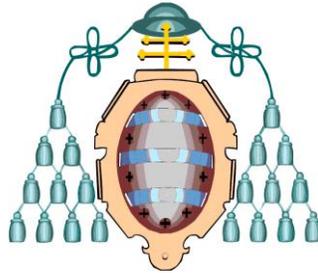


UNIVERSIDAD DE OVIEDO



MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA ENERGÉTICA
TRABAJO FIN DE MÁSTER

**MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE
BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE SU COMPOSICIÓN.
ESTUDIO PRELIMINAR.**



INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN

GONZALO ESTEBAN DÍEZ
Junio, 2013

MARÍA ANTONIA DÍEZ DÍAZ-ESTÉBANEZ, Investigador Científico del Instituto Nacional del Carbón, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

ROBERTO GARCÍA FERNÁNDEZ, Científico Titular del Instituto Nacional del Carbón, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

JUAN CARLOS LUENGO GARCÍA, Profesor Titular del Departamento de Energía de la Universidad de Oviedo

CERTIFICAN

Que la memoria titulada **“MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE SU COMPOSICIÓN. ESTUDIO PRELIMINAR”** corresponde al trabajo realizado por Gonzalo Esteban Díez bajo su dirección y autorizan para que le sea calificada como Memoria correspondiente al Trabajo Fin de Máster.

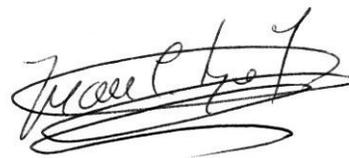
Oviedo, a 5 de junio de 2013



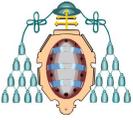
María Antonia Díez



Roberto García



Juan Carlos Luengo



MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE SU COMPOSICIÓN. ESTUDIO PRELIMINAR.

Gonzalo Esteban, María Antonia Díez, Roberto García, Juan Carlos Luengo
UO174987@uniovi.es

Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento pirolítico de cuatro maderas (abedul, castaño, eucalipto y olivo) y de sus componentes principales (celulosa, hemicelulosa y lignina). Para ello se han empleado termogravimetría y un reactor a escala de laboratorio para la obtención de los productos de pirólisis (sólido, líquido y gas). La degradación de las maderas sigue los pasos de degradación de sus componentes. Se establecen diferencias y similitudes entre las diferentes especies a partir de las curvas DTG, las cuales se relacionan con la distribución de diferentes clases de compuestos con diferentes grupos funcionales oxigenados presentes en los alquitranes, evaluadas por cromatografía líquida de alta resolución.

ABSTRACT

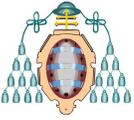
The pyrolytic behavior of four different woods (birch, chestnut, eucalyptus and olive) together with their main components (cellulose, hemicellulose and lignin) was studied. For this purpose, thermogravimetry (TG) and a laboratory-scale oven to obtain the products of pyrolysis (char, tar and gas) were employed. The thermal degradation of woods follows the same steps of their main constituents. Differences and similarities can be established between different species from the DTG patterns. The TG profiles of woods can be related with the distribution of different classes of oxygenated compounds found in wood tars and evaluated by means of high performance liquid chromatography.

INTRODUCCIÓN

La biomasa es un combustible con un enorme potencial latente, que presenta una serie de ventajas frente a los combustibles fósiles actuales. La primera de todas es su condición de recurso renovable: toda la biomasa se genera a partir de la captación de la energía solar por las plantas, que la incorporan en su estructura química durante su crecimiento. Estos organismos también absorben CO₂ durante este proceso, puesto que es necesario para su supervivencia, contribuyendo así a reducir el contenido en gases de efecto invernadero en la atmósfera y sus consecuencias climáticas. Por ello, la biomasa se considera un combustible neutro respecto a las emisiones de CO₂, ya que todo el CO₂ generado durante su conversión en energía o productos químicos se ha capturado previamente durante su formación.

De todos los tipos de biomasa, la más abundante a nivel mundial es aquella de origen lignocelulósico. Se estima que la producción mundial de este tipo de biomasa está en unos $5.64 \cdot 10^{10}$ Mg-C, aunque tan sólo un 4.8% del total es utilizada como materia prima o fuente de energía [1]. A lo largo de la historia, se han desarrollado multitud de procesos para obtener diferentes productos a partir de biomasa: tanto carbones vegetales (*charcoal*) y carbones activos como aceites para la producción de combustibles (bioetanol), productos químicos o gas de síntesis.

Uno de los procesos de conversión utilizados es la pirólisis lenta a baja temperatura. Este tipo de pirólisis somete la biomasa a una velocidad de calentamiento lenta alcanzando temperaturas máximas de 500 °C, y se lleva empleando desde hace varios siglos de manera tradicional para la



producción de carbón vegetal y aceites [2]. Estas condiciones favorecen la formación de sólido, y los vapores obtenidos como subproducto se condensan para obtener ácido pirolignocelulósico y una fracción más pesada que forma el alquitrán de la madera. Un mayor conocimiento de las reacciones que rigen los procesos de pirólisis, junto con el desarrollo de tecnologías más modernas, como la pirólisis *flash* en lecho fluidizado, han permitido un mayor control del proceso [3].

En general, las reacciones que se producen durante la descomposición térmica de las maderas son conocidas, así como los compuestos mayoritarios derivados de las mismas [4,5]. Los productos de la degradación de celulosa, hemicelulosa y lignina, los tres componentes mayoritarios de la materia lignocelulósica, han sido identificados tanto en pirólisis lenta como en pirólisis rápida (*flash*). Entre estos compuestos se encuentran productos oxigenados como alcoholes, cetonas, furanos, fenoles, metoxifenoles o ácidos carboxílicos [3]. Sin embargo, no puede decirse que la composición y el comportamiento térmico de los alquitranes en procesos de transformación (pirólisis, combustión y gasificación) sea perfectamente conocido, puesto que varía según el tipo de material que se emplee, el diseño del reactor y las condiciones en las que se lleve a cabo el proceso [6].

