

PIROLISIS DE LA MADERA Y SUS POSIBILIDADES

Ing. Quím. Carlos Salchi, Ing. Quím. Gonzalo Blasina, Ing. Quím. Enrique Morales

REVISION:

El término "pirólisis" se aplica a cualquier proceso en que compuestos orgánicos de alto peso molecular se someten a un tratamiento térmico (200-800°C), en una atmósfera reductora, cuyo contenido en oxígeno no pasa del 20% del estequiométrico para la combustión. De acuerdo a esta definición, quedan comprendidos procesos conocidos desde la Antigüedad, como la carbonización de la madera.

Desde el punto de vista químico, el proceso consiste en una compleja suma de reacciones en serie y en paralelo, de diversos tipos, como ser despolimerización y repolimerización, deshidratación, condensación, adición, cracking, etc. De aquí que los compuestos resultantes, sean muy numerosos. Wise (1), cita más de 110 compuestos químicos resultantes de un proceso de pirólisis. A pesar de esto, puede hacerse una clasificación en cuatro grandes grupos de acuerdo a las características de agregación y solubilidad:

- Carbón: constituye una fase sólida, cuya composición elemental revela predominantemente carbono fijo (>50%), y que contiene además compuestos orgánicos no volátiles y algunos volátiles que quedan adsorbidos en él.

- Alquitrán (o aceite pirolítico): se presenta como una fase líquida o (según las condiciones) semisólida. Constituido por productos orgánicos no volátiles y algunos volátiles insolubles en agua; se pueden citar: levoglucosan, metilcetonas, ésteres de metilo, cresol, xileno, pirogalol, hidrocarburos.

- Licor piroleñoso: es una fase líquida acuosa, en la que se encuentran solubilizados compuestos volátiles como metanol, ácido acético, etc.

- Gas: en la fase gaseosa, se encuentran incondensables, como monóxido y dióxido de carbono, metano, hidrógeno, así como vapores de algunos volátiles y trazas de hidrocarburos de hasta 3 carbonos.

Si bien la complejidad del proceso químico hace imposible tener control sobre los productos individuales resultantes, se puede conducir el proceso

de manera de tener rendimientos preferenciales de alguno de los grupos anteriores. Las variables a manejar, son básicamente la temperatura, el tiempo de residencia y el tamaño de las partículas de materia prima sólida.

Así, en los hornos de carbonización, con una temperatura promedio de menos de 300 °C; presentándose la materia prima en forma de rolos de gran tamaño, y permitiéndose un tiempo de residencia alto (aproximadamente un mes), que es el que requiere la transferencia de calor y masa para estas características, se tiene un rendimiento de más de un 30% en carbón respecto a la madera. La mención de temperatura promedio, hace referencia al hecho de que existe un gradiente de temperaturas, dado que en el centro del horno, parte de la leña se está combustionando, siendo la temperatura mayor que en la superficie más externa y además existe variación respecto al tiempo.

Las principales reacciones químicas en juego aquí, consisten en despolimerizaciones, aparición de radicales libres, carbonilos, carboxilos, hidroperóxidos (si hay cierta abundancia de oxígeno) y condensación de anillos de lignina, formando redes hexagonales de átomos de carbono, conduciendo al residuo carbonoso tras la eliminación de volátiles (2).

En el otro extremo del rango de temperaturas, a una temperatura promedio de más de 700 °C, operan los gasógenos que conducen a un rendimiento en peso total de gases de hasta un 60% de acuerdo al tiempo de residencia. Los gases que se obtienen, tienen un poder calorífico de la cuarta parte de los derivados del petróleo y están exentos de azufre y nitrógeno fácilmente oxidable lo que hace su combustión poco polucionante, paralelamente, quemar con alta eficiencia (alrededor del 98% por ser gases y mezclarse totalmente con el aire) evitándose la liberación de hollín y monóxido de carbono. Los tipos de reacciones químicas que predominan aquí, son: clivaje de los anillos de glucosa, descarboxilación y descarbonilación, oxidación, reacción del agua con el monóxido de carbono y el carbón y del dióxido de carbono con ambos (2). Paralelamente, pueden ocurrir algunas reacciones de polimerización de compuestos resultantes del

craqueo los que son principalmente olefinas, conduciendo a compuestos de alto peso molecular.

