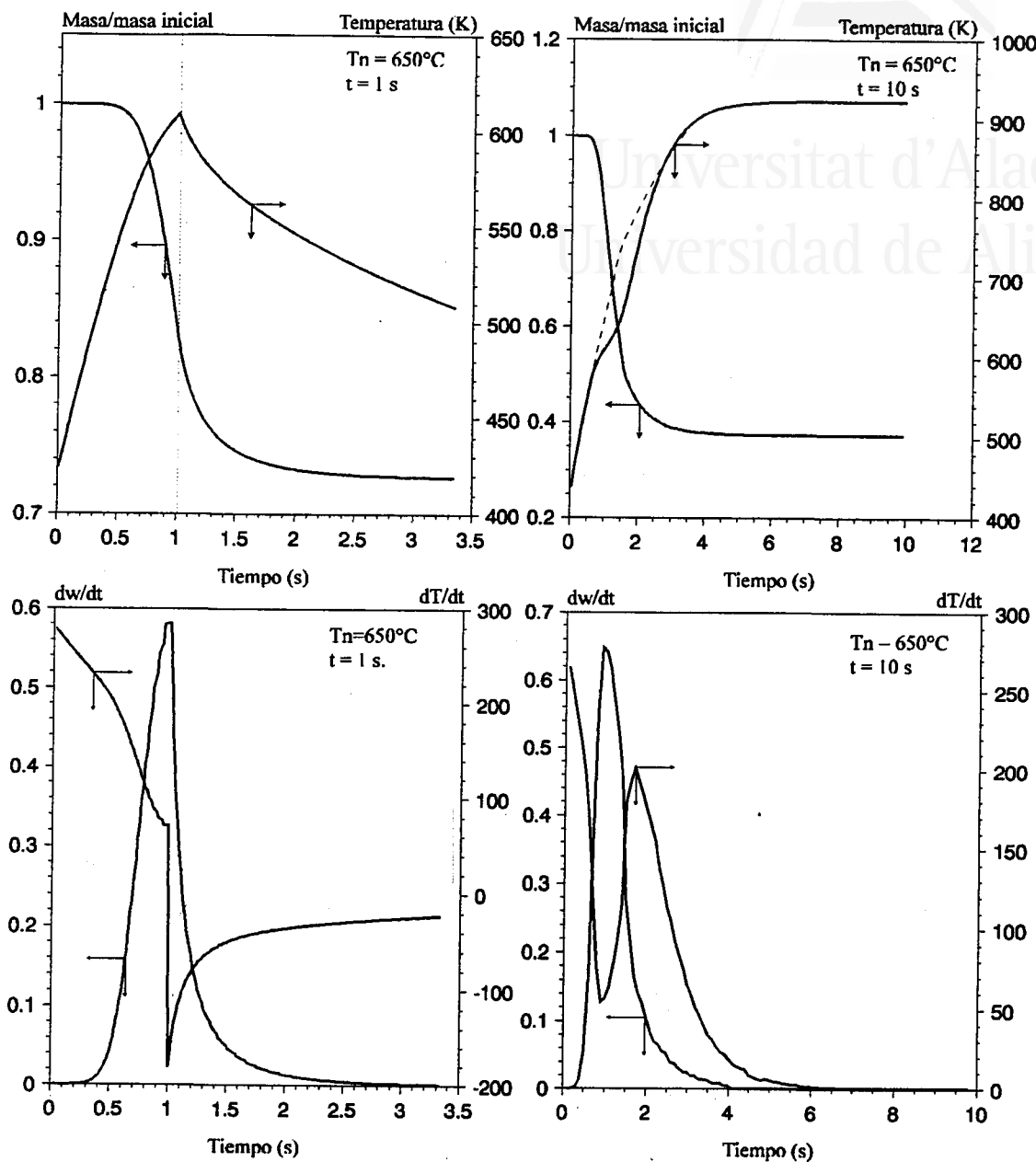


Figura 6.11.- Variación de la masa y perfil de temperatura calculados para experimentos a 650°C y tiempos nominales de 1 y 10s. Lignina Kraft.

Como se puede observar en las Figuras 6.10 y 6.11, para tiempos cortos de pirólisis el proceso de enfriamiento puede llegar a tener una gran importancia. Así por ejemplo, en un experimento con un tiempo nominal de pirólisis de 1 segundo a 450°C, el proceso de descomposición se extiende a más de 3.5 segundos. Cuando ha transcurrido el primer segundo sólo se ha alcanzado una conversión de 0.0098 frente al 0.031 final (en estas condiciones), es decir aproximadamente un 31.6% de la conversión total. La importancia de la etapa de enfriamiento disminuye a medida que el tiempo nominal de pirólisis se hace más grande. El aumento de la temperatura hace que las reacciones se produzcan a más velocidad, pero dado que la muestra se ha calentado a más temperatura también tarda más en enfriarse. Por ejemplo a 650°C y tiempo nominal de pirólisis de 1 segundo en la etapa de enfriamiento se descompone un 25.8% del total en tales condiciones, extendiéndose el tiempo real de descomposición hasta más de 3 segundos.

Respecto a la temperatura de la muestra existen también diferencias muy importantes entre los valores nominales y los calculados. A tiempos de calefacción cortos en ningún caso se llega a alcanzar la temperatura nominal de la muestra. A 450°C nominales y 1 segundo tan sólo se llegan a alcanzar 271°C, a 3 segundos nominales se alcanzan los 360°C y son necesarios casi 4 segundos para superar los 400°C. Un aumento de la temperatura nominal favorece que la temperatura aumente mucho más rápidamente, sin embargo la transmisión de calor sigue siendo muy importante. Así a la temperatura nominal de 650°C hacen falta 3 segundos para superar los 600°C.

El perfil de temperatura se ve también afectado por el carácter endotérmico de la reacción. En las Figuras 6.10 y 6.11 se ha representado también con trazo punteado el perfil de temperaturas si no se hubiese tenido en cuenta la entalpía de reacción. A velocidades de calefacción tan elevadas se producen variaciones importantes en la temperatura como consecuencia del calor de reacción. Por ejemplo, a 650°C de temperatura nominal, el tener o no tener en cuenta el término de reacción se traduce en una diferencia de más 50°C. Una diferencia tan elevada de temperatura podría producir errores muy importantes en las constantes cinéticas. Este efecto apenas si se podría apreciar a velocidades de calefacción bajas (del orden de las que se manejan habitualmente en los equipos de termogravimetría) dado que la descomposición se produce a lo largo de un amplio período de tiempo.

Respecto a la velocidad de calefacción, aún siendo muy elevada, está muy lejos de los 20000°C/s nominales. Se puede calcular la velocidad de calefacción real de la muestra. En la Figura 6.11 se representa también la variación de la temperatura frente al tiempo. Puede observarse que la velocidad máxima de calefacción alcanzada es del orden de 264°C/s que aún siendo una velocidad considerable es unas cien veces menor que la velocidad nominal de calefacción de la sonda del Pyroprobe.

García (1992) realizó un detallado estudio cinético de la pirólisis de residuos sólidos urbanos trabajando con un equipo Pyroprobe 1000, y obtuvo velocidades de calefacción iniciales (velocidades de calefacción correspondientes al primer instante de calefacción, cuando $X=0$) comprendidas entre 250 y 585°C/s para temperaturas nominales comprendidas entre 500 y 900°C. Dichos valores son concordantes con los aquí obtenidos.

Funazukuri y col (1986, 1987) midieron la velocidad real de calefacción de un equipo Pyroprobe 100 usando distintos termopares colocados en posiciones diferentes en la muestra, obteniendo velocidades de calefacción máximas de 300°C/s, también concordantes con lo expuesto en la presente memoria.

Los valores de las constantes cinéticas de descomposición térmica de la lignina Kraft que se obtienen teniendo en cuenta los efectos entálpicos y de transmisión de calor, (constantes "reales") son mayores que las obtenidas en el primer modelo cinético donde sólo se tenía en cuenta la ley cinética, tal como se muestra en la Tabla 6.9.

Tabla 6.9 Valores reales y aparentes de las constantes cinéticas de la lignina Kraft.

	Lignina Kraft		
Temperatura	450	550	650
k aparente (s⁻¹)	0.597	1.126	1.614
k real (s⁻¹) T_R=200°C	83.20	484.9	1928.6
k real (s⁻¹) T_R=700°C	1.57	52.47	819.5

Los efectos de transmisión de calor en la etapa de calentamiento y en la de enfriamiento tienen diferente influencia sobre el valor relativo de la constante cinética real en comparación con la calculada sin tener en cuenta dicho efecto. Por una parte en la etapa de calentamiento, si no se tienen en cuenta los efectos de transmisión de calor, las constantes aparentes serían menores que las constantes reales, a una temperatura dada, puesto que se está suponiendo que la muestra está a una temperatura superior a la que realmente tiene. Por otra parte el no tener en cuenta los efectos de enfriamiento implica suponer que toda la conversión ha tenido lugar en el tiempo de calentamiento nominal (o que el enfriamiento es instantáneo y por lo tanto suponer que la muestra está a una temperatura elevada menos tiempo del que realmente está). Así pues las constantes cinéticas aparentes deberían ser mayores que las reales.

Dentro de los valores de constantes cinéticas encontrados en la bibliografía existe una gran dispersión de valores, probablemente debida a los diferentes tipos de lignina estudiados, ya que las características de la lignina pueden variar de forma significativa dependiendo del origen de ésta, del método de separación, o incluso de la edad de la planta de origen. La Tabla 6.10 da un resumen de algunos valores de constantes cinéticas encontradas en la bibliografía.

Tabla 6.10.- Valores de algunas constantes cinéticas para descomposición térmica de lignina.

Autor	k (min⁻¹)	E (kJ/mol)
Stamm (1956)	1.4 10 ¹⁰	96.1
Nunn y col. (1985)	3.39 10 ⁵	81.9
Cordero y col. (1990)	0.655	36.7
Suuberg y col. (1978) ⁺	10 ⁹ -10 ²²	125-292
Tang (1967) ⁺	0.93	37.6
Wenzl (1970) ⁺	---	97.8
Domburg y Seergeva (1969) ⁺	---	71-158

Tabla 6.10.- Valores de algunas constantes cinéticas para descomposición térmica de lignina.

Autor	k (min-1)	E (kJ/mol)
Avni y Coughlin (1985)	$1.59 \cdot 10^{10}$	Si $X < 0.4$ $E = 58 + 250X$ si $X > 0.4$ $E = 171$
Krieger y Chen (1981) ⁺⁺	$2.8 \cdot 10^4$	25.1
	5400	45.1
Tang y Eickner (1964) ⁺⁺	$5.9 \cdot 10^7$	100.8
	336	37.6
Presente trabajo	$\ln(k_0) =$ $18.8 + 0.0208(T_R - 273)$	$0.173(T_R - 273) + 52.64$

+ Datos de Nunn y col. (1985)

++ Datos de Avni y Coughlin (1985).

Los valores de factor pre-exponencial y energía de activación obtenidos en el presente trabajo puede considerarse característicos de una lignina tipo medio.

6.6.- COMPARACIÓN ENTRE LOS DATOS OBTENIDOS EN PYROPROBE 1000 Y EN TERMOBALANZA (TG).

A semejanza de lo que ocurre en los experimentos a velocidad de calefacción moderada, a velocidades de calefacción altas se produce una pérdida de peso máxima que depende de la temperatura final del proceso, como queda reflejado en la Figura 6.7. Sin embargo el peso final es más pequeño a velocidades de calefacción altas. Por ejemplo a 650°C el residuo a tiempo infinito con el Pyroprobe es de un 36.8%, mientras que con el TG es de 42.1%. Este resultado confirma el hecho de que el residuo a tiempo infinito es sólo una función de la temperatura sino también de la velocidad de calefacción. Se puede realizar una estimación del error cometido con la aproximación de suponer el residuo a tiempo infinito independiente de la velocidad de calefacción cuando éstas son moderadas (menor de 100°C/min): Si se admite, por ejemplo, que la pérdida de peso a tiempo infinito, para una temperatura final dada, varía con la velocidad de calefacción de forma lineal, se tiene que para un incremento en la velocidad de calefacción desde 100°C/min hasta 15600°C/min (260°C/s) hay una variación en la pérdida de peso a tiempo infinito del 5.3%. Esto supone un error al pasar de 1°C/min a 100°C/min del 0.035%, que está por debajo del error experimental de la termobalanza. Y por lo tanto, queda justificado la aproximación de suponer el residuo a tiempo infinito independiente de la velocidad de calefacción cuando éstas son moderadas, como ocurre en los experimentos de TG.

Si se comparan los resultados obtenidos a velocidades de calefacción altas (Pyroprobe 1000) y a velocidades de calefacción moderadas (TG) se puede observar que existe una buena concordancia entre ambos valores. Los valores de energía de activación en el modelo de la función C que van desde los 72.4 kJ/mol para $T_R=200^\circ\text{C}$ hasta los 174 kJ/mol para $T_R=700^\circ\text{C}$. frente a los 86.8 kJ/mol para $T_R=200$ y los 173.6 kJ/mol para $T_R=700$ obtenidos con el Pyroprobe.

El desplazamiento de las curvas biomasa presente en cada momento vs. temperatura en función de la velocidad de calefacción (manteniendo fijos el valor de la energía de activación y el factor pre-exponencial) es una consecuencia de la naturaleza misma de la ecuación cinética. Sin embargo el desplazamiento de las

curvas es más sensible cuanto mayor es la energía de activación (a igualdad de factores pre-exponenciales) o menor el factor pre-exponencial (para igual valor de energía de activación). Es decir, se puede conseguir un mismo resultado aumentando el factor pre-exponencial que disminuyendo la energía de activación. (García, 1993). Este resultado se aplicó en el análisis termogravimétrico al ajustar simultáneamente varias curvas de TG obtenidas a distintas velocidades de calefacción y con diferentes rampas de temperatura, lo que permitía, por una parte evitar el posible acoplamiento o interrelación entre energía de activación y factor pre-exponencial, y por otra parte diferenciar entre posibles modelos cinéticos, siendo solamente potencialmente válidos aquellos que predijesen el desplazamiento de las curvas con la velocidad de calefacción. Este tratamiento no es posible aplicarlo al equipo Pyroprobe 1000, donde, "a priori", todos los experimentos transcurren a la misma velocidad de calefacción nominal. Sin embargo la buena concordancia entre los valores obtenidos con el Pyroprobe y el TG, ponen de manifiesto la validez del modelo cinético empleado para el Pyroprobe 1000.

6.7.-EFECTO DE INTERRELACIÓN ENTRE PARÁMETROS.

De la misma forma que entre la energía de activación y el factor pre-exponencial se puede producir un "efecto de compensación" que puede llevar a resultados aparentemente satisfactorios, también entre la constante cinética, los coeficientes de transmisión de calor y la entalpía de reacción se podría producir un efecto análogo. De hecho el valor de la constante cinética obtenida en el anterior análisis cinético es ligeramente superior al valor de las constantes cinética obtenidas con la termobalanza.

Para estudiar en que medida puede afectar el acoplamiento entre parámetros al modelo cinético, se volvieron a optimizar los datos cinéticos obtenidos con el equipo Pyroprobe 1000, en distintas condiciones:

- a) La Energía de activación y el factor pre-exponencial se mantienen constantes independientes de T_R .

b) Manteniendo fijos los valores de energía de activación y factor pre-exponencial e iguales al valor calculado con la termobalanza. Así los parámetros de ajuste son únicamente los coeficientes de transmisión de calor y la entalpía de reacción.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.11 junto con el valor del coeficiente de variación.

Tabla 6.11 Comparación entre los parámetros cinéticos obtenidos en diferentes condiciones. 1) Modelo cinético comentado en el texto. 2) E, k_0 independientes de T_R . 3) Valores de E y k_0 obtenidos a velocidades de calefacción moderada.

	Ajuste 1.	Ajuste 2.	Ajuste 3
$\ln(k_0)$ [$\ln(s^{-1})$]	$14.77+0.0208(T_R-273)$	20.3	$12.07+.0245(T_R-273)$
E (kJ/mol)	$52.64+0.172*(T_R-273)$	98.1	$3817+24.5*(T_R-273)$
U_c^* (s^{-1})	0.446	0.561	0.436
U_e^* (s^{-1})	0.245	0.190	$3.55 \cdot 10^{-3}$
ΔH^* (K)	94.63	200.9	50.5
F.O.	0.0015	0.0019	0.0073
C.V. (%)	2.27	2.79	5.07

Como se observa en los resultados expuestos, hay grandes diferencias en los parámetros relacionados con la transmisión de calor para la etapa de enfriamiento (U_e^*) y para la entalpía de reacción (ΔH^*), siendo las diferencias menores en el parámetro relacionado con la transferencia de calor en la etapa de calentamiento (U_c^*). Los resultados obtenidos corresponden al efecto de acoplamiento comentado anteriormente: al fijar el valor de la constante cinética, a unos valores más bajos que los predichos por el modelo cinético, el programa intenta corregir este hecho modificando los parámetros de tal manera que la temperatura calculada - y por lo tanto la constante cinética- en cada instante sea

mayor. Esto lo puede conseguir aumentando U_c^* , con lo que en la etapa de calefacción aumenta la velocidad a la que se calienta la muestra; disminuyendo ΔH^* , dado que al ser una reacción endotérmica la temperatura de la muestra será también mayor; o bien disminuyendo U_e^* , con lo que el enfriamiento de la muestra será más lento. El programa predice los tres efectos simultáneamente

Respecto al segundo ajuste el programa no altera los parámetros de forma importante (excepto el ΔH^* que se hace aproximadamente el doble) obteniéndose valores de constantes cinéticas intermedias a los valores que puede tomar la constante cinética con el primer ajuste.

Respecto al ajuste 3, el valor de U_c^* no varía de forma importante. El valor de ΔH^* sufre una variación importante haciendo se excesivamente pequeño (50.5 K), si se estima el valor de ΔH de manera análoga a como se hizo en el apartado anterior se obtiene un valor de 0.06 J/mg (para $\Delta H^*=50.5$) que está por debajo de los valores calculados para la entalpía de reacción (0.1-0.7 J/mg). Y por último el parámetro U_e^* se hace también excesivamente pequeño, (lo que implicaría tiempos muy altos de enfriamiento).

La bondad del ajuste obtenido también es algo peor, no obstante el coeficiente de variación aumenta del 2.15 al 2.79 y hasta 5.07% pudiendo considerarse los ajustes 2 y 3 también aceptables..

Es posible, por lo tanto, que existan conjuntos de parámetros con los que se puedan obtener ajustes buenos, pero 1) la muy buena concordancia entre los valores experimentales y los calculados. 2) El hecho de que los valores de energía de activación y factor pre-exponencial estén dentro del intervalo de los valores calculados a velocidad de calefacción moderada. 3) Que la entalpía de reacción calculada se encuentre en el intervalo de valores calculado experimentalmente y 4) que con los valores de los parámetros relacionados con la transmisión de calor en la etapa de calefacción y enfriamiento se obtengan velocidades de calefacción muy similares a las medidas experimentalmente por otros investigadores (Funazukuri y col.; 1986,1987. García, 1992; 1993), corroboran los valores obtenidos con el modelo aplicado, o con el modelo de ajuste 2 (una simplificación del modelo

aplicado), el ajuste 3 (valores de constantes cinéticas obtenidas con TG) predice parámetros alejados de valores con sentido físico.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

6.8.- CONCLUSIONES

Del estudio desarrollado sobre pirólisis de lignina en un equipo Pyroprobe 1000, cuyos resultados se han presentado en esta sección, así como del análisis cinético realizado se pueden deducir las siguientes conclusiones:

1.- En un rango de temperaturas comprendido entre 500 y 900°C, los rendimientos de metano, etileno + acetileno, etano, propileno, propano, benceno, Ar, C4, CO, CO₂, y agua aumentan con la temperatura, mientras que los volátiles condensables metanol + formaldehído, acetaldehido y ácido acético son prácticamente independientes de ella. Esto supone una diferencia fundamental con la celulosa en la que los rendimientos de agua y dióxido de carbono son independientes de la temperatura de pirólisis.

2.-El comportamiento cualitativo, en pirólisis, de los productos procedentes de la lignina Klason y la lignina Kraft es el mismo, obteniéndose sólo diferencias cuantitativas.

3.- Los productos de pirólisis ácido acético, metanol junto con formaldehido y acetaldehido tienen una cinética de formación más rápida que los hidrocarburos, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua.

4.- Considerando un modelo para la descomposición de la lignina que tiene en cuenta la ley cinética, la transmisión de calor tanto en la etapa de calefacción como en la etapa de enfriamiento, así como el carácter endotérmico de la reacción y haciendo uso de un programa de ajuste, se han calculado los siguientes parámetros:

$$\ln(k_0) = 14.77 + 0.0208 (T_R - 273) \quad [\ln(s^{-1})]$$

$$E = 0.173 (T_R - 273) + 52.64 \text{ kJ/mol}$$

$$U_c^* = 0.446 \text{ s}^{-1}$$

$$U_e^* = 0.245 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H^* = 94.6 \text{ K}$$

Se comprobó que los efectos de transmisión de calor no pueden ser despreciados en los estudios cinéticos en Pyroprobe, existiendo además una cierta interrelación entre los parámetros cinéticos, pudiéndose obtener conjuntos de parámetros que ajustan los datos experimentales.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

7.- REACCIONES SECUNDARIAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LIGNINA.

7.- REACCIONES SECUNDARIAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LIGNINA.

7.1.- INTRODUCCIÓN

El complejo grupo de productos proveniente de un proceso de pirólisis es el resultado de la descomposición primaria del sólido que se piroliza más las reacciones sufridas por los volátiles primarios generados. Como se ha comentado en secciones previas, el grado de extensión de estas reacciones secundarias depende del equipo experimental utilizado y de las condiciones de trabajo (el término "reacciones secundarias" incluye diversos tipos de procesos sufridos por los productos primarios generados: reacciones de craqueo de volátiles, reacciones de gasificación, reacciones de carbonización,...). Referente a los alquitranes, es sabido que la temperatura y el tiempo de residencia son los factores esenciales en cuanto a la efectividad de los procesos secundarios, de modo que una temperatura elevada y un mayor tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente del reactor favorecen el desarrollo de reacciones de este tipo.

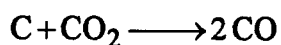
Los procesos de craqueo de compuestos orgánicos consisten en la rotura de las cadenas de hidrocarburos pesados para obtener otros compuestos más ligeros. En este sentido, las moléculas de cadena corta son más estables que los hidrocarburos de cadena larga, y las cadenas lineales más inestables que los compuestos cíclicos y aromáticos. Por otra parte, los enlaces C-C se rompen más fácilmente en los compuestos orgánicos de elevado peso molecular, mientras que en los ligeros resulta más inestable el enlace C-H, por lo que pueden sufrir procesos de deshidrogenación (Vian, 1976).

De acuerdo con lo indicado por Tulbure (1982), el metano es el hidrocarburo más estable desde el punto de vista térmico, ya que en ausencia de catalizadores no se descompone por debajo de 900°C. Por otra parte, las sucesivas roturas de parafinas y olefinas tienen como resultado la formación de olefinas menores, fundamentalmente etileno. Consecuentemente, la formación de estos dos

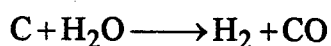
hidrocarburos está favorecida en los procesos de pirólisis, cuando ésta se realiza en condiciones adecuadas para el desarrollo de las reacciones de craqueo.

El estudio de reacciones primarias de descomposición de diversos materiales ha recibido mucha atención, pero el craqueo de los volátiles desprendidos ha sido mucho menos estudiado. Tyler (1980) estudió la volatilización de carbones bituminosos en un reactor de lecho fluidizado en un rango de temperaturas comprendidas entre 500 y 900°C. Antal (1983c) estudió el efecto del grado de craqueo sobre los productos volátiles formados en la pirólisis de celulosa y lignina. Diebold (1985) estudió el craqueo de los vapores primarios producidos en la pirólisis de serrín de madera blanda a 500°C. Doolan y col. (1987) estudiaron las reacciones de craqueo de los alquitranes generados en la pirólisis flash de carbón vegetal en un rango de temperaturas comprendido entre 600 y 1700°C y tiempo de residencia de 0.7 s. Serio y col. (1987) y Boroson y col. (1989) estudiaron rendimientos y cinética de craqueo de los alquitranes generados en la pirólisis de carbón vegetal, en intervalos de temperatura comprendidos entre 500 y 900°C.

Como reacciones de gasificación, se entienden aquellas que puede sufrir el carbón en atmósferas gaseosas reactivas (de vapor de agua, dióxido de carbono, hidrógeno, oxígeno) para dar lugar a la formación de gases. Puesto que en la pirólisis de materiales lignocelulósicos se generan especies como CO, CO₂, H₂, H₂O y CH₄, el carbón formado puede reaccionar con alguna de ellas (en condiciones normales de pirólisis) incrementando el rendimiento de algunos compuestos a la vez que disminuyendo el de otros, como por ejemplo:



[S.7.1]



La extensión en que se produzcan estas reacciones será función de lo reactiva que sea la atmósfera, es decir de la concentración en que se encuentren estas especies en el medio.

Aunque la formación del residuo carbonoso parece producirse fundamentalmente en las etapas iniciales del proceso de pirólisis hay, sin embargo, trabajos indicativos de que existen reacciones secundarias de carbonización. Así Ledé y col. (1983) encontraron que la formación de residuo carbonoso en la volatilización de la madera podía prevenirse eliminando rápidamente de la superficie de ésta los alquitranes generados en la pirólisis. Este resultado indica que el residuo carbonoso puede formarse también por repolimerización de alquitranes o algún intermedio de volatilidad baja. De acuerdo con Boroson y col. (1989), vía primaria o secundaria de producción de carbón puede depender de la concentración de alquitranes en el medio.

La lista de dispositivos experimentales donde llevar a cabo reacciones primarias y secundarias de biomasa es extensa. Quizá el dispositivo experimental más utilizado, sobre todo si interesa trabajar a velocidades de calefacción elevadas es el reactor de lecho fluidizado, ya que la fluidización de partículas sólidas por una corriente de gas es una técnica que ofrece velocidades altas de transferencia de calor y materia entre las fases en contacto. Se podrían destacar entre otros los trabajos de Kuester (1980) que trabajaron en el intervalo de temperaturas comprendido entre 600 y 900°C y tiempos de residencia de 3 a 6 s., los de Scott y Piskorz (1982, 1984) que lo han utilizado para pirolizar distintas biomásas, los de Font y col. (1986, 1988, 1990) estudiaron la pirólisis de cáscara de almendra en un amplio rango de temperaturas, los de García (1992, 1993) que estudió la pirólisis de residuos sólidos urbanos a temperaturas entre 500 y 900°C, y el de Conesa (1995) que estudió la pirólisis de polietileno en el mismo rango de temperaturas, etc...

Sin embargo dentro de un lecho fluidizado no es siempre posible separar totalmente las reacciones primarias de descomposición del sólido de las reacciones secundarias. Otro tipo de reactores son los reactores semi-continuos de flujo laminar (SBLFR semi batch laminar flow reactors) como los utilizados por Antal (1985), Broido y col. (1975), McCarter (1972, 1973) Baker (1975) etc.. Estos reactores consisten fundamentalmente en un tubo en el cual se introducen los gases procedentes de la pirólisis primaria -arrastrados por un gas portador-. Los productos primarios, o bien se recogen de otro dispositivo experimental, o bien son

generados en un reactor previo conectado en serie con éste, y mantenido en unas condiciones tales que las reacciones secundarias son minimizadas.

Los reactores semi-continuos de flujo laminar presentan la característica de que las reacciones secundarias se pueden aislar y diferenciar totalmente de las reacciones primarias, además de un buen control del tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente. Presentan una gran versatilidad ya que variando el caudal de gas portador o introduciendo distintos tipos de rellenos inertes, permiten variar el tiempo de residencia. Antal (1985), describe las principales desventajas de este tipo de reactores:

- 1.- Calefacción no instantánea de los reactantes y enfriamiento de los productos.
- 2.- Se pueden producir gradientes importantes de temperatura a lo largo del reactor.
- 3.- Dispersión y difusión molecular de los reactantes y productos.
- 4.- Variaciones de la concentración de la materia volátil en el gas portador como consecuencia de la dependencia temporal de la velocidad a la que se descompone el sólido, los efectos de dispersión o las expansiones o contracciones del volumen total como consecuencia de las reacciones secundarias.
- 5.- Posibles efectos de las paredes del reactor sobre la distribución de productos.

El objetivo fundamental de esta sección es estudiar las reacciones de pirólisis llevadas a cabo en un reactor semi-continuo de flujo laminar, insertado entre un equipo Pyroprobe y un cromatógrafo de gases, donde tienen lugar las reacciones secundarias de craqueo de alquitranes. Este montaje tendría la ventaja de que se requiere muy poca cantidad de muestra y el análisis de los volátiles es inmediato.

Los objetivos propuestos para este estudio han sido los siguientes:

- 1.- Identificación de los compuestos gaseosos mayoritarios obtenidos por la pirólisis de lignina Kraft en el reactor semi-continuo de flujo laminar.

2.- Estudio de la influencia de la temperatura y tiempo de residencia de los volátiles sobre los rendimientos de los productos gaseosos de pirólisis.

3.- Estudio hidrodinámico del reactor.

4.- Desarrollo de un modelo cinético y obtención de parámetros cinéticos de las reacciones secundarias de pirólisis de lignina Kraft.

5.- Comparación de los resultados con valores encontrados en la bibliografía.

7.2.- EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.2.1.- EQUIPO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el estudio de las reacciones secundarias de pirólisis se diseñó un reactor del tipo "semi-continuo de flujo laminar" conectado en serie con el equipo Pyroprobe 1000, lo que permite la introducción directa de los alquitranes generados en la reacción primaria en el reactor, para su craqueo, y la entrada de los gases procedentes de la reacción secundaria directamente a un cromatógrafo de gases. El equipo consta de las siguientes partes:

- a) Equipo Pyroprobe 1000
- b) Reactor secundario.
- c) Horno eléctrico.
- d) Cromatógrafo
- e) Sistemas de recogida de datos.

La Figura 7.1 muestra un esquema detallado del equipo utilizado.

a) Equipo Pyroprobe 1000.

El Equipo Pyroprobe 1000 ha sido ya descrito en la presente memoria (sección 6.1). La única modificación que se introdujo fue la eliminación de la interfase del equipo original (la interfase es básicamente un pequeño horno que conecta la salida de gases del Pyroprobe con la entrada al inyector del cromatógrafo, manteniendo una temperatura suficientemente alta para que los alquitranes no condensen y lo suficientemente baja para evitar el craqueo de éstos). La interfase se sustituyó directamente por el reactor secundario.

b) Reactor.

El reactor utilizado fue construido en acero refractario, y consta básicamente de tres partes como se muestra en la Figura 7.2:

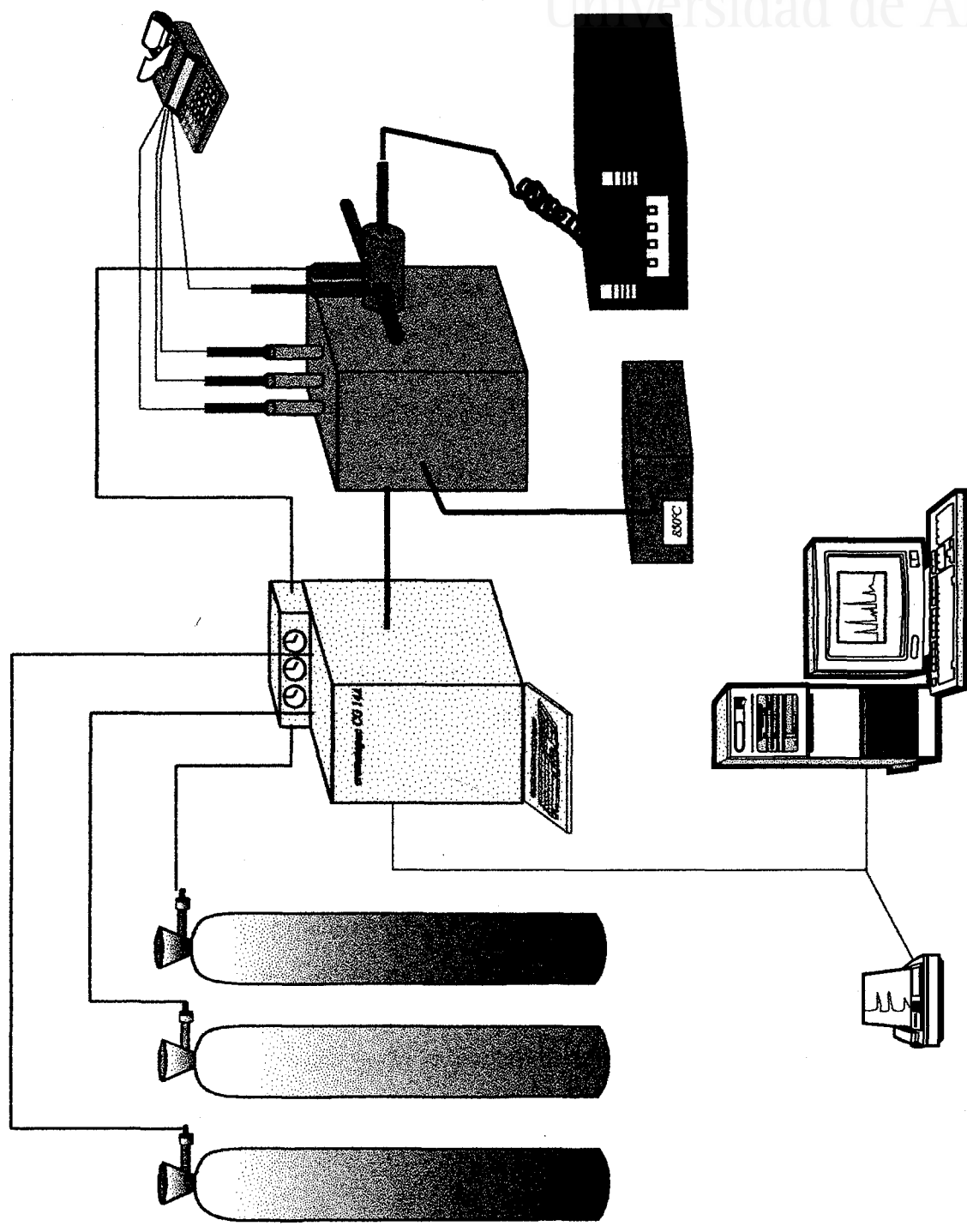


Figura 7.1.- Dispositivo experimental utilizado

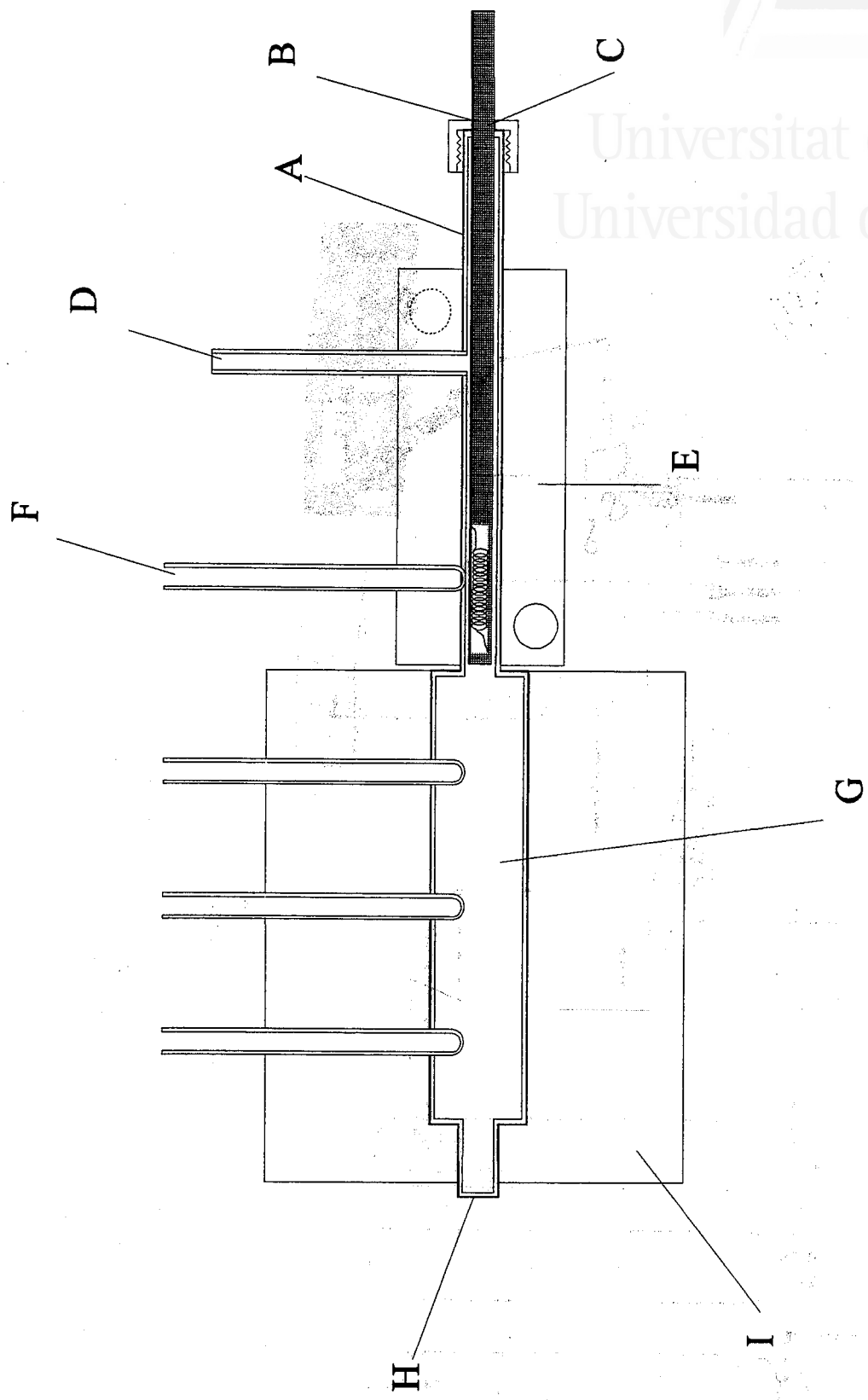


Figura 7.2.- Esquema del reactor secundario

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

- 1) Adaptador de entrada a la sonda del Pyroprobe y entrada de gas portador.
- 2) Cuerpo principal del reactor -zona de reacción-
- 3) Zona de salida de gases y conexión con el inyector del cromatógrafo.

La zona de adaptación con el Pyroprobe (A) consta de un tubo fino de 6 mm de diámetro interno y 15 cm de longitud, de tal manera que queda muy poco espacio libre entre las paredes del reactor y las sonda del Pyroprobe. El cierre de la conexión entre el Pyroprobe y el reactor se realiza mediante un sistema de rosca (B) en el que se ha introducido una junta toroidal de silicona (C). Dicho sistema permite mantener la sonda del Pyroprobe con la muestra en el extremo exterior del tubo de conexión (y por lo tanto prácticamente a temperatura ambiente), mientras se estabiliza el cromatógrafo, se alcanza un perfil de temperaturas estacionario, y se purga el aire que haya podido entrar en el sistema como consecuencia de la introducción de la muestra.

La entrada de gas portador al reactor se realiza a través del conducto (D) (de 1.5 mm de diámetro) por la parte más alejada del horno. Como gas portador se utilizó helio, desviando la entrada de gas al cromatógrafo de gases y obligándolo a atravesar todo el sistema antes de entrar de nuevo al cromatógrafo. Esto permite utilizar el sistema de control de flujo del propio cromatógrafo sin necesidad de equipos adicionales.

Puesto que la reacción primaria se produce justo en la entrada a la zona principal al reactor, se ha introducido también una camisa (E) que permite la refrigeración con agua o aire de la zona donde se van a producir las reacciones primarias de pirólisis, y un termopar (F) tipo K (cromel-alumel) para controlar la temperatura en dicha zona, puesto que, como sucede con la interfase, se debe evitar una elevación excesiva de la temperatura para eliminar, en la medida de lo posible, las reacciones de craqueo antes de la entrada de los gases en la zona principal del reactor secundario.

El cuerpo principal del reactor (G) es un tubo cilíndrico de 15 mm de diámetro interno y 155 mm de longitud. En la parte superior se sitúan tres

termopares tipo K equiespaciados a lo largo de todo el reactor. El cuerpo del reactor se rellenó con partículas de cuarzo de distintos tamaños, lo que permite variar el tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente. Entre el cuerpo principal del reactor (G) y la zona de reacción primaria (A) hay colocada una rejilla, la cual evita que el relleno entre en la zona de la reacción primaria y facilita la distribución de los gases primarios a lo largo de toda la sección de entrada del cuerpo principal del reactor.

3.- La zona de salida de gases (H) es simplemente un estrechamiento brusco del reactor, justo donde termina la zona calefactada, para conectar con una conducción de 1.5 mm de diámetro interno que lleva los gases, arrastrados por el portador, directamente a la entrada del inyector del cromatógrafo.

c) Horno eléctrico.

El cuerpo principal del reactor está totalmente cubierto por un horno eléctrico (I), (170 x 340 x 340 mm) que se puede separar en dos mitades, y diseñado especialmente para encajar en el cuerpo principal del reactor. El horno permite alcanzar temperaturas de hasta 1000°C. La potencia del horno se regula a través de un controlador Philips de temperatura KS 4290. El termopar de control está situado dentro del horno, lo más cerca posible de la resistencia. Este hecho dificulta la selección de una determinada temperatura dentro del reactor. No obstante dado que entre el reactor y la resistencia hay una importante diferencia de temperaturas, es importante mantener en todo momento un control riguroso sobre la temperatura que alcanza la resistencia del horno, para evitar que se supere la máxima temperatura (unos 1100°C) que es capaz de soportar, sobre todo en las etapas iniciales de calefacción donde el horno está trabajando a la máxima potencia y se produce una gran acumulación de calor.

d) Cromatógrafo de gases.

Las condiciones cromatográficas fueron las mismas que las utilizadas para el estudio de las reacciones primarias con el equipo Pyroprobe 1000 (Sección 6.1).