Recientemente, la utilización de biomasa lignocelulósica como materia prima con emisiones de CO₂ no fósil ha sido impulsada en diversos sectores industriales, sustituyendo parcialmente al carbón o derivados del carbón. Uno de estos sectores industriales es el siderúrgico para la producción de hierro y de acero, en el que la biomasa o el producto sólido de su carbonización (carbón vegetal) podrían sustituir parcialmente al carbón como materia prima para la producción de coque y al binomio coque-carbón como agente reductor y combustible en el horno alto para la producción de arrabio [7]. Actualmente, la producción de carbón vegetal se realiza con emisión de los volátiles a la atmósfera, con un número mínimo de plantas recuperando subproductos. Brasil es el referente mundial de utilización de biomasa para la producción de carbón vegetal y de su utilización en hornos altos de pequeño tamaño [8-10]. El desarrollo de alternativas a los sistemas de carbonización

actuales es necesario y, recientemente, surgen diversas opciones para mejorar y/o desarrollar los sistemas de carbonización tradicionales como sistemas más compatibles con el medio ambiente, no exentas de limitaciones técnicas y económicas para su implantación [9].

En vistas a su utilización posterior, ya sea como recurso energético o precursor de productos químicos, es necesario conocer en mayor profundidad las características químicas de la biomasa lignocelulósica y de los productos obtenidos en su conversión (sólido, alquitrán y gas), así como su relevancia en los procesos termoquímicos. Con ese objetivo, este estudio preliminar pretende establecer si existe una relación entre los compuestos que se forman y las diferentes etapas de pirólisis, con el fin de optimizar la selección de la materia prima para su utilización posterior. Para ello en el presente trabajo se han seleccionado cuatro maderas de diferentes especies y familias junto con los tres constituyentes mayoritarios de la biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina). El proceso de pirólisis se lleva a cabo en un equipo termogravimétrico (TG) y en un reactor horizontal que permite la recuperación de los alquitranes, los cuales son evaluados mediante TG y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

MÉTODO DE TRABAJO

Para la evaluación del comportamiento pirolítico de maderas se seleccionaron cuatro muestras de maderas de frondosas o duras de diferentes especies, familias botánicas y origen. Dos de ellas provienen de cultivos agrícolas leñosos -castaño (*Castanea sativa*, *Fagaceae*) y olivo (*Olea europaea*, *Oleaceae*)- y las otras dos proceden de tratamientos silvícolas e industrias forestales -eucalipto (*Eucalyptus globulus*, *Myrtaceae*) y abedul (*Betula iberica*, *Betulaceae*)-. Junto con estos biocombustibles se seleccionaron cinco productos comerciales (Sigma Aldrich) de los tres componentes principales de la biomasa lignocelulósica: celulosa (CEL, polvo, 20 μm), dos xilanos (XYL, de avena, <600 μm; XYL2, de haya, <212 μm), como representantes de la hemicelulosa, y dos ligninas de diferente peso molecular medio (LIG, 28 kDa; LIG2, 10 kDa; ambas <212 μm).

El análisis inmediato, que incluye la determinación de la humedad de análisis, cenizas



y materia volátil, se llevó a cabo en un equipo termogravimétrico LECO TGA601. Para la determinación de los elementos que constituyen la materia orgánica se utilizaron analizadores automáticos, que se basan en la descomposición térmica de las sustancias orgánicas en condiciones específicas y el análisis de los gases emitidos y/o transformados. El contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinó en un analizador LECO CHN-2000 Macro, el azufre total en un analizador LECO S-144DR y el oxígeno se calculó por diferencia. El tamaño de partícula utilizado fue $<212 \mu\text{m}$ y la cantidad de muestra de 1 g.

El comportamiento térmico de las maderas, los compuestos modelo y los productos de pirólisis se evaluó mediante análisis termogravimétrico. Para ello se empleó una termobalanza MettlerToledo TGA/DSC1 STARe system. El tratamiento térmico de las muestras se establece desde temperatura ambiente hasta una temperatura final de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Los experimentos se realizaron en atmósfera de nitrógeno utilizando un flujo de $50 \text{ ml}/\text{min}$. La cantidad de muestra fue aproximadamente 10 mg a un tamaño de partícula $<212 \mu\text{m}$. A partir del termograma, que incluye tanto la curva de pérdida de masa de la muestra (TG) como su primera derivada (DTG), se obtienen los parámetros termogravimétricos utilizados en este trabajo: la cantidad de materia volátil emitida (MV) hasta una temperatura específica o en diferentes intervalos definidos en base al comportamiento térmico observado, el rendimiento en producto sólido (CY), la velocidad de máxima evolución de la materia volátil ($\text{DTG}_{\text{máx}}$) y la temperatura a la cual tiene lugar esta evolución máxima de MV ($T_{\text{máx}}$).

Los experimentos de pirólisis se realizaron en un dispositivo Gray-King -GK- (Figura 1), diseñado para la determinación de la capacidad aglomerante del carbón y que se describe en la norma ISO 502.

El equipo consta de un horno horizontal, calentado eléctricamente, de 300 mm de longitud con cuatro orificios en uno de sus extremos, por los que se introducen los reactores de cuarzo (320 mm de longitud x 20 mm de diámetro). En cada reactor se extienden longitudinalmente 5 g de muestra de tamaño de partícula $<212 \mu\text{m}$. El proceso de pirólisis se realizó a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ con una

velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de estabilización de 15 minutos. A la salida del reactor se conecta un dispositivo para facilitar la condensación de los volátiles obtenidos en el proceso de pirólisis (alquitrán), así como para la evacuación de los volátiles no condensables (gas).