En la mayoría de los gasógenos operados comercialmente, existe un gradiente de temperaturas, dado que una corriente de vapor de agua y aire a alta temperatura, se pasa a través de un lecho de madera y existe combustión en una zona, gasificación en otra y secado en la última. Si el gradiente de temperaturas asciende en la misma dirección que la corriente (como puede ser el caso si se inyecta aire en el extremo superior del lecho), en el extremo de salida del reactor, se tendrá una temperatura cercana a los 1500 °C y todos los compuestos de polimerización que pudieran haberse formado previamente, se oxidarán en esta zona a CO. Si el gradiente de temperaturas tiene el sentido inverso, los productos de polimerización, que constituirán alquitranes pesados, serán arrastrados por los gases de salida en forma de nieblas. Como estos alquitranes tienen una eficiencia de combustión mucho menor que el gas, en procesos en que es crítico tener llama limpia, como en los hornos de cerámica, los gases deben ser lavados previo a su quema. Existen catalizadores como la dolomita, que en determinadas condiciones de temperatura, facilitan el craqueo (gasificación a CO, CO₂, H₂, CH₄) de los alquitranes (7).

En el Instituto de Química de la Facultad de Ingeniería, se ha hecho una caracterización de una muestra de alquitrán de gasógeno, que se resume a continuación, comparándose con valores habituales en el fuel-oil:

	Alquitrán	Fuel-oil
Densidad:	1,18 g/ml	0,965 g/ml
Flash point:	140 °C	65,5 °C
Pour point:	-4 °C	
Humedad:	20%	2%
P. calorífico		
sup.:	6.000 kcal/kg	10.000 kcal/kg

Para el rango intermedio de temperaturas de reacción queda el rendimiento preferencial de la fracción líquida. Debe destacarse que esta fracción es la que presenta mayores variaciones en sus características de acuerdo a las condiciones de proceso. Así, el alquitrán de gasógeno (subproducto), a temperatura ambiente es semisólido, untuoso, con alta tendencia a la coquificación, mientras que el alquitrán obtenido por pirólisis en lecho fluido (tiempos de residencia de 1 seg o menores para evitar

reacciones de polimerización) se describe en la literatura internacional como un líquido fluido de viscosidad similar al fuel-oil.

Dado que las otras orientaciones mencionadas (gasógenos y carbonización) constituyen una opción tecnológica ya bien conocida en el mundo, la investigación en los últimos tiempos se ha centrado en la obtención de productos líquidos. La principal utilidad tecnológica de éstos es como combustibles (sustitutos de derivados pesados del petróleo como el fuel-oil Nro. 6), dado que si bien son una potencial fuente de productos químicos valiosos como ácido acético, metil-isobutil cetona, etc, éstos están muy diluidos y su obtención resultaría antieconómica, aunque hay proyectos al respecto, basados en extracciones diferenciales con distintos solventes orgánicos (3).

En el rango de temperaturas de alrededor de 500 °C, se rompen los enlaces glicosídicos de la celulosa, formándose azúcares libres que sufren reacciones de transglicosilación (reacciones nucleofílicas intramoleculares), deshidratación y craqueo. A estas temperaturas, la cinética de las reacciones citadas supera ampliamente a las de carbonización. Un componente mayoritario de los alquitranes de madera, es el levoglucosan (1,6-anhidro-glucopiranos), producto de reacciones de transglicosilación; este compuesto suele representar por sí sólo el 50% de los alquitranes. Se encuentran también otros derivados de azúcares como la 1,6-anhidro-glucofuranosa y trazas de glucosa libre y algo de oligosacáridos (3); como se citó anteriormente, también se encuentran compuestos aromáticos, carbonílicos e hidrocarburos.

Investigaciones actualmente en curso procuran optimizar la pirólisis "flash" de madera finamente dividida (<1 mm), cursada en reactores de lecho fluido, usualmente con arena o carbón como transmisores del calor y con tiempos de estadía menores de 1 segundo. Operando de esta manera, además de la alta productividad, se evitan reacciones secundarias que conducen a la "brea", descrita en (1) que comprende cetonas y metoxiéteres de fenoles de muy alto peso molecular.

Los investigadores ((4), (5), (6)) coinciden en señalar que el producto obtenido en estas condiciones, es un líquido fluido (con un 10-20% de agua disuelta), viscosidad de 40 cP a 40 °C, densidad de 1,2 g/ml y un pH de 2,3-2,8. El rendimiento obtenible de esta fracción es de hasta un 60%, si se condensan juntos el piroleñoso y el alquitrán.

El poder calorífico de este producto es de unas

5000 cal/g y, salvo por la citada acidez, sus características lo hacen asimilable a algunos derivados del petróleo.