La entrada de gases al inyector del cromatógrafo se produce a través de una pequeña aguja capilar conectada con la salida del reactor. Cabe destacar únicamente el ensanchamiento de los picos cromatográficos como consecuencia de la dispersión dentro del reactor.

Sistemas de recogida de datos.

Los cromatogramas resultantes se recogen en un registrador Shimadzu C-R6A Chromatopac. el cual está a su vez conectado con un ordenador PC. Los termopares -todos ellos tipo K (cromel-alumel)- están conectados a un registrador con 4 canales de entrada modelo SP25 de la casa Digitron Instruments, lo que permite un registro continuo de temperaturas de todos los termopares y por lo tanto asegurar que se ha alcanzado un perfil estacionario de temperaturas.

7.2.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

A continuación se describe el desarrollo de un experimento en el sistema Pyroprobe-reactor secundario-cromatógrafo.

En primer lugar se deben elegir las condiciones a las que se va a producir la reacción primaria. Se han elegido 650°C, 30 segundos de tiempo nominal de pirólisis, y 20°C/ms de velocidad de calefacción nominal. Esta temperatura se eligió puesto que se consigue maximizar el rendimiento de alquitranes.

La cantidad de muestra utilizada fue de 1 mg aproximadamente, para todos los experimentos, de lignina Kraft seca. La muestra se introduce dentro del tubo de cuarzo y éste a su vez dentro de la espira de platino en la sonda del Pyroprobe 1000, de forma totalmente análoga a lo expuesto para el estudio de las reacciones primarias. La sonda del Pyroprobe se introduce en el reactor secundario pero manteniéndola en el extremo más exterior del tubo de conexión Pyroprobe-reactor para evitar que se produzca ningún tipo de reacción.

Dentro del reactor secundario se utilizaron cuatro tipos de relleno de cuarzo, compuestos de mezclas de partículas de diferentes tamaños y formas, que

junto con las condiciones de reactor vacío permite obtener distintos tiempos de residencia de los volátiles en la zona caliente. Como nomenclatura de los diferentes rellenos utilizados se utilizará R0, R1, R2, R3 y R4, donde R0 corresponde a reactor vacío y R4 al mayor empaquetamiento dentro del reactor. Los rellenos R1-R4 corresponden a partículas de cuarzo que pasaron tamices de luz de malla de 2.83-4 mm; 2-2.83 mm, 1-2 mm y menor de 1 mm. Las partículas no son esféricas, sino que las hay de todas las formas. Para la caracterización del flujo en el reactor se utilizaron los resultados experimentales que se expondrán en las secciones siguientes en lugar de correlaciones basadas en características físicas del relleno.

Previamente se han seleccionado las condiciones cromatográficas y la temperatura nominal del horno. La temperatura nominal, medida al lado de la resistencia, se varió entre 500 y 900°C, no obstante el perfil de temperaturas reales, medido a lo largo de todo el reactor presentó un máximo de alrededor de 800°C a la máxima temperatura nominal (900°C). El conjunto horno+cromatógrafo tarda alrededor de dos horas en estabilizarse. Cuando lo ha conseguido se introduce la sonda del Pyroprobe hasta el fondo del tubo de conexión y se procede a la pirólisis. Los gases primarios son arrastrados por el gas portador a lo largo de todo el reactor secundario, donde se craquean, y de ahí pasan directamente al cromatógrafo de gases para su análisis. El caudal de gas portador medido a la temperatura de 24°C fue de 0.82 ml/s

Para asegurar la reproducibilidad de los resultados, cada experimento fue repetido al menos cuatro veces, utilizándose como dato final la media de los diferentes experimentos. Como ocurría con las reacciones primarias los mayores errores se producen en aquellos compuestos que presentan rendimientos menores.

Dado que el reactor secundario no es isoterma, es necesario medir el perfil de temperaturas a lo largo del reactor para cada una de las condiciones experimentales. Para ello, desconectando el tubo de conexión al cromatógrafo, se introdujo un termopar de 1 mm de diámetro por el extremo del reactor y se midió la temperatura a lo largo de todo el reactor secundario para cada una de las condiciones experimentales. Las Tablas [A.21-A.25] del Apéndice muestran los resultados experimentales de temperatura vs. posición, para cada una de las condiciones experimentales. Los perfiles de temperatura se ajustaron a un

polinomio de cuarto grado con muy buena concordancia, la Tabla [A.26] del apéndice da los coeficientes de los polinomios. La Figura 7.3 muestra, como ejemplo, los perfiles de temperatura obtenidos junto con su ajuste experimental para condiciones de reactor vacío.

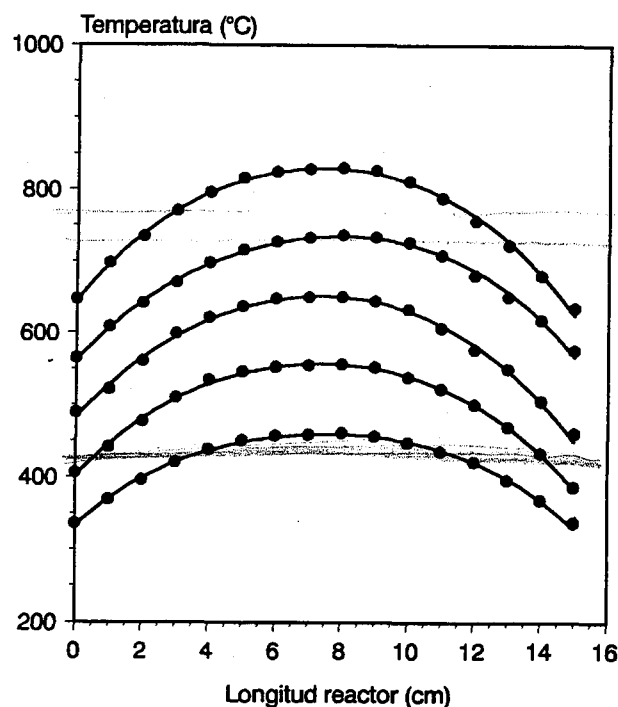


Figura 7.3.- Perfiles de temperatura para el reactor secundario sin relleno. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas al ajuste realizado con un polinomio de 4° grado

7.3.- ESTUDIO HIDRODINÁMICO DEL REACTOR SECUNDARIO.

7.3.1.- LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RESIDENCIA

Para estudiar la cinética de una reacción en un reactor tubular es necesario conocer las características del flujo que está circulando por el reactor. Este hecho es particularmente importante si el régimen de circulación de los fluidos dentro del reactor hace que el comportamiento de éste se aleje mucho del flujo ideal en pistón. Para el reactor utilizado en la presente investigación se produce una considerable dispersión a medida que los gases atraviesan el reactor. Además, los diferentes tipos de relleno varían las condiciones hidrodinámicas del mismo de un experimento a otro, tanto por efecto del mismo relleno -hace variar el coeficiente de dispersión- como de forma indirecta al influir sobre el perfil de temperaturas presente en el reactor. Por lo tanto se hace necesario determinar las características de flujo para cada una de las condiciones experimentales.

En muchos casos no es posible predecir o incluso describir el comportamiento hidrodinámico de un fluido a través de un reactor. Una herramienta poderosa en estos casos es el concepto de distribución de tiempos de residencia. Es evidente que, en general, los distintos elementos del fluido al seguir diferentes caminos a lo largo del reactor tardarán tiempos diferentes en pasar a su través. La distribución de estos tiempos en la corriente de fluido que sale del recipiente se denomina distribución de la edad de salida E , o distribución de tiempos de residencia (RTD, del inglés, residence time distribution) del fluido. El trabajo original sobre la RTD se debe a Dankwerts (1953).

Es conveniente representar la RTD de manera que el área bajo la curva sea la unidad, es decir:

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 \quad [7.1]$$

De acuerdo con lo anterior, la fracción de fluido que permanece en el reactor entre un tiempo t y $t+dt$ será: $E dt$. En la Figura 7.4 se ilustra lo aquí expuesto.

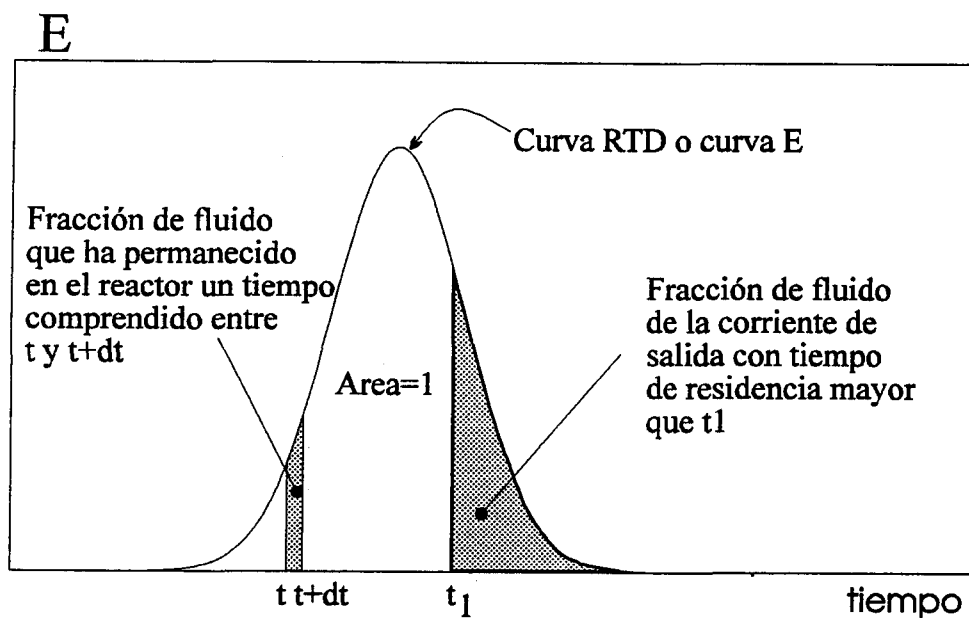


Figura 7.4.- Curva de Distribución de Tiempos de Residencia para un fluido que pasa a través de un recipiente.

Para la determinación experimental de la RTD se recurre a una serie de técnicas denominadas en general de estímulo-respuesta. En este tipo de técnicas se estimula al sistema mediante una perturbación y se ve como responde a este estímulo.

El estímulo puede ser una inyección de trazador en el fluido que entra al sistema, mientras que la respuesta es una representación del trazador a la salida del recipiente frente al tiempo. Puede emplearse como trazador cualquier sustancia que se pueda detectar y que no perturbe el tipo de flujo en el recipiente y cualquier tipo de señal de entrada (Westertep y col 1993):

a) Una señal en impulso, donde a tiempo $t=0$ se introduce al reactor una cierta cantidad de trazador, de manera instantánea. Matemáticamente ésto se representa por la función $m_{\text{int}}\delta(t)$ donde m_{int} es el número de moles o kilos inyectados y $\delta(t)$ es la función delta de Dirac. Una ventaja de la utilización de la señal de entrada en impulso es que la señal de salida y previa normalización es directamente la función de distribución de tiempos de residencia $E(t)$.

b) Una señal en escalón, donde a tiempo $t=0$ la concentración de trazador pasa de un valor estacionario, generalmente cero, a tener un valor constante. Matemáticamente está representada por $C_{\text{int}}U(t)$. $U(t)$ es la función de escalón de Heaviside, que se define como $U(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t) dt$. La señal de salida del reactor da la función F . (ver Figura 7.5).

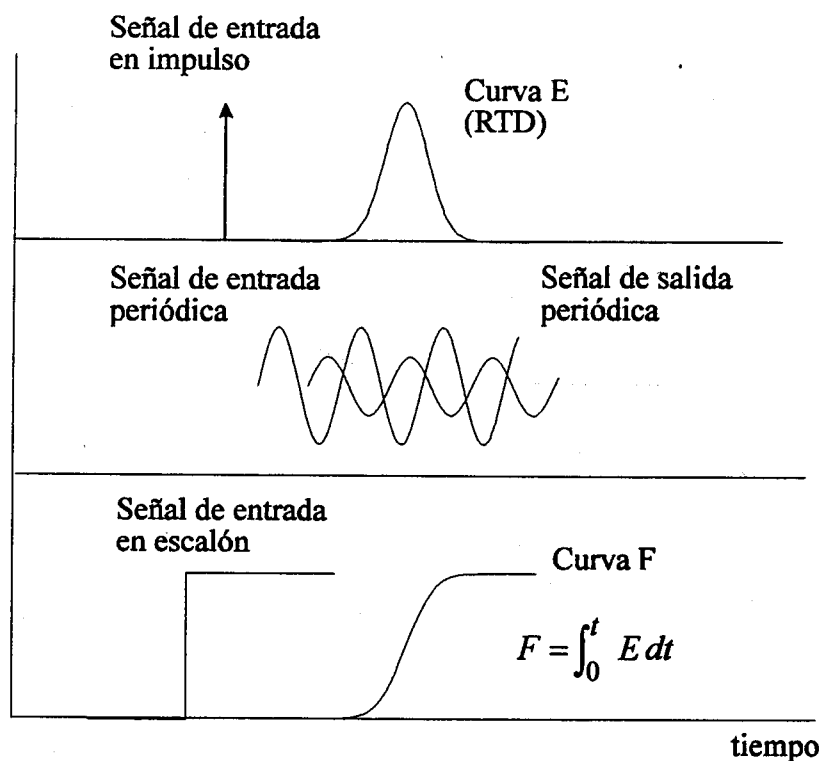


Figura 7.5.- Distintas señales de entrada-salida paraa la determinación de la RTD con un trazador.

c) Una variación sinusoidal a la entrada. Produce también una señal de salida sinusoidal, con la misma frecuencia. La representación de la amplitud de la atenuación y el cambio de fase de la señal de salida respecto a la de entrada como una función de la frecuencia aplicada, da los llamados diagramas de frecuencia. Este tipo de señales son ampliamente usadas en teoría de control y son especialmente útiles para sistemas con tiempos de residencia muy cortos, donde el uso de otro tipo de señales no periódicas conduce a errores importantes.

d) Una señal arbitraria. La señal de salida dependerá, por supuesto de la señal de entrada. La función de distribución de tiempos de residencia se puede calcular a través de la integral de convolución como se verá más adelante.

Para la determinación de la distribución de tiempos de residencia del reactor secundario de pirólisis se utilizó una señal en impulso. Para ello se introdujo una pequeña cantidad de N_2 justo a la entrada al cuerpo principal del reactor obteniéndose un pico cromatográfico. La señal de salida normalizada es directamente la función de distribución de tiempos de residencia del sistema reactor secundario-columna cromatográfica. Por otra parte se puede obtener la función de distribución de tiempos de residencia de la columna cromatográfica inyectando directamente el trazador en el cromatógrafo de gases. A partir de las funciones de distribución de tiempos de residencia de la asociación reactor-columna y de la columna cromatográfica se puede calcular la función de distribución de tiempos de residencia del reactor.

La elección de nitrógeno como trazador se debió a las siguientes razones: a) es un gas fácil de obtener con gran pureza; b) el tiempo de retención en la columna cromatográfica es corto, siendo este factor es muy importante ya que al realizar la deconvolución para calcular la función de distribución de tiempos de residencia del reactor, un aumento en el tiempo de retención de la columna aumenta el error experimental; y c) su difusividad en helio es intermedia a la de los productos gaseosos mayoritarios producidos en la pirólisis de lignina. Dado que el gas circula en régimen laminar, la difusión molecular puede llegar a tener gran importancia en la dispersión total. Esta será una de las limitaciones del modelo cinético que se presentará más adelante.

7.3.2.-LA INTEGRAL DE CONVOLUCIÓN:

Supóngase dos reactores conectados en serie de los cuales se conoce de cada uno de ellos su función de distribución de tiempos de residencia [$E_1(t)$; $E_2(t)$] (Ver Figura 7.6).

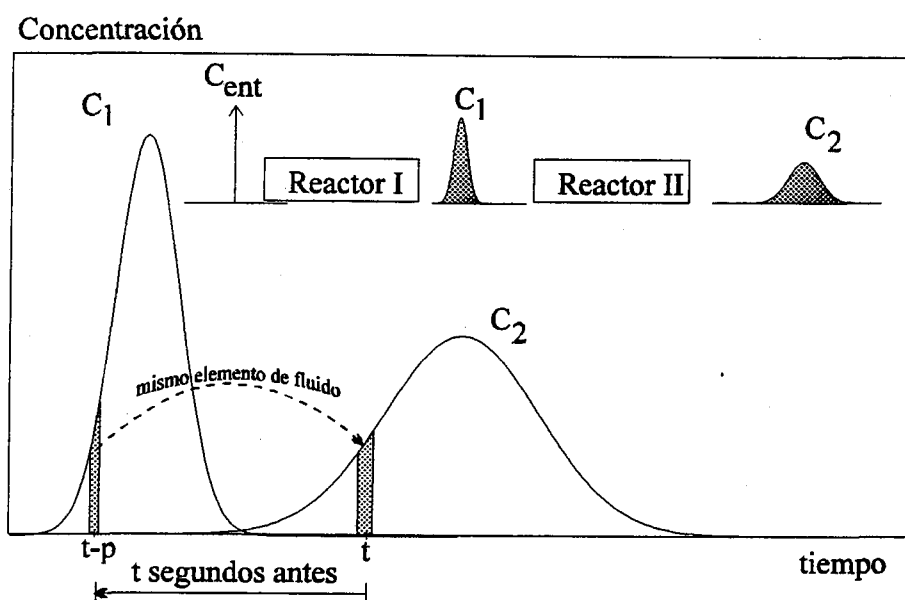


Figura 7.6.- Esquema representativo que muestra la deducción de la integral de convolución.

Las diferentes fracciones de un elemento de fluido que entran al primer reactor a tiempo $t=0$ saldrán de este reactor en fracciones tal como indica $E_1(t)$. Por lo tanto $E_1(p)\Delta p$ serán las fracciones del elemento original que abandonan el reactor I y entran en el reactor II a tiempos comprendidos entre de $t=p$ y $t=p+\Delta p$. Esta fracción puede ser considerada de nuevo como un elemento de fluido que entra al reactor II y está sujeto a la siguiente distribución de tiempos de residencia $E_2(t)$. La fracción de este elemento que abandona este segundo reactor a tiempos

comprendidos entre t y $t+\Delta t$ será $E_2(t-p)\Delta t$. Si se cuenta como una fracción del elemento original que entró al reactor I a tiempo $t=0$, se convierte en:

$$E_1(p)\Delta p E_2(t-p)\Delta t \quad [7.2]$$

No sólo él elemento de fluido que entra al reactor II a tiempos alrededor de $t=p$ contribuirá a la corriente de salida del reactor II, sino también todas las otras fracciones comprendidas entre $p=0$ y $p=t$. Por lo tanto el valor de $E_3(t)$, correspondiente a la RTD del sistema global, vendrá dado por

$$E_3(t)\Delta t = \sum_{p=0}^t E_1(p)\Delta p E_2(t-p)\Delta t \quad [7.3]$$

o escrito en forma integral:

$$E_3(t) = \int_0^t E_1(p) E_2(t-p) dp \quad [7.4]$$

La ecuación [7.4] es la "*integral de convolución*", que se suele escribir como:

$$E_3(t) = E_2 * E_1 \quad [7.5]$$

y en general para N reactores en serie:

$$E_{total} = E_1 * E_2 * E_3 * \dots \dots \dots E_N \quad [7.6]$$

De esta forma se puede determinar la salida de una unidad de flujo de regiones múltiples. En general se cumple que para unidades de flujo independientes. Se entiende por "independencia" que el fluido no queda condicionado al pasar de un recipiente a otro, es decir, para un elemento de fluido que se mueve más rápidamente en un recipiente, su comportamiento en el

recipiente siguiente es independiente del comportamiento en el anterior, sin presentar preferencia alguna para moverse más rápidamente o más lentamente:

$$E_3(t) = E_1 * E_2 = E_2 * E_1 \quad [7.7]$$

La deconvolución es el proceso contrario. Es decir, se trata de obtener la función de distribución de tiempos de residencia de uno de los recipientes a partir de la función de distribución de tiempos de residencia de la asociación de reactores y de la distribución de tiempos de residencia del resto. Este último punto es el que se presenta en el caso del reactor secundario, donde se conoce la RTD de la columna cromatográfica y la RTD de la asociación reactor-columna.

Existen diferentes métodos para hallar la deconvolución (Westerterp 1993). Sin embargo existe una forma sencilla de resolver el problema que consiste en suponer una función de distribución para el recipiente desconocido. Con esa función resolver la integral de convolución y comparar el resultado con el obtenido experimentalmente. La función supuesta, que dependerá de P₁ parámetros, se ajusta hasta obtener una buena concordancia entre los valores calculados y los experimentales. Por supuesto, el grado de ajuste conseguido dependerá de la bondad con que la función elegida se "parezca" a la función de distribución de tiempos de residencia real. En el caso particular del reactor secundario, aquí estudiado, se eligió una función del tipo:

$$E(t) = \frac{1}{2 P_2 \left[\pi \frac{t}{P_2} P_1 \right]^{1/2}} \exp \left[- \frac{\left(1 - \frac{t}{P_2} \right)^2}{4 \frac{t}{P_2} P_1} \right] \quad [7.8]$$

a la ecuación anterior [7.8] no se le debe dar ningún significado físico, sino considerarla simplemente como una ecuación de correlación¹ que satisface de una

¹La ecuación [7.8] es la solución a la ecuación de transporte resultante de un modelo de flujo disperso en pistón para un sistema de cerrado-cerrado de densidad constante y con grado de dispersión pequeño (p_1 = módulo de dispersión y p_2 = tiempo medio de residencia). Sin embargo,

forma excelente los datos experimentales. Como función objetivo se utilizó, como en secciones anteriores:

$$F.O. = \sum_i (X_{exp_i} - X_{cal_i})^2 \quad [7.9]$$

Las Figuras 7.7a y 7.7b muestran los resultados experimentales del reactor más columna, junto con el resultado de los ajustes obtenidos a 500 y 900°C. En la Tabla [A.27] del Apéndice se dan los valores de p_1 y p_2 obtenidos en cada caso.

En la Figura 7.8 se muestra las funciones de distribución de tiempos de residencia del reactor y de la columna+ reactor, junto con la RTD calculada para el reactor sólo, para un experimento con el reactor vacío y temperatura nominal de 500°C. Las Figuras 7.9a y 7.9b muestran las RTD para los diferentes rellenos a 500°C y 900°C respectivamente.

el sistema objeto de estudio no presenta densidad constante y la dispersión es grande, por lo cual no debe atribuírsele ningún sentido físico.

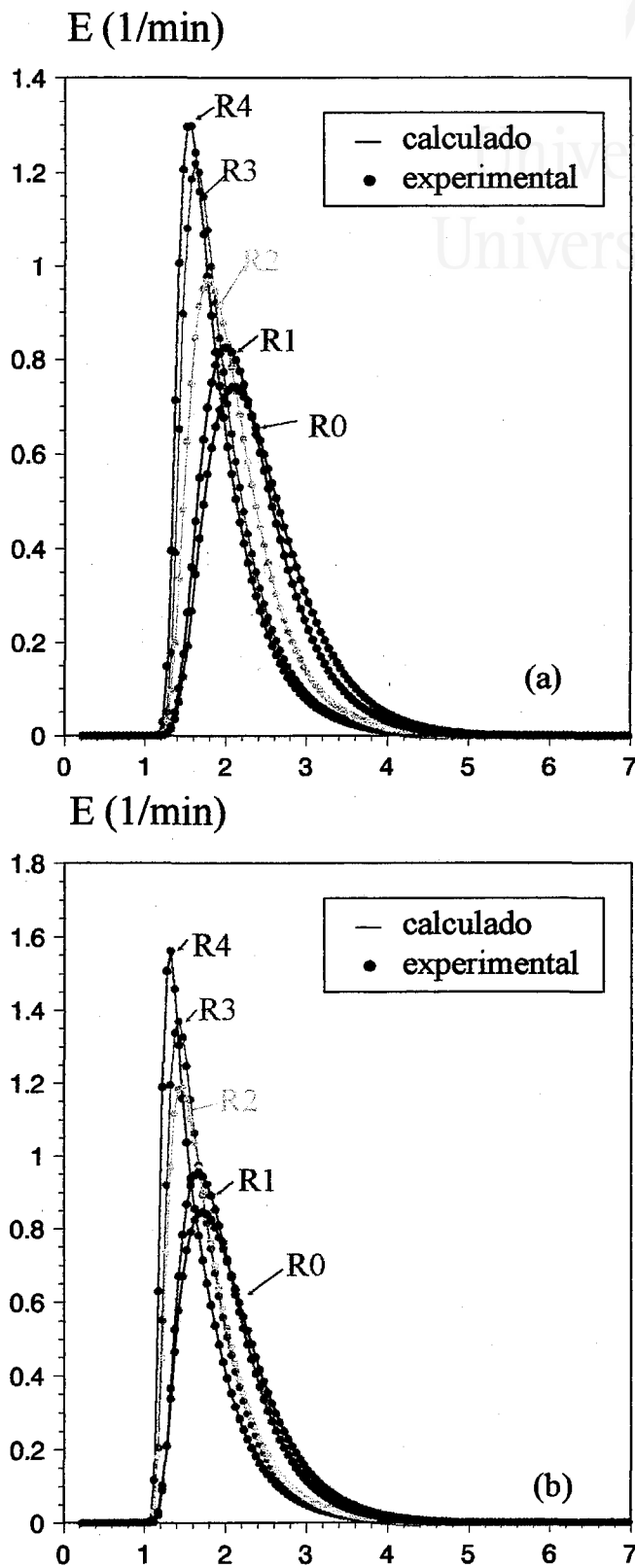


Figura 7.7.- urvas de distribución de tiempos de residencia del reactor vacío+columna. Los puntos son los datos experimentales y las líneas el resultado de la convolución reactor+columna. (a) 500; (b) 900 °C.

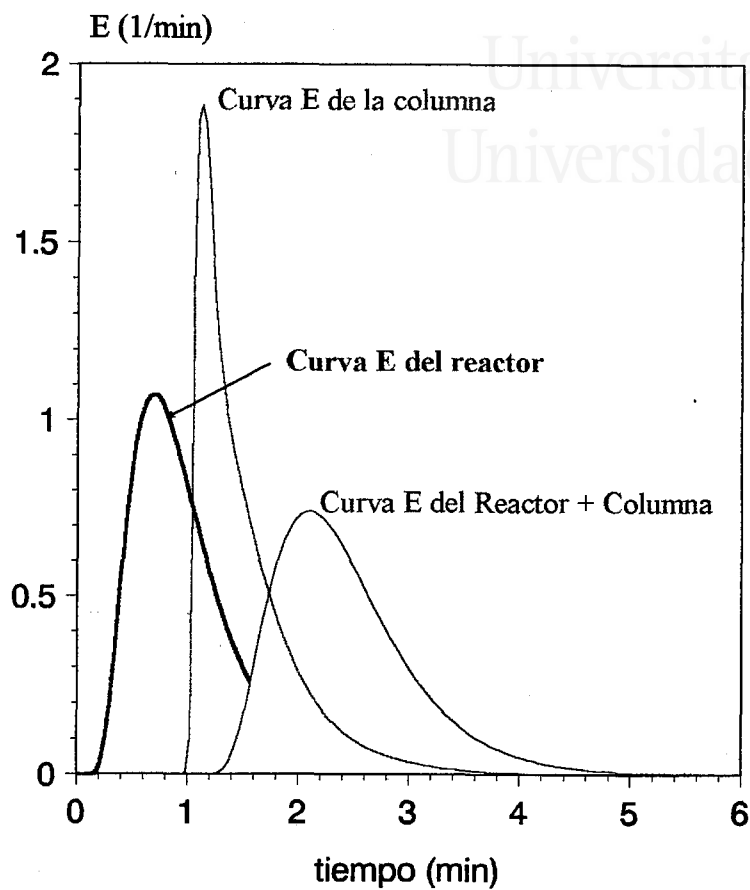


Figura 7.8.- Funciones de distribución de tiempos de residencia para el reactor, la columna cromatográfica y la asociación columna reactor a 500°C y reactor vacío.

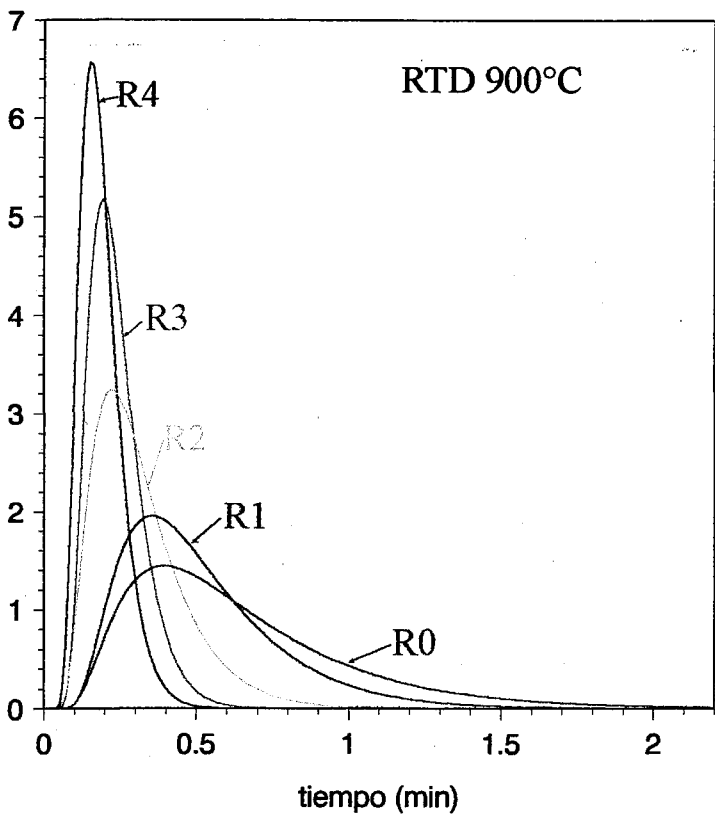
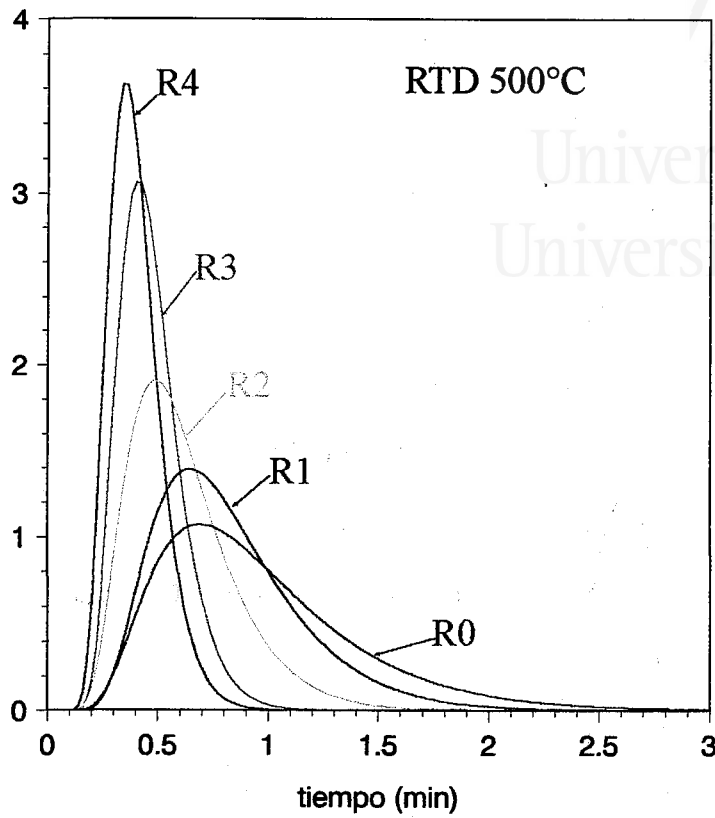


Figura 7.9.- Curvas de Distribución de Tiempos de Residencia

7.3.3.- MODELIZACIÓN DEL FLUJO DEL REACTOR SECUNDARIO: MODELO DE DISPERSIÓN.

La determinación de la curva de distribución de tiempos de residencia permite conocer el tiempo que, por término medio, una fracción de fluido ha permanecido en un recipiente. Pero no permite conocer la "historia" de un elemento cualquiera de fluido en su camino a través del reactor. Es más, varios sistemas pueden tener la misma función de distribución de tiempos de residencia siendo la "historia" de los elementos de fluido totalmente diferente. Por ejemplo, la RTD de una asociación de un reactor continuo de mezcla perfecta y un reactor de flujo en pistón es la misma independientemente de cual de los dos reactores se sitúe antes.

En algunas ocasiones, sin embargo, la información suministrada por la RTD es suficiente para poder determinar la conversión independientemente del modelo de flujo elegido, como ocurre con los procesos lineales. Dentro de los procesos lineales están las reacciones de primer orden, tanto reversibles como irreversibles en paralelo serie etc. Desgraciadamente la afirmación anterior es válida solamente para sistemas isotermos, puesto que la dependencia de la constante cinética con la temperatura es claramente no lineal:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad [7.10]$$

Para el reactor secundario de pirólisis, por lo tanto, no es suficiente conocer la curva de distribución de tiempos de residencia, sino que se debe conocer además la historia del sistema. Así pues, es necesario plantear un modelo de flujo que describa lo que ocurre a lo largo de todo el reactor. Para el reactor utilizado se ha elegido un modelo de flujo disperso.

Considérese el flujo de pistón de un fluido al que se le supone que en su interior no hay zonas muertas ni desviaciones o cortocircuitos de fluido en el

recipiente, y que la velocidad del gas dentro del reactor depende sólo de la posición. Si se introduce una señal de trazador, éste se irá dispersando a lo largo del reactor hasta, a la salida, producir una señal igual a la función de distribución de tiempos de residencia (por supuesto tras previa normalización de la señal de salida).

Si se realiza un balance de materia en una sección elemental del reactor (ver Figura 7.10) se tiene:

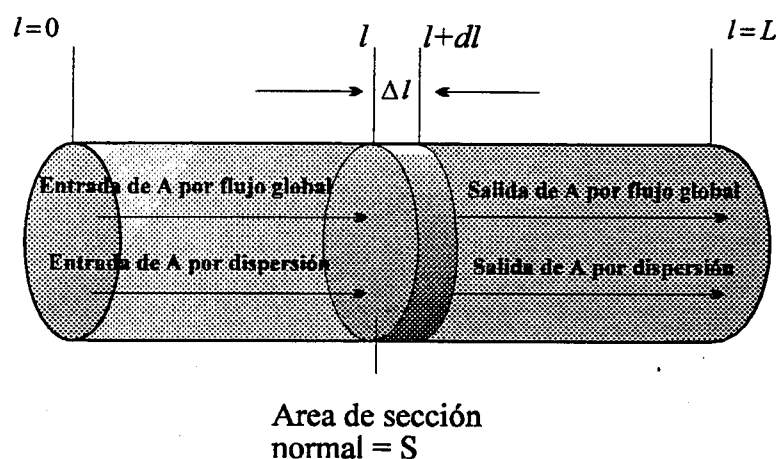


Figura 7.10.- Esquema para un reactor en el que hay flujo por convección y dispersión.

$$\text{Entrada por flujo global} = m_A(t)_l \quad (\text{kg/s}) \quad [7.11]$$

$$\text{Salida por flujo global} = m_A(t)_{l+\Delta l} \quad (\text{kg/s}) \quad [7.12]$$

$$\text{Entrada por dispersión axial} = -DS \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{m_A}{uS} \right)_l \quad (\text{kg/s}) \quad [7.13]$$

$$\text{Salida por dispersión axial} = -DS \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{m_A}{uS} \right)_{l+\Delta l} \quad (\text{kg/s}) \quad [7.14]$$

$$\text{Acumulación} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_A}{uS} \right) \Delta V = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_A}{uS} S \Delta l \right) \quad (\text{kg/s}) \quad [7.15]$$

donde m_A representa el flujo másico de trazador (kg/s), D es el coeficiente de dispersión (m^2/s), S es la sección (m^2), u la velocidad de flujo de gas en la sección considerada (m/s), V es el volumen del reactor (m^3), l hace referencia a la posición (m), y t es el tiempo (s).

En el modelo planteado se consideran despreciables los efectos de dispersión radial, y sólo se tendrán en cuenta los efectos de dispersión axial.

Por lo tanto, del balance de materia:

Salida - Entrada + Acumulación = Generación

$$\left[m_{A_{l+\Delta l}} - m_{A_l} \right] + \left[\left(-D \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{m_A}{u} \right) \right)_{l+\Delta l} - \left(-D \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{m_A}{u} \right) \right)_l \right] + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_A}{u} \right) \Delta l = 0 \quad [7.16]$$

Si se dividen todos los términos entre Δl y se toma el límite cuando $\Delta l \longrightarrow 0$ entonces, reorganizando términos, la ecuación se convierte en:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_A}{u} \right) = \frac{\partial}{\partial l} \left[D \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{m_A}{u} \right) \right] - \frac{\partial m_A}{\partial l} \quad [7.17]$$

En el reactor objeto de estudio existe un perfil de temperaturas claramente definido. Es decir, para cada una de las condiciones experimentales se tiene una ecuación $T = f(l)$. Por otro lado, la velocidad del gas que circula a través del reactor dependerá de la posición, si se admite comportamiento ideal para los gases que circulan por el reactor, entonces:

$$u = u_0 \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P} \frac{1}{\varepsilon} \quad [7.18]$$

donde u_0 es la velocidad del gas medida a la temperatura T_0 y a la presión P_0 , y T y P son la temperatura y la presión del reactor en una posición determinada, (se puede admitir que la presión permanece constante a lo largo del reactor, dado que la pérdida de carga en éste es muy pequeña). El parámetro " ϵ " es la porosidad aparente del lecho (fracción de huecos).

Para el coeficiente de dispersión también se ha supuesto una dependencia con la temperatura de la forma:

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^b \quad [7.19]$$

Para la difusión molecular coeficiente " b " varia entre 1.5 y 2. El hecho de obtenerse valores para el coeficiente " b " mayores (como se verá más adelante) parece indicar que la dispersión que se produce en el reactor es debida a factores adicionales.

Si se desarrolla la ecuación [7.16] se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial m_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 m_A}{\partial l^2} + \frac{\partial m_A}{\partial l} \left[\left(\frac{\partial D}{\partial l} \right) - \frac{2D}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial l} \right) - u \right] + m_A \left[\frac{2D}{u^2} \left(\frac{\partial u}{\partial l} \right)^2 - \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial l} \right) \left(\frac{\partial D}{\partial l} \right) - \frac{D}{u} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial l^2} \right) \right] \quad [7.20]$$

donde:

$$\frac{\partial u}{\partial l} = \frac{\partial u}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial l} \quad [7.21]$$

$$\frac{\partial D}{\partial l} = \frac{\partial D}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial l} \quad [7.22]$$

Dentro de la ecuación diferencial en derivadas parciales aparecen entonces tres parámetros, que son: a) el coeficiente de dispersión medido a temperatura

ambiente, D_0 , b) la porosidad del lecho ε (la cual para reactor vacío será obviamente 1) y c) el coeficiente "b".

Como se habrá podido apreciar, las ecuaciones anteriores no han sido escritas en función de la concentración de trazador (como se suele realizar habitualmente), sino en función del flujo másico que en un instante dado está atravesando una sección determinada del reactor. Esto se debe a que la concentración a lo largo del reactor está también afectada por la temperatura particular del punto a la que se quiera medir dicha concentración, mientras que, el flujo másico total que atraviesa una sección del reactor no varía con la temperatura. En principio se podría trabajar también con concentraciones, puesto que la dependencia de la concentración con la temperatura se conoce, pero a la hora de resolver la ecuación diferencial [7.20] es más sencillo trabajar en masa, ya que facilita el estudio de la estabilidad de la solución, por ejemplo: para una señal de entrada de trazador en escalón, el flujo másico que atraviesa una sección de reactor puede variar entre 0 y m_{A0} (flujo de entrada de la señal); sin embargo la concentración puede variar dependiendo de la temperatura en cada sección, las oscilaciones en torno a m_{A0} son típicas de este tipo de ecuaciones si los valores de incremento de tiempo y posición no están bien elegidos. Además los datos experimentales de salida del trazador se obtienen en masa vs. tiempo, y cuando se añade el término de reacción química para el estudio de las reacciones secundarias se conoce el flujo másico de entrada de alquitranes al reactor, no siendo necesario transformarlo en concentraciones (este último aspecto se comentará más adelante)

7.3.3.1.- Condiciones de Contorno.

Todo lo comentado anteriormente, es válido para condiciones de contorno cerrado-cerrado (es decir se admite que en las secciones de entrada y salida no hay difusión hacia fuera del mismo). El concepto de función de distribución de tiempos de residencia presenta problemas conceptuales: para condiciones de reactor abierto: ¿los elementos de fluido que atraviesan la superficie de salida y vuelven a entrar al reactor deben contarse varias veces o una sola vez?. Además, la concentración en un plano no cerrado no está relacionada necesariamente con el flujo, dado que este es la suma del flujo convectivo y el flujo disperso y este último

(flujo disperso) depende del gradiente de concentraciones y no de la concentración como tal. Las condiciones de contorno abiertas son difíciles y están llenas de subterfugios matemáticos. (Westerterp y col 1993; Aris 1972; Levenspiel 1986). En el libro de Westerterp y col (1993) se pueden encontrar las ecuaciones adecuadas para cada una de las condiciones de contorno (abierto-cerrado y abiertoabierto).

En el reactor objeto de estudio se han admitido condiciones de contorno cerrado-cerrado. Estrictamente las condiciones de contorno del reactor no son cerrado-cerrado, sin embargo no se comete mucho error debido a que la entrada y salida al reactor se realiza a través de un tubo de diámetro inferior al diámetro del reactor disminuyendo mucho la superficie de la sección de entrada.

7.3.3.2.- Resolución de la Ecuación Diferencial y obtención de parámetros característicos.

En esta sección se va a considerar el método de determinación del coeficiente de dispersión y de la porosidad efectiva del modelo de flujo disperso, aplicado a los datos calculados de las curvas $E=f(t)$. En primer lugar se va a considerar la resolución de la ecuación diferencial y después el método de optimización.