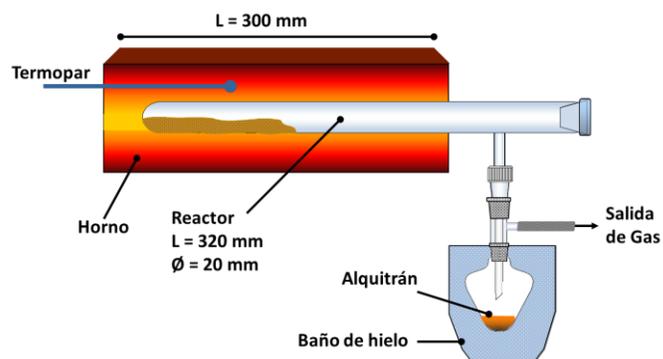
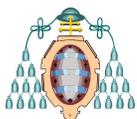


Figura 1. Esquema del dispositivo utilizado en la pirólisis de las maderas.

Tras la recogida de muestra, se obtuvieron los rendimientos en producto sólido (*char*), las dos fases líquidas -alquitrán/aceite insoluble (AI) y alquitrán/aceite soluble en agua (AS)- referidos a la cantidad inicial de muestra, calculando la fracción gaseosa por diferencia para completar el balance de materia.

Los alquitranes obtenidos en el proceso de pirólisis se estudiaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), utilizando el método cromatográfico desarrollado para la separación y cuantificación de diferentes familias de hidrocarburos aromáticos en alquitranes, aceites y breas de carbón [11,12]. Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo HP1100 provisto de dos columnas PLgel de 500 \AA y 100 \AA dispuestas en serie, con una fase estacionaria de copolímero poliestireno/divinilbenceno, y un espectrofotómetro UV diodo array a 254 nm como detector. La fase móvil consistió en una mezcla de DCM/MeOH (9:1 v/v) impulsada a $1 \text{ ml}/\text{min}$. El método cromatográfico permite la separación e identificación de cuatro clases de hidrocarburos aromáticos, de acuerdo a la funcionalización y la topología de los hidrocarburos aromáticos con uno o más anillos. Dado el alto grado de funcionalización oxigenada de los alquitranes de la madera fue necesario realizar un estudio exhaustivo con una serie de 42 sustancias patrón con diferentes tipos de grupos funcionales oxigenados y diferente grado de funcionalización



(levoglucosano, fenoles, metoxifenoles, furanos e hidrocarburos aromáticos neutros ligeros) para subdividir la región cromatográfica donde eluyen los compuestos polares.

Para la preparación de las muestras, los alquitranes insolubles en agua (AI) se diluyeron directamente en MeOH, mientras que los alquitranes AS se extrajeron de la fase acuosa con DCM antes de su análisis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento térmico de las cuatro maderas y de los compuestos modelo seleccionados se estudió mediante análisis termogravimétrico y pirólisis a escala de laboratorio, junto con su caracterización química y la de los productos de pirólisis. En la Figura 2 se muestra un esquema de la metodología utilizada y cuyos resultados se analizan a continuación.

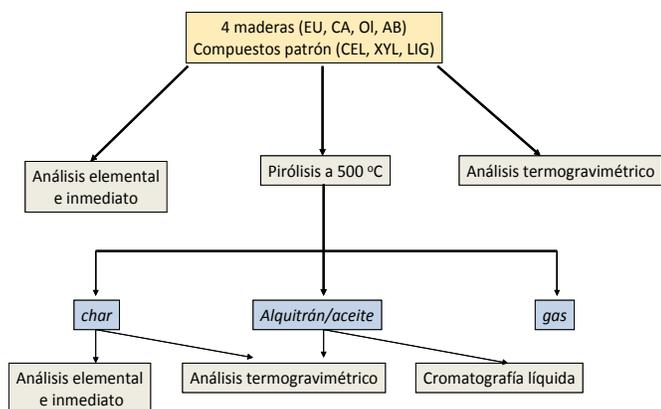


Figura 2. Esquema de la metodología utilizada en la caracterización y evaluación del comportamiento térmico de maderas y compuestos modelo.

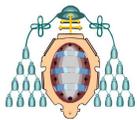
Composición química de maderas y compuestos modelo

En la Tabla 1 se presentan los resultados correspondientes a la composición elemental y análisis inmediato. Todas las maderas se caracterizan por contenidos en carbono bajos, en torno a 40-50%, y altos contenidos en oxígeno, como consecuencia de las estructuras de los tres polímeros naturales que las constituyen. Los xilanos, -hemicelulosas más abundantes en maderas-, están constituidos por polímeros de unidades de β -D-xilopiranososa ($C_5H_{10}O_5$), que pueden estar ramificadas con otras unidades de monosacáridos (Figura 3a). La celulosa es un polímero lineal de peso molecular superior a 100.000 Da, constituido por unidades de β -D-glucosa ($C_6H_{10}O_5$) unidas por enlaces tipo éter (enlaces glicosídicos) (Figura 3b). La lignina, agente de unión de las fibras de celulosa en la pared secundaria de las células vegetales [4], es un polímero tridimensional de unidades de fenilpropano polimerizadas de forma desordenada, resultando una red de anillos aromáticos unidos por unidades de furano o enlaces cruzados tipo éter (Figura 3c). El porcentaje de cada uno de estos polímeros en la madera depende de la especie arbórea, formando la celulosa (40-50%) y la lignina (18-35%) casi la totalidad de las paredes de las fibras leñosas. La materia orgánica se completa con pequeñas cantidades de materias orgánicas extraíbles de reserva y secreción (grasas, aceites, resinas, albuminoideas, etc.).