Es en esta línea, que desde hace casi 20 años trabaja el Georgia Tech Institute que ha construido una planta piloto de pirólisis en lecho fijo con una capacidad inicial (1976) de 10 ton/día, procesando residuos vegetales de todo tipo como cáscaras de maní, residuos de deforestación, etc. En 1979 se construyó una planta de 24 ton/día y actualmente, desde hace algunos años, se opera en régimen de lecho fluido.

Con esta escala de producción, ha sido posible testear más exhaustivamente las características como combustible de los alquitranes. Así se hicieron ensayos en calderas de muestras de alquitrán, mezclas alquitrán-carbón molido, alquitrán-fueloil, alquitrán-fueloil-carbón. Se ha reportado que las eficiencias fueron similares a las del fuel-oil y como era previsible, se tuvieron bajas emisiones de SO_x y NO_x. Como inconveniente, se observa que presenta una corrosividad apreciable.

La opinión generalizada respecto a la viabilidad económica de este proceso es que, salvo que se disponga de una fuente centralizada de materia prima (una agroindustria que genere grandes volúmenes de cáscaras por día, p. ej.), la recolección y transporte de desechos del agro sólo puede hacerse económicamente en una distancia máxima de unos 50 km, debido a su bajísima densidad aparente, lo que limita la escala de la planta de procesamiento, y por ende, sus costos. Pequeñas escalas de procesamiento, pese al aumento de los costos unitarios, tendrían la ventaja de poder usar plantas "móviles", montadas sobre un camión, y desplazarse hacia la materia prima, lo que resultaría más económico que transportar ésta.

Desde el punto de vista de una programación energética global, debe mantenerse en mente que con este proceso sólo se obtienen sustitutos para los derivados pesados del petróleo, por lo que para cubrir la demanda de otros derivados sin generar aquellos, deberían usarse crudos más livianos, de mayor costo, o tener una amplia capacidad de cracking en las refinerías.

ALQUITRANES DE PIROLISIS COMO AGLOMERANTES EN BRIQUETAS

Como se citó anteriormente, los alquitranes derivados de procesos de carbonización y gasificación, constituyen un subproducto de difícil

utilización, que por otra parte, son potencialmente peligrosos desde el punto de vista de la polución.

En el Dpto. de Proyecto Industrial del Instituto de Química, se ha encarado este tema y la solución propuesta se ha obtenido de vincularlo con otro problema: la disposición de los residuos finos de carbonización y desechos del agro como cáscaras de avena, etc. Todos estos residuos tienen muy baja densidad aparente (del orden de los 0,2 g/ml la cáscara entera; 0,4 g/ml molida y 0,3 g/ml carbón molido), lo que encarece mucho su transporte para su utilidad evidente: su empleo como combustibles en calderas (no se menciona la cáscara de arroz, que se usa en hornos de cemento, pues sustituye parcialmente fuel-oil de mayor precio). Los residuos citados, no son aptos para compresión directa, por lo que su densidad no podría aumentarse por simple prensado. Sin embargo, el uso de un aglomerante adecuado, puede permitir la obtención de briquetas compactas a partir de carbón o cáscaras molidas. La granulometría fina y uniforme es importante para evitar que algunas partículas queden en "huecos" entre otras más grandes; por otra parte, en el caso de las cáscaras enteras, la superficie consta de sustancias impermeables que no se adherirían al aglomerante pero al molerlas, quedan expuestas a la superficie las sustancias hidrófilas internas.

Ensayos preliminares demostraron que los alquitranes de gasógeno con que se trabajó (los de carbonización tienen características muy similares), pueden ser buenos aglomerantes para este proceso, obteniéndose briquetas de densidad próxima a 1, y poder calorífico 6400 kcal/kg en el caso del carbón y 3500 kcal/kg en el caso de la cáscara.

Posteriormente se hicieron estudios para optimizar la dureza de las briquetas obtenidas, tomando como variables las proporciones de alquitrán y sólido y la presión de trabajo, como medida de la practicidad de su transporte, ya que la densidad fue en todos los casos similar y aceptable

Finalmente se hizo un estudio económico preliminar para determinar la conveniencia de estos procesos.

Se partió de las siguientes bases:

-Extrudadora para producir briquetas, capacidad 1000 kg/hr, potencia: 85HP, costo: 65000 U\$S.

-Molino de martillos para acondicionamiento de la materia prima, igual capacidad, potencia: 40HP, costo: 20000 U\$S.