La ecuación diferencial a resolver depende de dos variables, la posición l y el tiempo t . Así mismo la velocidad u y el coeficiente de dispersión D son también una función de la posición, aunque no del tiempo. Se ha desarrollado un programa de ordenador que utiliza un método numérico de diferencias finitas de Crank-Nicholson (Costa y col. 1986) para resolver la ecuación diferencial en derivadas parciales.

El primer paso que realiza el programa de cálculo consiste en dividir el reactor en N intervalos de longitud y de este modo definir el incremento de una de las variables independientes:

$$\Delta l = \frac{l}{N} \quad [7.23]$$

que definen $N+1$ puntos a lo largo del lecho. El punto $n=0$ y $n=N$ son los extremos de la columna.

Se considera que el punto $n=0$ es donde se introduce la señal de trazador. Por comodidad en el cálculo se ha supuesto que se introduce una señal en escalón en lugar de una señal en impulso. La señal de salida corresponderá entonces a la curva F en lugar de la curva E ; no obstante la relación entre la curva F y la E es sencilla (Levenspiel, 1986):

$$F = \int_0^t E dt \quad [7.24]$$

se va a considerar que el valor de m_A en este punto permanecerá constante todo el tiempo e igual a la unidad:

$$m_A(0,t) = 1 \quad [7.25]$$

En la ecuación anterior [7.25] se está admitiendo de forma implícita la condición de contorno a la entrada de reactor cerrado. Si no fuese así la posible retrodispersión en la sección de entrada podría hacer que no se cumpliera la ecuación [7.25] ya que podría tomar valores distintos a la unidad.

El punto $n=N$ corresponde al otro extremo del reactor, lugar donde se conoce la variación de m_A con el tiempo, que es la curva F .

La parte más importante del programa está constituida por una serie de pasos que se repiten muchas veces y que constituyen el tronco del programa:

a) En cada uno de los $N-1$ puntos interiores definidos, caracterizados cada uno de ellos por un valor de n (su posición) y en uno de los extremos $n=N$, se obtienen numéricamente las 1^{as} y 2^{as} derivadas con respecto a la posición para cada uno de los valores de m_A :

$$\left(\frac{\partial m_{A_n}}{\partial l}\right)_t = \frac{m_{A_{n+1}} - m_{A_{n-1}}}{2\Delta l} \quad [7.26]$$

$$\left(\frac{\partial^2 m_{A_n}}{\partial l^2}\right)_t = \frac{m_{A_{n+1}} - 2m_{A_n} + m_{A_{n-1}}}{(\Delta l)^2} \quad [7.27]$$

Para el cálculo del punto $n=1$, se considera que el valor de m_A en uno de los extremos de la columna ($n=0$) es el valor de la señal en escalón ($m_A=1$). En el otro extremo ($n=N$) los cálculos se realizan como si existiese un punto en la posición $n=N+1$ con una composición igual a la del punto N (la composición de la corriente de salida). Esta operación nos asegura la condición de contorno de reactor cerrado en la sección de salida. Como para la sección de entrada, si existiese la posibilidad de retrodispersión en la sección de salida, la concentración en un punto inmediatamente después de la salida del reactor podría no tener la misma concentración que un punto situado en la sección de salida.

b) Una vez obtenidas las derivadas parciales con respecto a la posición, se obtienen los valores de $(m_{A_{t+\Delta t}})_n$:

$$(m_{A_{t+\Delta t}})_n^1 = (m_{A_t})_n + \Phi \Delta t \quad [7.28]$$

donde Φ viene dado por la ecuación:

$$\Phi = \left\{ D \frac{\partial^2 m_A}{\partial l^2} + \frac{\partial m_A}{\partial l} \left[\left(\frac{\partial D}{\partial l} \right) - \frac{2D}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial l} \right) - u \right] + m_A \left[\frac{2D}{u^2} \left(\frac{\partial u}{\partial l} \right)^2 - \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial l} \right) \left(\frac{\partial D}{\partial l} \right) - \frac{D}{u} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial l^2} \right) \right] \right\}_t \quad [7.29]$$

Se denomina a los valores de m_A así calculados con el superíndice 1 para distinguirlos de otros calculados posteriormente.

Las derivadas de la velocidad y del coeficiente de dispersión se calculan a partir de las ecuaciones [7.18], [7.19], [7.21], [7.22].

c) Sin embargo, las concentraciones totales obtenidas en b) para cada uno de los puntos para $t = t + \Delta t$, se han obtenido utilizando las derivadas parciales con respecto a la posición l para $t = t$ según el apartado a). El error que se comete para un cálculo es pequeño. Sin embargo, como el número de pasos que hay que realizar hasta alcanzar el tiempo final es muy grande, los pequeños errores que se producen en cada iteración podrían dar lugar a un error muy elevado para tiempos grandes. Para evitarlo se recurre al método de Crank-Nicholson. Según este método las derivadas parciales que hay que utilizar en la ecuación [7.20] para el

cálculo de $\left(\frac{\partial m_{A_n}}{\partial l}\right)$ y $\left(\frac{\partial^2 m_{A_n}}{\partial l^2}\right)$ no son las calculadas para $t=t$, sino la media entre éstas y las obtenidas para $t=t+\Delta t$.

$$\left(\frac{\partial m_{A_n}}{\partial l}\right) = \frac{\left(\frac{\partial m_{A_n}}{\partial l}\right)_t + \left(\frac{\partial m_{A_n}}{\partial l}\right)_{t+\Delta t}}{2} \quad [7.30]$$

$$\left(\frac{\partial^2 m_{A_n}}{\partial l^2}\right) = \frac{\left(\frac{\partial^2 m_{A_n}}{\partial l^2}\right)_t + \left(\frac{\partial^2 m_{A_n}}{\partial l^2}\right)_{t+\Delta t}}{2} \quad [7.31]$$

Para ello con las concentraciones obtenidas en b) se calculan las $\left(\frac{\partial m_{A_n}}{\partial t}\right)$

y $\left(\frac{\partial^2 m_{A_n}}{\partial t^2}\right)$ en $t = t + \Delta t$ y se obtiene la media con las calculadas en a).

d) Aplicando de nuevo la ecuación [7.29] y utilizando las derivadas medias obtenidas se calculan los valores totales:

$$\left(m_{A_{t+\Delta t}}\right)_n^{2*} = \left(m_{A_t}\right)_n + \Phi \Delta t \quad [7.32]$$

(donde el 2* es un superíndice y no un exponente.)

e) se comparan los valores obtenidos de $\left(m_{A_{t+\Delta t}}\right)_n^{2*}$ con los valores de

$\left(m_{A_{t+\Delta t}}\right)_n^1$ si los valores no son iguales se sustituye el valor de $\left(m_{A_{t+\Delta t}}\right)_n^1$ por:

$$\left(m_{A_{t+\Delta t}}\right)_n^1 = \frac{\left(m_{A_{t+\Delta t}}\right)_n^1 + \left(m_{A_{t+\Delta t}}\right)_n^{2*}}{2} \quad [7.33]$$

y se continúa la iteración desde el apartado b).

Si los valores son iguales se incrementa el tiempo en Δt y se inician de nuevo las iteraciones en el apartado a).

El programa continúa haciendo iteraciones hasta alcanzar un valor prefijado de tiempo (t_F).

Los valores de m_A a la salida del reactor a los distintos tiempos se comparan con los valores experimentales (curva F obtenida a partir de la

distribución de tiempos de residencia). Como en apartados anteriores se eligió como parámetro de comparación (función objetivo) la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores de m_A calculados a partir de la ecuación diferencial y los obtenidos a partir de la curva F. El resultado dependerá de los valores de partida de cada uno de los parámetros de los que depende la ecuación diferencial (D_0 , b , ϵ). Por lo tanto se debe entrar en una nueva iteración -En este caso se utilizó el simplex flexible de Nelder-Mead- que varía los parámetros de prueba (D_0 , b , ϵ), para volver a resolver la ecuación diferencial, repitiéndose el proceso hasta obtener el mínimo valor posible de la función objetivo.

La Figura 7.11 muestra el diagrama de flujo del método utilizado para resolver la ecuación diferencial.

La Figura 7.12 muestra los valores calculados por el modelo y los experimentales, curva F, para los diferentes rellenos a 500 y 900°C.

Los valores de D_0 y b se mantuvieron constantes para todas las temperaturas con el mismo tipo de relleno, obteniéndose una buena concordancia entre los valores calculados y experimentales. Sin embargo en los valores de ϵ se observó que para el mismo relleno a diferentes temperaturas existía una dispersión de valores, siendo necesario realizar el cálculo utilizando un valor particular de ϵ para cada una de las condiciones experimentales (aún con el mismo relleno), alcanzándose una dispersión de alrededor del 10% en el caso el relleno más pequeño (quizá debido a una acumulación de errores experimentales, como puede ser la determinación del perfil de temperaturas, variaciones en el empaquetamiento del relleno como consecuencia de movimientos del reactor al introducir y sacar las muestras o simplemente por las contracciones y expansiones constantes como consecuencia de calentamientos y enfriamientos sucesivos, etc.). La Tabla 7.1 da los valores de D_0 , b , y el valor medio de ϵ obtenido con cada uno de los rellenos.

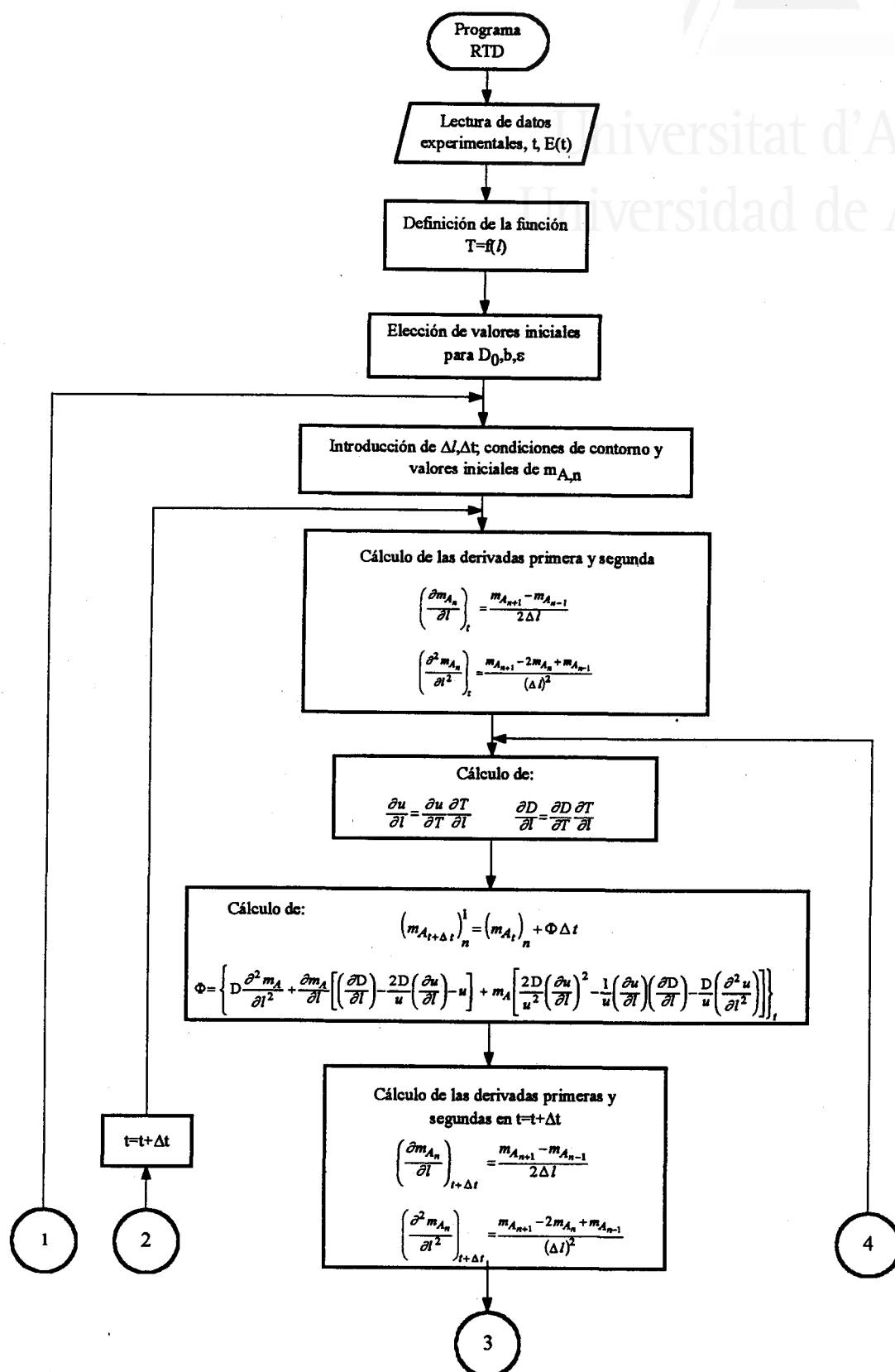


Figura 7.11.- Diagrama de flujo del método de cálculo empleado para resolver la ecuación diferencial

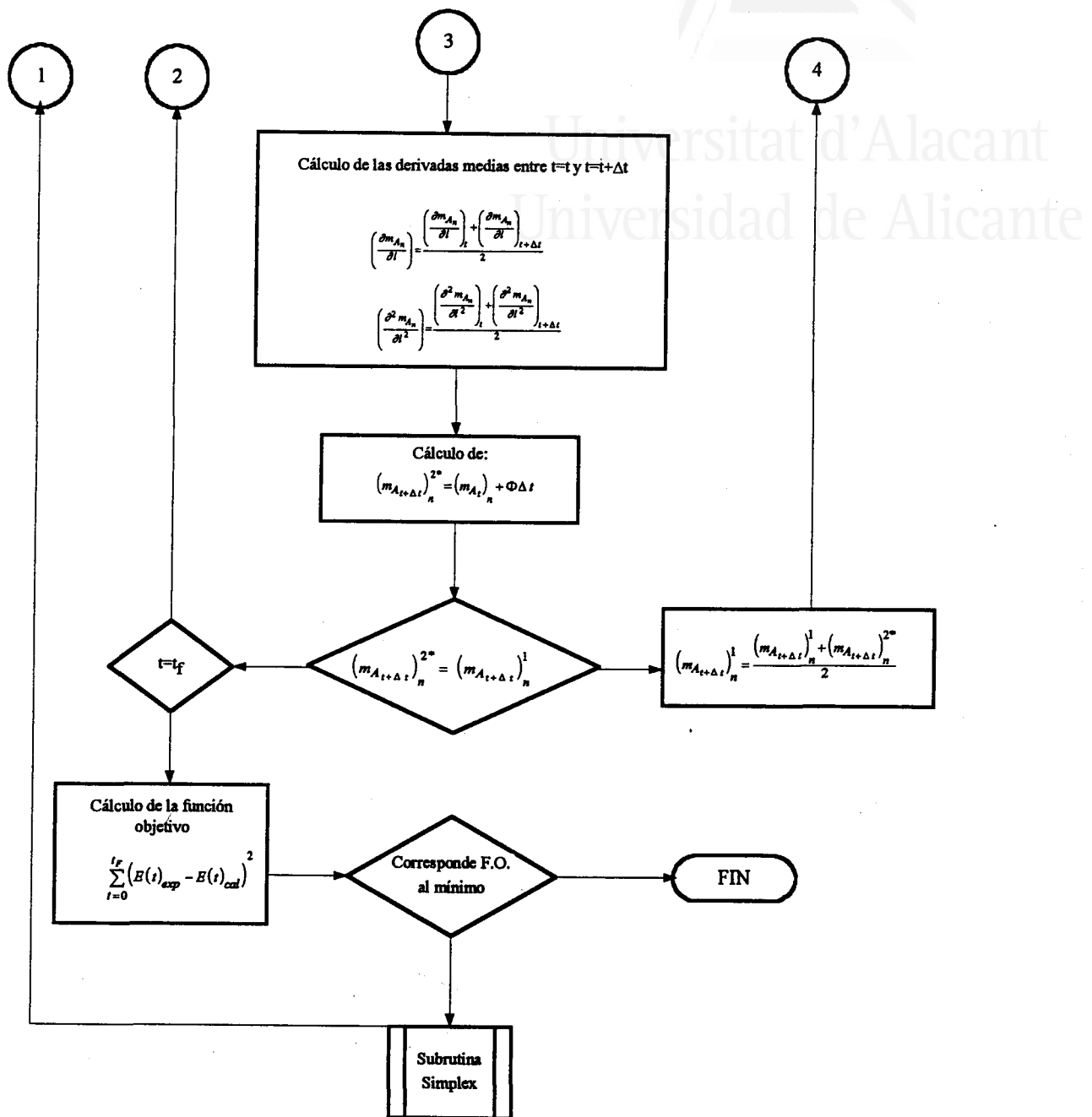


Figura 7.11.- (Continuación). Diagrama de flujo del método de cálculo empleado para resolver la ecuación diferencial

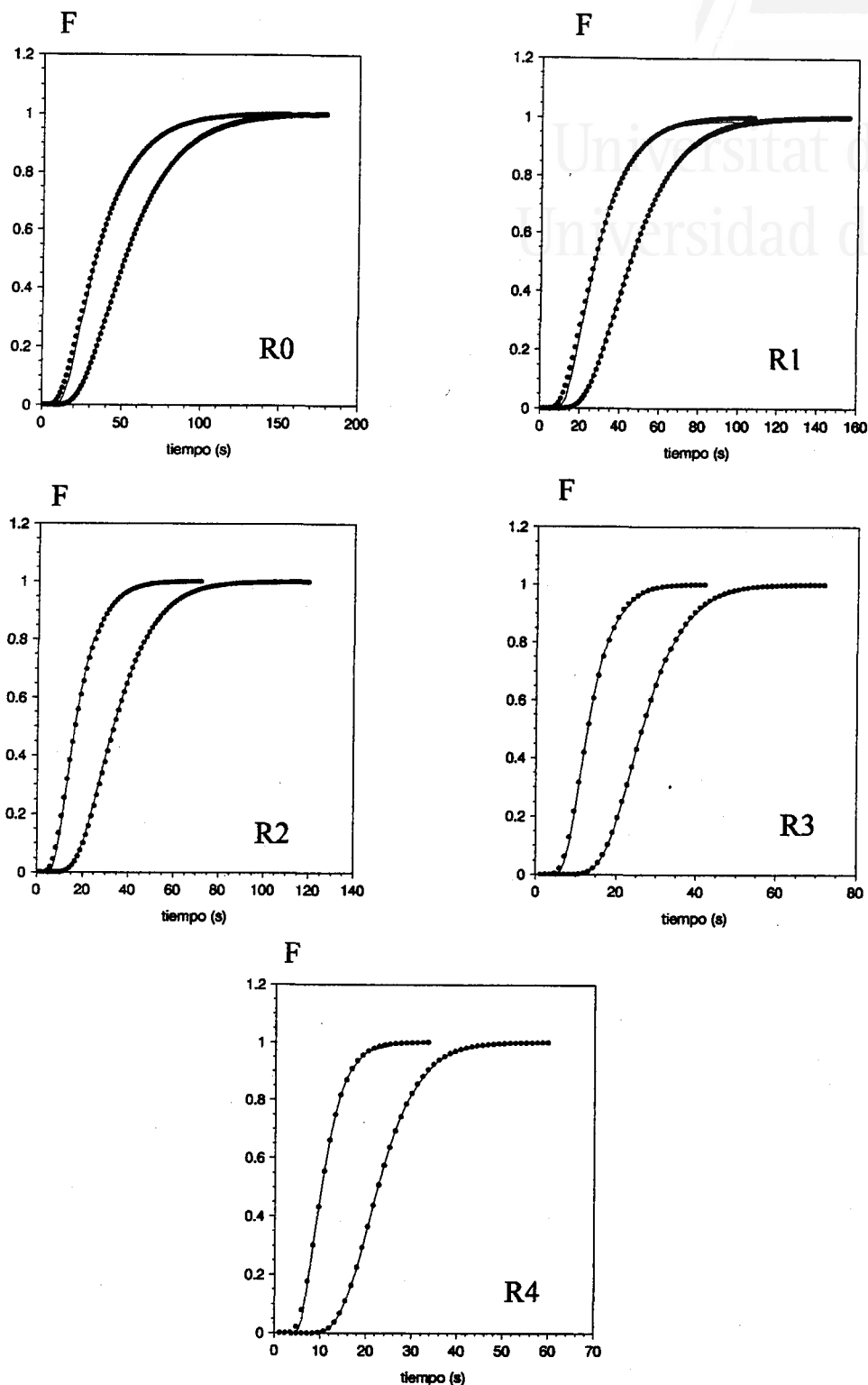


Figura 7.12.- Curvas F a 500 y 900°C para las diferentes condiciones experimentales. Los puntos son los valores experimentales obtenidos a partir de la RTD; las líneas son los valores calculados con el modelo de flujo disperso propuesto en la presente memoria.

Tabla 7.1.- Parámetros óptimos obtenidos para cada uno de los rellenos utilizados

Relleno	D_0 cm ² /s	b	$\bar{\varepsilon}$
R0	0.0933	2.078	1.00
R1	0.0654	2.279	0.76
R2	0.0602	2.701	0.51
R3	0.0233	3.403	0.35
R4	0.0317	2.244	0.29

Realmente se podía haber utilizado directamente el modelo de flujo disperso propuesto en este apartado como función de prueba para hallar la deconvolución (utilizada para calcular la función de distribución de tiempos de residencia) en lugar de una ecuación de correlación. Sin embargo, la dificultad de los cálculos hizo recomendable resolver la deconvolución y la ecuación diferencial por separado.

A partir de la ecuación [7.20] se puede simular el perfil de concentraciones a lo largo del reactor en un momento dado. La Figura 7.13 muestra como varía el perfil de concentraciones dentro del reactor con el tiempo, para una señal de entrada en escalón, poniendo de manifiesto la importancia de la dispersión en este reactor.

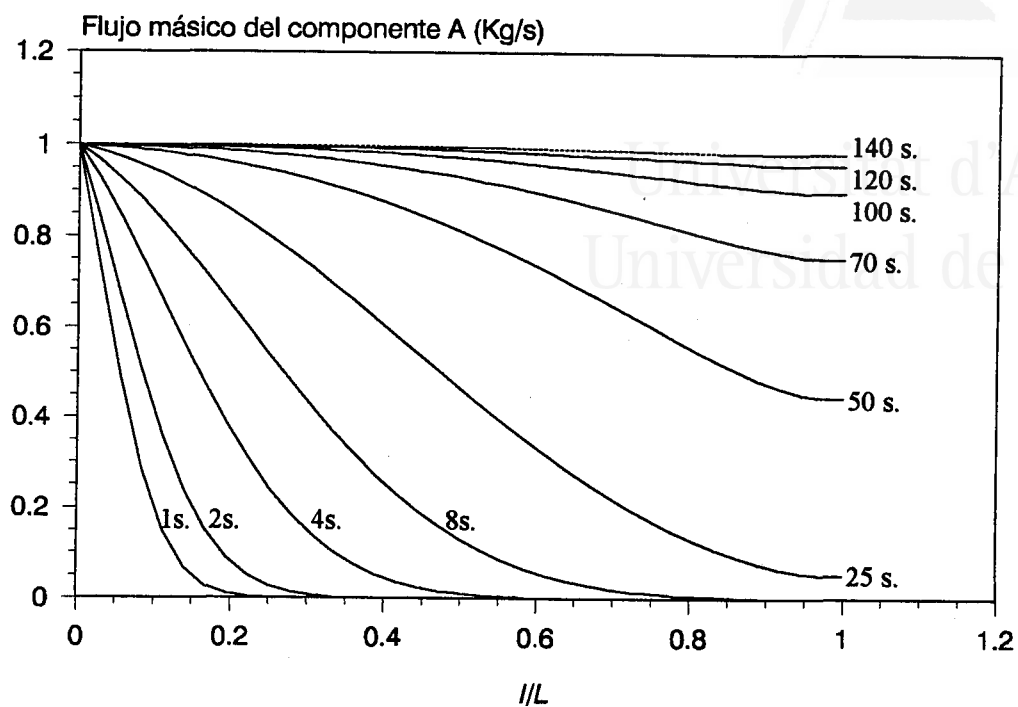


Figura 7.13.- Flujo másico de componente A en función de la posición a distintos tiempos, cuando se introduce una señal de trazador en escalón.

7.4.- EFECTO DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE RESIDENCIA SOBRE LOS RENDIMIENTOS DE LOS PRODUCTOS SECUNDARIOS DE PIRÓLISIS.

Con objeto de estudiar los rendimientos máximos de gases que se pueden obtener al pirolizar lignina Kraft, y dentro de las limitaciones impuestas por el sistema experimental empleado, se han realizado 25 experimentos (repetido cada uno de ellos al menos 4 veces) distribuidos en 5 series de temperaturas nominales diferentes: 500, 600, 700, 800 y 900°C para el reactor secundario. En cada una de las series se cambió el tipo de relleno utilizado, variando, por lo tanto, el tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente. Los alquitranes primarios se generaron con el Pyroprobe a la máxima velocidad de calefacción nominal 20°C/ms, a la temperatura de 650°C y con cantidades del orden de 1 mg.

La temperatura y el tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente son quizás los parámetros más importantes para estudiar las reacciones secundarias de pirólisis. Sin embargo, dadas las características del equipo experimental utilizado, ambos parámetros son difícilmente separables. Por una parte, ya que la presión del sistema se mantiene constante, el tiempo de residencia de los volátiles depende de la temperatura del reactor. El reactor no es isoterma, sino que hay una marcada variación a lo largo de toda la zona de reacción, alcanzando el máximo aproximadamente en el centro de éste. Por otra parte el perfil de temperaturas está afectado por el relleno que en cada experimento tenga el reactor. Sin embargo, se puede calcular una temperatura media a la que estarán expuestos los gases dentro del reactor, Ponderando con respecto al tiempo la expresión resultante es:

$$\bar{T} = \frac{\int_0^L T(l) dt}{\int_0^L dt} = \frac{\int_0^L T \frac{dl}{u_0 \frac{T}{T_0} S}}{\int_0^L \frac{dl}{u_0 \frac{T}{T_0} S}} = \frac{L}{\int_0^L \frac{dl}{T}} \quad [7.34]$$

De todas maneras, la temperatura media calculada por la ecuación [7.34] aunque tiene en cuenta el perfil de velocidades (asociado al de temperaturas) dentro del reactor, no tiene en cuenta el hecho de que las reacciones aumentan su velocidad con la temperatura de manera exponencial. Es decir, que aunque se tiene en cuenta el hecho de que los gases pasan más rápido por la zona de temperaturas más alta, a estas temperaturas más elevadas las reacciones son mucho más rápidas que a las temperaturas más bajas.

Análogamente a la ecuación [7.34] se puede calcular un tiempo medio de residencia de los volátiles en el reactor:

$$\bar{t} = \int_0^L \frac{dV}{Q} = \int_0^L \frac{S \varepsilon dl}{Q} = \frac{P T_0 S \varepsilon}{P_0 Q_0} \int_0^L \frac{dl}{T} \quad [7.35]$$

La Tabla 7.2 da los valores de la temperatura media y del tiempo de residencia medio calculado según las ecuaciones [7.34] y [7.35]. De todas formas el tiempo medio calculado por la ecuación [7.35] debe tomarse con cierta precaución y ser considerado sólo como un parámetro de comparación (por idénticos motivos a los expuestos para la temperatura).

Tabla 7.2 .- Valores de temperatura media y tiempo medio de residencia para cada una de las condiciones experimentales.

	T nominal	500	600	700	800	900
R0	\bar{T} (°C)	418.0	501.1	586.1	678.2	764.0
	\bar{t} (s)	64.7	57.8	52.1	47.0	43.1
R1	\bar{T} (°C)	424.5	508.3	597.0	684.2	766.3
	\bar{t} (s)	48.7	43.5	39.1	35.5	32.7
R2	\bar{T} (°C)	421.8	503.6	595.0	676.4	758.6
	\bar{t} (s)	32.8	24.9	26.3	24.02	22.1
R3	\bar{T} (°C)	421.0	510.7	591.8	676.7	768.1
	\bar{t} (s)	22.5	19.9	18.0	16.5	15.0
R4	\bar{T} (°C)	416.3	502.9	590.1	675.3	762.7
	\bar{t} (s)	18.8	16.7	15.0	13.7	12.5

A pesar de todas estas limitaciones, sí que se puede realizar una comparación cualitativa de los resultados obtenidos. La Figura 7.14 representa la variación de las rendimientos de los diferentes productos de pirólisis con la temperatura media para las condiciones de máximo craqueo (reactor vacío). La Tabla 7.3 da los valores medios de los rendimientos obtenidos para cada una de las condiciones experimentales.

A partir de las representaciones de la Figura 7.14 se puede hacer una clasificación de los productos obtenidos:

a) Productos que aumentan su rendimiento con la temperatura de forma constante. A este grupo pertenecen el metano, CO, y CO₂. Dentro de este grupo, sin embargo, se puede diferenciar entre el comportamiento del metano y el de los óxidos de carbono. El primero experimenta un fuerte incremento en su rendimiento hasta temperaturas de alrededor de los 500°C para después seguir aumentando aunque mucho más lentamente. Por el contrario, para los óxidos de carbono, el aumento brusco de rendimiento se produce a partir de los 600°C.

Tabla 7.3.- Rendimiento medios (% peso sobre lignina Kraft seca) de los distintos productos analizados para cada una de las condiciones experimentales.

Relleno		R0									
Tn. (°C)	Metano	σ_{metano}	Etileno	$\sigma_{etileno}$	Etano	σ_{etano}	Propileno	$\sigma_{propileno}$	Propano	$\sigma_{propano}$	
500	4.71	0.18	1.34	0.11	0.29	0.02	0.164	0.010	0.128	0.008	
600	8.24	0.13	2.15	0.17	0.33	0.05	0.249	0.027	0.142	0.018	
700	8.90	0.08	2.83	0.13	0.40	0.05	0.441	0.028	0.202	0.028	
800	9.30	0.56	3.06	0.34	0.37	0.04	0.410	0.033	0.000	---	
900	9.54	0.87	2.17	0.12	0.064	0.029	0.072	0.027	0.000	---	
Relleno		R1									
500	4.69	0.14	1.14	0.12	0.308	0.029	0.116	0.011	0.119	0.008	
600	7.03	0.32	1.48	0.14	0.300	0.034	0.219	0.019	0.140	0.014	
700	8.25	0.09	2.61	0.19	0.399	0.065	0.382	0.068	0.150	0.053	
800	8.89	0.22	3.00	0.23	0.380	0.051	0.368	0.015	0.010	0.003	
900	9.21	0.29	2.27	0.29	0.129	0.031	0.070	0.012	0.000	---	
Relleno		R2									
500	4.41	0.10	1.02	0.05	0.132	0.009	0.117	0.011	0.211	0.030	
600	6.29	0.09	1.41	0.09	0.210	0.024	0.138	0.060	0.300	0.029	
700	7.70	0.34	2.53	0.19	0.390	0.036	0.453	0.038	0.129	0.036	
800	8.57	0.37	2.91	0.24	0.354	0.015	0.336	0.036	0.026	0.016	
900	9.00	0.19	2.33	0.24	0.124	0.022	0.076	0.010	0.000	---	

Tabla 7.3.- (continuación) Rendimiento medios (% peso sobre lignina Kraft seca) de los distintos productos analizados para cada una de las condiciones experimentales.

Relleno		R3									
Tn. (°C)	Metano	σ_{metano}	Etileno	σ_{etileno}	Etano	σ_{etano}	Propileno	$\sigma_{\text{propileno}}$	Propano	σ_{propano}	
500	4.44	0.29	1.03	0.09	0.244	0.023	0.123	0.026	0.117	0.005	
600	5.70	0.21	1.20	0.29	0.258	0.031	0.213	0.013	0.134	0.036	
700	7.10	0.18	2.40	0.12	0.381	0.025	0.371	0.033	0.130	0.028	
800	8.25	0.22	3.03	0.28	0.380	0.038	0.515	0.013	0.041	0.019	
900	8.80	0.17	2.46	0.32	0.226	0.007	0.163	0.023	0.000	---	
Relleno		R4									
500	4.42	0.13	1.00	0.05	0.200	0.016	0.120	0.004	0.111	0.010	
600	4.81	0.55	1.15	0.16	0.260	0.007	0.220	0.002	0.133	0.007	
700	6.72	0.29	2.31	0.18	0.370	0.029	0.362	0.021	0.133	0.003	
800	8.01	0.19	2.97	0.09	0.390	0.013	0.506	0.040	0.040	0.011	
900	8.79	0.18	2.50	0.11	0.250	0.022	0.120	0.009	0.000	---	

Tabla 7.3.- (continuación) Rendimiento medios (% peso sobre lignina Kraft seca) de los distintos productos analizados para cada una de las condiciones experimentales.

Relleno		R0									
Tn. (°C)	C4	σ_{C4}	Benceno	$\sigma_{benceno}$	Ar	σ_{Ar}	Metanol	$\sigma_{metanol}$	Metanol	$\sigma_{metanol}$	
500	0.200	0.016	1.28	0.10	0.350	0.016	0.250	0.068	0.250	0.068	
600	0.308	0.056	1.73	0.10	0.550	0.059	0.280	0.110	0.280	0.110	
700	0.434	0.041	2.74	0.13	0.710	0.059	0.000	---	0.000	---	
800	0.277	0.046	3.09	0.37	0.860	0.077	0.000	---	0.000	---	
900	0.050	0.023	3.00	0.10	0.490	0.042	0.000	---	0.000	---	
Relleno		R1									
500	0.178	0.007	0.87	0.07	0.358	0.047	0.310	0.120	0.310	0.120	
600	0.305	0.029	1.38	0.09	0.480	0.068	0.315	0.062	0.315	0.062	
700	0.354	0.044	1.82	0.04	0.648	0.054	0.000	---	0.000	---	
800	0.335	0.029	2.60	0.15	0.860	0.017	0.000	---	0.000	---	
900	0.050	0.012	2.90	0.18	0.560	0.042	0.000	---	0.000	---	
Relleno		R2									
500	0.211	0.030	0.79	0.068	0.386	0.039	0.534	0.190	0.534	0.190	
600	0.300	0.029	1.21	0.017	0.493	0.024	0.450	0.285	0.450	0.285	
700	0.442	0.031	1.71	0.12	0.640	0.038	0.056	0.033	0.056	0.033	
800	0.383	0.011	2.47	0.21	0.853	0.10	0.000	---	0.000	---	
900	0.043	0.009	2.97	0.09	0.543	0.050	0.000	---	0.000	---	

Tabla 7.3.- (continuación) Rendimiento medios (% peso sobre lignina Kraft seca) de los distintos productos analizados para cada una de las condiciones experimentales.

Relleno		R0									
Tn. (°C)	Acetald.	$\sigma_{\text{acetald.}}$	Acético	$\sigma_{\text{acetic.}}$	CO	σ_{CO}	CO ₂	σ_{CO_2}	Agua	σ_{agua}	
500	0.159	0.008	1.20	0.16	5.98	0.17	8.56	0.20	7.52	0.15	
600	0.153	0.021	1.03	0.26	6.45	0.79	10.5	0.32	13.1	1.11	
700	0.000	---	0.56	0.18	7.34	0.55	13.6	0.59	15.1	1.19	
800	0.000	---	0.26	0.11	12.9	0.69	20.8	1.42	8.06	0.64	
900	0.000	---	0.00	---	16.2	0.30	20.6	1.26	7.54	0.88	
Relleno		R1									
500	0.116	0.010	0.316	0.055	6.08	0.22	8.48	0.05	7.62	0.33	
600	0.150	0.025	0.430	0.052	6.26	0.21	10.1	0.66	12.4	0.56	
700	0.000	---	0.639	0.122	7.16	0.21	13.3	0.49	15.1	0.49	
800	0.000	---	0.390	0.032	12.2	0.19	19.5	2.07	10.6	0.56	
900	0.000	---	0.000	---	15.5	0.24	20.9	1.59	8.51	0.91	
Relleno		R2									
500	0.143	0.022	0.340	0.088	6.00	0.80	8.47	0.17	7.55	1.01	
600	0.124	0.081	0.563	0.170	6.23	0.07	9.59	0.19	11.9	1.10	
700	0.061	0.010	0.816	0.473	6.60	0.29	11.6	0.40	15.3	1.38	
800	0.000	---	0.554	0.310	11.1	0.31	18.0	0.30	12.1	1.32	
900	0.000	---	0.000	---	14.5	0.14	20.0	0.27	10.3	1.62	

Tabla 7.3.- (continuación) Rendimiento medios (% peso sobre lignina Kraft seca) de los distintos productos analizados para cada una de las condiciones experimentales.

Tn. (°C)	Relleno R3		Acético	$\sigma_{\text{acetic.}}$	CO	σ_{CO}	CO ₂	σ_{CO_2}	Agua	σ_{agua}
	Acetald.	$\sigma_{\text{acetald.}}$								
500	0.145	0.009	0.385	0.055	6.02	0.14	8.43	0.12	7.51	0.07
600	0.182	0.044	0.521	0.204	6.21	0.07	9.43	0.35	11.2	1.03
700	0.000	---	0.880	0.115	6.40	0.08	11.1	0.79	15.2	0.93
800	0.000	---	0.727	0.038	10.9	0.84	17.0	0.53	12.6	0.99
900	0.000	---	0.000	---	13.5	0.29	18.9	0.82	11.5	1.74
	Relleno R4									
500	0.150	0.014	0.436	0.127	6.02	0.15	8.40	0.23	7.38	0.49
600	0.162	0.029	0.674	0.210	6.19	0.03	9.31	0.26	10.9	0.31
700	0.000	---	0.680	0.078	6.30	0.03	10.4	0.46	15.1	1.51
800	0.000	---	0.671	0.169	10.5	0.18	16.0	0.85	13.0	0.48
900	0.000	---	0.000	---	13.0	0.75	18.2	0.69	11.5	0.62

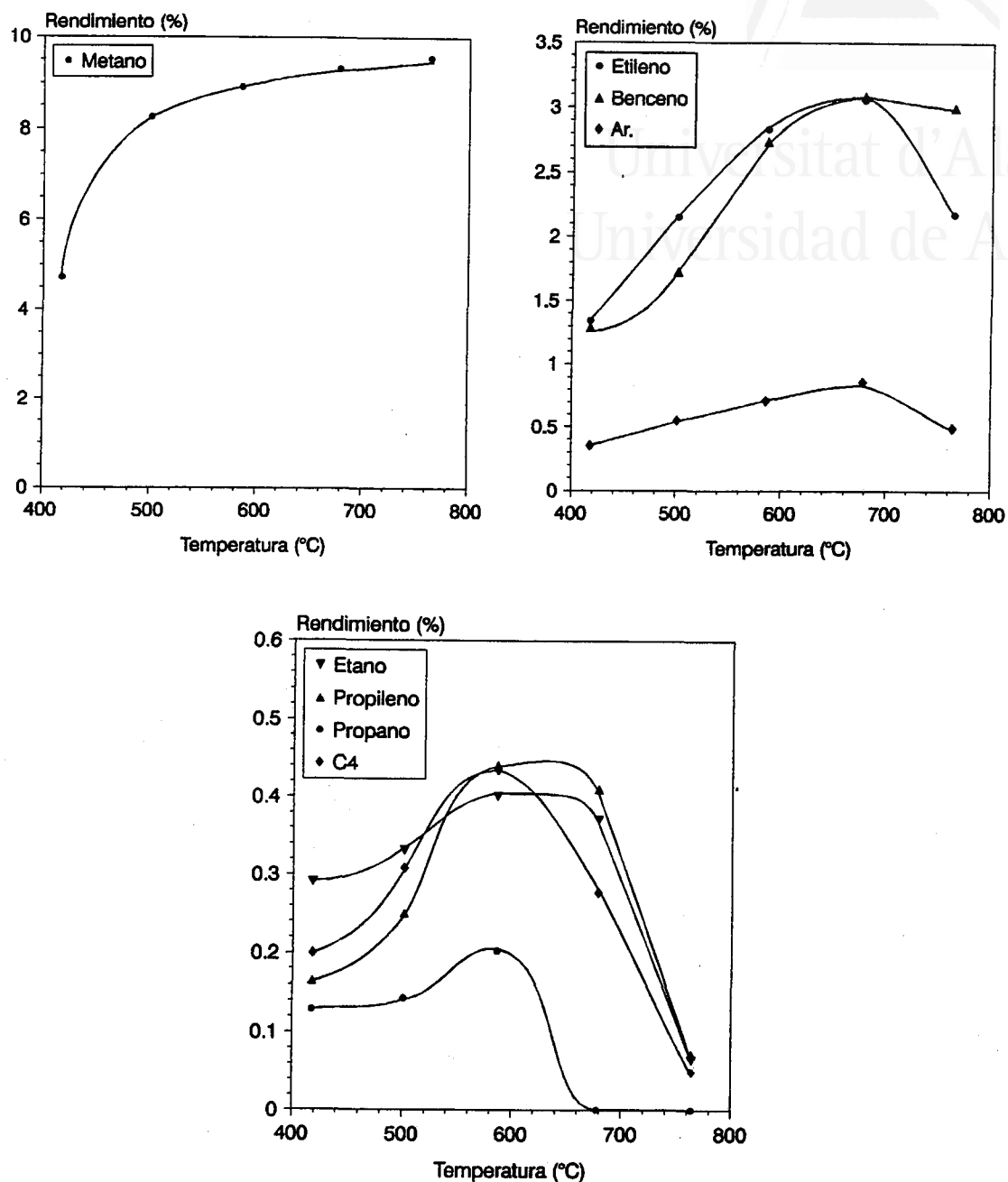


Figura 7.14.- Rendimientos máximos de los productos gaseosos de pirólisis

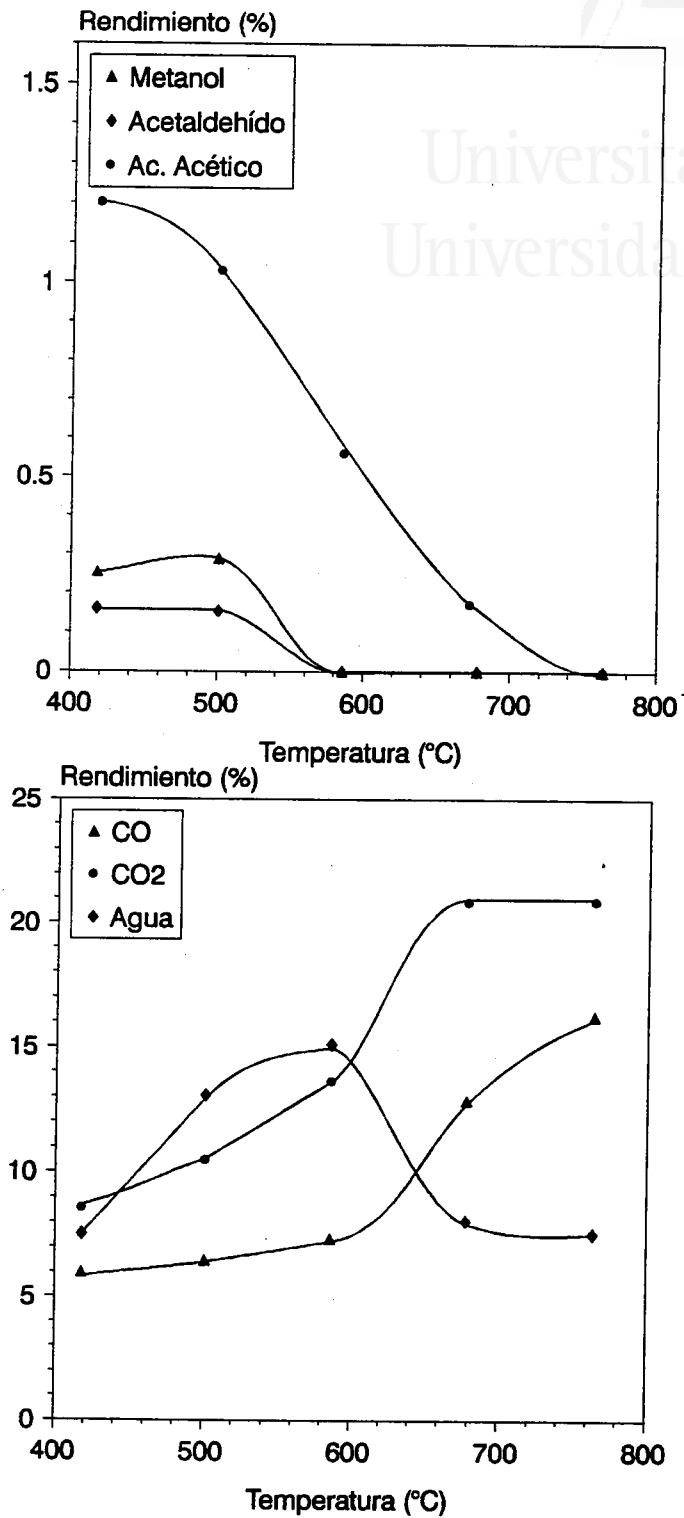


Figura 7.14.- (Continuación) Rendimientos máximos de los productos gaseosos de pirólisis

b) Productos que disminuyen su rendimiento en todo el intervalo de temperaturas. A este grupo pertenecen los volátiles condensables, Metanol junto con formaldehído, acetaldehído y ácido acético. Estos productos son muy inestables térmicamente y aunque puedan ser también producto de la descomposición térmica de los alquitranes, su descomposición a temperaturas superiores a los 500°C es tan rápida que en ningún momento hay un aumento apreciable de su rendimiento.

c) Productos que presentan un máximo en su rendimiento con la temperatura. A este grupo pertenecen todos los hidrocarburos, excepto el metano (etileno, acetileno, etano, propileno, propano, C4, benceno, Ar.,) y el agua. Dentro de este grupo aparecen también distintos comportamientos:

c₁.- El propano, el grupo (C4) y el agua aumentan su rendimiento hasta una temperatura de alrededor de los 600°C para luego disminuir drásticamente su rendimiento. En el caso de los hidrocarburos hasta incluso no poder ser detectados, o presentar rendimientos bajísimos.

c₂.- El propileno y el etano alcanzan su rendimiento máximo también a la temperatura de aproximadamente 600°C, pero al contrario que los compuestos del caso anterior (c₁) mantienen este rendimiento máximo hasta más allá de los 700°C para luego disminuir su rendimiento de forma importante.

c₃.- El etileno (realmente mezcla de etileno y acetileno), el benceno, y el grupo denominado Ar (otros aromáticos), alcanzan su rendimiento máximo alrededor de los 700°C, para posteriormente disminuir algo su rendimiento.