Las maderas contienen, además, sustancias minerales que en la determinación de cenizas representan menos de un 1%. Los componentes lignocelulósicos comerciales, xilano y lignina, destacan por un contenido en cenizas

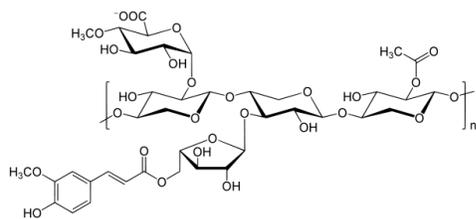
Tabla 1. Análisis inmediato y elemental.

	Abedul	Eucalipto	Castaño	Olivo	Xilano		Celulosa	Lignina	
Referencia	AB	EU	CA	OL	XYL	XYL2	CEL	LIG	LIG2
Humedad (%)	4.35	4.42	4.87	5.80	11.67	5.50	5.92	10.92	9.09
Cenizas (% bs)	0.38	0.16	0.86	0.39	11.70	0.00	0.00	14.30	20.95
MV (% bs)	85.95	84.41	79.03	84.79	70.28	71.24	95.81	50.62	46.31
C (% bs)	49.46	49.82	50.35	52.11	39.43	40.93	44.30	56.48	52.01
H (% bs)	6.07	5.81	5.48	6.04	5.54	5.90	6.53	5.02	4.66
N (% bs)	0.40	0.36	0.36	0.23	0.15	0.00	0.18	0.24	0.23
S (% bs)	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.10	0.02	2.49	4.08
O (% bs)	43.67	43.84	42.94	41.22	43.15	53.07	48.97	21.44	18.07

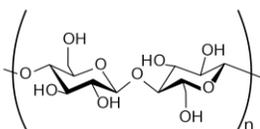


excesivamente alto, mientras que la celulosa está exenta de especies minerales.

(a) Xilano



(b) Celulosa



(c) Lignina

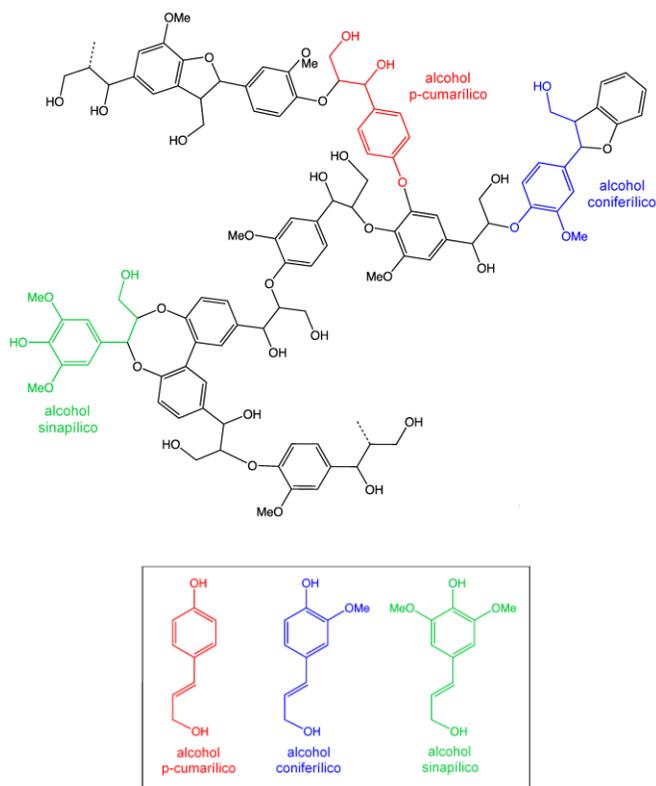


Figura 3. Estructuras de los compuestos modelo celulosa (a), xilano (b) y lignina (c).

Análisis termogravimétrico de compuestos modelo

La velocidad de evolución de la materia volátil de los constituyentes de la madera en función de la temperatura se presenta en la Figura 4.

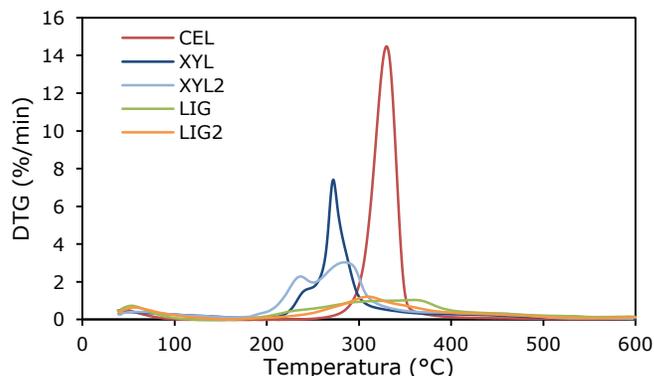
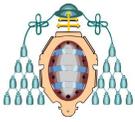


Figura 4. Curvas DTG de los compuestos modelo de maderas: celulosa (CEL), xilano (XYL, XYL2) y lignina (LIG, LIG2).