Se calculan unas 3 horas hombre para operar el conjunto, a 0,9 U\$/hh.

De acuerdo a los volúmenes de materias primas disponibles, se estima que el proceso operaría a full a lo sumo durante 3 meses al año, por lo que podría aprovecharse el período de receso de un equipo usado con otros fines, sin embargo, se asumirá que los costos fijos deben amortizarse a cuenta exclusivamente de este proceso, para ponernos en condiciones conservadoras. De estos cálculos, resulta un costo de 0,0035 U\$/kg briquetas (asumiendo costo cero para las materias primas). Según la composición de las mismas, los costos energéticos serán:

Briquetas de carbón: 3,2 U\$/Mkcal.

Briquetas de cáscara de avena: 7,6 U\$/Mkcal.

(Se tuvo en cuenta el poder calorífico útil, o sea asumiendo una eficiencia del 70% en la quema).

Tomando (según la ref. (8)), un costo de transporte carretero de 0,05 U\$/m³xkm para cualquier producto sólido y con las densidades y poderes caloríficos citados, se tiene que los costos totales (en U\$/Mkcal útil), en función de la distancia de transporte son:

-Briquetas de cáscaras: $C = 7,6 + 0,019xd$

-Briquetas de carbón: $C = 3,2 + 0,01xd$

-Cáscaras sueltas: $C = 0,12xd$

-Carbón en polvo: $C = 0,03xd$

Así, se deduce que el proceso de briqueteado de las cáscaras es económico si el transporte es a una distancia mayor de 75 km mientras que para el carbón la distancia de equilibrio es de 160 km.

Las consideraciones efectuadas son válidas si el alquitrán y los desechos sólidos son generados en el mismo sitio, como podría ser el caso de un proceso de carbonización o una agroindustria que disponga de gasógenos.

Para el caso de la leña en rolos (dens. aparente: 419 kg/m³), se tiene un costo de transporte de 0.036 U\$\$(Mkcal útil)xkm, con 2.5 Mkcal/ton y eficiencia de quema de 70%. Su costo de producción, es de 5.73 U\$\$(Mkcal útil), por lo que se tiene la siguiente ecuación para el costo energético total en función de la distancia de transporte (datos de ref. (8)):

$$C = 5.73 + 0.036xd$$

De esto se deduce que en caso de tener su origen en la misma zona que la leña, las briquetas de cáscaras son competitivas con ésta a partir de una distancia de transporte de 110 km mientras que las de carbón serían competitivas a cualquier distancia (recordar que se está asumiendo residuos de carbón de costo nulo).

REFERENCIAS:

- (1) Wise & Jahn; "Wood Chemistry", ACS Monograph Series, 1952.
- (2) Shafizadeh, F.; "Review: Introduction to pyrolysis of biomass"; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 3 (1982), 283-305.
- (3) Knight, J; EPA Report M724; Municipal Environmental Research Laboratory, Cincinnati, Ohio, USA.
- (4) Scott, Donald S., Piskorz, Jan; "The continuous flash pyrolysis of biomass"; Canadian Journal of Chemical Engineering, 1984, vol 62, Nro. 3, pág. 404.
- (5) Ekström, C., Rensfelt, E.; "Flash pyrolysis in Sweden"; The Royal Institute of Technology, Dept. of Chemical Technology.
- (6) Knight, J.A.; "Pyrolysis of wood residues in a vertical bed reactor"; Prog. Biomass Conversion, 1979, vol 1, 87-115.
- (7) Kungl. Tekniska Högskolan, Institutionen för kemisk teknologi (S-10044, Stockholm); "Förgasning av biomassa och torv", Lägesrapport etapp 7.
- (8) Ing. Quím. Héctor Ibarlucea, Ing. Agr. Daniel Picón; "Aprovechamiento de residuos de deforestación y aserradero", Informe final al MIE, 1989.



INQUI S.R.L.



- * POLIMEROS FLOCULANTES
- * RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO
- * TRATAMIENTOS DE AGUA EN CALDERAS Y SISTEMAS DE REFRIGERACION
- * ADITIVOS PARA COMBUSTIBLES
- * PRODUCTOS PARA PAPELERAS Y AZUCARERAS
- * LIMPIADORES INDUSTRIALES
- * TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
- * TIERRAS DIATOMEAS Y DECOLORANTES

Ituzaingó N° 1312 - Oficina 204 - Tels. 95 72 54 - 95 73 30 - 95 73 52
Fax: 96 34 56 - MONTEVIDEO - URUGUAY