Estos resultados experimentales concuerdan perfectamente con la idea cualitativa de que los hidrocarburos más estables térmicamente son los aromáticos, seguidos por los hidrocarburos insaturados y por último los saturados, aumentando además la estabilidad cuanto más pequeña es la molécula.

El balance de materia en las condiciones de máxima conversión lleva a: sólido carbonoso residuo de la reacción primaria 36.7 %, gases totales 59.4% y por tanto el balance de materia se cierra en un 96.1%. Se ha observado, además, la formación de negro de humo a temperaturas elevadas que no ha podido ser cuantificado.

La Figura 7.15 representa los rendimientos de los productos analizados y los gases totales para cada una de las condiciones experimentales. Como se puede observar las tendencias comentada en los párrafos anteriores se mantienen cuando disminuye el tiempo de residencia de los gases en el reactor.

En la bibliografía existen algunos trabajos sobre descomposición de lignina donde, además de las reacciones primarias se producen también reacciones secundarias. Así Antal [1985] estudió la pirólisis de celulosa, lignina, y lodos de depuradora en un reactor tubular de flujo laminar similar al utilizado en la presente investigación, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 500 y 750°C. Antal obtuvo, en todos los casos resultados cualitativos similares a los comentados anteriormente: aumento del rendimiento con la temperatura y el tiempo de residencia para el metano, CO, CO₂, y etileno (para el caso de la presente investigación el etileno disminuye un poco su rendimiento a la temperatura más elevada y con el mayor tiempo de residencia) y el resto de los hidrocarburos presentan un máximo, si bien, quizás en el trabajo de Antal el tiempo de residencia considerado, para las temperatura empleadas, sea un poco pequeño no alcanzando la máxima conversión posible. Desde el punto de vista cuantitativo, y para el caso de la lignina, los rendimientos máximos de etano, propileno, etileno, y CO son similares, pero los rendimientos de metano y CO₂ obtenidos por Antal (1985) (6% y 16% respectivamente), son ligeramente más bajos que los obtenidos en la presente investigación (9% y 20%). Jegers y Klein (1985) pirolizaron lignina Kraft a 500°C obteniendo los siguientes rendimientos máximos: metano 3.7%; etano 0.4%; propano 0.22%; C₄ alrededor del 0.1%; CO₂ 12% CO 2.8%. Los rendimientos obtenidos por Jegers y Klein son del mismo orden a los obtenidos en la presente investigación (las máximas diferencias las presentan el CO y el metano donde el rendimiento obtenido es aproximadamente la mitad de los obtenidos para el presente trabajo). Entre otros trabajos donde se estudian las reacciones primarias

y secundarias de pirólisis de lignina se pueden señalar los de Domburg y col. (1971) y Connors y col. (1980).

Para la celulosa los rendimientos que se obtienen, en condiciones de máxima conversión de alquitranes (vease, por ejemplo, Antal (1985)) son de alrededor de CO 50%; CO₂ 12%; metano 8%; etano 1.2%; etileno 6% propileno 1.8%. Como se puede observar son rendimientos mayores que para la lignina (excepto quizá el de metano). Esto responde al hecho de que la celulosa se descompone prácticamente en su totalidad dejando residuos sólidos que oscilan entre un 15% y la descomposición total dependiendo de las condiciones experimentales. Se puede destacar el elevado rendimiento de CO que se produce.

Devesa (1990) obtuvo tendencias similares al estudiar las reacciones de pirólisis de cáscara de almendra en un reactor de lecho fluidizado. El intervalo de temperaturas utilizado estaba comprendido entre 700 y 900°C, por lo tanto el tiempo de residencia empleado por Devesa fue mucho menor (un tiempo máximo de 6 s.) y sin embargo el comportamiento cualitativo fue similar al obtenido con la lignina. Este resultado ilustra el hecho de la importante interrelación que existe entre ambos parámetros. Los rendimientos máximos obtenidos por Devesa fueron: CO 43%; CO₂ 27%; metano 8.6%; etileno 4.2% ; propileno 0.7% propano 0.02%; butano 0.2%. Los valores de CO y CO₂ son mucho más altos que los obtenidos para la lignina. Los hidrocarburos presentan valores del mismo orden.

Son muchos los investigadores que han estudiado la pirólisis de distintos compuestos orgánicos en una gran variedad de condiciones experimentales. Entre muchos otros se pueden citar los trabajos de García (1993) que estudió la pirólisis de residuos sólidos urbanos en un reactor de lecho fluidizado. Conesa y col (1994) que estudió la pirólisis de polietileno. Kaminsky (1980) estudió la pirólisis de polietileno y mezclas de plásticos. Scott y Piskorz (1984) pirolizaron diferentes tipos de maderas, etc.

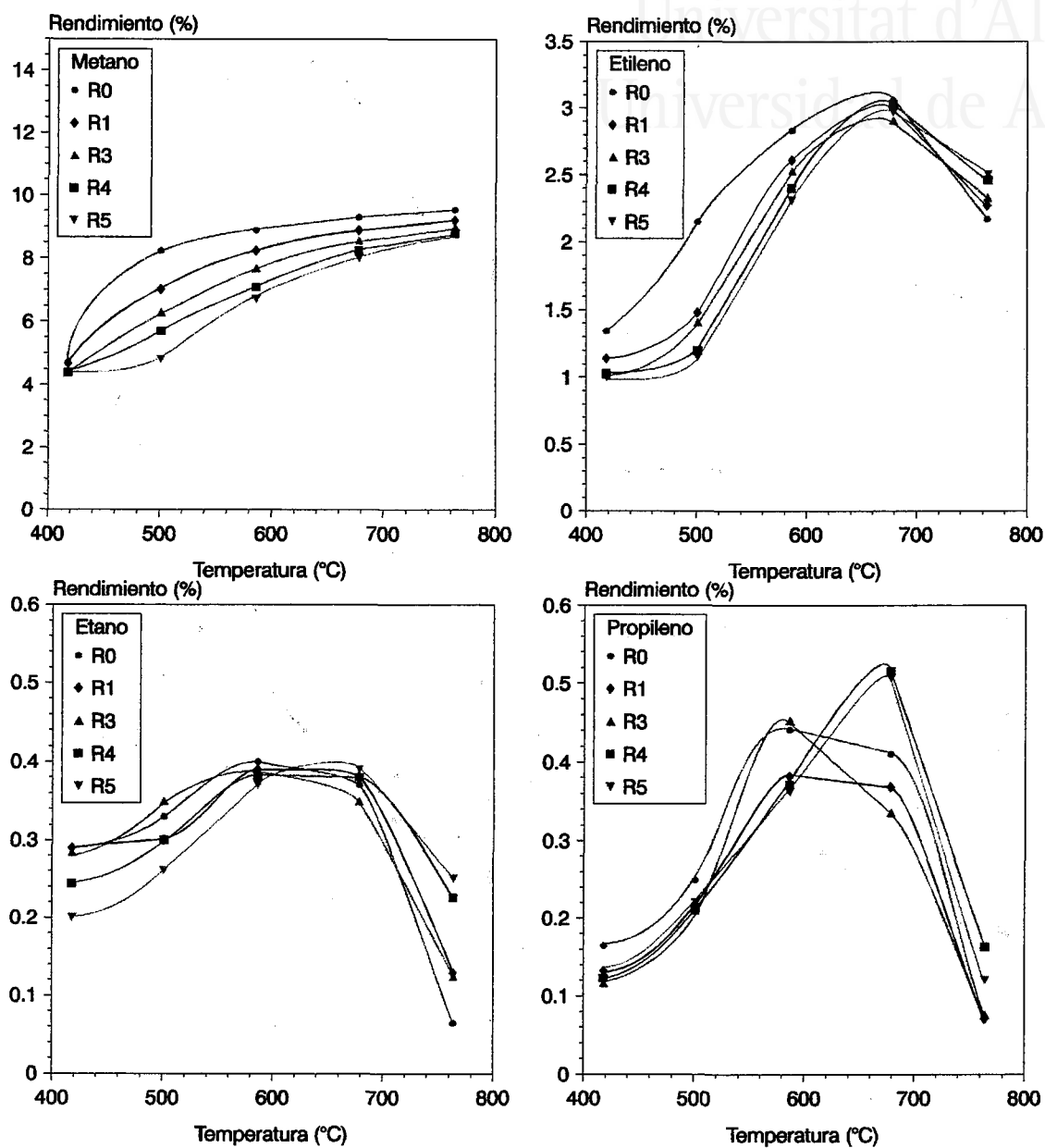


Figura 7.15.- Rendimientos de los diferentes productos de pirólisis (% peso base seca).

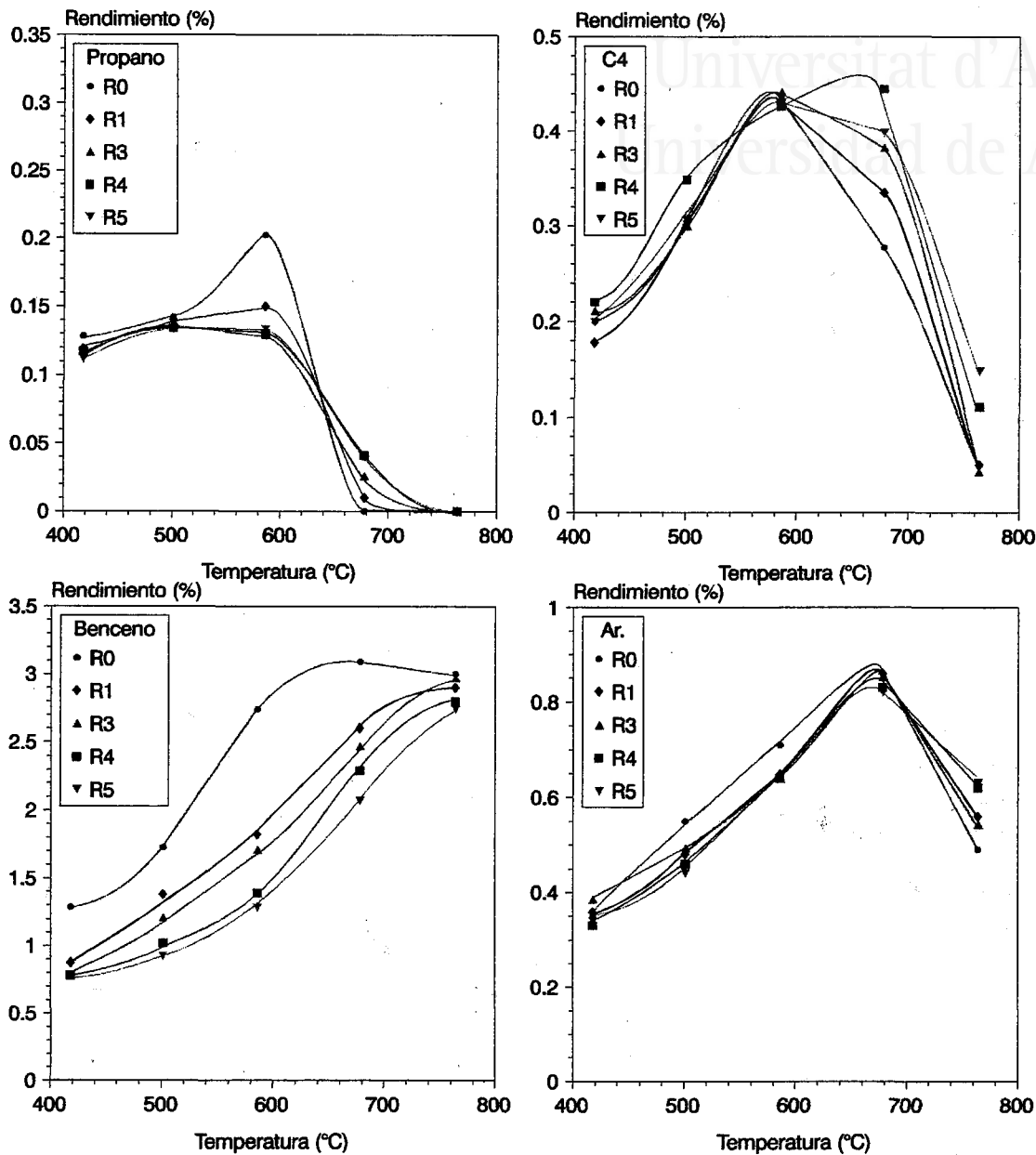


Figura 7.15.- (continuación) Rendimientos de los diferentes productos de pirólisis (% peso base seca).

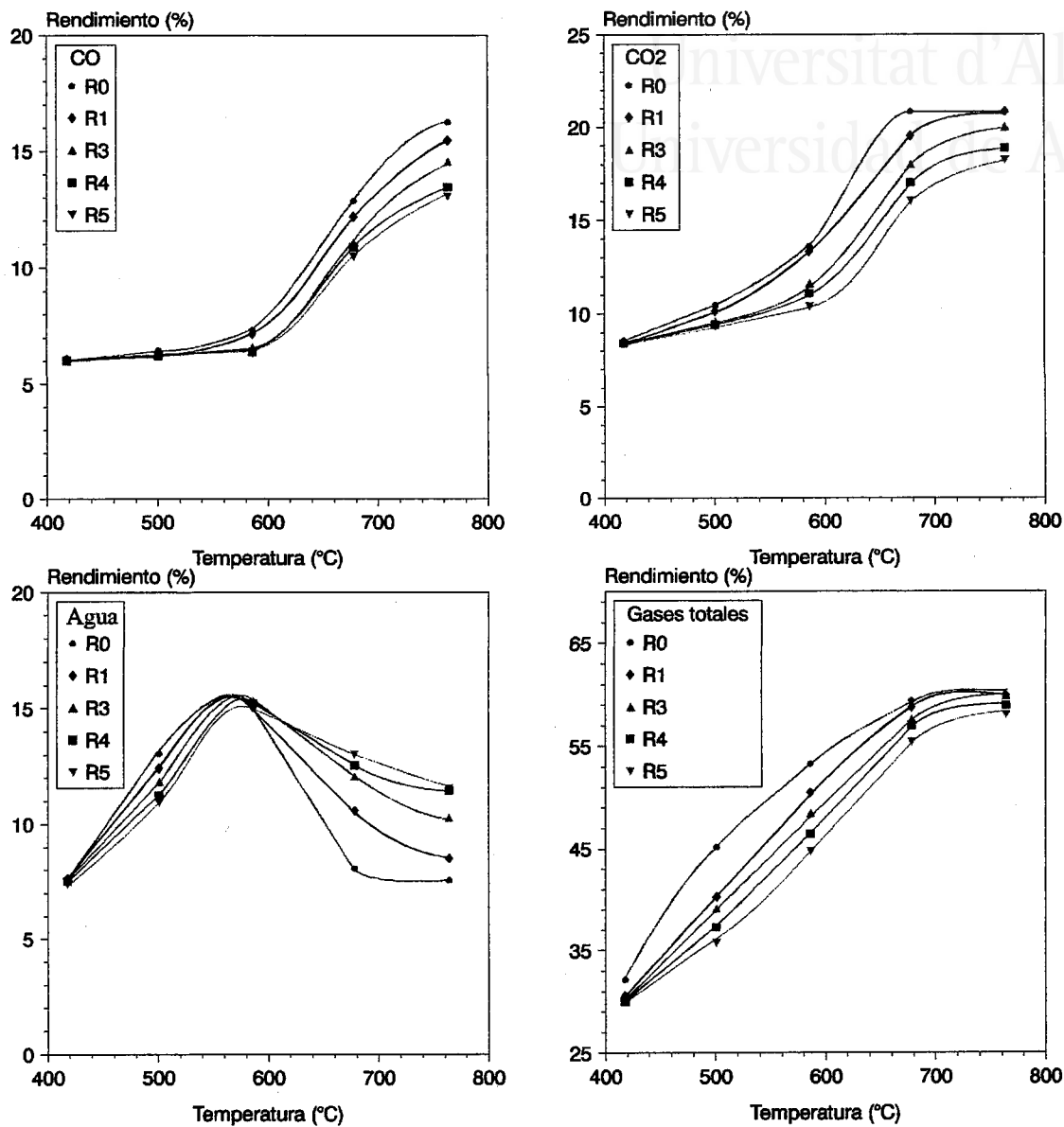
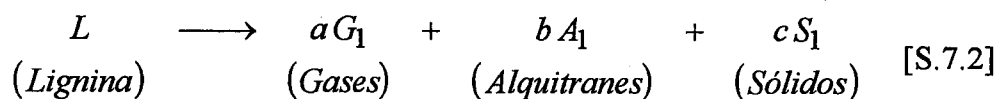


Figura 7.15.- (continuación) Rendimientos de los diferentes productos de pirólisis (% peso base seca).

7.5.- ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES SECUNDARIAS DE PIRÓLISIS

En el reactor utilizado para llevar a cabo la pirólisis de lignina se pueden considerar dos zonas: a) sonda del pyroprobe donde se sitúa la muestra sólida y tienen lugar las reacciones de descomposición primaria, y b) zona caliente del reactor donde tienen lugar las reacciones secundarias de los volátiles generados. Por lo tanto las reacciones consideradas son:

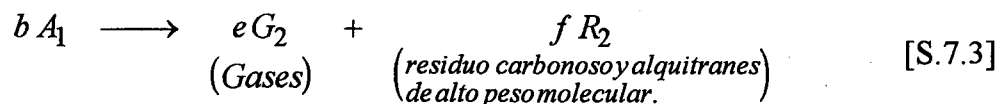
1.- Reacción global primaria de descomposición de lignina:



donde a, b, c son coeficientes de rendimiento expresados como (kg de producto formado / kg de biomasa reaccionada).

Esta reacción se estudió en capítulos anteriores, tanto para velocidades de calefacción lenta como en condiciones de pirólisis rápida.

La reacción global secundaria de descomposición de alquitranes se puede escribir:



donde e y f son también coeficientes de rendimiento (kg de producto formado / kg de biomasa inicial reaccionada).

Esta reacción tiene lugar a todo lo largo del reactor secundario.

7.5.1.- DESARROLLO DE UN MODELO MATEMÁTICO PARA LA CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN SECUNDARIA DE LIGNINA.

En la presente sección se plantea el estudio de la cinética de las reacciones secundarias de pirólisis desde un punto de vista global. Es decir, se estudiará la cinética de formación de gases totales a partir de los alquitranes generados en las reacciones primarias. Hay que tener en cuenta que el número de reacciones involucradas es enorme, y es muy difícil realizar una simulación de todas ellas. Así, por ejemplo, Mallison y col (1992) desarrollaron un modelo para la pirólisis de butano que involucraba 209 especies químicas y 945 reacciones elementales. Meenakshi y col (1978) desarrollaron un modelo para el craqueo de etano que incluía 49 reacciones y que involucraba a 20 especies químicas y para el craqueo de propano el número de reacciones considerado aumentaba hasta 80. En los últimos años se está haciendo un considerable esfuerzo para desarrollar una base de datos que incluye miles de reacciones relacionadas con la pirólisis de hidrocarburos. Para más detalles ver el trabajo de Tsang (1992). De todo esto se deduce que el intento de simular el proceso pormenorizado de reacciones que pueden ocurrir con una mezcla tan compleja de compuestos, es una tarea que requeriría cientos de horas de cálculo y considerar miles de reacciones. Sin embargo, sí que se puede realizar una estimación de la cinética global de producción de gases.

Como consecuencia de la reacción primaria que sufre la lignina en la sonda del Pyroprobe, comienzan a generarse volátiles que son empujados por el gas portador a través de la zona caliente del reactor. En esta zona los volátiles se craquean como consecuencia de las reacciones secundarias. Análogamente a lo hecho en la sección 7.2 se puede plantear un balance de materia (en este caso referido a los alquitranes) en un elemento infinitesimal de reactor, donde ahora, se debe añadir el término de reacción química. Así pues:

$$\text{Entrada por flujo global} = m_A(t)_l \quad (\text{kg/s}) \quad [7.36]$$

$$\text{Salida por flujo global} = m_A(t)_{l+\Delta l} \quad (\text{kg/s}) \quad [7.37]$$

$$\text{Entrada por dispersión axial} = -DS \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{m_A}{uS} \right)_l \quad (\text{kg/s}) \quad [7.38]$$

$$\text{Salida por dispersión axial} = -DS \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{m_A}{uS} \right)_{l+\Delta l} \quad (\text{kg/s}) \quad [7.39]$$

$$\text{Acumulación} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_A}{uS} \right) \Delta V = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_A}{uS} S \Delta l \right) \quad (\text{kg/s}) \quad [7.40]$$

$$\text{Reacción química} = r_A dV = r_A S \Delta l \quad (\text{kg/s}) \quad [7.41]$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$\text{Salida} - \text{Entrada} + \text{Acumulación} = \text{Generación}$$

dividiendo por Δl y tomando límites para $\Delta l \rightarrow 0$, se puede escribir la ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_A}{u} \right) = \frac{\partial}{\partial l} \left[D \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{m_A}{u} \right) \right] - \frac{\partial m_A}{\partial l} + r_A S \quad [7.42]$$

Para todas las ecuaciones de esta sección se ha mantenido la nomenclatura utilizada en secciones anteriores. Sin embargo, en este caso m_A es el flujo másico de alquitranes que entran al reactor.

Con la ecuación [7.42] se puede conocer la concentración de alquitranes que hay en un punto cualquiera del reactor en un momento dado. La ecuación [7.42] tiene en cuenta los efectos de dispersión, y el efecto de la variación de la temperatura con la posición. Pero para poder aplicarla directamente hay que admitir una serie de hipótesis:

- 1.- El flujo de gases totales adicional que se produce o bien como consecuencia de la reacción primaria, o bien como consecuencia de la expansión por reacción química a lo largo del reactor, son despreciables frente al flujo total de gas portador. Esto supone admitir que la velocidad dependerá sólo de la temperatura en un punto del reactor y del flujo global. Una estimación del error máximo cometido con esta aproximación se puede realizar de la siguiente manera:

La máxima generación de gases se va a producir como consecuencia de la reacción primaria. Entonces, para una masa de muestra de 1 mg que se piroliza a 650°C, con un rendimiento en gases totales algo menor al 30% y con un peso molecular medio alrededor de 40. y admitiendo que la pirólisis primaria completa se produce en unos tres segundos (realmente es algo más, alcanza hasta más de 5 segundos), se comete un error de alrededor del 5%. Este error es un error máximo, ya que la temperatura de los gases a la entrada del reactor, es casi en todos los casos inferior a los 650°C, excepto para la temperatura más elevada que oscila entre 630 y 670 °C.

Está aproximación permite considerar a la velocidad de flujo de fluido una función sólo de la posición y no del tiempo, lo que simplifica mucho los cálculos. Permite además admitir que todos los productos implicados en la reacción no modifican las características de flujo en el reactor.

2.- Los productos primarios de pirólisis alcanzan instantáneamente la temperatura del reactor. Dado que el flujo de gas portador es muy mayoritario respecto al flujo de gases primarios, excepto quizá en los momentos iniciales, la mezcla entre ambos fluidos hará que la temperatura no se separe demasiado de la temperatura medida cuando sólo está atravesando helio por el reactor.

3.- Los efectos térmicos consecuencia de las reacciones de craqueo son despreciables. Es otra consecuencia de la dilución de los gases de reacción en el gas portador.

4.- Todos los productos gaseosos se comportan a efectos de dispersión de la misma forma, y pueden ser caracterizados por el coeficiente de dispersión "D" (incluida su dependencia con la temperatura) calculado en la sección 7.2.

De acuerdo con estas hipótesis se puede desarrollar la ecuación [7.42] para obtener:

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_A}{\partial t} = & D \frac{\partial^2 m_A}{\partial l^2} + \frac{\partial m_A}{\partial l} \left[\left(\frac{\partial D}{\partial l} \right) - \frac{2D}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial l} \right) - u \right] \\ & + m_A \left[\frac{2D}{u^2} \left(\frac{\partial u}{\partial l} \right)^2 - \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial l} \right) \left(\frac{\partial D}{\partial l} \right) - \frac{D}{u} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial l^2} \right) \right] + r_A u S \end{aligned} \quad [7.43]$$

7.5.1.1.-Reacción Secundaria

Como se ha comentado anteriormente, la reacción secundaria, es en realidad un conjunto muy complejo de reacciones en serie y en paralelo. Para obtener una cinética de descomposición global se puede recurrir a suponer esquemas de reacción sencillos que permitan predecir el comportamiento de los alquitranes, gases y sólidos considerados de forma global.

En este caso se ha utilizado el esquema de reacción [S.7.3], que es el más sencillo que se puede plantear, admitiendo una cinética de primer orden se puede escribir :

$$r_A = -k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \rho_A \quad [7.44]$$

donde k_{02} es el factor pre-exponencial (factor de frecuencia) expresado en s^{-1} , E_2 es la energía de activación (kJ/mol), y ρ_A es la concentración másica (densidad) de los alquitranes.

La ecuación [7.44] se puede escribir también como:

$$r_A = -k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \rho_A = -k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \frac{m_A}{Q_T} = -k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \frac{m_A}{u S} \quad [7.45]$$

donde Q_T es el caudal total en un punto del reactor.

y por lo tanto el término " $r_A u S$ " se convierte en:

$$r_A u S = -k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) m_A \quad [7.46]$$

7.5.1.2.- Condiciones de Contorno: Reacción Primaria

Como se ha visto, el equipo utilizado permite separar las reacciones primarias de las reacciones secundarias de pirólisis. Sin embargo, la entrada de los productos de reacción primaria al reactor secundario no se realiza de forma instantánea, ni siquiera de una forma uniforme con el tiempo, sino que viene regida por la cinética de descomposición primaria de la lignina.

Para la resolución de la ecuación diferencial [7.43] se ha utilizado un método de diferencias finitas de Crank-Nicholson igual al empleado para la resolución de la ecuación [7.20] del apartado 7.2. En aquel caso, se utilizaba una señal de entrada de trazador en escalón y esto se traducía en que el valor de m_A en la sección de entrada ($n=0$) era constante para cualquier tiempo e igual a m_{A0} . Pero, para el caso de que la entrada venga fijada por la reacción primaria, la condición de contorno a la entrada del reactor es una función del tiempo. Para el cálculo del flujo másico de alquitranes que entran al reactor en cada instante se utilizaron los resultados obtenidos en la sección 6 de la presente memoria. Dado que la reacción primaria se llevó a cabo siempre a 650°C y velocidad nominal de calefacción de 20°C/ms, el flujo de entrada de alquitranes al reactor es siempre el mismo independientemente de las condiciones fijadas en el reactor secundario.

7.5.2.- RESULTADOS

En la resolución de la ecuación diferencial se han utilizado los parámetros "D" y "b" -coeficiente de dispersión, y coeficiente exponencial de dependencia de la temperatura- y ε (porosidad aparente) obtenidos en el apartado 7.2. Esto hace que sea necesario resolver 25 veces la ecuación diferencial (una para cada una de

las condiciones del reactor secundario). Del resultado de la resolución de la ecuación diferencial se pueden obtener los perfiles de concentración en cada instante dentro del reactor. El dato experimental del que se dispone, sin embargo, es el valor de salida de gases totales del reactor (o el de alquitranes que se puede calcular por diferencia; sin embargo este último valor es menos fiable, dado que no se tienen en cuenta las posibles reacciones de formación de negro de humo). Dicho valor experimental es el valor que se compara con el valor obtenido de gases totales a la salida del reactor (los gases totales a la salida del reactor se calculan sumando el flujo de gases que va saliendo del reactor en cada Δt).

En la ecuación [7.43] aparecen, además, dos parámetros que deberán ser optimizados, que son los relacionados con la constante cinética: factor pre-exponencial (k_{02}) y energía de activación (E_2). La optimización de estos parámetros se realizó utilizando la subrutina simplex flexible.

El programa de cálculo resuelve, por lo tanto, 25 veces la ecuación diferencial por cada pareja de parámetros de prueba k_{02} , E_2 .

Como en casos anteriores el parámetro de comparación (función objetivo) utilizado ha sido:

$$\sum_{i=1}^{25} (G_{exp_i} - G_{cal_i})^2 \quad [7.47]$$

donde G_{exp} hace referencia a los rendimientos de gases experimentales y G_{cal} es el rendimiento de gases calculados a partir de la ecuación [7.43].

Se ha definido también un coeficiente de variación como:

$$C.V.(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{25} (G_{exp_i} - G_{cal_i})^2}{N_e - P}} \cdot \frac{100}{G_{exp}} \quad [7.48]$$

El programa de cálculo se hizo funcionar en un PC (en un programa turbobasic) con un procesador Pentium a 90 MHz y con 8 Megabytes de memoria RAM. En estas condiciones el cálculo duró algo más de ¡5 días!

Los valores calculados y experimentales se dan en la Tabla 7.4.

Los valores optimos obtenidos fueron los siguientes:

$$k_{02} = 4.138 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$E_2 = 84.7 \text{ kJ/mol}$$

Los parámetros de correlación fueron:

$$\text{F.O.} = 0.00894$$

$$\text{C.V.} = 4.18 \%$$

La comparación con los diferentes valores de constantes cinéticas encontrados en la bibliografía es difícil debido a la gran cantidad de factores que pueden influir en la cinética de las reacciones de pirólisis (tanto primarias como secundarias): tipo de biomasa, velocidad de calefacción, dispositivo experimental, tiempo de residencia de los volátiles en el reactor y, tal como se desprende del presente trabajo, modelo planteado. Sin embargo, el orden de magnitud de las constantes cinéticas calculadas debe ser similar. La Tabla 7.5 muestra algunos de los valores encontrados en la bibliografía.

Tabla 7.4 Rendimientos experimentales y calculados

nº Experimento	Rendimientos experimentales	Rendimientos calculados
1	0.300	0.288
2	0.357	0.352
3	0.447	0.431
4	0.553	0.522
5	0.580	0.582
6	0.300	0.316
7	0.372	0.368
8	0.464	0.452
9	0.569	0.544
10	0.589	0.601
11	0.303	0.322
12	0.391	0.380
13	0.484	0.484
14	0.576	0.604
15	0.598	0.606
16	0.305	0.332
17	0.402	0.415
18	0.504	0.534
19	0.587	0.605
20	0.599	0.627
21	0.321	0.332
22	0.451	0.423
23	0.532	0.540
24	0.593	0.609
25	0.597	0.628

La Figura 7.15 representa los valores calculados frente a los experimentales, puede. Puede observarse que el ajuste realizado es bastante bueno.

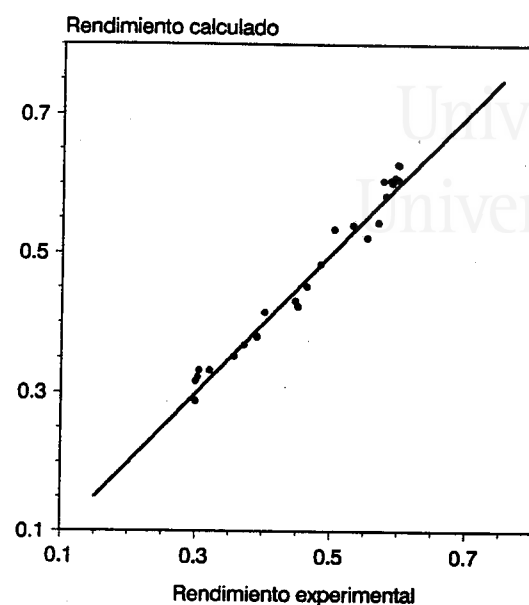


Figura 7.15.- Valores calculados por el modelo cinético propuesto frente a valores experimentales.

Tabla 7.5.- Parámetros cinéticos de las reacciones secundarias de formación de gases a partir de alquitranes primarios.

	material	k_{02} (s^{-1})	E_2 (kJ/mol)	T de trabajo ($^{\circ}C$)
Antal (1983)	celulosa	$3.57 \cdot 10^{11}$	204.0	500-750
Diebold y col., (1985)	serrín	$1.55 \cdot 10^5$	87.6	650-825
Liden y col., (1988)	madera	$4.28 \cdot 10^6$	107.5	450-600
Boroson y col., (1989)	carbón vegetal	$9.55 \cdot 10^4$	93.3	600-800
Font y col., (1993)	cáscara de almendra	$4.22 \cdot 10^6$	110.1	705-850
García (1993)	Residuos sólidos urbanos	$1.9 \cdot 10^6$	99.6	700-850
Presente trabajo	lignina Kraft	$4.138 \cdot 10^3$	84.7	400-760

La Figura 7.16 representa gráficamente una comparación con otros valores obtenidos en la bibliografía. Como puede observarse la constante cinética obtenida en el presente trabajo es del mismo orden de las obtenidas por otros autores, aunque algo más baja. Las diferencias se deben, sobre todo al tipo de material, no se han encontrado constantes secundarias para la pirólisis de lignina. Antal (1985), a partir de los datos de Iatridis y Gavalas supone un modelo de dos reacciones competitivas para la pirólisis secundaria de lignina. Desgraciadamente Antal sólo puede calcular la diferencia entre las energías de activación de los dos procesos supuestos (54.34 kJ/mol) y un factor pre-exponencial $1.05 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$, con este factor pre-exponencial y suponiendo un valor medio de energía de activación (100 kJ/mol) el valor obtenido concuerda con el presentado en esta memoria.

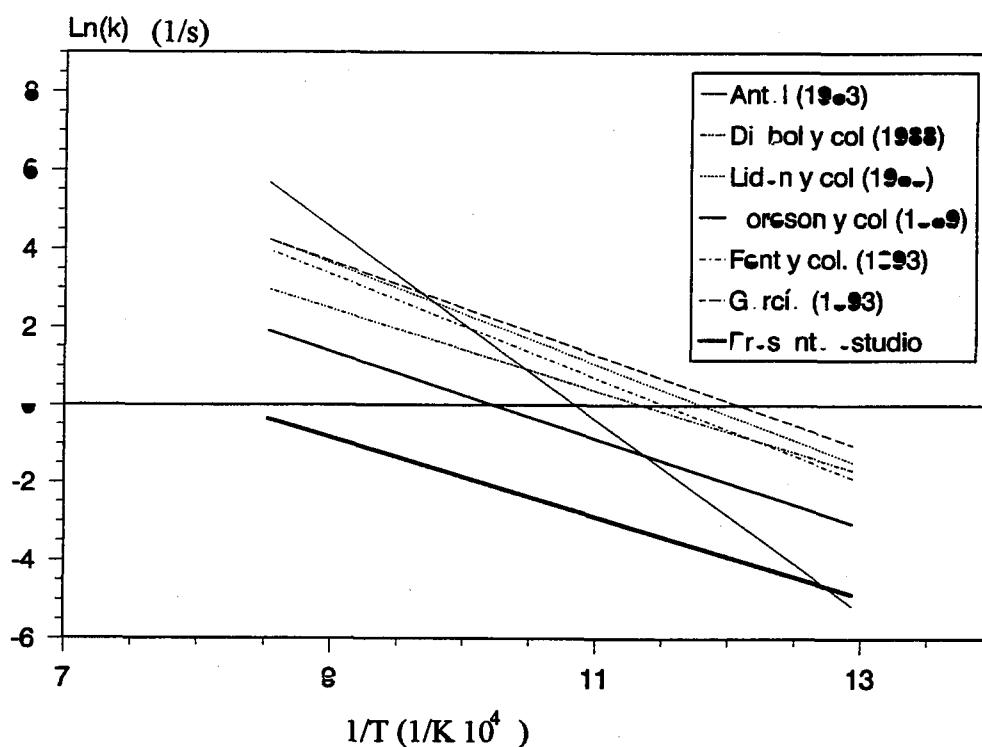


Figura 7.16.- Constantes cinéticas para las reacciones secundarias de craqueo

A pesar de que el modelo propuesto presenta ventajas sobre otros modelos que se pueden encontrar en la bibliografía, presenta también una serie de limitaciones:

- 1.- El coeficiente de dispersión "D" se ha supuesto igual para todos los productos de reacción, e igual al calculado usando un trazador de nitrógeno.
- 2.- Se ha admitido que todos los puntos de una sección presentaban las mismas condiciones. No se han tenido en cuenta el perfil de velocidades ni las diferencias de temperatura en una sección.
- 3.- No se han tenido en cuenta los "efectos de pared" sobre la distribución de productos, (posibles efectos catalíticos).
- 4.- Se han despreciado los efectos térmicos como consecuencia de la reacción (aunque como se comentó anteriormente sean poco importantes).
- 5.- Se ha supuesto que tanto la reacción primaria como las secundarias no afectan al flujo, que se comporta igual que el de trazador.

El modelo cinético para la descomposición secundaria de lignina propuesto soluciona, no obstante, algunos de los problemas señalados por Antal (1985) para este tipo de reactores:

- 1.- Tiene en cuenta los perfiles de temperatura dentro del reactor, los cuales se traducen en gradientes de velocidad (variaciones en el tiempo de residencia local para una determinada zona del reactor) y diferencias en la velocidad de reacción dependiendo de la temperatura en un instante dado. Esto es mucho mejor que calcular un tiempo medio o una temperatura media.
- 2.- Se tiene en cuenta las separaciones respecto al flujo ideal en pistón, proponiendo un modelo de flujo disperso a lo largo del reactor. También se tiene en cuenta el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de dispersión.

3.- Se tiene en cuenta que la concentración de alquitranes a la entrada del reactor depende del tiempo como consecuencia de que la generación primaria de alquitranes también es función del tiempo.

4.- No existen problemas de recogida de productos, dado que éstos entran directamente a un cromatógrafo de gases sin ningún paso intermedio.

7.6.- CONCLUSIONES.

Del estudio desarrollado sobre pirólisis de lignina Kraft en un sistema reactor primario (Pyroprobe 1000)- reactor secundario, cuyos resultados se han presentado en esta sección, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

1.- En un rango de temperaturas entre 400 y 760°C el rendimiento máximo de gases totales se incrementa manteniéndose constante a temperaturas superiores.