La celulosa descompone en un intervalo estrecho de temperatura entre 260 y 360 °C, con un máximo de evolución de materia volátil a 331 °C y $DTG_{máx}$ de 14.5 %/min. La estructura polimérica de los dos xilanos es más heterogénea e inestable térmicamente que la estructura de la celulosa, iniciando su degradación a 200 °C y finalizando a 360 °C. Su perfil DTG obedece a una distribución bimodal de los productos de la descomposición de la estructura macromolecular, que varía según el origen del xilano. La primera etapa ocurre hasta una temperatura próxima a 240 °C. Esta etapa de pirólisis se asigna, principalmente, a la descomposición de las cadenas laterales de monosacáridos en la cadena principal de polixilosano y a la ruptura de los enlaces glicosídicos (despolimerización); mientras que la segunda etapa próxima a 275 °C está dominada por la apertura del anillo del monosacárido [13]. Los dos xilanos estudiados presentan diferente proporción de cada una de las etapas y sus perfiles DTG sugieren una mayor heterogeneidad y proporción de cadenas laterales en el xilano de haya (XYL2). La mayor heterogeneidad de este xilano también se pone de manifiesto en la anchura del segundo pico de DTG. Por último, la pirólisis de la lignina se desarrolla en un intervalo mucho más amplio, iniciándose simultáneamente con la hemicelulosa a 200 °C y finalizando a 500 °C. La velocidad de descomposición (DTG) es más lenta que la de los otros componentes, siendo el valor de DTG inferior



a 1.2 %/min en todo el ciclo de pirólisis. Comparando los perfiles DTG de las dos ligninas estudiadas se puede observar que la descomposición de la lignina de mayor peso molecular (LIG) está desplazada hacia temperaturas más altas (361 vs. 310 °C).

También se observan diferencias en la formación del producto sólido (*char*) de cada componente modelo [8]. La lignina es el polímero que más contribuye a la formación de *char*, y presenta el mayor contenido en residuo sólido a 600 °C (54-61%). El xilano también presenta una contribución importante, aunque en menor proporción que la lignina (25-34%). La celulosa, a diferencia del resto, descompone prácticamente al completo formando alquitrán y gas, y su contribución al producto sólido es pequeña (7%).

Análisis termogravimétrico de las maderas

La Figura 5 muestra las curvas de DTG correspondientes a la pirólisis de las maderas. La degradación térmica comienza cerca de 180 °C y termina en torno a 500 °C. Esta descomposición tiene lugar en tres etapas parcialmente solapadas que coinciden con las temperaturas de degradación de los componentes de la madera. La primera etapa, asignada a la descomposición de las hemicelulosas, tiene lugar a 280 °C, observándose como un hombro del pico principal debido a la descomposición de la estructura de celulosa [8,14,15]. Cerca de un 50% de la masa se pierde en forma de volátiles entre 300 y 400 °C. En la etapa final de la descomposición térmica de la celulosa (cola de la curva DTG) se aprecia la descomposición de la lignina, que solapa con la degradación de los otros componentes en todo el rango de pirólisis.

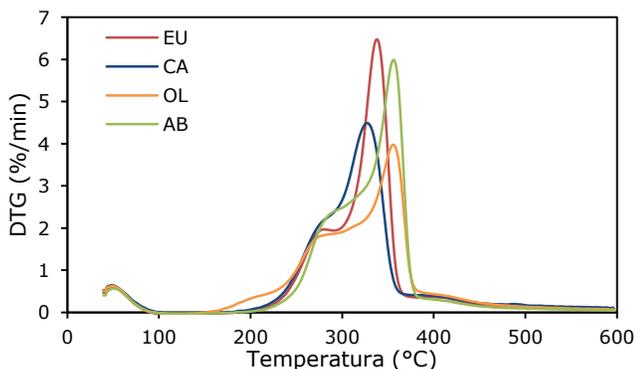
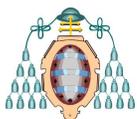


Figura 5. Curvas DTG de las maderas: eucalipto (EU), castaño (CA), olivo (OL) y abedul (AB).

Aunque todas las maderas se comportan de manera similar, se aprecian diferencias en los perfiles DTG de cada una de ellas (grado de solapamiento, posición de máximos relativos, etc.). Los perfiles DTG del abedul y del olivo parecen similares en su forma, presentando las mayores diferencias en el valor de DTG_{máx} (2.00 vs. 1.72 %/min a aprox. 275 °C y 5.99 vs. 3.98 %/min a aprox. 355 °C), indicando una mayor evolución de materias volátiles y, por tanto, menor proporción de producto sólido al final del proceso (16.9 vs. 24.4%). La etapa de emisión de productos de pirólisis debida a las hemicelulosas sugiere una mayor heterogeneidad estructural en la madera de olivo (Tabla 2). Estas dos maderas presentan un comportamiento térmico diferente al del castaño y el eucalipto, las cuales también difieren entre sí. El eucalipto se caracteriza por un pico de DTG, debido a la celulosa, más intenso y desplazado hacia una temperatura más alta (339 vs. 328 °C) y un hombro mejor definido a una temperatura ligeramente más alta (282 vs. 278 °C). En ambos casos, la descomposición de la celulosa de estas dos maderas, CA y EU, tiende a producirse a temperaturas más bajas que la observada para abedul y olivo. Puesto que la estructura básica de la celulosa es la misma para toda la materia vegetal, la variación observada puede atribuirse al tamaño molecular de este polímero, al grado de cristalinidad y a la proporción de los componentes lignocelulósicos, que pueden actuar inhibiendo en cierto grado la transmisión de calor y materia y, por tanto, afectando las reacciones de despolimerización en los procesos termoquímicos [16].

Tabla 2. Rendimiento sólido y materia volátil a diferentes intervalos de temperatura de las muestras en TG.

Muestra	MV200-300	MV300-400	MV400-500	CY (%)
CEL	4.2	83.4	1.5	6.9
XYL	43.2	9.3	4.1	34.4
XYL2	40.9	12.8	6.0	30.2
LIG	11.6	18.0	6.4	53.9
LIG2	8.9	15.2	5.2	61.0
EU	19.5	49.1	4.3	21.6
CA	22.5	40.7	5.1	24.4
OL	21.9	41.4	5.1	24.4
AB	19.1	55.7	3.4	16.9



Pirólisis en un horno tipo Gray-King

La pirólisis es la base de la producción industrial de carbón vegetal, cuando se realiza a una velocidad de calentamiento lenta para favorecer su formación, obteniéndose alquitrán y gas como subproductos. También, este proceso termoquímico de pirólisis es la etapa previa que tiene lugar en los procesos de gasificación y combustión de la madera. Por estos motivos, la información del comportamiento térmico de las maderas obtenida mediante TG se trata de ampliar con el estudio de la materia volátil condensable (alquitrán).