2.- Mientras que la formación de compuestos como metano, CO y CO₂ se ve favorecida con tiempos de residencia elevados y temperaturas también altas, los hidrocarburos más pesados como acetileno, butanos, propileno, propano, benceno y otros aromáticos, presentan un máximo en su rendimiento, dependiendo de la temperatura y tiempo de residencia.

3.- A la temperatura media más alta y para condiciones de reactor secundario vacío (máximo tiempo de residencia) donde se consigue la conversión más alta (59.9% de gases) los rendimientos de los compuestos analizados fueron:

Metano = 9.54 %	Benceno = 3.00
Etileno = 2.17%	Aromáticos = 0.49
Etano = 0.064	CO ₂ = 20.6
Propileno = 0.072	CO = 16.24
C4 = 0.05	Agua = 7.54

4.- Para estudiar la descomposición de la lignina y craqueo de alquitranes primarios, se ha desarrollado un modelo que tiene en cuenta la reacción primaria, la reacción secundaria, los efectos del perfil de temperatura y las características del flujo, desarrollando un modelo de flujo disperso. Como parámetros cinéticos para la reacción primaria se han considerado los obtenidos con Pyroprobe 1000. En estas condiciones los valores de factor pre-exponencial y energía de activación obtenidos fueron los siguientes: $E_2 = 84.7$ kJ/mol; $k_{02} = 4138$ s⁻¹.

Se ha podido demostrar que el equipo montado es versátil para obtener los productos de craqueo de los alquitranes, e incluso para la obtención de constantes cinéticas.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

8.- CONCLUSIONES GENERALES.

8.- CONCLUSIONES DEL ESTUDIO REALIZADO.

Del estudio desarrollado sobre la pirólisis de lignina, cuyos resultados y conclusiones se han presentado a lo largo de esta memoria se pueden resaltar los siguientes aspectos.

Del estudio desarrollado sobre el análisis termogravimétrico de lignina se puede concluir:

1.- La pérdida de peso máxima alcanzada or la lignina Kraft en experimentos de TG hasta diferentes temperaturas finales depende solamente de la temperatura final alcanzada, y al contrario de lo que ocurre con otros polímeros es independiente de la historia del sistema (velocidad de calefacción) y sólo depende de la temperatura máxima alcanzada (siempre dentro del rango de velocidades de calefacción moderadas, hasta 100°C/min). Es, por lo tanto, posible definir una curva "fracción de lignina descompuesta frente a temperatura(T_R)" que será característica de la lignina Kraft estudiada.

2.- Admitiendo que la lignina está formada por un gran número de fracciones diferentes, cada una de las cuales solamente puede comenzar a descomponerse a partir de una temperatura característica T_R , se propone un nuevo modelo basado en la definición de una función de distribución para la descomposición térmica del sólido, " $C(T_R)$ ", donde CdT_R representa la fracción de biomasa que puede comenzar a descomponer si la temperatura de operación T está comprendida entre T_R y T_R+dT_R

3.- Utilizando el modelo de la función $C(T_R)$ es posible correlacionar la variación de la energía de activación y el factor pre-exponencial para cada una de las fracciones con la temperatura T_R característica de la fracción considerada.

4.- De la aplicación del modelo C a la lignina Kraft se obtienen los siguientes parámetros cinéticos:

$$E = 31.68 + 0.203(T_R - 273) \quad E \text{ (kJ/mol)}$$

$$\ln(k_0) = 7.98 + 24.53(T_R - 273)10^{-3} \quad k_0 \text{ (min}^{-1}\text{); } T_R \text{ (K).}$$

Del estudio desarrollado sobre reacciones primarias se puede concluir:

5.- En un rango de temperaturas comprendido entre 500 y 900°C, los rendimientos de metano, etileno + acetileno, etano, propileno, propano, benceno, Ar, C4, CO, CO₂, y agua aumentan con la temperatura, mientras que los volátiles condensables metanol + formaldehído, acetaldehido y ácido acético son prácticamente independientes de ella. Esto supone una diferencia fundamental con la celulosa en la que los rendimientos de agua y dióxido de carbono son independientes de la temperatura de pirólisis.

6.- El comportamiento cualitativo, en pirólisis, de los productos procedentes de la lignina Klason y la lignina Kraft es el mismo, obteniéndose sólo diferencias cuantitativas.

7.- Considerando un modelo para la descomposición de la lignina que tiene en cuenta la ley cinética, la transmisión de calor tanto en la etapa de calefacción como en la etapa de enfriamiento, así como el carácter endotérmico de la reacción y haciendo uso de un programa de ajuste, se han calculado los siguientes parámetros:

$$\ln(k_0) = 14.77 + 0.0208(T_R - 273) \quad [\ln(\text{s}^{-1})]$$

$$E = 0.173(T_R - 273) + 52.64 \text{ kJ/mol}$$

$$U_c^* = 0.446 \text{ s}^{-1}$$

$$U_e^* = 0.245 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H^* = 94.6 \text{ K}$$

Se comprobó que los efectos de transmisión de calor no pueden ser despreciados en los estudios cinéticos en Pyroprobe, existiendo además una cierta interrelación entre los parámetros cinéticos, pudiéndose obtener conjuntos de parámetros que ajustan los datos experimentales.

Del estudio desarrollado respecto a las reacciones secundarias de pirólisis de lignina se puede concluir:

8.- En un rango de temperaturas entre 400 y 760°C el rendimiento máximo de gases totales se incrementa manteniéndose constante a temperaturas superiores.

9.- Mientras que la formación de compuestos como metano, CO y CO₂ se ve favorecida con tiempos de residencia elevados y temperaturas también altas, los hidrocarburos más pesados como acetileno, butanos, propileno, propano, benceno y otros aromáticos, presentan un máximo en su rendimiento, dependiendo de la temperatura y tiempo de residencia.

10.- A la temperatura media más alta y para condiciones de reactor secundario vacío (máximo tiempo de residencia) donde se consigue la conversión más alta (59.9% de gases) los rendimientos de los compuestos analizados fueron:

Metano = 9.54 %

Etileno = 2.17%

Etano = 0.064

Propileno = 0.072

C4 = 0.05

Benceno = 3.00

Aromáticos = 0.49

CO₂ = 20.6

CO = 16.24

Agua = 7.54

11.- Para estudiar la descomposición de la lignina y craqueo de alquitranes primarios, se ha desarrollado un modelo que tiene en cuenta la reacción primaria, la reacción secundaria, los efectos del perfil de temperatura y las características del flujo, desarrollando un modelo de flujo disperso. Como parámetros cinéticos para la reacción primaria se han considerado los obtenidos con Pyroprobe 1000. En estas condiciones los valores de factor pre-exponencial y energía de activación obtenidos fueron los siguientes: $E_2 = 84.7 \text{ kJ/mol}$; $k_{02} = 4138 \text{ s}^{-1}$.

Se ha podido demostrar que el equipo montado es versátil para obtener los productos de craqueo de los alquitranes, e incluso para la obtención de constantes cinéticas.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

9.- NOMENCLATURA.

ΔH_R	Entalpía de reacción (J).
h_m	Entalpía específica media que permanece en el tubo de cuarzo (J/kg)
h_v	Entalpía específica de los volátiles (J/kg)
k	Constante cinética. Las unidades dependen del orden de reacción (n) en general $[k] = \text{tiempo}^{-1} (\text{concentración})^{1-n}$
k'	Constante cinética cuando ésta se expresa respecto al peso total (biomasa mas residuo) en cada instante. ($[k'] = \text{s}^{-1}$)
k_0	Factor pre-exponencial (s^{-1})
k_{02}	Factor pre-exponencial de la reacción secundaria (s^{-1})
k_1	Constante cinética 1 para un proceso de dos reacciones (bien en serie o en paralelo) (s^{-1})
k_2	Constante cinética 2 para un proceso de dos reacciones (bien en serie o en paralelo) (s^{-1})
L	Cantidad delignina presente en un instante dado ó Longitud del reactor secundario. (m)
L_i	Fracción másica de lignina en el intervalo "i".
L_m	Longitud que ocupa la muestra de lignina en el tubo de cuarzo.(m)
l	Posición en el reactor secundario. (m)
M	Masa de muestra utilizada en las experimentos con Pyroprobe 1000.
M_0	Masa inicial de muestra (kg).
m_A	Flujo másico de A que atraviesa una sección transversal del reactor secundario (Kg/s). (A= señal de trazador o bien alquitranes)
m_{int}	Número de moles o kg inyectados con el trazador.
m_v	Flujo másico de volátiles que salen del tubo de cuarzo (kg/s).
N	Número de datos experimentales al realizar un ajuste a un modelo matemático.
n	Orden de reacción
P	Número de parámetros ajustables ó Presión dentro del reactor (N/m^2)
P_0	Presión en condiciones del laboratorio (101325 N/m^2).
P_1, P_2	Parámetros de ajuste.
p	Tiempo medio entre la salida de un elemento de fluido del reactor 1, y la salida del mismo elemento del reactor 2. (reactores en serie).
Q	Flujo de calor proporcionado por la espira de platino a la muestra sólida (J/s).

Q_1	Valor de la función objetivo correspondiente al vértice "1" del simplex flexible (mejor función objetivo).
$Q(\vec{C}_i)$	Valor de la función objetivo correspondiente al vértice "i" del Simplex.
Q_s	Flujo de calor de salida de la muestra hacia el exterior (J/s).
Q_u	Valor de la función objetivo correspondiente al vértice u del simplex flexible (peor función objetivo).
R	Cantidad de residuo sólido presente en cada instante (kg)
R	Constante universal de los gases (J/mol K)
$R(T_R)$	Función que representa la fracción másica de sólido, a tiempo infinito, en función de la temperatura T_R .
R0-R4	Tipos de relleno del reactor secundario.
r	Coefficiente de rendimiento. Cantidad de residuo sólido formado dividido por la biomasa reaccionada.
r_A	Velocidad de reacción del componente A. (s^{-1})
S	Area de la sección normal en el reactor secundario. (m^2)
S_i	Fracción másica de residuo sólido en el intervalo "i".
s	Coefficiente de rendimiento (Sólido formado /kg de lignina reaccionados).
T	Temperatura (K)
\bar{T}	Temperatura media del reactor secundario (K).
T_0	Temperatura de referencia ($24^\circ C$)
T_{int}	Temperatura de la interfase (K).
T_n	Temperatura nominal de pirólisis (K).
T_R	Temperatura a partir de la cual una determinaa fracción de sólido puede comenzar a descomponerse. (K).
T_{R1}	Temperatura a la cual el sólido (lignina) comienza a descomponerse (K).
T_{R2}	Temperatura a la cual todas las fracciones del sólido puede empezar a descomponerse. (K)
t	Tiempo (s)
\bar{t}	Tiempo de residencia medio de los volátiles en el reactor secundario (s)
t_0	Tiempo de inducción (s)

$U(t)$	Función de escalón de Heaviside.
U_c	Coefficiente global de transmisión de calor para la etapa de calefacción. (J/s m ² K).
U_c^*	Parámetro relacionado con la transmisión de calor en la etapa de calefacción (s ⁻¹).
U_e	Coefficiente global de transmisión de calor en la etapa de enfriamiento (J/sm ² K)
U_e^*	Parámetro relacionado con la transmisión de calor en la etapa de enfriamiento (s ⁻¹).
u	velocidad media de los gases que atraviesan una determinada sección transversal del reactor secundario (m/s).
V	Cantidad de volátiles (gases + alquitranes) presentes en cada instante (kg)
V	Volumen de reactor (m ³)
V^*	Volátiles formados a tiempo infinito (kg)
v	Coefficiente de rendimiento. Cantidad de volátiles formados dividido por la biomasa reaccionada.
W_{cal}	Fracción másica calculada por el modelo matemático.
w	Fracción másica de (biomas+residuo) generada en cada instante.
w_∞	Fracción másica de (biomasa+residuo) presente a tiempo infinito.
w_{exp}	Fracción másica experimental.
w_i	Fracción másica de lignina + residuo sólido en el intervalo "i".
X	Conversión.
X_∞	Conversión a tiempo infinito.
X_{cal}	Conversión calculada por el modelo matemático.
X_{exp}	Conversión experimental
$\delta(t)$	Función delta de Dirac.
β	Sólido no volatilizado / Sólido inicial.
σ	Desviación típica. Las unidades dependen de aquello a que se refiera.
ε	Porosidad media del lecho del reactor secundario.
β_∞	Sólido no volatilizado / sólido inicial a tiempo infinito.
β_{oi}	Sólido no volatilizado de la fracción i /sólido inicial a tiempo infinito.
β^*	fracción de sólido no convertido a temperaturas más altas que la temperatura de operación.
ρ_A	Densidad de los alquitranes (Kg/m ³)

γ_c	Coeficiente de contracción (generalmente se le da el valor 0.5).
γ_e	Coeficiente de expansión (generalmente se le da el valor 2)
β_i	Sólido no volatilizado de la fracción i /sólido inicial.
γ_r	Coeficiente de reflexión (generalmente se le da el valor 1).

Tabla A1.- Rendimientos experimentales de pirólisis de lignina Klason.
Rendimientos en % en peso sobre lignina seca. Detector FID.

Temperatu (°C)	Metano	Etileno + Acetileno	Etano	Propileno	Propano	C4	Metanol + Formalde.	Acetaldehi	Ac.
									Acético
500	0.64	0.02	0.02	0.012	0.008	---	1.30	0.26	0.21
500	0.79	0.02	0.03	---	---	0.011	1.65	0.60	0.34
500	0.36	0.01	0.01	0.006	---	---	0.92	0.13	0.16
500	0.61	0.02	0.02	0.011	0.007	0.008	1.07	0.57	0.17
500	0.44	0.02	0.02	0.012	0.008	---	1.00	0.47	0.19
R. med.	0.57	0.018	0.02	0.010	0.008	0.010	1.19	0.22	0.41
σ_{n-1}	0.14	0.003	0.007	0.002	<0.001	0.003	0.23	0.07	0.16
600	1.13	0.05	0.06	0.032	0.015	0.020	1.45	0.48	0.26
600	1.48	0.06	0.08	0.038	0.020	0.021	1.62	0.73	0.27
600	1.41	0.06	0.09	0.049	0.034	0.046	1.34	0.55	0.22
R. med.	1.21	0.04	0.06	0.032	0.022	0.027	1.52	0.28	0.34
σ_{n-1}	0.13	0.004	0.008	0.004	0.007	0.005	0.11	0.03	0.06
700	2.16	0.13	0.15	0.077	0.038	0.054	1.42	0.69	0.29
700	1.83	0.13	0.13	0.074	0.024	0.087	1.23	0.64	0.25
700	1.71	0.08	0.08	0.047	0.015	0.041	1.00	0.42	0.20
700	1.73	0.12	0.12	0.074	0.043	0.056	1.21	0.59	0.27

Tabla A1.- (Continuación). Rendimientos experimentales de pirólisis de lignina Klason.
Rendimientos en % en peso sobre lignina seca. Detector FID.

Temperatu (°C)	Metano	Etileno + Acetileno	Etano	Propileno	Propano	C4	Metanol + Formalde.	Acetaldehi	Ac.
									Acético
R. med.	1.86	0.12	0.12	0.068	0.030	0.059	1.17	0.25	0.59
σ_{n-1}	0.16	0.019	0.019	0.012	0.011	0.012	0.16	0.03	0.10
800	2.63	0.31	0.20	0.140	0.045	0.128	1.22	0.60	0.29
800	2.26	0.21	0.17	0.097	0.028	0.094	1.08	0.52	0.31
800	2.35	0.32	0.23	0.134	0.032	0.134	1.18	0.82	---
R. med.	2.47	0.28	0.20	0.12	0.035	0.12	1.16	0.30	0.64
σ_{n-1}	0.15	0.05	0.02	0.02	0.007	0.03	<0.01	0.01	0.12
900	2.46	0.45	0.19	0.116	0.024	0.125	1.00	0.44	0.31
900	2.55	0.54	0.19	0.112	0.021	0.133	---	0.29	0.23
900	2.18	0.30	0.17	0.107	0.033	0.106	1.14	---	0.29
R. med.	2.39	0.43	0.18	0.11	0.026	0.12	1.07	0.27	0.37
σ_{n-1}	0.17	0.09	0.01	<0.01	0.005	0.02	0.07	0.03	0.08

*Tabla A2.- Rendimientos experimentales de pirólisis de lignina Klason.
 Rendimientos en % en peso sobre lignina seca. Detector TCD.*

Temperatura (°C)	CO	CO ₂	Agua
500	1.24	2.72	4.99
500	1.44	2.52	5.85
500	1.29	2.71	5.82
500	1.77	3.47	5.72
Ren. medio.	1.44	2.86	5.59
σ_{n-1}	0.23	0.40	0.39
600	3.69	3.94	7.95
600	4.54	4.57	10.89
600	3.55	3.79	8.20
Ren. medio	1.54	3.76	7.15
σ_{n-1}	0.32	0.71	1.50
700	6.36	7.22	12.56
700	4.86	4.47	8.23
700	6.41	6.02	13.14
700	6.90	7.05	---
700	6.61	4.57	10.51
Ren. medio	5.75	6.19	11.3
σ_{n-1}	1.15	1.24	2.71
800	10.76	7.59	14.58
800	11.64	7.74	15.17
800	7.55	---	---
800	11.75	7.92	12.13
800	9.03	7.08	---
800	7.69	---	---
Ren. medio	9.29	6.98	13.1
σ_{n-1}	2.14	1.40	2.23
900	13.90	8.41	15.26
900	15.89	6.50	13.47
σ_{n-1}	14.9	7.55	14.4
Ren. medio	1.34	1.36	1.15

Tabla A3.- Rendimientos experimentales de pirólisis de lignina Kraft.
Rendimientos en % en peso sobre lignina seca. Detector FID.

Tnom (°C)	Residuo Sólido	Metano	Etileno	Etano	Propile	Propan	C4	Bencen	Ar.	Metano	Acetald.	Ac.
		Acetilen	n	o	Formal	Acetico						
450	44.9	2.78	0.305	0.219	0.135	0.043	0.172	0.113	0.134	1.30	0.121	0.262
450	47.2	3.54	0.415	0.282	0.192	0.054	0.226	0.143	0.160	1.67	0.159	0.394
450	47.2	3.07	0.359	0.243	0.160	0.053	0.204	0.132	0.160	1.49	0.126	0.311
450	46.1	3.99	0.416	0.216	0.199	0.066	0.244	0.176	0.194	1.88	0.145	0.386
R med	46.4	3.34	0.385	0.240	0.175	0.054	0.212	0.141	0.162	1.59	0.138	0.338
σ_{n-1}	0.9	0.46	0.045	0.026	0.026	0.008	0.026	0.022	0.021	0.215	0.015	0.054
550	38.3	4.01	0.846	0.274	0.206	0.116	0.253	0.378	0.256	1.13	0.112	0.434
550	38.9	3.88	0.721	0.310	0.207	0.114	0.270	0.314	0.246	1.28	0.127	0.479
550	38.5	3.89	0.780	0.286	0.218	0.099	0.228	0.390	0.286	1.36	0.082	0.573
550	37.9	4.09	0.890	0.329	0.249	0.135	0.336	0.414	0.306	1.36	0.125	0.683
R med	38.9	3.97	0.810	0.299	0.220	0.116	0.272	0.374	0.273	1.26	0.111	0.542
σ_{n-1}	0.4	0.087	0.066	0.021	0.017	0.013	0.040	0.037	0.024	0.094	0.018	0.095

Tabla A3.- (Continuación). Rendimientos experimentales de pirólisis de lignina Kraft.
Rendimientos en % en peso sobre lignina seca. Detector FID.

Tnom (°C)	Residuo Sólido	Metano	Etileno	Etano	Propile	Propan	C4	Bencen	Ar.	Metano	Acetald.	Ac.
		Acetilen	n	o	o	o	o	o	o	o	o	o
650	33.1	4.42	1.07	0.375	0.150	0.101	0.201	0.551	0.273	0.600	0.264	0.393
650	37.4	4.45	1.09	0.394	0.144	0.118	0.218	0.623	0.303	0.739	0.091	0.405
650	33.7	4.46	1.08	0.350	0.161	0.136	0.248	0.406	0.278	0.717	0.105	0.413
650	34.7	4.44	1.08	0.383	0.152	0.120	0.216	0.530	0.288	0.918	0.108	0.408
R med	34.7	4.44	1.08	0.375	0.152	0.118	0.220	0.527	0.286	0.744	0.142	0.405
σ_{n-1}	1.7	0.02	0.01	0.016	0.006	0.012	0.017	0.078	0.011	0.113	0.070	0.007
700	34.0	4.61	1.21	0.396	0.201	0.126	0.270	0.601	0.281	0.700	0.186	0.538
700	34.1	4.53	1.18	0.390	0.221	0.123	0.280	0.581	0.276	0.801	0.201	0.412
700	34.1	4.71	1.25	0.400	0.181	0.120	0.264	0.650	0.304	0.864	0.104	0.213
700	33.9	4.65	1.15	0.386	0.210	0.123	0.289	0.590	0.278	0.693	0.134	0.384
R med	34.0	4.63	1.20	0.393	0.203	0.123	0.276	0.594	0.285	0.764	0.156	0.387
σ_{n-1}	0.1	0.06	0.04	0.005	0.014	0.002	0.009	0.009	0.011	0.072	0.039	0.116

Tabla A3.- (Continuación). Rendimientos experimentales de pirólisis de lignina Kraft.
Rendimientos en % en peso sobre lignina seca. Detector FID.

Tnom (°C)	Residuo Sólido	Metano	Etileno	Acetileno	Etano	Propile	Propano	C4	Benceno	Ar.	Metano	Acetald.	Ac.
					n	o	o				l		Acetico
Formal													
800	34.0	4.81	1.42	0.401	0.206	0.125	0.270	0.680	0.294	0.860	0.164	0.431	
800	33.6	4.75	1.38	0.387	0.214	0.128	0.330	0.630	0.301	0.770	0.152	0.624	
800	33.7	4.82	1.44	0.405	0.193	0.122	0.314	0.580	0.286	0.690	0.133	0.513	
800	33.9	4.76	1.37	0.385	0.204	0.120	0.306	0.690	0.294	0.830	0.125	0.248	
R med	33.8	4.78	1.40	0.395	0.204	0.124	0.305	0.645	0.293	0.790	0.143	0.454	
σ_{n-1}	0.2	0.03	0.03	0.008	0.007	0.003	0.022	0.044	0.005	0.064	0.015	0.137	
900	33.6	4.91	1.58	0.402	0.204	0.130	0.306	0.700	0.296	0.810	0.114	0.236	
900	33.4	4.86	1.62	0.401	0.214	0.131	0.289	0.710	0.295	0.760	0.168	0.568	
900	33.7	4.92	1.42	0.391	0.201	0.124	0.327	0.591	0.284	0.940	0.200	0.343	
900	33.7	4.93	1.48	0.399	0.205	0.126	0.301	0.860	0.300	0.860	0.102	0.382	
R med	33.6	4.91	1.15	0.398	0.206	0.128	0.306	0.715	0.294	0.843	0.146	0.382	
σ_{n-1}	0.122	0.03	0.07	0.004	0.005	0.003	0.014	0.096	0.006	0.066	0.039	0.120	

*Tabla A4.- Rendimientos experimentales de pirólisis de lignina Kraft.
Rendimientos en % en peso sobre lignina seca. Detector TCD.*

Temperatura (°C)	CO	CO₂	Agua
450	1.54	3.44	2.40
450	1.58	3.48	2.41
450	1.50	3.66	2.29
450	1.61	3.52	2.20
R. medio	1.56	3.53	2.33
σ_{n-1}	0.042.24	0.08	0.09
550		7.40	4.73
550	2.34	7.48	4.80
550	2.58	7.86	4.65
550	2.37	7.56	4.73
R. medio	2.38	7.58	4.73
σ_{n-1}	0.12	0.17	0.06
650	5.55	7.00	6.72
650	5.17	8.43	6.80
650	7.17	9.88	---
650	5.60	7.56	6.68
R. medio	5.87	8.22	6.73
σ_{n-1}	0.77	1.08	0.05
700	7.00	8.71	7.21
700	7.12	8.54	7.18
700	6.98	9.00	7.36
700	7.09	8.26	7.02
R. medio	7.05	8.62	7.19
σ_{n-1}	0.06	0.27	0.12

Tabla A4.-(Continuación). Rendimientos experimentales de pirólisis de lignina Kraft. Rendimientos en % en peso sobre lignina seca. Detector TCD.

Temperatura (°C)	CO	CO₂	Agua
800	9.21	9.31	7.50
800	8.78	9.51	7.61
800	9.01	8.68	7.41
800	9.18	9.99	7.52
R. medio	9.05	9.37	7.51
σ_{n-1}	0.17	0.47	0.07
900	12.0	9.50	7.70
900	12.2	9.48	7.78
900	11.8	9.62	7.81
900	12.1	9.50	7.69
R. medio	12.00	9.53	7.75
σ_{n-1}	0.14	0.06	0.05

Tabla A.5.- Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 450°C. Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector FID.

Tiempo (s)	Sólido	Metano	Etileno	Etano	Propile	Propan.	C4	Bencen	Ar.	Meta-nol	Acetald	Ac. acét.
1	96.6	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.118	0.000	0.000
1	96.6	0.063	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.049	0.000
R. med.	96.6	0.036	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.059	0.000	0.000
σ_{n-1}	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2	73.2	0.984	0.132	0.183	0.065	0.021	0.063	---	---	0.720	0.111	---
2	77.8	2.00	0.188	0.139	0.093	0.024	0.111	0.0436	0.065	1.23	0.158	0.164
2	77.02	2.09	0.190	0.146	0.094	0.023	0.116	0.037	0.067	1.29	0.149	0.157
2	72.61	1.42	0.178	0.109	0.074	0.020	0.108	0.045	0.059	0.965	0.169	0.148
R. med.	76.2	1.62	0.172	0.144	0.081	0.022	0.099	0.042	0.064	1.05	0.146	0.156
σ_{n-1}	2.6	0.52	0.027	0.026	0.014	0.002	0.024	0.004	0.004	0.26	0.022	0.008
3	63.8	2.07	0.236	0.170	0.064	0.202	0.093	0.029	0.095	1.64	0.130	0.177
3	---	2.17	0.270	0.178	0.121	0.040	0.167	0.087	0.111	1.25	0.131	0.231
3	56.9	2.33	0.239	0.169	0.104	0.030	0.140	0.060	0.091	1.46	0.141	0.186
3	58.0	2.21	0.210	0.154	0.086	0.028	0.125	0.066	0.074	1.52	0.142	0.181
R. med	53.6	2.20	0.239	0.168	0.129	0.029	0.131	0.061	0.093	1.47	0.136	0.194
σ_{n-1}	3.7	0.10	0.024	0.021	0.024	0.007	0.031	0.024	0.015	0.16	0.006	0.025

Tabla A.5.- (Continuación). Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 450°C. Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector FID.

Tiempo (s)	Sólido.	Metano	Etileno	Acetile.							Meta- nol	Acetald	Ac.
				Etano	Propile	Propan.	C4	Bencen	Ar.	Ac.			
4	50.8	2.89	0.271	0.190	0.158	0.041	0.215	0.104	0.145	1.36	0.183	0.312	
4	48.4	2.22	0.244	0.167	0.106	0.045	0.140	0.686	0.094	1.53	0.128	0.200	
4	50.6	2.91	0.333	0.224	0.148	0.050	0.197	0.106	0.143	1.91	0.140	0.306	
4	49.1	2.87	0.374	0.162	0.106	0.046	0.215	0.112	0.121	1.65	0.134	0.368	
R. med	49.7	2.72	0.305	0.186	0.137	0.046	0.192	0.098	0.126	1.61	0.146	0.297	
σ_{n-1}	1.18	0.33	0.059	0.028	0.027	0.004	0.036	0.019	0.023	0.37	0.025	0.070	
5	50.0	2.96	0.321	0.198	0.144	0.056	0.190	0.120	0.155	1.43	0.153	0.275	
5	49.5	2.92	0.331	0.163	0.098	0.031	0.125	0.063	0.088	1.36	0.118	0.198	
5	50.0	3.11	0.281	0.205	0.130	0.045	0.165	0.094	0.123	1.30	0.115	0.263	
5	49.1	2.89	0.370	0.241	0.164	0.051	0.054	0.102	0.144	1.56	0.156	---	
R. med	49.7	2.97	0.326	0.201	0.146	0.046	0.114	0.095	0.127	1.41	0.136	0.245	
σ_{n-1}	0.44	0.097	0.036	0.032	0.028	0.010	0.059	0.024	0.029	0.11	0.022	0.041	
10	43.0	2.78	0.305	0.219	0.135	0.043	0.172	0.113	0.134	1.30	0.121	0.262	
10	45.2	3.54	0.415	0.282	0.192	0.054	0.226	0.143	0.160	1.67	0.159	0.394	
10	45.2	3.07	0.359	0.243	0.160	0.053	0.204	0.132	0.160	1.49	0.126	0.311	
10	44.1	3.99	0.461	0.216	0.199	0.066	0.244	0.176	0.194	1.88	0.145	0.386	
R. med	46.4	3.34	0.385	0.240	0.175	0.054	0.212	0.141	0.162	1.59	0.138	0.338	
σ_{n-1}	1.0	0.53	0.067	0.030	0.029	0.009	0.031	0.026	0.025	0.25	0.017	0.063	

Tabla A.6.- Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 550°C. Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector FID.

Tiempo (s)	Sólido.	Acetile.											
		Metano	Etileno	Etano	Propile	Propan.	C4	Bencen	Ar.	Meta- nol	Acetald	Ac. acét.	
1	91.6	0.316	0.045	0.017	0.018	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.312	0.093	0.000
1	92.0	0.114	0.018	0.007	0.008	0.006	0.000	0.013	0.025	0.025	0.185	0.069	0.000
1	61.2	0.029	0.061	0.026	0.033	0.031	0.000	0.000	0.000	0.000	0.421	0.193	0.000
1	91.8	0.249	0.024	0.012	0.010	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.243	0.097	0.000
1	92.5	0.149	0.018	0.005	0.010	0.033	0.000	0.000	0.000	0.000	0.196	0.090	0.068
R. med	91.8	0.171	0.033	0.015	0.016	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.270	0.108	0.000
σ_{n-1}	0.5	0.011	0.019	0.008	0.010	0.011	---	---	---	---	0.094	0.048	---
2	56.6	1.96	0.418	0.237	0.163	0.063	0.213	0.155	0.162	0.162	1.37	0.144	0.344
2	56.8	2.03	0.489	0.252	0.174	0.079	0.232	0.177	0.183	0.183	1.43	0.168	0.126
2	54.8	1.73	0.387	0.237	0.136	0.070	0.163	---	---	---	1.44	0.155	---
2	58.6	2.36	0.514	0.303	0.114	0.077	0.268	0.203	0.213	0.213	1.41	0.146	0.450
2	55.9	2.10	0.375	0.253	0.150	0.055	0.196	0.125	0.143	0.143	1.43	0.143	0.317
R. med	56.5	2.04	0.436	0.256	0.147	0.068	0.214	0.165	0.175	0.175	1.42	0.151	0.309
σ_{n-1}	1.39	0.23	0.062	0.027	0.023	0.009	0.039	0.033	0.030	0.030	0.028	0.010	0.135

Tabla A.6.- (Continuación). Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 550°C. Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector FID.

Tiempo (s)	Sólido.	Metano	Etileno	Etano	Propile	Propan.	C4	Bencen	Ar.	Meta- nol	Acetald	Ac.
3	44.1	3.66	0.604	0.297	0.114	0.086	0.253	0.248	0.227	1.12	0.223	0.409
3	45.8	3.18	0.678	0.224	0.126	0.045	0.159	0.142	0.172	1.24	0.139	0.256
3	46.4	3.58	0.687	0.285	0.195	0.104	0.270	0.305	0.247	1.42	0.116	0.503
3	44.8	3.78	0.655	0.287	0.102	0.094	0.246	0.305	0.292	1.26	0.133	0.459
3	45.6	3.58	0.683	0.270	0.167	0.060	0.219	0.200	0.183	1.25	0.155	0.377
R. med	45.3	3.56	0.621	0.273	0.141	0.078	0.229	0.240	0.224	1.26	0.153	0.401
σ_{n-1}	0.9	0.22	0.083	0.029	0.039	0.024	0.043	0.070	0.049	0.10	0.041	0.094
4	41.5	3.52	0.760	0.290	0.125	0.097	0.186	0.279	0.218	1.10	0.110	0.587
4	41.9	4.14	0.854	0.281	0.159	0.098	0.287	0.291	0.298	1.07	0.124	0.646
4	41.6	3.81	0.838	0.290	0.152	0.125	0.297	0.314	0.246	0.913	0.159	0.450
4	41.6	3.60	0.580	0.280	0.169	0.084	0.215	0.234	0.187	1.24	0.218	0.128
R. med	41.6	3.78	0.773	0.285	0.151	0.101	0.246	0.279	0.237	1.08	0.153	0.453
σ_{n-1}	0.2	0.28	0.12	0.006	0.019	0.017	0.054	0.033	0.047	0.13	0.048	0.232

Tabla A.6.- (Continuación). Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 550°C. Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector FID.

Tiempo (s)	Sólido.	Metano	Etileno	Etano	Propile	Propan.	C4	Bencen	Ar.	Meta-nol	Acetald	Ac. acét.
5	40.3	3.70	0.755	0.258	0.157	0.080	0.192	0.216	0.188	1.28	0.104	0.307
5	40.9	3.77	0.897	0.286	0.164	0.101	0.265	0.273	0.229	1.35	0.125	0.492
5	40.9	3.99	0.757	0.281	0.169	0.112	0.259	0.363	0.300	1.07	0.125	0.453
5	40.4	3.94	0.814	0.334	0.131	0.132	0.318	0.335	0.267	1.36	0.156	0.574
R. med	40.6	3.85	0.81	0.290	0.155	0.106	0.259	0.297	0.246	1.27	0.128	0.457
σ_{n-1}	0.3	0.14	0.07	0.032	0.017	0.022	0.052	0.065	0.048	0.13	0.021	0.111
10	39.3	4.01	0.486	0.274	0.206	0.116	0.253	0.378	0.256	1.13	0.112	0.434
10	39.9	3.88	0.721	0.310	0.207	0.114	0.270	0.314	0.246	1.28	0.127	0.479
10	39.5	3.89	0.780	0.286	0.218	0.099	0.228	0.390	0.286	1.26	0.081	0.573
10	38.9	4.09	0.894	0.329	0.249	0.135	0.336	0.414	0.306	1.36	0.125	0.683
R. med	39.4	3.97	0.81	0.299	0.220	0.116	0.272	0.374	0.273	1.26	0.111	0.542
σ_{n-1}	0.4	0.10	0.07	0.024	0.020	0.014	0.046	0.043	0.027	0.09	0.021	0.110

Tabla A.7.- Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 650°C. Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector FID.

Tiempo (s)	Sólido.	Metano	Etileno Acetile.	Etano	Propile	Propan.	C4	Bencen	Ar.	Meta-nol	Acetald	Ac. acét.
1	83.6	0.123	0.0168	0.007	0.006	0.002	0.005	0.016	0.000	---	---	0.005
1	83.9	0.082	0.0125	0.005	0.005	---	---	0.000	0.000	0.109	0.066	0.207
1	84.1	0.316	0.0285	0.013	0.013	0.004	0.013	0.000	0.000	0.224	0.096	0.222
1	84.0	0.337	0.022	0.011	0.009	0.004	0.010	0.000	0.000	0.406	0.096	0.130
1	83.7	0.293	0.0318	0.014	0.001	0.004	0.016	0.000	0.000	0.316	0.067	0.111
1	---	0.098	0.0148	0.008	0.006	---	---	0.000	0.000	0.643	0.047	---
R. med	83.8	0.208	0.021	0.010	0.007	0.007	0.011	0.000	0.000	0.219	0.074	0.135
σ_{n-1}	0.2	0.119	0.007	0.003	0.004	0.001	0.005	---	---	0.147	0.021	0.087
2	43.5	2.39	0.648	0.303	0.138	0.098	0.256	0.254	0.221	1.06	0.161	0.377
2	46.6	2.43	0.740	0.291	0.138	0.090	0.252	0.376	0.267	1.00	0.163	0.427
2	43.0	2.41	0.743	0.294	0.134	0.106	0.273	0.416	0.324	1.11	0.134	0.429
2	45.0	2.16	0.437	0.259	0.136	0.064	0.180	0.159	0.143	1.17	0.153	0.321
2	44.9	2.32	0.553	0.280	0.131	0.092	0.228	0.267	0.234	0.94	0.188	0.343
2	---	2.41	0.736	0.311	0.133	0.109	0.254	0.280	0.209	1.22	0.172	0.384
R. med	44.6	2.36	0.643	0.289	0.135	0.093	0.240	0.292	0.233	1.08	0.162	0.380
σ_{n-1}	1.43	0.10	0.125	0.018	0.003	0.016	0.033	0.092	0.060	0.10	0.018	0.043

Tabla A.7.- (Continuación). Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 650°C. Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector FID.

Tiempo (s)	Sólido.	Metano	Etileno	Etano	Propile	Propan.	C4	Bencen	Ar.	Meta-nol	Acetald	Ac.
3	37.8	4.14	1.00	0.376	0.170	0.124	0.214	---	---	0.822	0.116	0.603
3	40.9	---	---	---	0.094	0.045	0.112	0.205	0.213	1.05	0.149	0.150
3	37.0	3.90	1.11	0.317	0.163	0.131	0.218	0.587	0.310	0.726	0.108	0.352
3	42.9	3.81	0.86	0.322	0.145	0.140	0.227	0.440	0.267	0.711	0.201	0.277
3	38.4	3.87	1.01	0.323	0.170	0.151	0.263	0.425	0.250	0.768	0.109	0.425
3	40.0	3.76	1.10	0.346	0.185	0.096	0.234	---	---	0.762	0.051	0.631
3	40.4	3.32	0.81	0.297	0.141	0.123	0.200	0.280	0.221	0.732	0.128	0.683
3	---	3.77	0.86	0.313	0.138	0.125	0.209	0.469	0.273	1.02	0.113	0.268
R. med	39.6	3.80	0.96	0.327	0.151	0.117	0.210	0.401	0.255	0.842	0.122	0.424
σ_{n-1}	2.0	0.24	0.12	0.026	0.028	0.033	0.043	0.137	0.035	0.13	0.042	0.195
5	37.6	4.09	1.09	0.364	0.142	0.127	0.203	0.518	0.276	0.561	0.112	0.370
5	36.6	4.23	0.79	0.365	0.161	0.090	0.155	0.343	0.186	0.822	0.115	0.207
5	38.5	4.33	0.987	0.399	0.145	0.129	0.215	0.483	0.256	0.710	0.142	0.354
5	37.7	4.31	1.09	0.328	0.168	0.144	0.260	0.568	0.332	0.763	0.374	0.445
5	36.8	4.11	1.20	0.309	0.161	0.138	0.252	0.589	0.304	0.660	0.092	0.434
5	38.6	4.04	0.96	0.383	---	0.086	0.172	0.507	0.266	0.553	0.091	0.281
R. med	37.6	4.20	1.02	0.358	0.155	0.119	0.299	0.501	0.270	0.678	0.154	0.349
σ_{n-1}	0.8	0.12	0.14	0.033	0.011	0.025	0.042	0.087	0.049	0.108	0.109	0.092

Tabla A.7.-(Continuación). Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 650°C. Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector FID.

Tiempo (s)	Sólido.	Metano	Etileno	Etano	Propile	Propan.	C4	Bencen	Ar.	Meta- nol	Acetald	Ac.	Acét.
													acét.
10	37.6	4.42	1.07	0.375	0.150	0.101	0.201	0.551	0.273	0.600	0.264	0.393	
10	37.4	4.45	1.09	0.394	0.144	0.118	0.218	0.623	0.303	0.739	0.091	0.405	
10	36.0	4.46	1.08	0.350	0.161	0.136	0.248	0.406	0.278	0.717	0.105	0.413	
R. med	37.0	4.44	1.08	0.373	0.152	0.118	0.222	0.527	0.285	0.685	0.153	0.404	
σ_{n-1}	0.9	0.02	0.01	0.022	0.008	0.017	0.024	0.110	0.016	0.074	0.096	0.010	

Tabla A.8.- Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 450°C. Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector TCD.

tiempo (s)	CO	CO ₂	Agua
1	0.010	0.59	0.80
1	0.020	0.53	0.61
1	0.015	0.44	0.79
1	0.018	0.50	0.90
R medio	0.015	0.52	0.78
σ_{n-1}	0.004	0.06	0.12
2	0.27	1.39	1.60
2	0.23	1.21	1.40
2	0.20	1.44	1.52
2	0.18	1.30	1.49
R medio	0.22	1.34	1.50
σ_{n-1}	0.04	0.10	0.08
3	0.51	2.20	1.75
3	0.48	2.28	1.80
3	0.45	2.23	1.82
3	0.59	2.66	1.54
R medio	0.51	2.34	1.72
σ_{n-1}	0.06	0.21	0.13
4	0.82	3.10	2.02
4	0.85	3.52	1.68
4	0.88	3.03	2.40
4	0.80	2.99	2.15
R medio	0.84	3.16	2.06
σ_{n-1}	0.04	0.24	0.30

Tabla A.8.-(Continuación). Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 450°C.

Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector TCD.

tiempo (s)	CO	CO₂	Agua
5	1.34	3.22	2.20
5	1.28	3.52	2.40
5	1.38	3.53	2.12
5	1.32	3.66	2.19
R medio	1.33	3.48	2.23
σ_{n-1}	0.04	0.18	0.12
10	1.54	3.44	2.40
10	1.58	3.48	2.41
10	1.50	3.66	2.29
10	1.61	3.52	2.20
R medio	1.56	3.53	2.32
σ_{n-1}	0.05	0.09	0.10

Tabla A.9.- Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 550°C. Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector TCD.

tiempo (s)	CO	CO ₂	Agua
1	0.059	1.27	2.35
1	0.102	1.15	2.34
1	0.086	0.96	2.40
1	0.048	1.07	2.46
R medio	0.074	1.11	2.39
σ_{n-1}	0.024	0.13	0.05
2	0.46	2.99	3.71
2	0.55	2.61	3.70
2	0.61	3.10	3.72
2	0.46	2.80	3.78
R medio	0.52	2.88	3.73
σ_{n-1}	0.07	0.21	0.04
3	0.95	4.75	3.88
3	1.08	4.91	4.21
3	0.92	4.80	4.02
3	1.14	4.87	3.90
R medio	1.02	4.83	4.00
σ_{n-1}	0.10	0.07	0.15
4	1.90	6.67	4.25
4	1.99	7.56	4.18
4	1.93	6.52	4.20
4	1.84	6.44	4.21
R medio	1.92	6.80	4.21
σ_{n-1}	0.06	0.52	0.03

Tabla A.9.-(Continuación). Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 550°C.

Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector TCD.

tiempo (s)	CO	CO₂	Agua
5	2.15	6.94	4.35
5	1.97	7.56	4.28
5	2.30	7.60	4.40
5	1.99	7.86	4.25
R medio	2.10	7.49	4.32
σ_{n-1}	0.15	0.39	0.07
10	2.24	7.40	4.73
10	2.34	7.48	4.80
10	2.58	7.46	4.65
10	2.37	7.56	4.73
R medio	2.38	7.58	4.73
σ_{n-1}	0.14	0.20	0.06

Tabla A.10.- Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 650°C. Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector TCD.

tiempo (s)	CO	CO ₂	Agua
1	1.01	1.50	3.18
1	1.06	1.45	---
1	0.92	1.56	---
1	1.08	1.43	3.13
R medio	1.02	1.49	3.16
σ_{n-1}	0.07	0.06	0.03
2	2.87	3.24	4.48
2	3.11	3.67	---
2	2.32	2.76	4.20
2	2.33	3.40	4.80
R medio	2.66	3.26	4.49
σ_{n-1}	0.39	0.38	0.30
3	5.33	5.26	5.53
3	4.17	5.51	5.45
3	4.11	5.31	5.56
3	4.18	5.02	5.51
R medio	4.44	5.22	5.51
σ_{n-1}	0.59	0.20	0.05
5	6.67	7.81	6.58
5	4.46	7.76	---
5	5.97	7.89	6.40
5	5.96	7.50	6.43
R medio	5.77	7.74	6.47
σ_{n-1}	0.93	0.16	0.09

Tabla A. 10.- (Continuación). Variación de los rendimientos de los productos en función del tiempo nominal de pirólisis a temperatura nominal de 650°C.

Rendimientos en % peso de lignina Kraft seca. Detector TCD.

tiempo (s)	CO	CO₂	Agua
10	5.55	7.00	6.72
10	5.17	8.43	6.80
10	7.17	9.88	---
10	5.60	7.56	6.68
R medio	5.87	8.21	6.73
σ_{n-1}	0.88	1.25	0.06

Tabla A.11.- Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R0" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector FID.

Tn (°C)	Metano	Etileno Acetile	Etano	Propi- leno	Propano	C4	Bence- no	Ar.	Metanol	Acetal- dehido	Ac. Acético
500	4.50	1.47	0.30	0.159	0.138	0.220	1.15	0.35	0.350	0.160	1.40
500	4.95	1.20	0.27	0.179	0.127	0.200	1.18	0.36	0.189	0.155	1.20
500	4.70	1.35	0.26	0.157	0.118	0.180	1.25	0.33	0.253	0.150	1.00
500	4.70	1.32	0.31	0.162	0.129	0.200	1.30	0.34	0.221	0.169	1.20
R. med.	4.71	1.34	0.29	0.164	0.128	0.200	1.28	0.350	0.250	0.159	1.20
σ_{n-1}	0.18	0.11	0.05	0.027	0.142	0.016	0.10	0.016	0.068	0.008	0.16
600	8.10	2.02	---	0.256	0.126	0.259	1.51	0.52	0.238	---	---
600	8.43	1.97	0.28	0.228	0.159	0.250	1.43	0.51	0.343	---	0.667
600	8.33	2.37	0.31	0.281	0.123	0.340	1.41	0.63	0.413	0.141	1.00
600	8.10	2.28	0.35	0.286	0.120	0.344	1.46	0.62	---	0.140	1.25
600	8.25	---	0.39	0.240	0.159	0.402	1.33	0.51	0.457	0.184	1.19
600	8.32	2.12	---	0.215	0.153	0.270	---	---	---	0.146	---
600	8.15	---	---	0.235	0.151	0.294	1.71	0.51	---	---	---
R. med.	8.24	2.15	0.33	0.249	0.142	0.308	1.73	0.550	0.280	0.153	1.03
σ_{n-1}	0.13	0.17	0.05	0.027	0.018	0.056	0.10	0.059	0.110	0.021	0.26

Tabla A.11.-(Continuación). Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R0" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector FID.

Tn (°C)	Metano	Etileno Acetile	Etano	Propi- leno	Propano	C4	Bence- no	Ar.	Metanol	Acetal- dehido	Ac.
700	8.95	2.77	0.44	0.458	0.186	0.411	2.64	0.65	0.00	0.00	---
700	8.86	3.02	0.42	0.474	0.182	0.400	2.60	0.68	0.00	0.00	0.54
700	8.97	2.76	0.35	0.421	0.198	0.491	2.91	0.73	0.00	0.00	0.39
700	8.81	2.76	---	0.413	0.243	0.433	2.81	0.54	0.00	0.00	0.76
R. med.	8.90	2.83	0.40	0.441	0.202	0.434	2.74	0.710	0.00	0.00	0.56
σ_{n-1}	0.08	0.13	0.05	0.028	0.028	0.041	0.13	0.059	---	---	0.18
800	9.70	2.79	0.37	0.42	0.00	0.278	3.38	0.83	0.00	0.00	0.116
800	9.17	3.32	0.38	0.42	0.00	0.288	3.25	0.85	0.00	0.00	0.260
800	9.22	2.74	0.32	0.40	0.00	0.210	2.91	---	0.00	0.00	0.187
800	8.40	3.39	0.41	0.46	0.00	0.340	3.40	0.97	0.00	0.00	0.370
800	9.80	---	---	0.37	0.00	0.270	2.52	0.80	0.00	0.00	0.350
R. med.	9.30	3.06	0.37	0.410	0.00	0.277	3.09	0.860	0.00	0.00	0.26
σ_{n-1}	0.56	0.34	0.04	0.033	---	0.046	0.37	0.077	---	---	0.11
900	8.46	2.00	0.033	0.033	0.00	0.018	2.87	0.46	0.00	0.00	0.00
900	9.55	2.26	0.076	0.087	0.00	0.054	3.13	0.55	0.00	0.00	0.00
900	10.6	2.20	0.100	0.090	0.00	0.075	3.00	0.46	0.00	0.00	0.00
900	9.56	2.22	0.050	0.080	0.00	0.052	3.03	0.48	0.00	0.00	0.00
R. med.	9.54	2.17	0.064	0.072	0.00	0.050	3.00	0.490	0.00	0.00	0.00
σ_{n-1}	0.87	0.12	0.029	0.027	---	0.023	0.10	0.042	---	---	---

Tabla A.12.- Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R1" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector FID.

Tn (°C)	Metano	Etileno Acetile	Etano	Propi- leno	Propano	C4	Bence- no	Ar.	Metanol	Acetal- dehido	Ac. Acético
500	4.48	1.02	---	0.103	0.131	---	0.815	---	0.43	---	---
500	4.77	1.14	0.340	0.114	0.118	0.186	0.973	0.355	0.37	0.126	0.257
500	4.80	1.31	0.301	0.115	0.116	0.173	0.860	0.408	0.29	0.117	0.322
500	4.69	1.09	0.283	0.103	0.111	0.174	0.853	0.313	0.15	0.105	0.368
R. med.	4.69	1.14	0.308	0.116	0.119	0.178	0.875	0.358	0.31	0.116	0.316
σ_{n-1}	0.14	0.12	0.029	0.011	0.008	0.007	0.07	0.047	0.120	0.010	0.055
600	6.63	1.66	0.290	0.213	0.121	0.277	1.43	0.380	0.255	0.172	0.366
600	6.96	1.33	0.343	0.233	0.149	0.328	1.47	0.498	0.375	0.163	0.471
600	7.15	1.45	0.308	0.235	0.152	0.330	1.29	0.535	0.362	0.150	0.475
600	7.38	1.48	0.260	0.194	0.137	0.283	1.30	0.508	0.267	0.114	0.406
R. med.	7.03	1.48	0.300	0.219	0.140	0.305	1.38	0.480	0.315	0.150	0.430
σ_{n-1}	0.32	0.14	0.034	0.019	0.014	0.029	0.09	0.068	0.062	0.025	0.052
700	8.26	2.62	0.404	0.452	0.228	0.381	1.80	0.715	0.00	0.00	0.504
700	8.15	2.43	0.342	0.298	0.106	0.270	1.81	0.615	0.00	0.00	0.673
700	8.23	2.52	0.360	0.378	0.131	0.364	1.88	0.663	0.00	0.00	0.740
700	8.37	2.87	0.489	0.398	0.137	0.400	1.83	0.593	0.00	0.00	---
R. med.	8.25	2.61	0.399	0.382	0.150	0.354	1.82	0.648	0.00	0.00	0.639
σ_{n-1}	0.09	0.19	0.065	0.068	0.053	0.044	0.04	0.054	---	---	0.122

Tabla A.12.-(Continuación). Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "RI" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector FID.

Tn (°C)	Metano	Etileno Acetile	Etano	Propi- leno	Propano	C4	Bence- no	Ar.	Metanol	Acetal- dehido	Ac.
800	8.80	3.02	0.360	0.379	0.008	0.318	2.63	0.85	0.00	0.00	0.37
800	9.21	2.88	0.319	0.346	0.007	0.318	2.40	0.84	0.00	0.00	0.38
800	8.74	2.78	0.420	0.378	0.010	0.368	2.60	0.86	0.00	0.00	0.43
800	8.79	3.32	0.430	0.370	0.014	---	2.76	0.88	0.00	0.00	---
R. med.	8.89	3.00	0.380	0.368	0.010	0.335	2.60	0.86	0.00	0.00	0.39
σ_{n-1}	0.22	0.23	0.051	0.015	0.010	0.003	0.029	0.15	0.017	---	0.032
900	9.20	1.93	0.100	0.054	0.00	0.033	2.65	0.530	0.00	0.00	0.00
900	9.21	2.57	0.135	0.074	0.00	0.054	3.08	0.585	0.00	0.00	0.00
900	8.86	2.15	0.110	0.071	0.00	0.050	2.95	0.520	0.00	0.00	0.00
900	9.58	2.46	0.170	0.084	0.00	0.063	2.93	0.608	0.00	0.00	0.00
R. med.	9.21	2.27	0.129	0.070	0.00	0.050	2.90	0.560	0.00	0.00	0.00
σ_{n-1}	0.29	0.29	0.031	0.012	---	0.050	0.18	0.042	---	---	---

Tabla A.13.- Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R2" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector FID.

Tn (°C)	Metano	Etileno Acetile	Etano	Propi- leno	Propano	C4	Bence- no	Ar.	Metanol	Acetal- dehido	Ac.
500	4.51	1.02	0.280	0.144	0.131	0.237	0.725	0.336	0.725	0.156	0.373
500	4.48	0.95	0.296	0.128	0.120	0.234	0.860	0.402	0.670	0.145	0.450
500	4.30	1.02	0.295	0.135	0.111	0.201	0.775	0.373	0.385	0.159	0.275
500	4.35	1.08	0.264	0.121	0.160	0.173	---	0.428	0.357	0.110	0.263
R. med.	4.41	1.02	0.284	0.132	0.117	0.211	0.788	0.386	0.534	0.143	0.340
σ_{n-1}	0.10	0.05	0.009	0.011	0.030	0.030	0.068	0.039	0.190	0.022	0.088
600	6.16	1.28	0.267	0.214	0.130	0.301	1.22	0.466	---	---	0.349
600	6.36	1.40	0.293	0.233	0.111	0.289	1.22	0.523	0.590	0.070	0.675
600	6.30	---	0.233	0.215	0.172	0.276	---	0.493	0.820	---	0.802
600	---	1.46	0.230	0.198	0.234	0.284	---	---	---	0.128	0.498
600	6.35	1.48	0.230	0.168	0.145	0.350	1.19	0.489	0.253	0.084	0.446
R. med.	6.29	1.41	0.250	0.210	0.138	0.300	1.21	0.493	0.450	0.124	0.563
σ_{n-1}	0.09	0.09	0.024	0.060	0.029	0.029	0.017	0.024	0.285	0.081	0.170

Tabla A.13.- (Continuación). Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R2" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector FID.

Tn (°C)	Metano	Etileno Acetile	Etano	Propi- leno	Propano	C4	Bence- no	Ar.	Metanol	Acetal- dehido	Ac. Acético
700	7.23	2.81	0.44	---	0.112	---	1.78	0.66	0.018	0.053	1.453
700	7.67	2.44	0.40	0.490	0.125	0.447	1.85	---	0.038	0.068	0.995
700	7.55	2.38	0.34	0.461	0.085	0.464	1.71	0.583	---	---	0.770
700	7.97	---	0.38	0.401	0.142	0.395	1.52	0.658	0.067	0.051	0.710
700	8.09	2.49	0.40	0.460	0.183	0.460	1.71	0.660	0.102	0.072	0.150
R. med.	7.70	2.53	0.39	0.453	0.129	0.442	1.71	0.640	0.056	0.061	0.816
σ_{n-1}	0.34	0.19	0.036	0.038	0.036	0.031	0.12	0.038	0.033	0.010	0.473
800	---	2.87	0.370	0.390	0.050	0.373	2.52	0.868	0.00	0.00	0.943
800	8.95	3.23	0.335	0.322	0.021	0.373	2.73	0.785	0.00	0.00	0.662
800	8.25	2.65	0.362	0.311	0.013	0.393	2.24	0.988	0.00	0.00	0.300
800	8.47	2.88	0.350	0.319	0.018	0.393	2.37	0.770	0.00	0.00	0.310
R. med.	8.57	2.91	0.354	0.336	0.026	0.383	2.47	0.853	0.00	0.00	0.554
σ_{n-1}	0.37	0.24	0.015	0.036	0.016	0.011	0.21	0.10	---	---	0.310
900	8.71	2.49	0.154	0.086	0.00	0.054	2.84	0.590	0.00	0.00	0.00
900	9.10	1.98	0.102	0.071	0.00	0.036	3.01	0.573	0.00	0.00	0.00
900	9.07	2.36	0.117	0.063	0.00	0.035	3.06	0.523	0.00	0.00	0.00
900	9.11	2.47	0.112	0.082	0.00	0.045	2.97	0.480	0.00	0.00	0.00
R. med.	9.00	2.33	0.124	0.076	0.00	0.043	2.97	0.543	0.00	0.00	0.00
σ_{n-1}	0.19	0.24	0.022	0.010	---	0.009	0.09	0.050	---	---	---

Tabla A.14.- Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R3" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector FID.

Tn (°C)	Metano	Etileno Acetile	Etano	Propi- leno	Propano	C4	Bence- no	Ar.	Metanol	Acetal- dehido	Ac. Acético
500	4.07	0.99	0.249	0.102	---	---	0.79	0.311	---	---	---
500	4.50	0.94	0.242	0.100	0.117	0.227	0.79	0.307	0.400	0.156	0.444
500	4.40	1.14	0.271	0.153	0.121	0.220	0.78	0.355	0.318	0.139	0.376
500	4.77	1.05	0.214	0.137	0.112	0.214	0.77	0.353	0.410	0.141	0.335
R. med.	4.44	1.03	0.244	0.123	0.117	0.220	0.78	0.330	0.376	0.145	0.385
σ_{n-1}	0.29	0.09	0.023	0.026	0.005	0.006	0.01	0.024	0.050	0.009	0.055
600	6.00	0.905	0.233	0.206	0.096	0.327	0.95	0.43	0.385	0.174	0.311
600	5.62	1.22	0.230	0.230	0.129	0.351	1.01	0.41	0.392	0.175	0.669
600	5.59	---	0.284	0.216	0.183	0.434	0.96	0.54	0.448	0.242	0.643
600	5.57	1.49	0.286	0.199	0.127	0.283	1.15	0.45	0.319	0.137	0.461
R. med.	5.70	1.20	0.258	0.213	0.134	0.349	1.02	0.46	0.386	0.182	0.521
σ_{n-1}	0.21	0.29	0.031	0.013	0.036	0.063	0.09	0.06	0.053	0.044	0.521
700	---	---	0.404	0.366	0.140	0.428	---	---	0.00	0.00	---
700	7.29	2.28	0.396	0.362	0.156	0.398	1.58	0.71	0.00	0.00	0.77
700	6.94	2.52	0.348	0.341	0.090	0.371	1.25	0.59	0.00	0.00	0.87
700	7.06	2.39	0.377	0.418	0.133	0.402	1.34	0.63	0.00	0.00	1.00
R. med.	7.10	2.40	0.381	0.371	0.130	0.400	1.39	0.64	0.00	0.00	0.88
σ_{n-1}	0.18	0.12	0.025	0.033	0.028	0.023	0.17	0.06	---	---	0.115

Tabla A.14.- (Continuación). Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R3" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector FID.

Tn (°C)	Metano	Etileno Acetile	Etano	Propi- leno	Propano	C4	Bence- no	Ar.	Metanol	Acetal- dehido	Ac. Acético
800	8.26	2.64	0.324	---	0.015	0.400	2.18	0.70	0.00	0.00	0.770
800	8.43	3.01	0.406	0.513	0.037	0.437	2.21	0.85	0.00	0.00	---
800	8.37	3.19	0.400	0.528	0.055	0.447	2.35	0.87	0.00	0.00	0.700
800	7.94	3.27	0.390	0.503	0.059	0.495	2.43	0.91	0.00	0.00	0.710
R. med.	8.25	3.03	0.380	0.515	0.041	0.445	2.29	0.83	0.00	0.00	0.727
σ_{n-1}	0.22	0.28	0.038	0.013	0.019	0.039	0.12	0.088	---	---	0.038
900	8.98	2.09	0.233	0.137	0.00	0.096	2.54	0.57	0.00	0.00	0.00
900	8.59	2.86	0.216	0.193	0.00	0.129	2.90	0.67	0.00	0.00	0.00
900	8.76	2.36	0.224	0.163	0.00	0.101	2.98	0.64	0.00	0.00	0.00
900	8.90	2.54	0.231	0.158	0.00	0.117	2.79	0.60	0.00	0.00	0.00
R. med.	8.80	2.46	0.226	0.163	0.00	0.111	2.80	0.62	0.00	0.00	0.00
σ_{n-1}	0.17	0.32	0.007	0.023	---	0.015	0.19	0.043	---	---	---

Tabla A.15.- Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R4" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector FID.

Tn (°C)	Metano	Etileno Acetile	Etano	Propi- leno	Propano	C4	Bence- no	Ar.	Metanol	Acetal- dehido	Ac. Acético
500	4.38	0.98	0.18	0.121	0.101	0.194	0.76	0.36	0.536	0.146	0.312
500	4.48	0.94	0.21	0.115	0.121	0.213	0.80	0.32	0.428	0.153	0.315
500	4.41	1.06	0.22	0.125	0.115	0.204	0.84	0.38	0.621	0.128	0.600
500	4.60	1.02	0.19	0.122	0.120	0.190	0.72	0.30	0.614	0.164	0.521
500	4.24	1.01	0.21	0.117	0.098	0.192	0.78	0.35	0.512	0.159	0.431
R. med.	4.42	1.00	0.20	0.120	0.111	0.199	0.78	0.34	0.542	0.150	0.436
σ_{n-1}	0.13	0.05	0.016	0.004	0.010	0.009	0.04	0.031	0.079	0.014	0.127
600	5.60	1.25	0.25	0.225	0.120	0.305	0.96	0.50	0.312	0.174	0.800
600	5.20	1.35	0.26	0.218	0.135	0.312	0.84	0.38	0.214	0.169	0.940
600	4.44	1.05	0.27	0.221	0.140	0.297	0.95	0.41	0.189	0.200	0.500
600	4.40	0.95	0.26	0.218	0.133	0.304	0.93	0.43	0.324	0.126	0.430
600	4.42	1.15	0.26	0.220	0.136	0.306	0.91	0.46	0.146	0.140	0.701
R. med.	4.81	1.15	0.26	0.220	0.133	0.305	0.92	0.44	0.237	0.162	0.674
σ_{n-1}	0.55	0.16	0.007	0.002	0.007	0.005	0.05	0.046	0.078	0.029	0.210

Tabla A.15.- (Continuación). Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R4" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector FID.

Tn (°C)	Metano	Etileno Acetile	Etano	Propi- leno	Propano	C4	Bence- no	Ar.	Metanol	Acetal- dehido	Ac. Acético
700	6.90	2.46	0.38	0.354	0.134	0.431	1.29	0.70	0.00	0.00	0.68
700	7.00	2.48	0.33	0.390	0.138	0.426	1.36	0.64	0.00	0.00	0.59
700	6.25	2.10	0.41	0.361	0.130	0.480	1.20	0.58	0.00	0.00	0.70
700	6.82	2.15	0.37	0.372	0.130	0.400	1.26	0.63	0.00	0.00	0.80
700	6.62	2.35	0.36	0.331	0.132	0.412	1.27	0.65	0.00	0.00	0.64
R. med.	6.72	2.31	0.37	0.362	0.133	0.430	1.28	0.64	0.00	0.00	0.68
σ_{n-1}	0.29	0.18	0.029	0.021	0.003	0.030	0.06	0.043	---	---	0.078
800	8.20	3.08	0.40	0.547	0.060	0.401	2.09	0.90	0.00	0.00	0.800
800	7.80	2.90	0.41	0.464	0.040	0.450	2.06	0.92	0.00	0.00	0.715
800	8.02	2.94	0.38	0.507	0.030	0.352	1.94	0.70	0.00	0.00	0.835
800	8.21	2.86	0.39	0.468	0.035	0.391	2.15	0.74	0.00	0.00	0.426
800	7.84	3.06	0.38	0.543	0.035	0.398	2.10	0.82	0.00	0.00	0.578
R. med.	8.01	2.97	0.39	0.506	0.040	0.398	2.07	0.82	0.00	0.00	0.671
σ_{n-1}	0.19	0.09	0.013	0.040	0.011	0.034	0.08	0.096	---	---	0.169

Tabla A.15.- (Continuación). Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R4" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector FID.

Tn (°C)	Metano	Etileno Acetile	Etano	Propi- leno	Propano	C4	Bence- no	Ar.	Metanol	Acetal- dehido	Ac.
900	9.04	2.35	0.26	0.174	0.00	0.101	2.81	0.55	0.00	0.00	0.00
900	8.75	2.46	0.24	0.191	0.00	0.182	2.64	0.70	0.00	0.00	0.00
900	8.60	2.50	0.22	0.153	0.00	0.099	2.78	0.61	0.00	0.00	0.00
900	8.90	2.54	0.28	0.173	0.00	0.194	2.70	0.70	0.00	0.00	0.00
900	8.64	2.65	0.25	0.169	0.00	0.162	2.76	0.58	0.00	0.00	0.00
R. med.	8.79	2.50	0.25	0.170	0.00	0.148	2.74	0.63	0.00	0.00	0.00
σ_{n-1}	0.18	0.11	0.022	0.009	---	0.045	0.068	0.069	---	---	---

Tabla A.16.- Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R0" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector TCD.

Temp. Nominal (°C)	CO	CO ₂	Agua
500	6.00	8.53	7.61
500	5.94	8.84	7.43
500	6.21	8.36	7.68
500	5.80	8.50	7.35
R. medio	5.98	8.56	7.52
σ_{n-1}	0.17	0.20	0.15
600	6.24	10.1	14.8
600	7.32	10.3	12.9
600	5.78	10.8	13.1
600	---	---	12.8
600	---	10.6	11.7
R. medio	6.45	10.5	13.1
σ_{n-1}	0.79	0.59	1.11
700	7.73	---	15.1
700	6.54	14.0	14.0
700	7.38	12.9	14.5
700	7.69	13.9	16.8
R. medio	7.34	13.6	15.1
σ_{n-1}	0.55	0.59	1.19
800	---	20.1	8.04
800	13.8	19.0	9.10
800	12.6	20.9	7.68
800	12.2	21.5	7.43
800	12.9	22.8	8.06
R. medio	12.9	20.8	8.06
σ_{n-1}	0.69	1.42	0.64

Tabla A.16.-(Continuación). Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R0" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector TCD.

Temp. Nominal (°C)	CO	CO₂	Agua
900	---	20.9	7.80
900	---	18.4	7.00
900	16.4	21.1	6.98
900	16.3	21.0	8.06
900	15.8	21.6	8.90
900	16.5	---	6.50
R. medio	16.2	20.6	7.54
σ_{n-1}	0.30	1.26	0.88

Tabla A.17.- Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R1" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector TCD.

Temp. Nominal (°C)	CO	CO₂	Agua
500	6.31	---	7.65
500	5.84	8.40	7.72
500	5.98	8.50	7.21
500	6.22	8.55	8.00
R. medio	6.08	8.48	7.62
σ_{n-1}	0.22	0.05	0.33
600	6.30	10.8	12.6
600	6.50	9.2	11.7
600	6.00	10.3	13.00
600	6.25	10.3	12.5
R. medio	6.26	10.1	12.4
σ_{n-1}	0.21	0.66	0.56
700	7.10	14.0	15.9
700	7.40	12.8	---
700	6.90	13.2	14.4
700	7.25	13.3	14.9
R. medio	7.16	13.3	15.0
σ_{n-1}	0.21	0.5	0.5
800	12.1	20.1	10.5
800	12.3	21.3	11.4
800	12.0	17.2	10.0
800	12.4	19.5	10.5
R. medio	12.2	19.5	10.6
σ_{n-1}	0.2	2.1	0.6

Tabla A.17.-(Continuación). Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R1" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector TCD.

Temp. Nominal (°C)	CO	CO₂	Agua
900	15.5	22.1	8.25
900	15.4	22.1	9.86
900	15.3	19.2	8.01
900	15.6	20.2	7.93
R. medio	15.5	20.9	8.51
σ_{n-1}	0.2	1.6	0.91

Tabla A.18.- Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R2" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector TCD.

Temp. Nominal (°C)	CO	CO₂	Agua
500	6.04	8.68	7.60
500	5.91	8.34	8.70
500	6.09	8.53	6.23
500	5.96	8.33	7.70
R. medio	6.00	8.47	7.55
σ_{n-1}	0.80	0.17	1.01
600	6.21	9.50	10.3
600	6.30	9.78	12.6
600	6.14	9.80	12.7
600	6.30	9.50	11.8
R. medio	6.23	9.59	11.9
σ_{n-1}	0.07	0.19	1.1
700	6.80	11.5	13.5
700	6.90	11.9	15.1
700	6.30	12.0	16.6
700	6.40	11.1	16.1
R. medio	6.60	11.6	15.3
σ_{n-1}	0.29	0.40	1.4
800	11.0	18.0	12.5
800	10.7	18.3	13.9
800	11.5	17.7	10.5
800	11.1	18.0	---
R. medio	11.1	18.0	12.1
σ_{n-1}	0.3	0.3	1.3

Tabla A.18.-(Continuación). Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R2" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector TCD.

Temp. Nominal (°C)	CO	CO₂	Agua
900	14.0	20.2	10.1
900	14.2	20.2	12.2
900	14.9	19.9	9.80
900	15.0	19.7	9.11
R. medio	14.5	20.0	10.3
σ_{n-1}	0.1	0.3	1.6

Tabla A.19.- Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R3" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector TCD.

Temp. Nominal (°C)	CO	CO ₂	Agua
500	6.04	8.60	7.61
500	5.86	8.45	7.43
500	6.21	8.40	7.51
500	6.00	8.30	7.49
R. medio	6.02	8.43	7.51
σ_{n-1}	0.14	0.12	0.07
600	6.31	9.46	11.0
600	6.18	9.01	11.5
600	6.20	9.86	10.0
600	6.15	9.42	12.5
R. medio	6.21	9.43	11.2
σ_{n-1}	0.07	0.35	1.0
700	6.51	11.0	16.2
700	6.31	11.3	14.9
700	6.43	12.0	14.1
700	6.38	10.1	15.8
R. medio	6.40	11.1	15.2
σ_{n-1}	0.08	0.8	0.9
800	11.1	17.0	12.6
800	12.0	16.6	12.3
800	10.0	17.6	11.8
800	10.5	16.0	13.6
R. medio	10.9	17.0	12.6
σ_{n-1}	0.8	0.5	1.0

Tabla A.19.- (Continuación). Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R3" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector TCD.

Temp. Nominal (°C)	CO	CO ₂	Agua
900	13.5	19.7	11.9
900	13.9	18.2	10.5
900	13.2	18.4	10.4
900	13.3	19.1	13.1
R. medio	13.5	18.9	11.5
σ_{n-1}	0.3	0.8	1.7

Tabla A.20.- Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R4" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector TCD.

Temp. Nominal (°C)	CO	CO ₂	Agua
500	6.04	8.50	7.59
500	6.26	8.00	6.59
500	5.84	8.56	7.60
500	5.96	8.45	7.84
500	6.01	8.48	7.26
R. medio	6.02	8.40	7.38
σ_{n-1}	0.15	0.23	0.49
600	6.17	9.30	11.0
600	6.23	9.00	10.5
600	6.17	9.64	11.2
600	6.19	9.31	10.9
R. medio	6.19	9.31	10.9
σ_{n-1}	0.03	0.26	0.3
700	6.26	10.1	15.6
700	6.28	11.1	14.4
700	6.32	10.6	12.9
700	6.34	10.1	16.5
700	6.32	9.98	16.3
R. medio	6.30	10.4	15.1
σ_{n-1}	0.03	0.5	1.5
800	10.6	15.0	13.4
800	10.5	17.0	13.4
800	10.2	16.2	12.6
800	10.6	15.8	12.6
R. medio	10.5	16.0	13.0
σ_{n-1}	0.2	0.9	0.5

Tabla A.20.-(Continuación). Rendimientos de los productos de pirólisis a la salida del reactor secundario para el relleno "R4" en función de la temperatura nominal de pirólisis. Rendimientos en % en peso de lignina seca. Detector TCD.

Temp. Nominal (°C)	CO	CO₂	Agua
900	13.1	19.3	12.0
900	12.0	18.3	10.1
900	14.0	18.2	10.6
900	13.4	17.3	10.9
900	12.7	18.0	10.1
R. medio	13.0	18.2	11.5
σ_{n-1}	0.8	0.7	0.7

Tabla A.21.- Perfiles de temperatura en el reactor secundario para cada uno de los rellenos empleados, cuando la temperatura nominal es de 500°C.

Distancia a la rejilla	R0 Temp. (°C)	R1 Temp. (°C)	R2 Temp. (°C)	R3 Temp (°C)	R4 Temp (°C)
0	335.7	329.0	349.4	328.4	330.1
1	368.5	360.0	386.9	363.0	356.3
2	395.5	390.11	415.5	389.2	384.2
3	419.8	418.9	435.2	415.2	404.3
4	438.1	442.8	448.9	438.3	426.8
5	450.5	455.3	457.8	450.6	441.2
6	457.2	462.9	459.9	457.5	449.5
7	458.5	469.1	460.5	458.5	451.2
8	461.0	468.4	461.3	459.0	453.7
9	456.4	465.6	456.4	459.5	454.6
10	447.5	460.6	445.9	452.5	449.0
11	435.0	445.7	430.1	440.0	437.5
12	420.9	430.6	409.5	425.1	421.0
13	395.6	409.0	390.4	405.9	403.1
14	368.2	384.2	368.8	386.8	386.0
15	337.0	350.3	333.4	353.3	358.0

Tabla A.22.- Perfiles de temperatura en el reactor secundario para cada uno de los rellenos empleados, cuando la temperatura nominal es de 600°C.

Distancia a la rejilla	R0 Temp. (°C)	R1 Temp. (°C)	R2 Temp. (°C)	R3 Temp (°C)	R4 Temp (°C)
0	405.7	412.7	416.6	421.3	409.6
1	441.1	445.9	451.9	450.5	437.3
2	476.8	475.9	482.0	475.1	469.0
3	509.8	504.9	506.6	500.4	491.9
4	534.5	525.4	527.5	527.1	515.4
5	545.7	543.8	539.7	543.0	531.0
6	552.4	553.9	547.1	550.5	540.9
7	554.8	560.3	548.7	551.5	544.3
8	556.2	559.5	549.5	555.3	544.7
9	552.0	555.6	545.3	554.2	546.5
10	538.2	545.8	534.8	548.2	540.6
11	522.0	528.5	519.1	533.7	527.0
12	500.4	510.7	499.1	510.4	510.5
13	469.7	448.7	477.4	491.4	490.2
14	433.2	461.7	449.4	470.0	466.4
15	386.5	413.7	415.5	431.4	432.1

Tabla A.23.- Perfiles de temperatura en el reactor secundario para cada uno de los rellenos empleados, cuando la temperatura nominal es de 700°C.

Distancia a la rejilla	R0 Temp. (°C)	R1 Temp. (°C)	R2 Temp. (°C)	R3 Temp (°C)	R4 Temp (°C)
0	489.0	488.9	496.1	483.6	480.3
1	521.2	532.6	537.8	522.4	514.9
2	560.2	580.8	569.5	549.5	548.4
3	598.5	610.6	598.7	576.8	576.5
4	621.3	633.9	619.1	603.1	603.2
5	636.7	640.2	634.6	623.7	621.2
6	647.9	645.6	637.4	634.3	631.5
7	649.7	647.9	639.7	636.1	634.4
8	650.1	649.5	643.7	640.6	636.2
9	644.4	647.9	639.5	642.1	638.3
10	632.7	640.7	625.7	636.2	631.2
11	606.8	621.1	608.3	620.4	619.4
12	576.7	593.2	589.7	597.6	599.7
13	549.8	565.1	569.2	577.9	575.9
14	505.3	523.9	538.6	542.8	548.8
15	460.8	478.7	504.6	513.4	508.7

Tabla A.24.- Perfiles de temperatura en el reactor secundario para cada uno de los rellenos empleados, cuando la temperatura nominal es de 800°C.

Distancia a la rejilla	R0 Temp. (°C)	R1 Temp. (°C)	R2 Temp. (°C)	R3 Temp (°C)	R4 Temp (°C)
0	564.3	576.6	568.4	564.0	548.2
1	608.4	615.8	612.8	603.6	601.2
2	641.2	648.3	649.8	628.8	637.9
3	670.1	672.6	677.3	660.5	669.8
4	698.0	700.9	704.8	689.2	697.2
5	715.7	721.5	719.4	708.6	713.1
6	727.1	731.1	729.2	723.9	724.2
7	732.6	736.0	734.6	731.3	728.5
8	736.3	740.9	736.4	735.2	732.5
9	733.4	738.4	730.0	735.1	730.1
10	726.4	736.6	719.4	726.7	722.9
11	708.6	717.4	701.1	710.0	705.8
12	680.8	694.2	670.1	679.1	679.7
13	650.7	660.6	636.8	654.5	650.8
14	618.1	620.8	609.4	624.8	617.2
15	575.9	574.4	565.0	587.7	576.6

Tabla A.25.- Perfiles de temperatura en el reactor secundario para cada uno de los rellenos empleados, cuando la temperatura nominal es de 900°C.

Distancia a la rejilla	R0 Temp. (°C)	R1 Temp. (°C)	R2 Temp. (°C)	R3 Temp (°C)	R4 Temp (°C)
0	646.6	632.3	635.5	675.0	643.6
1	697.6	698.8	690.0	713.3	688.3
2	734.6	739.9	729.7	743.8	725.0
3	770.4	777.7	764.3	779.5	760.1
4	796.2	805.9	791.8	805.3	781.7
5	816.0	822.8	815.5	822.6	803.0
6	824.6	828.9	826.8	830.9	811.8
7	828.5	833.5	830.6	835.1	814.7
8	830.0	835.6	831.8	835.6	816.8
9	826.3	831.9	827.5	828.3	817.5
10	811.5	813.0	811.4	812.7	808.8
11	788.2	790.3	790.4	783.8	788.4
12	756.7	758.7	749.5	756.3	766.1
13	722.5	724.9	709.6	720.6	735.0
14	680.2	688.5	660.0	673.2	699.2
15	635.0	625.5	620.2	629.4	665.0

Tabla A.26.- Coeficientes de los polinomios de grado 4 de los ajustes de los perfiles de temperatura en función de la posición.

$$T = a + bL + cL^2 + dL^3 + eL^4 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

R0	a	b	c	d	e
Tn=500°C	333.303	41.4153	-4.88112	0.288816	-0.0099144
Tn=600°C	401.704	49.1525	-5.1784	0.249289	-0.0085019
Tn=700°C	483.418	49.0561	-4.33468	0.14802	-0.0058017
Tn=800°C	562.018	50.1743	-5.00743	0.256892	-0.0096315
Tn=900°C	644.871	58.1173	-6.1237	0.29972	-0.0103827

R1	a	b	c	d	e
Tn=500°C	326.321	39.7402	-3.20589	0.0801966	-0.0024023
Tn=600°C	408.799	43.8957	-4.44113	0.230564	-0.0086303
Tn=700°C	486.688	59.7339	-7.7659	0.484091	-0.0156848
Tn=800°C	574.249	46.7641	-4.86701	0.303935	-0.0126478
Tn=900°C	631.833	73.4869	-9.79421	0.636268	-0.0210066

R2	a	b	c	d	e
Tn=500°C	349	43.8688	-6.02922	0.376449	-0.0116964
Tn=600°C	413.311	46.1477	-5.69161	0.345261	-0.0115478
Tn=700°C	491.849	54.9049	-7.53813	0.498548	-0.0158994
Tn=800°C	567.233	50.6737	-4.88767	0.20005	-0.0068046
Tn=900°C	636.11	55.5352	-4.28211	0.069622	-0.0025166

Tabla A.26.- (Continuación). Coeficientes de los polinomios de grado 4 de los ajustes de los perfiles de temperatura en función de la posición.

$$T = a + bL + cL^2 + dL^3 + eL^4 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

R3	a	b	c	d	e
Tn=500°C	326.317	41.522	-4.31841	0.203872	-0.0061846
Tn=600°C	417.121	38.5489	-3.52972	0.156747	-0.0059773
Tn=700°C	480.893	44.8811	-4.38143	0.224986	-0.0083078
Tn=800°C	560.825	44.7996	-3.8427	0.180692	-0.0079906
Tn=900°C	670.995	47.9448	-4.22029	0.144886	-0.0061685

R4	a	b	c	d	e
Tn=500°C	327.075	35.0323	-3.03867	0.112077	-0.0037911
Tn=600°C	404.814	41.2937	-4.3784	0.250046	-0.0090059
Tn=700°C	476.118	46.5805	-4.6852	0.24223	-0.0084819
Tn=800°C	548.455	56.5989	-6.06057	0.314533	-0.0103513
Tn=900°C	640.432	55.7244	-6.27048	0.354934	-0.0120233

Tabla A.27.- Valores de los parámetros de la ecuación [7.8] para las diferentes condiciones experimentales.

Temperatura nominal (°C)	Relleno	P₁	P₂
500	R0	0.1209	0.7792
	R1	0.0869	0.7025
	R2	0.0817	0.5281
	R3	0.0474	0.4268
	R4	0.0462	0.3648
600	R0	0.1376	0.7026
	R1	0.0991	0.6281
	R2	0.0932	0.4589
	R3	0.0537	0.3716
	R4	0.0523	0.3146
700	R0	0.1543	0.6260
	R1	0.1114	0.5536
	R2	0.1047	0.3897
	R3	0.0601	0.3164
	R4	0.0585	0.2643
800	R0	0.1710	0.5493
	R1	0.1236	0.4792
	R2	0.1163	0.3205
	R3	0.0664	0.2612
	R4	0.0646	0.2141
900	R0	0.1877	0.4727
	R1	0.1358	0.4047
	R2	0.1278	0.2513
	R3	0.0727	0.2059
	R4	0.0708	0.1638

LISTADO DE PROGRAMAS USADOS EN LA PRESENTE MEMORIA.**PROGRAMA GA3P**

Este programa ajusta los datos de pirólisis a una cinética de orden 1 utilizando el método de Gauss Seidel.

```
CLS
20 DIM T(40), R(40), RCAL(40)
40 READ ND: REM ND= NUMERO DE DATOS
60 FOR I = 1 TO ND
    70 READ T(I), R(I)
80 NEXT I

100 READ AO, K, RIN: PRINT "Valor inicial to =", AO: PRINT "Valor inicial k
=", K
105 PRINT "Valor inicial rend. infinito=", RIN
110 READ C: PRINT " Valor t student 95% para interv. confianza 90%=", C
120 A11 = 0
130 FOR I = 1 TO ND
    140 A11 = A11 + R(I)
150 NEXT I
160 A1 = 0
170 A2 = 0
180 A3 = 0
190 A4 = 0
200 A5 = 0
210 A6 = 0: A7 = 0: A8 = 0: A9 = 0: A10 = 0
220 FOR I = 1 TO ND
    230 RCAL(I) = RIN * (1 - EXP(-K * (T(I) - AO)))
    240 B2 = RIN * (EXP(-K * (T(I) - AO))) * (T(I) - AO)
    250 B1 = -RIN * (EXP(-K * (T(I) - AO))) * K
    255 B3 = RCAL(I) / RIN
    260 B4 = R(I) - RCAL(I)
    270 A1 = A1 + B1 * B1
    280 A2 = A2 + B1 * B2
    290 A3 = A3 + B1 * B3
    300 A4 = A4 + B2 * B2
    310 A5 = A5 + B2 * B3
    320 A6 = A6 + B3 * B3
    325 A7 = A7 + B1 * B4
    326 A8 = A8 + B2 * B4
    327 A9 = A9 + B3 * B4
```

```

328 A10 = A10 + B4 * B4
330 NEXT I
340 DETA = A1 * A4 * A6 + 2 * A2 * A5 * A3 - A3 * A3 * A4 - A5 * A5 * A1 -
A2 * A2 * A6
341 C1 = A4 * A6 - A5 * A5
342 C2 = -(A2 * A6 - A5 * A3)
343 C3 = A2 * A5 - A3 * A4
344 C4 = A1 * A6 - A3 * A3
345 C6 = A1 * A4 - A2 * A2
347 C5 = -(A1 * A5 - A2 * A3)
350 ITO = (A7 * C1 + A8 * C2 + A9 * C3) / DETA
360 IK = (A7 * C2 + A8 * C4 + A9 * C5) / DETA
365 IRIN = (A7 * C3 + A8 * C5 + A9 * C6) / DETA
370 IF ABS(ITO) < .00001 THEN GOTO 410
380 AO = AO + ITO
390 K = K + IK
391 RIN = RIN + IRIN
400 GOTO 160
410 PRINT " tiempo    rend exper.    rend calc "
420 FOR I = 1 TO ND
430 PRINT T(I), R(I), RCAL(I)
440 NEXT I
450 SY = (A10 / (ND - 3)) ^ .5
460 STO = SY * ((C1 / DETA) ^ .5) * C
470 SK = SY * ((C4 / DETA) ^ .5) * C
475 SRIN = SY * ((C6 / DETA) ^ .5) * C
PRINT
480 PRINT "to= "; AO; "+ - "; STO
PRINT
490 PRINT "Constante cin,tica k= "; K; "+ - "; SK
PRINT
495 PRINT "Rend. infinito= "; RIN; "+ - "; SRIN
PRINT
500 PRINT "INCR. to= "; ITO
510 PRINT "INCR. constante k= "; IK
515 PRINT "Incr. Ren. a tiempo infinito = "; IRIN
520 PRINT "DESVIACION TIPICA= "; SY
530 CV = (SY * ND * 100) / A11
540 PRINT "Coeficiente variation en % = "; CV
550 END
560 DATA 5: REM NUMERO DE DATOS

DATA 1, .1547      : REM DATOS tiempo, rendimiento
DATA 2, .434

```

DATA 3, .6037
DATA 5, .6402
DATA 10, .6526

580 DATA .1,.54,77.0,2.45 : REM A0, K, RIN, C
REM A0= TIEMPO DE INDUCCION, K=CTE CINETICA, RIN=REND INFI.
C=T DE STUDENT

PROGRAMA MULTI-C.