En la Tabla 3 se presenta el balance de materia de la pirólisis de las sustancias patrón y de las maderas a 500 °C en un horno Gray-King y en la atmósfera generada por los propios volátiles emitidos en el proceso.

Tabla 3. Rendimientos en diferentes productos de la pirólisis Gray-King a 500 °C.

Muestra	Char	Gas	AS ^a	AI ^b
CEL ^c	28.4±0.1	14.0±0.4	49.9±1.3	7.7±1.8
XYL	30.4	19.2	39.6	10.8
XYL2	28.8	25.1	31.1	15.0
LIG	55.4	13.0	23.8	7.9
LIG2 ^c	60.7±0.3	13.2±2.2	20.4±0.9	5.7±1.0
EU ^c	33.7±0.5	11.8±0.0	44.7±1.9	9.8±2.4
CA ^c	34.9±0.3	13.4±2.3	39.7±1.1	12.1±0.9
OL ^c	32.0±0.2	16.1±1.1	30.0±0.6	21.9±1.6
AB ^c	27.4±0.8	13.3±3.6	48.0±1.3	11.2±4.1

^aAS: fracción constituida por agua y alquitrán soluble.

^bAI: fracción de alquitrán insoluble en agua.

^cvalores de la media de dos ensayos de pirólisis.

En general, la pirólisis en este tipo de reactor de lecho fijo favorece la formación de productos de descomposición primaria, minimizando las reacciones de pirólisis secundaria de las materias volátiles en fase vapor y las interacciones sólido-gas. Los rendimientos en producto sólido, aunque son ligeramente mayores a los obtenidos por TG, están en consonancia con éstos (Figura 6). La celulosa es la excepción, puesto que produce un rendimiento en *char* de 28.4%, cuatro veces superior al obtenido en TG. Una explicación para esta mayor diferencia de la celulosa puede encontrarse en una mayor capacidad para adsorber especies volátiles en su superficie,

aumentando el tiempo de residencia de los vapores, favoreciendo las reacciones secundarias que conducen a la formación de *char* y componentes de la fase acuosa. Los rendimientos en los productos de pirólisis de los constituyentes de la madera y de la madera, en general, varían en función del diseño del reactor, condiciones experimentales y preparación de la muestra. Concretamente para la celulosa en condiciones inertes de pirólisis, el rendimiento del *char* puede variar entre un 6 y cerca del 30% [5,8,16,17].

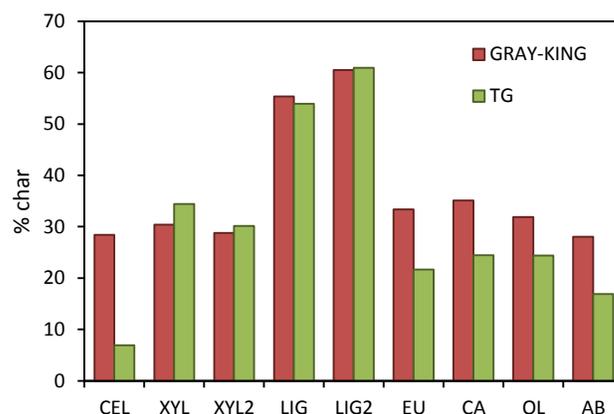
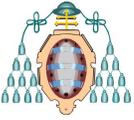


Figura 6. Comparación de rendimientos en sólido para ambas pirólisis Gray-King y TG.

En cuanto al mecanismo de pirólisis de la celulosa para la formación de *char*, se han propuesto diferentes modelos que implican la despolimerización a levoglucosano (C₆H₁₀O₅), oligosacáridos (Pm<10.000) y polisacáridos, con formación directa de gas, alquitrán y *char* [18]. Los modelos de pirólisis propuestos para varios tipos de biomasa se basan en estudio cinéticos de la descomposición individual de los tres componentes mayoritarios junto con la inclusión de reacciones secundarias, reacciones competitivas entre componentes y con formación de intermedios de reacción. La modelización y el mecanismo por el que transcurre la pirólisis de la celulosa ha sido y continúa siendo un tema de interés y debate [4,19–26]. Recientemente, Bai et. al. [26] propone que un aumento del *char* en la pirólisis de celulosa puede estar provocado por la competencia entre el proceso de evaporación del levoglucosano (1,6-anhidro-β-D-glucopiranos), saliendo del reactor y pasando a formar parte del alquitrán- y su permanencia en estado líquido para polimerizarse a oligosacáridos



y polisacáridos, continuando hacia la formación de *char* y de productos ligeros. Un esquema del mecanismo propuesto se presenta en la Figura 7.

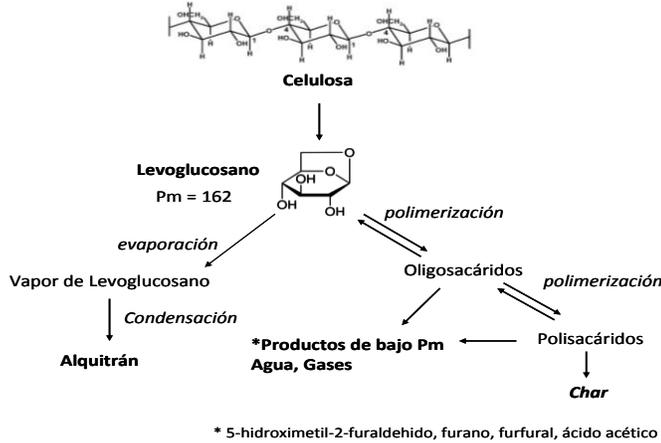


Figura 7. Mecanismo propuesto para la pirólisis de celulosa [26].