Este programa ajusta simultáneamente cuatro curvas de TG utilizando el modelo de la "Función C".

```
CLS
ON KEY(9) GOSUB IMPRESION
KEY(9) ON
ON KEY(1) GOSUB 2090
KEY(1) ON

REM **** MATRICES Y VARIABLES ****
DEFDBL K
DIM X(4, 1000), TIEM(4, 1000), XEXP(4, 1000), T(4, 1000), W(4, 500, 3)
DIM CC(1000), TC(1000)
DIM CONT(4)

REM *** LECTURA DE DATOS ***
OPEN "A:LC2M.PRN" FOR INPUT AS #1
OPEN "A:LC4M.PRN" FOR INPUT AS #2
OPEN "A:L50M.PRN" FOR INPUT AS #3
OPEN "A:LCRAMPM.PRN" FOR INPUT AS #4

LOCATE 10, 10: PRINT "CARGANDO LOS DATOS DEL FICHERO"

FOR AR = 1 TO 4

    WHILE NOT EOF(AR)
        CONT(AR) = CONT(AR) + 1
        INPUT #AR, T(AR, CONT(AR)), TIEM(AR, CONT(AR)),
            XEXP(AR, CONT(AR)), RR, RR: T(AR, CONT(AR)) = T(AR,
            CONT(AR)) + 273
    WEND
    CLOSE #AR
    INCTI(AR) = TIEM(AR, 2) - TIEM(AR, 1)
    LOCATE 12, 10: PRINT "NUMERO DE PUNTOS="; CONT(AR)
    LOCATE 14, 10: PRINT "INCREMENTO DE TIEMPO="; INCTI(AR)
NEXT AR
```

```
LOCATE 16, 10: PRINT "CARGANDO DATOS DE LA CURVA C"
```

```
OPEN "A:\CURVAC.DAT" FOR INPUT AS #5
  WHILE NOT EOF(5)
    CONT2 = CONT2 + 1
    INPUT #5, TC(CONT2), CC(CONT2): TC(CONT2) = TC(CONT2) +
    273:
  WEND
CLOSE #5
```

```
LOCATE 20, 10: PRINT "PRESIONA CUALQUIER TECLA"
ESPERAR:
IF INKEY$ = "" THEN GOTO ESPERAR
PRINT "***** CALCULANDO *****"
```

Subrutina simplex flexible. Se pone en cursiva para distinguirla del cuerpo principal del programa.

```
REM ***** SIMPLEX *****

290 DIM S(20), C(1, 20), P(20, 20)
300 N1 = 4: REM NUMERO DE PARAMETROS ***
310 FOR I = 1 TO N1
320 READ P(I, I)
330 NEXT I
340 FOR I = 1 TO N1 + 1: FOR J = 1 TO N1: P(I, J) = P(I, J): NEXT J: NEXT I
350 FOR I = 1 TO N1: P(I, I) = 1.2 * P(I, I): NEXT I
360 DX(1) = 0
370 N2 = 0
380 N8 = 1
390 N9 = 1: M1 = 2: M2 = .5
400 S9 = N1 + 2
410 GOSUB 1290
420 REM busca la menor funcion objetivo=m3
430 M3 = S(1)
440 M4 = 1
450 FOR I = 1 TO N1 + 1
460 IF S(I) > M3 THEN GOTO 490
470 M3 = S(I)
480 M4 = I
490 NEXT I
500 PRINT M3
510 IF M3 < N2 THEN GOTO 2090
520 REM busca la mayor funciøn objetivo=m5
```

```

530 M5 = S(1)
540 M6 = I
550 FOR I = 1 TO N1 + 1
560 PRINT S(I), I
570 IF S(I) < M5 THEN GOTO 640
580 M5 = S(I)
590 M6 = I
600 M7 = I
610 FOR J = 1 TO N1
620 P(S9, J) = P(M6, J)
630 NEXT J
640 NEXT I
650 PRINT M4, M6, "BUSCANDO EL MINIMO", M3, M5: REM, "CV="; (M3 /
(N - 6)) ^ (1 / 2) * 100 / .0479
660 REM BUSCA LA SEGUNDA FUNCION OBJETIVO
670 IF M6 <> 1 THEN GOTO 700
680 S5 = S(2)
690 GOTO 720
700 S5 = S(1)
710 S6 = I
720 FOR IA = 1 TO N1 + 1
730 IF IA = M6 THEN GOTO 760
740 IF S(IA) < S5 THEN GOTO 760
750 S5 = S(IA)
760 S6 = IA
770 NEXT IA
780 R9 = M5 - M3
790 IF R9 < R1 THEN GOTO 2090
800 GOSUB 1360
810 REM reflexiøn
820 FOR N7 = 1 TO N1
830 P(M6, N7) = (1 + N9) * C(1, N7) - N9 * P(M6, N7): P(M6, N7) =
ABS(P(M6, N7))
840 NEXT N7
850 PRINT "R E F L E X I O N"
860 GOSUB 1470
870 IF S(M6) < M3 THEN GOTO 1120
880 IF S(M6) > S5 THEN GOTO 900
890 GOTO 520
900 IF S(M6) > M5 THEN GOTO 920
910 GOTO 950
920 FOR I = 1 TO N1
930 P(M6, I) = P(S9, I)
940 NEXT I
950 REM contracciøn

```

```

960 FOR N7 = 1 TO N1
970 P(M6, N7) = M2 * P(M6, N7) + (1 - M2) * C(1, N7): P(M6, N7) =
ABS(P(M6, N7))
980 NEXT N7
990 GOSUB 1470
1000 IF S(M6) >= M5 THEN GOTO 1030
1010 PRINT "CONTRACCION", M3, M5, M4, M6
1020 GOTO 420
1030 FOR N6 = 1 TO N1 + 1
1040 FOR N7 = 1 TO N1
1050 IF N6 = M4 THEN 1080
1060 P(N6, N7) = .5 * (P(N6, N7) + P(M4, N7))
1070 NEXT N7
1080 NEXT N6
1090 GOSUB 1290
1100 PRINT "CAMBIO TODO"
1110 GOTO 430
1120 REM extensioñ
1130 PRINT "S(m6)= ", S(M6), M3
1140 FOR N7 = 1 TO N1
1150 P(M6, N7) = M1 * P(M6, N7) + (1 - M1) * C(1, N7): P(S9, N7) = P(M6,
N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
1160 NEXT N7
1170 M3 = S(M6)
1180 M4 = M6
1190 GOSUB 1470
1200 IF S(M6) > M3 THEN GOTO 1230
1210 M3 = S(M6)
1220 GOTO 520
1230 FOR N7 = 1 TO N1
1240 P(M6, N7) = (P(S9, N7) - (1 - M1) * C(1, N7)) / M1
1250 NEXT N7
1260 PRINT M3, "ES AUN LA MENOR"
1270 S(M6) = M3
1280 GOTO 520
1290 REM ajuste
1300 FOR N6 = 1 TO N1 + 1
1310 M6 = N6
1320 GOSUB 1470
1330 S(N6) = S(M6)
1340 NEXT N6
1350 RETURN
1360 REM calculo del centroide
1370 FOR I = 1 TO N1
1380 C(1, I) = 0

```

```

1390 NEXT I
1400 FOR Q2 = 1 TO N1
1410 FOR Q1 = 1 TO N1 + 1
1420 IF Q1 = M6 THEN 1440
1430 C(1, Q2) = C(1, Q2) + ABS(P(Q1, Q2) / N1)
1440 NEXT Q1
1450 NEXT Q2
1460 RETURN
1470 REM CALCULA LA FUNCION OBJETIVO EN EL VERTICE CAMBIADO
1480 S(M6) = 0: CUENTA = CUENTA + 1
1490 P1 = P(M6, 1): P2 = P(M6, 2): P3 = P(M6, 3): P4 = P(M6, 4): P5 = P(M6,
5)
1500 P6 = P(M6, 6): P7 = P(M6, 7): P8 = P(M6, 8): P9 = P(M6, 9): P10 =
P(M6, 10):
FO = 0
REM *****

```

FUNCION:

DEF FNA (K, E, T, W, RI) = K * EXP(-E * (1 / T - .001)) * ABS((W - RI))

FOR AR = 1 TO 4

T(AR, 0) = T(AR, 1)

NP = 50

R = .43 * P1

INCTR = (TC(CONT2) - TC(1)) / NP

FOR II = 1 TO CONT(AR)

X(AR, II) = 0

INCT = T(AR, II) - T(AR, II - 1)

T = T(AR, II - 1)

FOR JJ = 1 TO NP

TR = TC(1) + INCTR * JJ - INCTR / 2

GOSUB CURVAC

W(AR, JJ, 0) = C * INCTR

SUMA = SUMA + W(AR, JJ, 0)

WINF = C * INCTR * R: SUMA2 = SUMA2 + WINF

IF II = 1 THEN W(AR, JJ, 1) = W(AR, JJ, 0)

GOSUB EA

IF E <= 0 THEN E = ABS(E): PRINT "E NEGATIVO"

IF TR > T(AR, II) THEN GOTO SALTO

K1 = FNA(K, E, T, W(AR, JJ, 1), WINF) * INCTI(AR)

K2 = FNA(K, E, T + INCT / 2, W(AR, JJ, 1) + K1 / 2, WINF) * INCTI(AR)

```

K3 = FNA(K, E, T + INCT / 2, W(AR, JJ, 1) + K2 / 2,
WINF) * INCTI(AR)
K4 = FNA(K, E, T + INCT, W(AR, JJ, 1) + K3, WINF) *
INCTI(AR)

INCW = 1 / 6 * (K1 + 2 * K2 + 2 * K3 + K4)
SALTO:
W(AR, JJ, 2) = W(AR, JJ, 1) - INCW
IF W(AR, JJ, 2) < WINF THEN W(AR, JJ, 2) = WINF
W(AR, JJ, 1) = W(AR, JJ, 2)
W(AR, JJ, 2) = 0
X(AR, II) = X(AR, II) + W(AR, JJ, 1)
INCW = 0
NEXT JJ
REM PRINT X(AR,II),XEXP(AR,II),SUMA:SUMA=0
:SUMA2=0
IF IMPRE = 1 THEN PRINT #6, T(AR, II), TIEM(AR, II),
XEXP(AR, II), X(AR, II)
FO = FO + (X(AR, II) - XEXP(AR, II)) ^ 2
S(M6) = FO
NEXT II
NEXT AR

FOR F = 1 TO N1
PRINT "P("; F; ")= "; P(M6, F)
IF IMPRE = 1 THEN FOR F = 1 TO N1: PRINT #6, P(M6, F): NEXT F
NEXT F

PRINT "FO("; CUENTA; ")= "; FO
IF IMPRE = 1 THEN PRINT #6, FO: CLOSE #6: PRINT "STOP": END

REM *****
RETURN
2090 PRINT : PRINT "Stop": STOP: RETURN
IMPRESION:
IMPRE = 1
OPEN "A:\R-MULC2.PRN" FOR OUTPUT AS #6
FO=0:GOTO FUNCION

REM **** SUBRUTINA CURVA C ****
CURVAC:
T1 = INT(TR) - 273
T2 = INT(TR) - 273 + 1

```

C = CC(T1) + (CC(T2) - CC(T1)) * (TR - 273 - T1) / (T2 - T1)
RETURN

DATA .9695, 4058, 21.6, 50.83

REM **** ENERGIA DE ACTIVACION, FACTOR PRE EXPONENCIAL ***

EA:

te = TR - 273

E = P2+P3*TE

K = P4+P5*TE

RETURN

PROGRAMA CIN1

Este programa ajusta los datos experimentales obtenidos en la descomposición primaria de un material (lignina en este caso) utilizando el modelo cinético comentado en la presente memoria.

La estructuración del programa es idéntica a la presentada para el programa de ajuste MULTI-C

```

CLS
ON KEY(9) GOSUB IMPRESION
KEY(9) ON
ON KEY(1) GOSUB 2090
KEY(1) ON

REM **** MATRICES Y VARIABLES ****
DIM TEM(50), TIEM(50), XEXP(50), XCAL(50)
REM *** LECTURA DE DATOS ***

OPEN "A:\KRAFT.PRN" FOR INPUT AS #1

LOCATE 10, 10: PRINT "CARGANDO LOS DATOS DEL FICHERO"

WHILE NOT EOF(1)
    CONT = CONT + 1
    INPUT #1, TEM(CONT), TIEM(CONT), XEXP(CONT): TEM(CONT) =
    TEM(CONT) + 273.15
WEND
CLOSE #1

CLS
LOCATE 20, 10: PRINT "PRESIONA CUALQUIER TECLA"
ESPERAR:
IF INKEY$ = "" THEN GOTO ESPERAR
CLS
PRINT "***** CALCULANDO *****"

```

Dado que en el programa MULTI-C se presenta la subrutina del simplex-flexible, se presenta en este listado en tamaño de letra pequeño.

```

REM ***** SIMPLEX *****
290 DIM S(20), C(1, 20), P(20, 20)
300 N1 = 5: REM NUMERO DE PARAMETROS *****
310 FOR I = 1 TO N1
320 READ P(1, I)

```



```

330 NEXT I
340 FOR I = 1 TO N1 + 1: FOR J = 1 TO N1: P(I, J) = P(1, J): NEXT J: NEXT I
350 FOR I = 1 TO N1: P(I, I) = 1.2 * P(1, I): NEXT I
360 DX(1) = 0
370 N2 = 0
380 N8 = 1
390 N9 = 1: M1 = 2: M2 = .5
400 S9 = N1 + 2
410 GOSUB 1290
420 REM busca la menor funcion objetivo=m3
430 M3 = S(1)
440 M4 = 1
450 FOR I = 1 TO N1 + 1
460 IF S(I) > M3 THEN GOTO 490
470 M3 = S(I)
480 M4 = I
490 NEXT I
500 PRINT M3
510 REM IF M3 < N2 THEN GOTO 2090
520 REM busca la mayor funciøn objetivo=m5
530 M5 = S(1)
540 M6 = 1
550 FOR I = 1 TO N1 + 1
560 PRINT S(I), I
570 IF S(I) < M5 THEN GOTO 640
580 M5 = S(I)
590 M6 = I
600 M7 = I
610 FOR J = 1 TO N1
620 P(S9, J) = P(M6, J)
630 NEXT J
640 NEXT I
650 PRINT M4, M6, "BUSCANDO EL MINIMO", M3, M5: REM , "CV="; (M3 / (N - 6)) ^ (1 / 2) * 100 / .0479
660 REM BUSCA LA SEGUNDA FUNCION OBJETIVO
670 IF M6 <> 1 THEN GOTO 700
680 S5 = S(2)
690 GOTO 720
700 S5 = S(1)
710 S6 = 1
720 FOR IA = 1 TO N1 + 1
730 IF IA = M6 THEN GOTO 760
740 IF S(IA) < S5 THEN GOTO 760
750 S5 = S(IA)
760 S6 = IA
770 NEXT IA
780 R9 = M5 - M3
790 IF R9 < R1 THEN GOTO 2090
800 GOSUB 1360
810 REM reflexiøn
820 FOR N7 = 1 TO N1
830 P(M6, N7) = (1 + N9) * C(1, N7) - N9 * P(M6, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
840 NEXT N7
850 PRINT "REFLEXION"
860 GOSUB 1470
870 IF S(M6) < M3 THEN GOTO 1120
880 IF S(M6) > S5 THEN GOTO 900
890 GOTO 520
900 IF S(M6) > M5 THEN GOTO 920
910 GOTO 950
920 FOR I = 1 TO N1
930 P(M6, I) = P(S9, I)
940 NEXT I
950 REM contracciøn
960 FOR N7 = 1 TO N1
970 P(M6, N7) = M2 * P(M6, N7) + (1 - M2) * C(1, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
980 NEXT N7
990 GOSUB 1470
1000 IF S(M6) >= M5 THEN GOTO 1030

```

```

1010 PRINT "CONTRACCION", M3, M5, M4, M6
1020 GOTO 420
1030 FOR N6 = 1 TO N1 + 1
1040 FOR N7 = 1 TO N1
1050 IF N6 = M4 THEN 1080
1060 P(N6, N7) = .5 * (P(N6, N7) + P(M4, N7))
1070 NEXT N7
1080 NEXT N6
1090 GOSUB 1290
1100 PRINT "CAMBIO TODO"
1110 GOTO 430
1120 REM extensión
1130 PRINT "S(m6)= ", S(M6), M3
1140 FOR N7 = 1 TO N1
1150 P(M6, N7) = M1 * P(M6, N7) + (1 - M1) * C(1, N7): P(S9, N7) = P(M6, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
1160 NEXT N7
1170 M3 = S(M6)
1180 M4 = M6
1190 GOSUB 1470
1200 IF S(M6) > M3 THEN GOTO 1230
1210 M3 = S(M6)
1220 GOTO 520
1230 FOR N7 = 1 TO N1
1240 P(M6, N7) = (P(S9, N7) - (1 - M1) * C(1, N7)) / M1
1250 NEXT N7
1260 PRINT M3, "ES AUN LA MENOR"
1270 S(M6) = M3
1280 GOTO 520
1290 REM ajuste
1300 FOR N6 = 1 TO N1 + 1
1310 M6 = N6
1320 GOSUB 1470
1330 S(N6) = S(M6)
1340 NEXT N6
1350 RETURN
1360 REM calculo del centroide
1370 FOR I = 1 TO N1
1380 C(1, I) = 0
1390 NEXT I
1400 FOR Q2 = 1 TO N1
1410 FOR Q1 = 1 TO N1 + 1
1420 IF Q1 = M6 THEN 1440
1430 C(1, Q2) = C(1, Q2) + ABS(P(Q1, Q2)) / N1)
1440 NEXT Q1
1450 NEXT Q2
1460 RETURN
1470 REM CALCULA LA FUNCION OBJETIVO EN EL VERTICE CAMBIADO
1480 S(M6) = 0: CUENTA = CUENTA + 1
1490 P1 = P(M6, 1): P2 = P(M6, 2): P3 = P(M6, 3): P4 = P(M6, 4): P5 = P(M6, 5)
1500 P6 = P(M6, 6): P7 = P(M6, 7): P8 = P(M6, 8): P9 = P(M6, 9): P10 = P(M6, 10): P11 = P(M6, 11): P12 = P(M6, 12):
FO = 0
REM *****

```

FUNCION:

REM **** PARAMETROS NECESARIOS *****

CP = 1900: REM J/KG  C, CALOR ESPECIFICO

INCH = P5: REM J/KG , ENTALPIA DE REACCION, ENDOTERMICA

NP = 100

REM ***** DEFINICION DE FUNCIONES *****

```

DEF FNH1 (H1, T)
    K1 = P1 * EXP(-P2 * (1 / T - .001))
    FNH1 = -K1 * ABS(H1)
END DEF

DEF FNTC (T, X, TN, DD)
    FNTC = P3 / (1 - X) * (TN - T) - INCH * DD / (CP * (1 - X))
END DEF

DEF FNTE (T, X, DD)
    FNTE = P4 / (1 - X) * (423.15 - T) - INCH * DD / (CP * (1 - X))
END DEF

```

REM ***** ETAPA DE CALEFACCION *****

FOR NN = 1 TO CONT

```

    H1 = 1
    X1 = 0
    TE = 423.15
    TIEMPO = 0

```

FOR TI = 0 TO TIEM(NN) STEP TIEM(NN) / NP

```

    INCTI = TIEM(NN) / NP
    TIEMPO = TIEMPO + INCTI
    TN = 20000 * TI + 423.15
    IF TN >= TEM(NN) THEN TN = TEM(NN)

```

```

    RR = 2.48955-.00453666*TEM(NN)+2.40155E-6*TEM(NN)^2

```

REM ***** INTEGRACION DE LAS ECUACIONES

```

    DD = -FNH1(H1, TE) * (1 - RR)

```

```

    KK1 = FNH1(H1, TE) * INCTI
    MM1 = -KK1 * (1 - RR)
    LL1 = FNTC(TE, X1, TN, DD) * INCTI

```

```

    KK2 = FNH1(H1 + KK1 / 2, TE + LL1 / 2) * INCTI
    MM2 = -KK2 * (1 - RR)
    LL2 = FNTC(TE + LL1 / 2, X1 + MM1 / 2, TN, DD) * INCTI

```

$$\begin{aligned} \text{KK3} &= \text{FNH1}(\text{H1} + \text{KK2} / 2, \text{TE} + \text{LL2} / 2) * \text{INCTI} \\ \text{MM3} &= -\text{KK3} * (1 - \text{RR}) \\ \text{LL3} &= \text{FNTE}(\text{TE} + \text{LL2} / 2, \text{X1} + \text{MM2} / 2, \text{TN}, \text{DD}) * \text{INCTI} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{KK4} &= \text{FNH1}(\text{H1} + \text{KK3}, \text{TE} + \text{LL3}) * \text{INCTI} \\ \text{MM4} &= -\text{KK4} * (1 - \text{RR}) \\ \text{LL4} &= \text{FNTE}(\text{TE} + \text{LL3}, \text{X1} + \text{MM3}, \text{TN}, \text{DD}) * \text{INCTI} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{INCH1} &= 1 / 6 * (\text{KK1} + 2 * \text{KK2} + 2 * \text{KK3} + \text{KK4}) \\ \text{INCX1} &= 1 / 6 * (\text{MM1} + 2 * \text{MM2} + 2 * \text{MM3} + \text{MM4}) \\ \text{INCTE} &= 1 / 6 * (\text{LL1} + 2 * \text{LL2} + 2 * \text{LL3} + \text{LL4}) \end{aligned}$$

IF H1 < 0 THEN H1 = 0
IF X1 > .999 THEN X1 = .999

H1 = H1 + INCH1
X1 = X1 + INCX1
TE = TE + INCTE

IF H1<0 THEN H1=0
IF X1 > .999 THEN X1=.999

NEXT TI

REM ***** ETAPA DE ENFRIAMIENTO *****

ENFRIA:

TIEMPO = TIEMPO + INCTI

RR = 2.48955-.00453666*TEM(NN)+2.40155E-6*TEM(NN)^2

REM ***** INTEGRACION DE LAS ECUACIONES *****

DD = -FNH1(H1, TE) * (1 - RR)

KK1 = FNH1(H1, TE) * INCTI
MM1 = -KK1 * (1 - RR)
LL1 = FNTE(TE, X1, DD) * INCTI

KK2 = FNH1(H1 + KK1 / 2, TE + LL1 / 2) * INCTI
MM2 = -KK2 * (1 - RR)
LL2 = FNTE(TE + LL1 / 2, X1 + MM1 / 2, DD) * INCTI

KK3 = FNH1(H1 + KK2 / 2, TE + LL2 / 2) * INCTI
MM3 = -KK3 * (1 - RR)
LL3 = FNTE(TE + LL2 / 2, X1 + MM2 / 2, DD) * INCTI

```

KK4 = FNH1(H1 + KK3, TE + LL3) * INCTI
MM4 = -KK4 * (1 - RR)
LL4 = FNTE(TE + LL3, X1 + MM3, DD) * INCTI

INCH1 = 1 / 6 * (KK1 + 2 * KK2 + 2 * KK3 + KK4)
INCX1 = 1 / 6 * (MM1 + 2 * MM2 + 2 * MM3 + MM4)
INCTE = 1 / 6 * (LL1 + 2 * LL2 + 2 * LL3 + LL4)

IF INCH1 > 0 THEN INCH1 = 0
IF INCX1 < 0 THEN INCX1 = 0

IF H1 < 0 THEN H1 = 0
IF X1 > .999 THEN X1 = .999

H1 = H1 + INCH1
X1 = X1 + INCX1
TE = TE + INCTE

IF H1 < 0 THEN H1 = 0
IF X1 > .999 THEN X1 = .999
IF TE < 423.15 THEN TE = 423.15

IF INCX1 / INCTI < .001 THEN GOTO SALTO
REM IF TE < (473.15) THEN GOTO SALTO
GOTO ENFRIA
SALTO:

XCAL(NN) = X1

REM FO = FO + ((XCAL(NN) - XEXP(NN)) / (XCAL(NN) +
XEXP(NN))) ^ 2
FO = FO + (XCAL(NN) - XEXP(NN))^2
IF IMPRE = 1 THEN PRINT #6, TIEM(NN), XEXP(NN), XCAL(NN)
NEXT NN
PRINT FO

REM *****

S(M6) = FO
FOR F = 1 TO N1
    PRINT "P("; F; ") = "; P(M6, F)
NEXT F
IF IMPRE = 1 THEN FOR F = 1 TO N1: PRINT #6, P(M4, F): NEXT F
PRINT "FO("; CUENTA; ") = "; FO

```

```
IF IMPRE = 1 THEN PRINT #6, FO: CLOSE #6: PRINT "STOP": END
```

```
REM *****  
RETURN  
REM *****
```

```
2090 PRINT : PRINT "Stop": STOP: RETURN
```

```
IMPRESION:
```

```
IMPRE = 1
```

```
P1 = P(M4, 1): P2 = P(M4, 2): P3 = P(M4, 3): P5 = P(M4, 5): P6 = P(M4, 6)
```

```
P7 = P(M4, 7): P8 = P(M4, 8): P9 = P(M4, 9): P10 = P(M4, 10): P11 = P(M4,
```

```
11): P12 = P(M4, 12): FO = 0
```

```
OPEN "A:\R-KRAFT.PRN" FOR OUTPUT AS #6
```

```
FO = 0: GOTO FUNCION
```

```
REM DATA 1, 8000, 5, .1
```

```
DATA 19049.63, 12601.31, 0.212879, .208029, 377839.5
```

PROGRAMA RTD.

Este programa halla la deconvolución de las curvas de distribución de tiempos de residencia del sistema reactor-columna y de la columna para hallar la función de distribución de tiempos de residencia en el reactor.

CLS

ON KEY(9) GOSUB IMPRESION

KEY(9) ON

ON KEY(1) GOSUB 2090

KEY(1) ON

DIM TIEMT(10000), F(1000)

DIM XS1(200), XS2(200), AS0(200), AS1(200), AS2(200), AS3(200)

DIM XE1(200), XE2(200), AE0(200), AE1(200), AE2(200), AE3(200)

GOSUB INICIO

REM ***** SIMPLEX *****

290 DIM S(20), C(1, 20), P(20, 20)

300 N1 = 3: REM NUMERO DE PARAMETROS *****

310 FOR I = 1 TO N1

320 READ P(I, 1)

330 NEXT I

340 FOR I = 1 TO N1 + 1: FOR J = 1 TO N1: P(I, J) = P(I, J): NEXT J: NEXT I

350 FOR I = 1 TO N1: P(I, 1) = 1.2 * P(I, 1): NEXT I

360 DX(1) = 0

370 N2 = 0

380 N8 = 1

390 N9 = 1: M1 = 2: M2 = .5

400 S9 = N1 + 2

410 GOSUB 1290

420 REM busca la menor funcion objetivo=m3

430 M3 = S(1)

440 M4 = 1

450 FOR I = 1 TO N1 + 1

460 IF S(I) > M3 THEN GOTO 490

470 M3 = S(I)

480 M4 = I

490 NEXT I

500 PRINT M3

510 IF M3 < N2 THEN GOTO 2090

520 REM busca la mayor funciøn objetivo=m5

530 M5 = S(1)

540 M6 = 1

550 FOR I = 1 TO N1 + 1

560 PRINT S(I), I

570 IF S(I) < M5 THEN GOTO 640

580 M5 = S(I)

590 M6 = I

600 M7 = I

610 FOR J = 1 TO N1

620 P(S9, J) = P(M6, J)

630 NEXT J

640 NEXT I

```

650 PRINT M4, M6, "BUSCANDO EL MINIMO", M3, M5: REM , "CV="; (M3 / (N - 6)) ^ (1 / 2) * 100 / .0479
660 REM BUSCA LA SEGUNDA FUNCION OBJETIVO
670 IF M6 <> 1 THEN GOTO 700
680 S5 = S(2)
690 GOTO 720
700 S5 = S(1)
710 S6 = 1
720 FOR IA = 1 TO N1 + 1
730 IF IA = M6 THEN GOTO 760
740 IF S(IA) < S5 THEN GOTO 760
750 S5 = S(IA)
760 S6 = IA
770 NEXT IA
780 R9 = M5 - M3
790 IF R9 < R1 THEN GOTO 2090
800 GOSUB 1360
810 REM reflexi4n
820 FOR N7 = 1 TO N1
830 P(M6, N7) = (1 + N9) * C(1, N7) - N9 * P(M6, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
840 NEXT N7
850 PRINT "R E F L E X I O N"
860 GOSUB 1470
870 IF S(M6) < M3 THEN GOTO 1120
880 IF S(M6) > S5 THEN GOTO 900
890 GOTO 520
900 IF S(M6) > M5 THEN GOTO 920
910 GOTO 950
920 FOR I = 1 TO N1
930 P(M6, I) = P(S9, I)
940 NEXT I
950 REM contracci4n
960 FOR N7 = 1 TO N1
970 P(M6, N7) = M2 * P(M6, N7) + (1 - M2) * C(1, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7)) ..
980 NEXT N7
990 GOSUB 1470
1000 IF S(M6) >= M5 THEN GOTO 1030
1010 PRINT "C O N T R A C C I O N", M3, M5, M4, M6
1020 GOTO 420
1030 FOR N6 = 1 TO N1 + 1
1040 FOR N7 = 1 TO N1
1050 IF N6 = M4 THEN 1080
1060 P(N6, N7) = .5 * (P(N6, N7) + P(M4, N7))
1070 NEXT N7
1080 NEXT N6
1090 GOSUB 1290
1100 PRINT "C A M B I O  T O D O"
1110 GOTO 430
1120 REM extensi4n
1130 PRINT "S(m6)= ", S(M6), M3
1140 FOR N7 = 1 TO N1
1150 P(M6, N7) = M1 * P(M6, N7) + (1 - M1) * C(1, N7): P(S9, N7) = P(M6, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
1160 NEXT N7
1170 M3 = S(M6)
1180 M4 = M6
1190 GOSUB 1470
1200 IF S(M6) > M3 THEN GOTO 1230
1210 M3 = S(M6)
1220 GOTO 520
1230 FOR N7 = 1 TO N1
1240 P(M6, N7) = (P(S9, N7) - (1 - M1) * C(1, N7)) / M1
1250 NEXT N7
1260 PRINT M3, "E S A U N L A M E N O R"
1270 S(M6) = M3
1280 GOTO 520
1290 REM ajuste
1300 FOR N6 = 1 TO N1 + 1
1310 M6 = N6
1320 GOSUB 1470

```



```

650 PRINT M4, M6, "BUSCANDO EL MINIMO", M3, M5: REM , "CV="; (M3 / (N - 6)) ^ (1 / 2) * 100 / .0479
660 REM BUSCA LA SEGUNDA FUNCION OBJETIVO
670 IF M6 <> 1 THEN GOTO 700
680 S5 = S(2)
690 GOTO 720
700 S5 = S(1)
710 S6 = 1
720 FOR IA = 1 TO N1 + 1
730 IF IA = M6 THEN GOTO 760
740 IF S(IA) < S5 THEN GOTO 760
750 S5 = S(IA)
760 S6 = IA
770 NEXT IA
780 R9 = M5 - M3
790 IF R9 < R1 THEN GOTO 2090
800 GOSUB 1360
810 REM reflexión
820 FOR N7 = 1 TO N1
830 P(M6, N7) = (1 + N9) * C(1, N7) - N9 * P(M6, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
840 NEXT N7
850 PRINT "REFLEXION"
860 GOSUB 1470
870 IF S(M6) < M3 THEN GOTO 1120
880 IF S(M6) > S5 THEN GOTO 900
890 GOTO 520
900 IF S(M6) > M5 THEN GOTO 920
910 GOTO 950
920 FOR I = 1 TO N1
930 P(M6, I) = P(S9, I)
940 NEXT I
950 REM contracción
960 FOR N7 = 1 TO N1
970 P(M6, N7) = M2 * P(M6, N7) + (1 - M2) * C(1, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
980 NEXT N7
990 GOSUB 1470
1000 IF S(M6) >= M5 THEN GOTO 1030
1010 PRINT "CONTRACCION", M3, M5, M4, M6
1020 GOTO 420
1030 FOR N6 = 1 TO N1 + 1
1040 FOR N7 = 1 TO N1
1050 IF N6 = M4 THEN 1080
1060 P(N6, N7) = .5 * (P(N6, N7) + P(M4, N7))
1070 NEXT N7
1080 NEXT N6
1090 GOSUB 1290
1100 PRINT "CAMBIO TODO"
1110 GOTO 430
1120 REM extensión
1130 PRINT "S(m6)= ", S(M6), M3
1140 FOR N7 = 1 TO N1
1150 P(M6, N7) = M1 * P(M6, N7) + (1 - M1) * C(1, N7): P(S9, N7) = P(M6, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
1160 NEXT N7
1170 M3 = S(M6)
1180 M4 = M6
1190 GOSUB 1470
1200 IF S(M6) > M3 THEN GOTO 1230
1210 M3 = S(M6)
1220 GOTO 520
1230 FOR N7 = 1 TO N1
1240 P(M6, N7) = (P(S9, N7) - (1 - M1) * C(1, N7)) / M1
1250 NEXT N7
1260 PRINT M3, "ES AUN LAMENOR"
1270 S(M6) = M3
1280 GOTO 520
1290 REM ajuste
1300 FOR N6 = 1 TO N1 + 1
1310 M6 = N6
1320 GOSUB 1470

```

```

1330 S(N6) = S(M6)
1340 NEXT N6
1350 RETURN
1360 REM calculo del centroide
1370 FOR I = 1 TO N1
1380 C(I, I) = 0
1390 NEXT I
1400 FOR Q2 = 1 TO N1
1410 FOR Q1 = 1 TO N1 + 1
1420 IF Q1 = M6 THEN 1440
1430 C(I, Q2) = C(I, Q2) + ABS(P(Q1, Q2) / N1)
1440 NEXT Q1
1450 NEXT Q2
1460 RETURN
1470 REM CALCULA LA FUNCION OBJETIVO EN EL VERTICE CAMBIADO
1480 S(M6) = 0: CUENTA = CUENTA + 1
1490 P1 = P(M6, 1): P2 = P(M6, 2): P3 = P(M6, 3): P4 = P(M6, 4): P5 = P(M6, 5)
1500 P6 = P(M6, 6): P7 = P(M6, 7): P8 = P(M6, 8): P9 = P(M6, 9): P10 = P(M6, 10): FO = 0

```

REM

FUNCION:

```

DEF FNA (X) = P3 / (2*(P1*X/P2* 3.141592) ^ .5) * EXP(-(X - P2) ^ 2 / (4
*X*P2* P1))

```

CONTA=0

IT = .05

TT1 = -1: TT2 = -1

FOR T1 = 0 TO 6 STEP IT: TT1 = TT1 + 1

FOR T2 = XE1(1) TO XE2(CONT) STEP IT: TT2 = TT2 + 1

TIEMT(TT1 + TT2) = T1 + T2

IF TT1+TT2>CONTA THEN CONTA=TT1+TT2

GOSUB CALCE

F(TT1 + TT2) = F(TT1 + TT2) + IT * FNA(T1 + IT / 2) * EE

NEXT T2

TT2 = -1

NEXT T1

PRINT CONTA

FOR FF = 0 TO CONTA

TT = TIEMT(FF)

GOSUB CALCS

FO = FO + (SS - F(FF)) ^ 2

IF IMPRE = 1 THEN PRINT #6, TIEMT(FF), SS, F(FF)

F(FF) = 0

NEXT FF

CONTA = 0

S(M6) = FO

FOR LL = 1 TO N1

PRINT "P("; LL; ")= "; P(M6, LL)

IF IMPRE = 1 THEN PRINT #6, P(M4, LL)

NEXT LL

PRINT "FO("; CUENTA; ")= "; FO

IF IMPRE = 1 THEN PRINT #6, FO: CLOSE #6: PRINT "STOP": END

FO = 0

REM *****

RETURN

2090 PRINT : PRINT "Stop": STOP: RETURN

IMPRESION:

FOR KKK=0 TO CONTA :F(KKK)=0:NEXT KKK

IMPRE = 1

OPEN "A:\RESULTA\S-900RMP.PRN" FOR OUTPUT AS #6

FO = 0

P1=P(M4,1): P2=P(M4,2): P3=P(M4,3)

GOTO FUNCION

REM *****

INICIO:

REM ***** INICIO DEL PROGRAMA *****

OPEN "A:\DATOS\COLUMNAS.DAT" FOR INPUT AS #1

DO WHILE NOT EOF(1)

CONT = CONT + 1

INPUT #1, XE1(CONT), XE2(CONT), AE0(CONT), AE1(CONT),
AE2(CONT), AE3(CONT)

LOOP

CLOSE #1

OPEN "A:\DATOS\900RMPS.DAT" FOR INPUT AS #2

DO WHILE NOT EOF(2)

CONT2 = CONT2 + 1

INPUT #2, XS1(CONT2), XS2(CONT2), AS0(CONT2), AS1(CONT2),
AS2(CONT2), AS3(CONT2)

LOOP

CLOSE #2

RETURN

REM *****

```
REM ***** CALCULO DE E *****
CALCE:
VARE = 1
CALCE2:
IF T2 < XE1(1) THEN EE = 0: RETURN
IF T2 > XE2(CONT) THEN EE = 0: RETURN
IF T2 >= XE1(VARE) AND T2 < XE2(VARE) THEN EE = AE0(VARE) +
AE1(VARE) * T2 + AE2(VARE) * T2 ^ 2 + AE3(VARE) * T2 ^ 3: RETURN
VARE = VARE + 1: GOTO CALCE2
REM *****

REM ***** CALCULO DE S *****
CALCS:
VARS = 1
CALCS2:
IF TT < XS1(1) THEN SS = 0: RETURN
IF TT > XS2(CONT2) THEN SS = 0: RETURN
IF TT >= XS1(VARS) AND TIEMT(FF) < XS2(VARS) THEN SS =
AS0(VARS) + AS1(VARS) * TT + AS2(VARS) * TT ^ 2 + AS3(VARS) * TT ^
3: RETURN
VARS = VARS + 1: GOTO CALCS2
REM
*****

DATA .05, 1.5, 1
```

PROGRAMA SECUN.