La formación de un intermedio activo en la pirólisis de celulosa, el cual es retenido en el reactor, favoreciendo reacciones de polimerización que conlleven la formación de *char* y productos ligeros ayuda a explicar las diferencias encontradas en los rendimientos en *char* obtenidos mediante termogravimetría y en el reactor Gray-King. En los experimentos llevados a cabo en una termobalanza se utiliza un gas inerte para facilitar la salida de los productos que se forman durante el tratamiento térmico. En este caso, la eliminación de levoglucosano y/o otros anhidroazúcares del medio de reacción minimiza las reacciones secundarias, dando lugar a un rendimiento bajo de *char* (7%). En cambio, en el reactor GK no se utiliza un gas inerte que transporte a los productos volátiles al exterior, sino que son los propios volátiles que se forman los que hacen de vehículo. En estas condiciones y debido a las características fisicoquímicas del levoglucosano es posible que se favorezca una retención del mismo en el medio de reacción, deshidratándose y formando radicales libres que conllevan a la formación de polisacáridos, como precursores del *char*. La fracción acuosa (AS) también es muy abundante (49%), como consecuencia de las reacciones de transformación de oligosacáridos y polisacáridos.

La fracción gaseosa varía entre un 11% para el abedul y 25% para el xilano comercial de haya (XYL2). El xilano es el mayor precursor de gas y alquitrán insoluble en agua. Esta última fracción

es siempre inferior a la del alquitrán soluble en agua (AS), la cual es mayoritaria en todos los casos. Este comportamiento del xilano está en consonancia con los rendimientos mayores en gas y alquitrán insoluble a partir del olivo, sugiriendo una mayor proporción en este tipo de madera.

Comportamiento térmico del pirolizado (*char*)

Los pirolizados (*char*), con contenido en carbono entre 55 y 84% y contenido en oxígeno entre 9 y 41%, se sometieron a un tratamiento térmico hasta 1000 °C en atmósfera de N₂. En estas condiciones, la principal pérdida de masa se produce a partir de 500 °C, tal como puede observarse en los perfiles DTG de la Figura 8 y Figura 9.

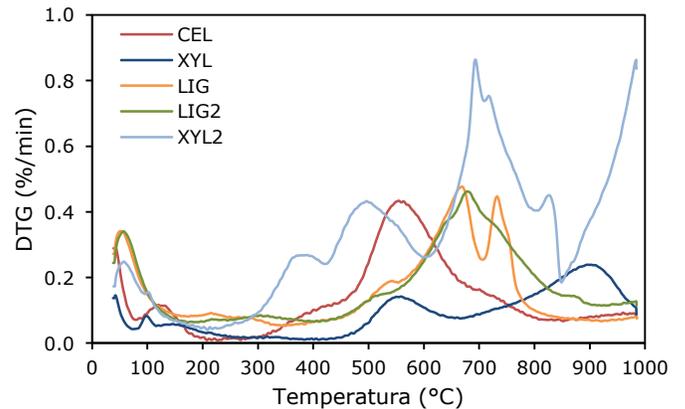


Figura 8. Curvas DTG de los *char* de compuestos modelo: celulosa (CEL), xilanos (XYL, XYL2) y ligninas (LIG, LIG2).

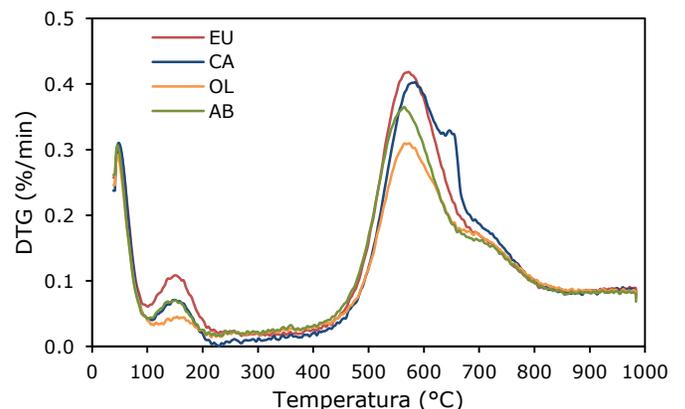
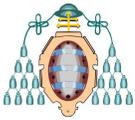


Figura 9. Curvas DTG de los *char* de maderas: eucalipto (EU), castaño (CA), olivo (OL) y abedul (AB).

Este es el comportamiento que cabe esperar, dado que la producción del *char* ha tenido lugar a esta temperatura. Para todos ellos también se



produce una pequeña pérdida de masa a temperaturas bajas (100-200 °C), debida fundamentalmente a la humedad de la muestra y a volátiles ocluidos en la estructura porosa.

La existencia de una descomposición significativa (14% aprox.) a temperaturas superiores a 500 °C indica que el proceso de pirólisis no es completo a esta temperatura y continúa con el tratamiento térmico. La celulosa y la lignina presentan unos rendimientos finales en producto sólido inferiores a los del xilano (84.7-86.4% vs. 94%), así como una mayor pérdida de masa entre 500 y 800 °C. Dado que durante la pirólisis el xilano descompone antes, es natural que alcancen la reacción completa más pronto y su *char* produzca menos volátiles. Al contrario, las dos ligninas evolucionan a temperaturas más altas (600-800 °C) y en mayor proporción, lo que resulta en unos rendimientos menores de producto sólido. Cabe destacar el comportamiento anómalo del xilano, puesto que según la curva DTG se produce una pérdida importante de masa (alrededor del 7%) a temperaturas muy elevadas.