Este programa resuelve la ecuación diferencial, incluyendo el término de reacción y optimiza los parámetros de energía de activación y factor pre-exponencial.

```
CLS
ON KEY(9) GOSUB IMPRESION
KEY(9) ON
ON KEY(1) GOSUB 2090
KEY(1) ON
```

GOSUB INICIO

```
REM ***** SIMPLEX *****
290 DIM S(20), C(1, 20), P(20, 20)
300 N1 = 3: REM NUMERO DE PARAMETROS *****
RESTORE DATOS
310 FOR I = 1 TO N1
320 READ P(I, 1)
330 NEXT I
340 FOR I = 1 TO N1 + 1: FOR J = 1 TO N1: P(I, J) = P(I, J): NEXT J: NEXT I
350 FOR I = 1 TO N1: P(I, 1) = 1.2 * P(I, 1): NEXT I
360 DX(1) = 0
370 N2 = 0
380 N8 = 1
390 N9 = 1: M1 = 2: M2 = .5
400 S9 = N1 + 2
410 GOSUB 1290
420 REM busca la menor funcion objetivo=m3
430 M3 = S(1)
440 M4 = 1
450 FOR I = 1 TO N1 + 1
460 IF S(I) > M3 THEN GOTO 490
470 M3 = S(I)
480 M4 = I
490 NEXT I
500 PRINT M3
510 IF M3 < N2 THEN GOTO 2090
520 REM busca la mayor funcion objetivo=m5
530 M5 = S(1)
540 M6 = 1
550 FOR I = 1 TO N1 + 1
560 PRINT S(I), I
570 IF S(I) < M5 THEN GOTO 640
580 M5 = S(I)
590 M6 = I
600 M7 = I
610 FOR J = 1 TO N1
620 P(S9, J) = P(M6, J)
630 NEXT J
640 NEXT I
650 PRINT M4, M6, "BUSCANDO EL MINIMO", M3, M5: REM , "CV="; (M3 / (N - 6)) ^ (1 / 2) * 100 / .0479
660 REM BUSCA LA SEGUNDA FUNCION OBJETIVO
670 IF M6 <> 1 THEN GOTO 700
680 S5 = S(2)
690 GOTO 720
700 S5 = S(1)
710 S6 = 1
720 FOR IA = 1 TO N1 + 1
730 IF IA = M6 THEN GOTO 760
740 IF S(IA) < S5 THEN GOTO 760
750 S5 = S(IA)
760 S6 = IA
770 NEXT IA
```

```

780 R9 = M5 - M3
790 IF R9 < R1 THEN GOTO 2090
800 GOSUB 1360
810 REM reflexión
820 FOR N7 = 1 TO N1
830 P(M6, N7) = (1 + N9) * C(1, N7) - N9 * P(M6, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
840 NEXT N7
850 PRINT "REFLEXION"
860 GOSUB 1470
870 IF S(M6) < M3 THEN GOTO 1120
880 IF S(M6) > S5 THEN GOTO 900
890 GOTO 520
900 IF S(M6) > M5 THEN GOTO 920
910 GOTO 950
920 FOR I = 1 TO N1
930 P(M6, I) = P(S9, I)
940 NEXT I
950 REM contracción
960 FOR N7 = 1 TO N1
970 P(M6, N7) = M2 * P(M6, N7) + (1 - M2) * C(1, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
980 NEXT N7
990 GOSUB 1470
1000 IF S(M6) >= M5 THEN GOTO 1030
1010 PRINT "CONTRACCION", M3, M5, M4, M6
1020 GOTO 420
1030 FOR N6 = 1 TO N1 + 1
1040 FOR N7 = 1 TO N1
1050 IF N6 = M4 THEN 1080
1060 P(N6, N7) = .5 * (P(N6, N7) + P(M4, N7))
1070 NEXT N7
1080 NEXT N6
1090 GOSUB 1290
1100 PRINT "CAMBIO TODO"
1110 GOTO 430
1120 REM extensión
1130 PRINT "S(m6) = ", S(M6), M3
1140 FOR N7 = 1 TO N1
1150 P(M6, N7) = M1 * P(M6, N7) + (1 - M1) * C(1, N7): P(S9, N7) = P(M6, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
1160 NEXT N7
1170 M3 = S(M6)
1180 M4 = M6
1190 GOSUB 1470
1200 IF S(M6) > M3 THEN GOTO 1230
1210 M3 = S(M6)
1220 GOTO 520
1230 FOR N7 = 1 TO N1
1240 P(M6, N7) = (P(S9, N7) - (1 - M1) * C(1, N7)) / M1
1250 NEXT N7
1260 PRINT M3, "ES AUN LA MENOR"
1270 S(M6) = M3
1280 GOTO 520
1290 REM ajuste
1300 FOR N6 = 1 TO N1 + 1
1310 M6 = N6
1320 GOSUB 1470
1330 S(N6) = S(M6)
1340 NEXT N6
1350 RETURN
1360 REM calculo del centroide
1370 FOR I = 1 TO N1
1380 C(1, I) = 0
1390 NEXT I
1400 FOR Q2 = 1 TO N1
1410 FOR Q1 = 1 TO N1 + 1
1420 IF Q1 = M6 THEN 1440
1430 C(1, Q2) = C(1, Q2) + ABS(P(Q1, Q2)) / N1)
1440 NEXT Q1
1450 NEXT Q2
1460 RETURN
1470 REM CALCULA LA FUNCION OBJETIVO EN EL VERTICE CAMBIADO
1480 S(M6) = 0: CUENTA = CUENTA + 1
1490 P1 = P(M6, 1): P2 = P(M6, 2): P3 = P(M6, 3): P4 = P(M6, 4): P5 = P(M6, 5)
1500 P6 = P(M6, 6): P7 = P(M6, 7): P8 = P(M6, 8): P9 = P(M6, 9): P10 = P(M6, 10): FO = 0
REM *****

```

FUNCION:

N = 35
 INCTI = .05
 INCL = 15.5 / N
 AL0 = .339514
 GASESP = .292486 + P3

FOR K = 1 TO 25

FOR II = 1 TO N + 1
 CC(II) = 0
 NEXT II

tiem = 0

RETORNAR:

tiem = tiem + INCTI

REM **** REACCION PRIMARIA ****

CC(0) = .374195 / (tiem ^ .5) * EXP(-(1 - tiem / 1.1147096#) ^ 2 / (.2108838# * tiem))

AUXC(0) = .374195 / (tiem ^ .5) * EXP(-(1 - tiem / 1.1147096#) ^ 2 / (.2108838# * tiem))

AUXCI(0) = .374195 / (tiem ^ .5) * EXP(-(1 - tiem / 1.1147096#) ^ 2 / (.2108838# * tiem))

REM *** COMIENZO CALCULOS SECUNDARIA *****

FOR II = 1 TO N

D1C(II) = (CC(II + 1) - CC(II - 1)) / (2 * INCL)

D2C(II) = (CC(II + 1) + CC(II - 1) - 2 * CC(II)) / (INCL ^ 2)

POSI = II * INCL

TEM = 273 + A0(K) + A1(K) * POSI + A2(K) * POSI ^ 2 + A3(K) * POSI ^ 3
 + A4(K) * POSI ^ 4

DTEM = A1(K) + 2 * A2(K) * POSI + 3 * A3(K) * POSI ^ 2 + 4 * A4(K) * POSI ^ 3

DIF = PP1(K) * (TEM / (273 + 24)) ^ PP2(K)

DDIF = PP2(K) * PP1(K) * (1 / 297 ^ PP2(K)) * TEM ^ (PP2(K) - 1)

VEL = .4061 / PP3(K) * (TEM / 297)

DVEL = .4061 / 297 / PP3(K)

DERV = DVEL * DTEM

DERD = DDIF * DTEM

KCIN = P1 * EXP(-P2 * (1 / TEM - .001))

```

INCCT = (DIF * D2C(II) + D1C(II) * (-2 * DIF / VEL * DERV + DERD -
VEL) + CC(II) * (2 * DIF / VEL ^ 2 * DERV ^ 2 - 1 / VEL * DERV * DERD) -
KCIN * CC(II)) * INCTI
AUXC(II) = CC(II) + INCCT

```

```

IF AUXC(II) < 0 THEN AUXC(II) = 0
NEXT II
AUXC(N + 1) = AUXC(N)

```

```

REM *****ITERACION DE CRANK NICOLSON*****

```

```

ITERA:

```

```

FOR II = 1 TO N

```

```

    POSI = II * INCL
    TEM = 273 + A0(K) + A1(K) * POSI + A2(K) * POSI ^ 2 + A3(K) * POSI ^ 3
    + A4(K) * POSI ^ 4
    DTEM = A1(K) + 2 * A2(K) * POSI + 3 * A3(K) * POSI ^ 2 + 4 * A4(K) *
    POSI ^ 3
    DIF = PP1(K) * (TEM / (273 + 24)) ^ PP2(K)
    DDIF = PP2(K) * PP1(K) * (1 / 297 ^ PP2(K)) * TEM ^ (PP2(K) - 1)
    VEL = .4061 / PP3(K) * (TEM / 297)
    DVEL = .4061 / 297 / PP3(K)
    DERV = DVEL * DTEM
    DERD = DDIF * DTEM

```

```

    D1CI(II) = (AUXC(II + 1) - AUXC(II - 1)) / (2 * INCL)
    D2CI(II) = (AUXC(II + 1) + AUXC(II - 1) - 2 * AUXC(II)) / (INCL ^ 2)

```

```

    D1M(II) = (D1C(II) + D1CI(II)) / 2
    D2M(II) = (D2C(II) + D2CI(II)) / 2

```

```

    KCIN = P1 * EXP(-P2 * (1 / TEM - .001))

```

```

    INCCT = (DIF * D2M(II) + D1M(II) * (-2 * DIF / VEL * DERV + DERD -
VEL) + AUXC(II) * (2 * DIF / VEL ^ 2 * DERV ^ 2 - 1 / VEL * DERV *
DERD) - KCIN * AUXC(II)) * INCTI
    AUXCI(II) = CC(II) + INCCT

```

```

IF AUXC(II) <> 0 THEN ER = ABS((AUXC(II) - AUXCI(II)) / AUXC(II))
ELSE ER = 0
REM PRINT ER

```



```

IF AUXC(II) > .001 THEN IF ER > .001 THEN PP = 1
IF AUXC(II) = AUXC(II - 1) THEN PP = 0

```

```

NEXT II
AUXCI(N + 1) = AUXCI(N)
IF PP = 1 THEN
FOR II = 1 TO N + 1
    AUXC(II) = (AUXCI(II) + AUXC(II)) / 2
    AUXCI(II) = 0
NEXT II
PP = 0
GOTO ITERA
END IF

```

```

FOR II = 1 TO N + 1
    CC(II) = AUXC(II)
    AUXCI(II) = 0
NEXT II

```

```

ALQUI = ALQUI + CC(N + 1) * INCTI

```

```

IF tiem < TIEMPO(K) THEN GOTO RETORNAR
IF IMPRE = 1 THEN PRINT #6, XEXP(K), ALQUI
XCAL = GASESP + (ALO - ALQUI)
print xexp(k), xcal

```

```

FO = FO + (XEXP(K) - XCAL) ^ 2
ALQUI = 0
NEXT K

```

```

S(M6) = FO

```

```

FOR LL = 1 TO N1
    PRINT "P("; LL; ")= "; P(M6, LL)
    IF IMPRE = 1 THEN PRINT #6, P(M4, LL)
NEXT LL
PRINT "FO("; CUENTA; ")= "; FO
IF IMPRE = 1 THEN PRINT #6, FO: CLOSE #6: PRINT "STOP": END
FO = 0

```

```

REM *****
RETURN
2090 PRINT : PRINT "Stop": STOP: RETURN
IMPRESION:
FOR KKK = 0 TO CONTA: F(KKK) = 0: NEXT KKK
IMPRE = 1
OPEN "c:\S-SECUND.PRN" FOR OUTPUT AS #6

```

```

FO = 0
P1 = P(M4, 1): P2 = P(M4, 2): P3 = P(M4, 3)
GOTO FUNCION
REM *****

INICIO:

DIM CC(501), AUXC(501), D1C(501), D2C(501), tiem(1000), XEXP(1000)
DIM D1CI(501), D2CI(501), AUXCI(501), D1M(501), D2M(501)
DIM A0(25), A1(25), A2(25), A3(25), A4(25)
DIM TIEMPO(25)
DIM PP1(25), PP2(25), PP3(25)

OPEN "A:\SECUND.PRN" FOR INPUT AS #1
DO WHILE NOT EOF(1)
    CONT = CONT + 1
    INPUT #1, XEXP(CONT)
LOOP

RESTORE PERFILES
FOR F = 1 TO 25
    READ A0(F), A1(F), A2(F), A3(F), A4(F)
NEXT F

RESTORE TIEMPOS
FOR F = 1 TO 25
    READ TIEMPO(F)
NEXT F

RESTORE TRANSPORTE
FOR F = 1 TO 25
    READ PP1(F), PP2(F), PP3(F)
NEXT F

RETURN

DATOS:
DATA .155796, 10187.337

PERFILES:
REM RMP
DATA 327.075, 35.0323, -3.03867, 0.112077, -.0037911
DATA 404.814, 41.2937, -4.3784, 0.250046, -0.00900598
DATA 476.118, 46.5805, -4.6852, 0.24223, -0.00848199
DATA 548.455, 56.5989, -6.06057, 0.314533, -0.0103513
DATA 640.432, 55.7244, -6.27048, 0.354934, -0.0120233

REM RP
DATA 326.317, 41.522, -4.31841, 0.203872, -0.00618462

```

DATA 417.121, 38.5489, -3.52972, 0.156747, -0.00597734
 DATA 480.893, 44.8811, -4.38143, 0.224986, -0.00830784
 DATA 560.825, 44.7996, -3.8427, 0.180692, -0.00799061
 DATA 670.995, 47.9448, -4.22029, 0.144886, -0.0061685

REM RCG

DATA 349, 43.8688, -6.02922, 0.376449, -0.0116964
 DATA 413.311, 46.1477, -5.69161, 0.345261, -0.0115478
 DATA 491.849, 54.9049, -7.53813, 0.498548, -0.0158994
 DATA 567.233, 50.6734, -4.88767, 0.20005, -0.00251666
 DATA 636.11, 55.5352, -4.28211, 0.069622, -0.00251666

REM RM

DATA 326.321, 39.7402, -3.20589, 0.0801966, -0.00240231
 DATA 408.799, 43.8957, -4.44113, 0.230564, -0.00863034
 DATA 486.688, 59.7339, -7.7659, 0.484091, -0.0156848
 DATA 574.249, 46.7641, -4.86701, 0.303935, -0.0126478
 DATA 631.833, 73.4869, -9.79421, 0.636268, -0.0210066

REM RV

DATA 333.303, 41.4153, -4.88112, 0.288816, -0.00991445
 DATA 401.704, 49.1525, -5.1784, 0.249289, -0.00850191
 DATA 483.418, 49.0561, -4.33468, 0.14802, -0.00580173
 DATA 562.018, 50.1753, -5.00743, 0.256892, -0.00963153
 DATA 644.871, 58.1173, -6.1237, 0.29972, -0.0103827

TIEMPOS:

REM RMP

DATA 60, 53.5, 47, 40.5, 34

REM RP

DATA 71.8, 64.3, 56.8, 49.3, 41.8

REM RCG

DATA 120, 108, 96, 84, 72

REM RM

DATA 156, 144, 132, 120, 108

REM RV

DATA 180, 174, 168, 162, 156

TRANSPORTE:

REM RMP

DATA .031661, 3.244599, 1.463462
 DATA .031661, 3.244599, 1.329357
 DATA .031661, 3.244599, 1.195251
 DATA .031661, 3.244599, 1.061146
 DATA .031661, 3.244599, 0.927040

REM RP

DATA 0.023335, 3.403050, 1.724533
 DATA 0.023335, 3.403050, 1.581470

DATA 0.023335, 3.403050, 1.438408
DATA 0.023335, 3.403050, 1.295345
DATA 0.023335, 3.403050, 1.152288

REM RCG

DATA 0.060212, 2.701452, 2.377597
DATA 0.060212, 2.701452, 2.217212
DATA 0.060212, 2.701452, 2.056828
DATA 0.060212, 2.701452, 1.896443
DATA 0.060212, 2.701452, 1.736058

REM RM

DATA 0.065410, 2.279251, 3.275959
DATA 0.065410, 2.279251, 3.180087
DATA 0.065410, 2.279251, 3.084215
DATA 0.065410, 2.279251, 2.988342
DATA 0.065410, 2.279251, 2.892470

REM RV

DATA 0.093323, 2.078248, 3.990576
DATA 0.093323, 2.078248, 4.032381
DATA 0.093323, 2.078248, 4.074186
DATA 0.093323, 2.078248, 4.115990
DATA 0.093323, 2.078248, 4.157795

□



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

11.- BIBLIOGRAFÍA.

11.- BIBLIOGRAFÍA.

ABERLEY, R.C.; SIEGER, R.B.; BRACKEN, B.D.; "Pyrolysis Gas from Solid Waste will Provide Total Power Demand for a Major Waste Water Reclamation Plant". Conferencia Presentada en Miami International Conference on Alternative Energy Sources, Miami Beach, Diciembre (1977).

AGRAWAL, R.K.; "Kinetics of Biomass and Coal Pyrolysis"; PhD Thesis Clarkson University, N.Y. (1984).

AGRAWAL, R.K.; "Compensation Effect in the Pyrolysis of Cellulosic Materials"; Thermochim. Acta. 90 (1985) 347-351.

AGRAWAL, R.K.; "Kinetics Involved in Pyrolysis of Cellulose. I. The Three Reaction Model"; Can. J. Chem. Eng. 66 (1988a) 403-412.

AGRAWAL, R.K.; "Kinetics of Reactions involved in Pyrolysis of Cellulose. II. The Modified Kilzer-Broido Model."; Can. J. Chem. Eng. (1988b) 413-418.

AGRAWAL, K.A.; "Compositional Analysis of Solid Waste and Refuse Derived Fuels by Thermogravimetry". Compositional Analysis by Themogravimetry, ASTM STP; C.M. Earnest Ed. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1988c) 259-271.

ALVES, S.S.; FIGUEIREDO, J.L.; "Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials by Multistage Isothermal Thermogravimetry "; J.; Anal. Appl. Pyrol. 13 (1988) 123-134.

ALVES, S.S.; FIGUEIREDO, J.L.; "Kinetics of Cellulose Pyrolysis Modelled by the Three Consecutive First Order Reactions". J. Anal. Appl. Pyrol. 17 (1989) 37-46.

ANTAL, M.J. JR; "Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature. Part I. Carbohydrate Pyrolysis"; In Advances in Solar Energy. American Solar Energy Society. Inc.; (1983a) 61-111.

ANTAL, M.J. JR ; "Biomass Pyrolysis a Review of the Literature: Part II. Lignocellulose Pyrolysis". *Advances in Solar Energy*. Vol 2 (Chapter 4). (1983b) 175-255.

ANTAL, M.J. JR; "Effects of Reactor Severity on the Gas-Phase Pyrolysis of Cellulose and Kraft Lignin derived Volatile Matter".; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.Dev.* 22(2) (1983c) 366-375.

ANTAL, M.J. JR; MOK, W.S.L.; ROY, J.C.; RAISSI, T.A.; "Pyrolytic Sources of Hydrocarbons from Biomass".; *J. Anal. Appl. Pyrol.* 8 (1985a) 291-303.

ANTAL, M.J. JR; In R.P. Overen, T.A. Milne, L.K. Mudge (Eds.) "A review of the Vapor Phase Pyrolysis of Biomass Derived Volatile Matter". *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier, London. (1985b).

ANTAL, M.J. JR; VARHEGYI, G. "Cellulose Pyrolysis Kinetics: Te Current State of Knowledge".; *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 703-717.

ANTHONY, D.B.; HOWARD, J.B.; "Coal Devolatilization and Hydrogasification".; *AIChE* 22 (1976) 625.

ARIS, R.; "Análisis de Reactores". Ed Española traducida por J. Costa. Ed Alhambra, S.A.; (1972).

AROGUZ, A.Z.; ONSAN Z.I.; "Pyrolysis of Solid Wastes Materials", *Chim. Acta. Turc.*; 15(3) (1987) 415-429.

ARSENAU, D.F.; "Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose".; *Can. J. Chem.* 49 (1971) 632-638.

ASTM D 1105-56 "Standard Method for Preparation of Extractive Free Wood". (1972).

AVNI, E.; *Fuel. Chem. Amer. Chem. Soc.* 28 (1983) 307.

AVNI, E.; COUGHLIN, R.W.; "Kinetic Analysis of Lignin Pyrolysis Using non-Isothermal TGA Data". *Thermochim. Acta.* 90 (1985) 157-167.

BAKER, R.R.; *J Thermal. Anal.*; 8 (1975) 163-173.

BEAUMONT, O.; SCHWOB, Y.; "influence of Physical and Chemical Parameters on Wood Pyrolysis"; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev* 23(4) (1984) 637-641.

BILBAO, R.; ARAUZO, J.; MILLERA, A.; "Kinetics of Thermal Decomposition of Cellulose. Part I. Influence of Experimental Conditions"; *Thermochim. Acta.*; 120 (1987a) 121-131.

BILBAO, R.; ARAUZO, J.; MILLERA, A.; "Kinetics of Thermal Decomposition of Cellulose. Part II. Temperature Differences Between Gas and Solid at High heating Rates"; *Thermochim. Acta.* 120 (1987b) 133-141.

BOROSON, M.L.; HOWARD, J.B.; LONGWELL, J.P.; PETERS, W.A.; "Product Yield and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Tars"; *AIChE. J.*; 35(1) (1989) 120-128.

BRADBURY, A.G.W.; SAKAI, Y.; SHAFIZADEH, F.; "A Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose". *J. Appl. Poly. Sci.*; 23 (1979) 3271-3280.

BRIDWATER, A.V.; BRIDGE, S.A.; "A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies"; *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization*, Elsevier Applied Science.; (1991) 11-92.

BROIDO, A.; KILZER, F.J.; *Fire. Res. Abstr. Rev.*; 5 (1963) 157-161.

BROIDO, A.; WEINSTEIN, M.; *Comb. Sci. Tech* 1 (1970) 279-285.

BROIDO, A.; "Kinetics of Solid-Phase Cellulose Pyrolysis" in *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins*. Ed. F. Shafizadeh, K. Sarkanen y D. Tillman. Acaemic Press, N.Y (1976) 19-36.

CABALLERO, J.A.; "Pirólisis de lignina en un Equipo Analítico Pyroprobe 1000."; *Tesis de Licenciatura. Universiad de Alicante.* (1992).

CABALLERO, J.A.; FONT, R.; MARCILLA, A.; GARCÍA, A.N.; "Flash Pyrolysis of Klason Lignin in a Pyroprobe 1000"; *J. Anal. Appl. Pyrol.* 27 (1993) 221-224.

CABALLERO, J.A.; FONT, R.; MARCILLA, A.; CONESA J.A.; "A New Kinetic Model for the Thermal Decomposition of Heterogeneous Materials"; *Ind. Eng. Chem.Res.*; 34(3) (1995) 806-812.

CARRASCO, F; COSTA, J; "Modelo Cinético de la Descomposición de Poliestireno". *Ing. Quim.*; (1989) 121-129.

CHATERJEE, P.K.; CONRAD, C.M.; "Kinetics of the Pyrolysis of Cotton Cellulose"; *Textile Res. J.* 36 (1966) 487-494.

CHEN, D.; GAO, X.; DOLLIMORE, D.; "A Generalized Form of the Kissinger Equation"; *Thermochim Acta.* 215 (1993) 109-117.

CHORNET, E.; ROY, C.; "Compensation Effect in the Thermal Decomposition of Cellulosic Materials"; *Thermochim. Acta.* 35 (1980) 389-393.

CONESA, J.A.; MARCILLA, A.; FONT, R.; "Kinetic Model of the Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor"; *J. Anal. Appl. Pyrol.*; 30 (1994a) 101-120.

CONESA, J.A.; FONT, R.; MARCILLA, A.; GARCIA, A.N.; "Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor"; *Energy & Fuels.*; 8 (6) (1994b) 1238-1246.

CONESA, J.A.; CABALLERO, J.A.; MARCILLA, A.; FONT, R.; "Analysis of Different kinetic Models in the Dynamic Cellulose Pyrolysis"; *Thermochim. Acta.*; 254 (1995) 175-192.

CONNORS, W.J.; JOHANSON, L.N.; SARKANEN, K.V.; WILSON, P.; *Holzforschung* 34 (1980) 29.

CORDERO T.; GARCÍA F.; RODRIGUEZ, J.J.; "A Kinetic Study of Holm Oak Wood Pyrolysis from Dynamic and Isothermal TG Experiments", *Thermochim. Acta*, 149 (1989) 225-237.

CORDERO T.; RODRIGUEZ-MAROTO, J.M.; RODRIGUEZ-MIRASOL; RODRIGUEZ, J.J.; "On the Kinetics of Thermal Decomposition of Wood and Wood Components", *Thermochim. Acta.*, 164 (1990) 135-144.

CORTE, P; HERAULT, S.; CASTILLO, S.; TRAVERSE, P.; "High Temperature Gasification of Carbonaceous Materials by Flash Pyrolysis: Thermal Aspects"; Fuel 66 (1987) 1107-1114.

COSTA C; RODRIGUES, A.; LOUREIRO, J.; "Numerical Methods in Ion Exchange. Science and Technology. NATO ASI Series; E 107, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Netherlands (1986).

DANCKWERTS, P.V.; "Continuous Flow Systems. Distribution of Residence Times". Chem. Eng. Sci.2 (1953).

DEVESA, J.; "Producción de Gases por Pirólisis de Cáscara de Almendra a Elevadas Temperaturas"; Tesis Doctoral. Universidad de Alicante (1990).

DIEBOLD, J.; "Workshop Summary" del Specialists' Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass.; Colorado, (1980).

DIEBOLD, J.; "The Cracking of Depolymerized Biomass Vapors in a Continuous Tubular Reactor " Tesis Doctoral, School of Mines, Golden CO (1985).

DOMBURGS, G.; SERGEEVA, V.N.; ZEIBE, G.; Khim. Drev. 7 (1971a) 59.

DOMBURGS, G.; KIRSBAUMS, I; SERGEEVA, V.N.; Khim. Drev. 7 (1971b)
51

DOMBURGS, G; SERGEEVA, V.N.; KALNIS, A.; Therm. Chem. Anal. Proc. Int. Conf. 3rd.; 3 (1972) 327.

DOOLAN, K.R.; MACKIE, J.C.; TYLER, R.J.; "Coal Flash Pyrolysis: Secondary Cracking of Tar Vapors in the Range 870-2000K" Fuel 66 (1987) 572-578.

EVANS, R.J.; MILNE, T.A.; SOLTYS, M.N.; "Direct Mass-Spectrometric Studies of the Pyrolysis of Carbonaceous Fuels.-III Primary Pyrolysis of Lignin"; J. Anal. Appl. Pyrol. 9 (1986) 207.

FAULON, J.L.; HATCHER, P.; "Is There any Order in the Lignin Structure" Energy & Fuels.; 8 (1994) 402-407.

FENNER, R.A.; LEPHARDT, J.O.; J. Agric. Food. Chem. 29 (1981) 846.

FONT, R.; MARCILLA, A.; VERDÚ, E.; DEVESA, J.; "Fluidized Bed Flash Pyrolysis of Almond Shells. Temperature Influence and Catalysts Screening"; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25(3) (1986) 491-496.

FONT, R.; MARCILLA, A.; DEVESA, J.; VERDU, E.; "Gaseous Hydrocarbons from Flash Pyrolysis of Almond Shells"; Ind. Eng. Chem. Res.; 27(7) (1988) 1143-1149.

FONT, R.; MARCILLA, A.; VERDU, E.; DEVESA, J.; "Kinetics of the Pyrolysis of Almond Shells Impregnated with CoCl_2 in a Fluidized Bed Reactor and in a Pyroprobe 100". Ind. Eng. Chem. Res.; 29 (1990a) 1846-1855.

FONT, R.; MARCILLA, A.; DEVESA, J.; VERDU, E.; "Catalytic Pyrolysis of Almond Shells: Influence of Temperature and CoCl_2 to Almond Shells Ratio"; Can. J., Chem. Eng. 68 (1990b) 312-318.

FONT, R.; MARCILLA, A.; VERDÚ, E.; DEVESA, J.; "Thermogravimetical Kinetic Study of The Pyrolysis of Almond Shells Impregnated with CoCl_2 "; J. Anal. Appl. Pyrol. 21 (1991) 249-264.

FONT, R.; MARCILLA, A.; DEVESA, J.; VERDU, E.; "Kinetic Study of the flash Pyrolysis of Almond Shells in a Fluidized Bed Reactor at High Temperatures"; J. Anal. Appl. Pyrol. (1993).

FORSS, K.; FREMER, K.E.; STENLUND, B; Papper Och Trä, 48 (1966) 669.

FORSS, K; FUHRMANN, A; Forest. Prod.; J. 11 (1976) 817.

FUNAZUKURI, T.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L.; "Correlation of Volatile Products from Fast Cellulose Pyrolysis"; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 25(1) (1986) 172-181.

FUNAZUKURI, T.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L.; "Product Distribution for Flash Pyrolysis of cellulose in a Coil Pyrolyzer"; J. Anal. Appl. Pyrol. 10 (1987) 225-249.

GARCÍA, A.N.; "Reacciones de Pirólisis de Residuos Sólidos Urbanos en un Equipo Analítico Pyroprobe 1000."; Tesis de Licenciatura. Universidad de Alicante. (1991).

GARCÍA A.N.; FONT R.; MARCILLA, A.; "Kinetic studies of The Primary Pyrolysis of Municipal Solid Wastes in a Pyroprobe 1000"; J. Anal. Appl. Pyrol. 23 (1992) 99-119.

GARCÍA, A.N.; "Estudio Termoquímico y cinético de la Pirólisis de Residuos Sólidos Urbanos"; Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. (1993).

GARCÍA, F; MARTIN, F; RODRIGUEZ, J.J.; "Posibilidades de Aprovechamiento de la Lignina en la Industria Química"; Ing. Quim.; (1984) 249-254.

GOLOVA, O.P.; KRYLOVA.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR 116 (1957) 419.

GRAHAM, R.G.; FREEL, B.A.; HUFFMAN, D.R.; BERGOUGNOU, M.A.; "Applications of Rapid Thermal Processing of Biomass"; Presentado en "Advances in Thermochemical Biomass Conversion", Conferencia 11-15 Marzo (1992) Interlaken, Switzerland.

GRASSI, G.; "The European Energy from Biomass Programme"; Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, Elsevier Applied Science.; (1991) 1-10.

GRAY, M.R.; CORCORAN, W.H.; GAVALAS G.R.; "Pyrolysis of a Wood Derived Material. Effects of Moisture and Ash Content"; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24 (1985) 646-651.

HAJALIGOL, M; HOWARD, J.B.; LONWELL, J.P.; PETERS, W.A.; "Product Composition and Kinetics for Rapid Pyrolysis of Cellulose"; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev 21(3) (1982) 457-465.

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS 74 Edición. Ed por David R Lide. CRC Press. (1994).

- HASHIMOTO, K.; MIURA, K.; WATANABE, T.; "Kinetics of the Thermal Regeneration of Activated Carbons Used in Waste Water"; *AIChE. J.* 28 (1982) 737-746.
- HATAKEYAMA, H.; NAKANO, J.; *Tappi* 53 (1970) 472.
- HATAKEYAMA, H.; KUBOTA, K.; NAKANO, J.; *Cellul Chem Technol.* 6 (1972) 521.
- HATAKEYAMA, H.; *Muzokai Gakkaishi* 21 (1975) 618.
- HELT, J.E.; HENRY, R.F.; YOUNG, J.E.; "Pyrolysis of MSW: The Current ANL/DOE Program"; *Energy Munic. Waste Res.*; (1984) 59-75.
- HELT, J.E.; MALLYA, N.; "Pyrolysis Experiments with Municipal Solid Wastes Components". *Proc. Intersoc. Energy. Convers. Eng. Conf.* 4 (1988) 427-432.
- HIMMELBLAU, D.M.; "Process Analysis Statistical Methods"; Ed J. Willey & Sons, New York. (1968).
- IATRIDIS, B; GAVALAS G.R.; "Pyrolysis of a Precipitated Kraft Lignin"; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (1979) 127.
- JEGERS, H.E.; KLEIN, T.; "Primary and Secondary Lignin Pyrolysis Reaction Pathways"; *Ind. Eng. Chem. Process des. Dev.*; 24 (1985) 173-183.
- KAMINSKY, W.; "Pyrolysis of Plastic Wastes and Scrap Tires in a Fluid Bed Reactor"; *Resour. Recovery Conserv.* 5(3) (1980) 205-216.
- KEATCH, C.J.; DOLLIMORE, D.; "An Introduction to Thermogravimetry"; Ed Heyden & Son, London, 1975.
- KILZER, F.J.; BROIDO, A.; "Speculations on the Nature of Cellulose Pyrolysis"; *Pyrodynamics* 2 (1965) 151-163.
- KISLITSYN, A.N.; *Zh. Prikl. Khim. Leningrad.*; 44 (1971) 2587.
- KISSINGER, H.E.; "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis"; *Anal. Chem.*; 29 (1957) 1702-1706.

- KLEIN, M.T.; VIRK, P.S.; "Model Pathways in Lignin Thermolysis: Phenethyl Phenyl ether"; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*; 22 (1983) 35-45.
- KOSIEWICZ, S.T.; *Themochim. Acta.*; 40 (1980) 322-326.
- KUESTER, J.L.; "Fluidized bed Pyrolysis to Gases Containing Olefins", *Actas del Specialist' Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass*; U. S. Government Printing Office: Washintong, D.C. (1980) 253-270.
- KUMAZAWA, H.; SADA, E.; KUDSKY M.; "Pyrolysis of Lignin in Molten Salt Media"; *Ind. Eng. Chem.Res.* 31 (1992) 612-616.
- LEDÉ, J.; PANAGOPUOULOS, J.; VILLERMAUX, J., "Experimental Measurements of Ablation Rate of Wood Pieces Undergoing Fast Pyrolysis by Contact with a Heated Wall"; *Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem. Prep.* 28(5) (1983) 383.
- LEPHARDT, J.O.; FENNER, R.A.; *Polym Prepr.* 22 (1981) 282.
- LEVENSPIEL, O.; "Ingeniería de las Reacciones Químicas". Versión Española traducida por G. Tojo. Ed Reverté S.A.; Barcelona, (1986).
- LEWELLEN, P.C.; PETERS, W.A.; HOWARD, J.B. "Cellulose Pyrolysis Kinetics and Char Formation Mechanisms". *Sixteenth Intl. Symp on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburg, P.A. (1977a) 1741-1780.
- LEWELLEN, P.C.; PETERS, W.A.; HOWARD, J.B.; *Sixteenth Intl. Symp. on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburg PA (1977b) 1471.
- LIDEN, A.G.; BERRUTI, F.; SCOTT, D.S.; "A Kinetic Model for the Production of Liquids from the Flash Pyrolysis of Biomass"; *Chem. Eng. Comm.*; 65 (1988) 207-221.
- LIPSKA, A.E.; PARKER W.J.; "Kinetics of Pyrolysis of Cellulose in the Temperature Range 250-300°C"; *J. Appl. Polym. Sci.* 10 (1966) 1439-1453.
- LUENGO, C.A.; CENCIG, M.O.; "Biomass Pyrolysis i Brazil: Status Report"; *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Elsevier Applied Science.; (1991) 299-310.

- MADORSKY, S.L.; HART, V.E.; STRAUS, S.; "Pyrolysis of Cellulose in Vacuum". J.Res. NB5 56 (1956) 343-354.
- MADORSKY, S.L.; J. Res. Nat. Bur. Stand. 60 (1958) 343.
- MADORSKY, S.L.; "Thermal Degradation of Organic Polimers"; New York: Interscience Publishers, J. Willey & Sons, Inc. (1964).
- MAJOR, W.D.; Tappi (1958) 41:530.
- MALLISON, R.G.; BRAUN, R.L.; WESTBROOK, C.K.; BURNHAM, A.K.; "Detailed Chemical Kinetics Study of the Role of Pressure in Butane Pyrolysis"; Ind. Eng. Chem. Res 31 (1992) 37-45.
- MANIATIS, K.; BUEKENS, A.; "Fast Pyrolysis of Biomass"; Res Thermochem. Biomass Convers. Elsevier, London, (1988) 179-191.
- MCCARTER, R.J.; Textile Res. J. 42 (1972) 709-717.
- MCCARTER, R.J.; J. Appl. Polym. Sci. 17 (1973) 1833-1846.
- MEENAKSHI, K.; FROMENT, G.F.; "Modelling of Thermal Cracking Kinetics.3. Radical mechanisms for the Pyrolysis of Simple Paraffins, Olefins and their Mixtures". Ind. Eng. Chem. Fundam. v17, 3 (1978) 174-182.
- MENDIS, M.S.; "Biomass Gasification: Past Experiences and Future Prospects in Developing Countries"; Pyrolysis and Gasification, Elsevier Applied Science.; (1989) 111-128.
- MEYER, H.K.; MISCH, L; Helv, Chim. Acta.; 20 (1937) 232-244.
- MEZERETTE, C.; GIRARD, P.; "Environmental Aspects of Gaseous Emissions from Wood Carbonisation and Pyrolysis Processes"; Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, Elsevier Applied Science, (1991) 263-288.
- MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA "La Biomasa como Fuente de Energía"; Dpto. Investigación y Nuevas Fuentes, Mayo (1981).

MOK, W.S.L.; ANTAL, M.J.JR.; "Effects of Pressure on Biomass Pyrolysis II. Heats of Reaction of Cellulose Pyrolysis."; *Thermochim. Acta.*; 68 (1983) 165-186.

MORI, T.; "Integrated System for Solid Waste Disposal with Energy Recovery and Volumetric Reduction by New Pyrolysis Furnace"; *Recycling*, Ed. Verlag Umwelttechnik, Berlin 1 (1979) 609-614.

NEDLER, J.A.; MEAD R.; *Comp. J.* 7 (1965) 308.

NUNN, T.R.; HOWARD J.B.; LONGWELL J.P.; PETERS W.A.; "Product composition and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Milled Wood Lignin"; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev* 24 (1985a) 844.

NUNN, T.R.; HOWARD, J.B.; LONGWELL, J.P.; PETERS, W.A.; "Product Composition And Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Sweet Gum Hardwood"; *Ind. Eng. Chem Process Des. Dev.*; 24(3) (1985b) 836-844.

PAUCAULT, A.; SAURET, G.; *Compt. Rend. Acad. Sci.* 246. (1958) 608-611.

PICTEC, A; SARASIN, J.; *Compt. Rend. 166:38 Helv. Chim. Act.* 1:87 (1918).

PISKORZ, J.; SCOTT, D; WESTERBERG, I; "Flash Pyrolysis of Swage Sludge"; *Ind. Eng. Chem. Process des. Dev.* 25(1) (1986a) 265-270.

PISKORZ, J.; RADLEIN D.; SCOTT, D.S.; "On the Mechanisms of the Rapid Pyrolysis of Cellulose"; *J. Anal. Appl. Pyrol.* 9 (1986b) 121-137.

RAMAN, P.; WALAWENDER, W.P.; FAN L.T.; HOWEL J.A.; "Thermogravimetric Analysis of Biomass Devolatilization Studies on Feedlot Manure"; *Ind. Eng. Chem. Process des. Dev.* 20(4) (1981) 630-636.

RAMIAH, M.V.; GORING, A.I.; *Cellul. Chem. Technol.* 1 (1967) 277.

RICHARDS, G.N.; "Glycolaldehyde from Pyrolysis of Cellulose"; *J. Anal. Appl. Pyrol.* 10 (1987) 251-255.

ROBERTS, A.F.; "A Review of Kinetics Data for the Pyrolysis of Wood and Related Substances"; *Combustion and Flame*. 14 (1970) 261-272.

RODRIGUEZ, J.J.; GARCIA, F.; CORDERO, T.; "La Pirólisis como vía de Aprovechamiento de los Residuos Lignocelulósicos"; *Ing. Quim.*; 21(249) (1989) 141-147.

RODRIGUEZ, J.J.; GARCIA, F.; CORDERO, T.; "Posibilidades de aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos"; *Ing. Quim.*; (1990) 191.

ROY, C.; CHORNET, E.; "Pyrolysis Under Reduced Pressure as a Simple Technology for Biomass Conversion"; 2nd World Congress of Chemical Engineering, Montreal (1981).

SANDERMANN, W.; AUGUSTIN, H.; *Holz. Roh. Werkst.* 22 (1964) 337-386. *Chem. Abstr* 66 (1967) 11994.

SCOTT, D.S.; PISKORZ, J.; "The Flash Pyrolysis of Aspen-Poplar Wood"; *Can J. Chem. Eng.* 60 (1982) 666-674.

SCOTT, D.S.; PISKORZ, J.; "The Continuous Flash Pyrolysis of Biomass". *Can. J. Chem. Eng* 62 (1984) 404-412.

SERIO, M.A.; PETERS, W.A.; HOWARD, J.B.; "Kinetics of the Vapor Phase Secondary Reactions of Prompt Coal Pyrolysis Tars"; *Ind. Eng. Chem. Res.* 26(9) (1987) 1831-1838.

SHAFIZADEH, F.; COCHRAN, T.G.; SAKAI, Y.; "Application of Pyrolytic Methods for the Saccharification of Cellulose"; *AIChE. Symp. Ser.* 75(184) (1979) 24-34.

SHAFIZADEH, F.; In *Proceedings of the Specialists Workshop on fast Pyrolysis of Biomass*. SERI/CP-622-1096 (1980).

SHAFIZADEH, F.; "Introduction to Pyrolysis of Biomass"; *J. Anal. Appl. Pyrol.* 3(4) (1982) 283-305.

SMITH, R.C.; HOWARD H.C.; *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 234-236.

SNYDER, N.W. "Emissions from Incinerators", 8th Annual Symposium. Los Angeles Forum on Solid Waste Management, Long Beach, Mayo (1978).

STAMM, A.J.; *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 413.

STOKER, H.S.; SPENCER, S.L.; "Química Ambiental. Contaminación del Aire y del Agua". Editorial Blume Barcelona (1981).

SUUBERG, E.M.; PETERS, W.A.; HOWARD, J.B.; *Ind. Eng. Chem. Process Des, Dev.* 17 (1978) 37.

TANG, W.K.; "Effect of Inorganic Salts on Pyrolysis of Wood, Alpha-Cellulose and Lignin Determined by Dynamic TG."; U.S. Forest Service Papers N° FPL 71 (1967).

TSANG, W.; "Chemical Kinetic Data Base for Hydrocarbon Pyrolysis"; *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 3-8.

TULBURE, R.; POPA, D.; SAUU, C.; "Studii Privind Incaltamintei Uzate in verderea Valoricarii ei Superioare", *Industria Usoara*, 29(12) (1982) 535-545.

TYLER, R.J.; "Flash Pyrolysis of Coals. Devolatilization of Bituminous Coals in a Small Fluidized Bed reactor"; *Fuel* 59 (1980) 218-226.

URBAN, D.L.; ANTAL M.J.JR; "Study of the Kinetics of Sewage Sludge Pyrolysis Using DSC and TGA"; *Fuel* 62 (1982) 799-806.

VARHEGYI, G.; ANTAL, M.J. JR; SZEKELY, T.; SZABO, P. "Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose and Sugar Cane Bagasse"; *Energy & Fuels* 3(3) (1989) 329-335.

VERDU, E; "Pirólisis de Cáscara de Almendra"; Tesis Doctoral; Universidad de Alicante. (1988).

VIAN, A.; "Curso de Introducción a la Química Industrial"; Ed Alhambra, Madrid, (1976).

WENDLANDT, W.W.; "Thermal Analysis"; *Chemical Analysis* vol. 19 Ed. John Willey & Sons, New York, (1986).

WENZL H.F.J.; "The Chemical Technology of Wood", Academic Press, New York (1970).

WESTERTERP, K.R.; VAN SWAAAIJ, W.P.M.; BEENACKERS, A.A.C.M. "Chemical reactor Design and Operation". Ed por John Willey & Sons, New York (1993).