El comportamiento de los *char* de madera puede relacionarse con el de los componentes modelo. Abedul y olivo presentan mayores rendimientos en sólido, posiblemente relacionado con un mayor contenido en hemicelulosas y lignina que el eucalipto y el castaño, maderas más ricas en celulosa que en hemicelulosas. No obstante, la mayor pérdida de masa se sigue produciendo en el mismo intervalo que la celulosa, lo que indica que este es el principal precursor de los compuestos que reaccionan durante la pirólisis del *char*, seguido por las ligninas que contribuyen en menor medida a la pérdida de masa entre 700 y 800 °C.

Comportamiento térmico de alquitranes

El alquitrán presenta una evolución de volátiles en dos etapas sucesivas: una primera etapa de volatilización, de carácter endotérmico, donde se produce la pérdida de agua y de compuestos ligeros, seguida de una segunda etapa propiamente de pirólisis [27]. Para todos los alquitranes estudiados, el proceso tiene lugar entre 50 y 350 °C, y existen grandes diferencias entre las muestras debidas a la presencia de mayor o menor cantidad de agua (Figura 10).

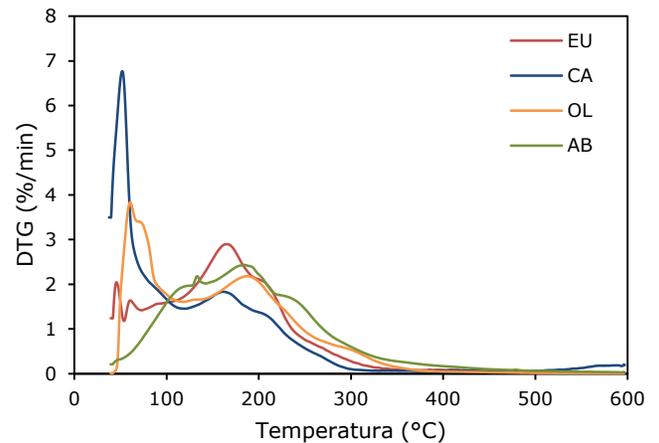


Figura 10. Curvas DTG de los alquitranes de maderas: eucalipto (EU), castaño (CA), olivo (OL) y abedul (AB).

Los alquitranes de los componentes presentan comportamientos diferentes y bastante definidos, tal como se observa en la Figura 11. Los compuestos formados por la lignina (fundamentalmente guayacol y otros derivados metoxifenólicos) son más inestables térmicamente y descomponen rápidamente, de manera que a 280 °C la pérdida de masa es prácticamente completa; el máximo se produce a temperaturas relativamente bajas (128 °C). La hemicelulosa, en cambio, produce compuestos más estables y su degradación se produce a mayor temperatura (entre 150 y 180 °C dependiendo del xilano) prolongándose hasta 350 °C.

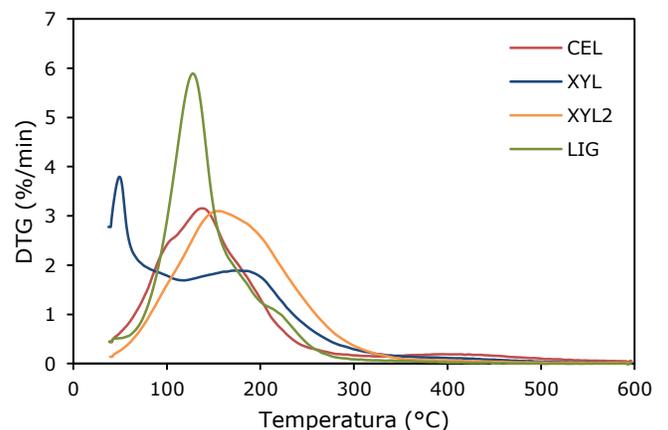


Figura 11. Curvas DTG de los alquitranes de compuestos modelo: celulosa (CEL), xilanos (XYL, XYL2) y lignina (LIG).

El alquitrán de celulosa merece mención aparte. Su degradación térmica se extiende hasta 500 °C, con una pérdida principal de masa hasta



300 °C. Por encima de esta temperatura sólo se descompone un 10%.

En la Tabla 4 se muestran los diferentes intervalos de evolución de los volátiles durante la pirólisis. El alquitrán de celulosa descompone homogéneamente en un rango de temperaturas amplio, incluyendo una pequeña descomposición a temperaturas altas (350-500 °C). Mientras, la lignina lo hace a temperaturas bajas (105-150 °C) y el xilano destaca más en temperaturas medias (150-350 °C).

Tabla 4. Rendimiento sólido y materia volátil a diferentes intervalos de temperatura de alquitranes en TG.

Muestra	MV 105-150	MV 150-250	MV 250-350	MV 350-500	CY (% bs)
CEL	34.0	34.6	4.7	6.1	19.0
XYL	25.2	48.3	10.6	4.4	10.9
XYL2	26.4	54.8	10.4	1.7	6.3
LIG	55.5	34.9	3.1	0.7	5.8
EU	23.5	51.9	8.5	2.4	13.3
CA	27.7	50.6	7.3	3.6	5.7
OL	23.1	53.6	15.3	2.2	5.5

Algunas de estas diferencias sirven para analizar los alquitranes de madera (Figura 10). Así, el alquitrán de eucalipto tiene una mayor pérdida de masa en el primer intervalo, y pocas pérdidas en el segundo, lo que podría indicar un alto contenido en lignina y bajo en hemicelulosa. La pérdida significativa de materia en el último intervalo también indicaría un mayor contenido en celulosa. El alquitrán del olivo, por el contrario, tiene un alto contenido de compuestos que se pierden a temperaturas medias, lo que puede atribuirse a una alta proporción de hemicelulosa y lignina en el precursor.

Definición de regiones cromatográficas mediante compuestos patrón

Los análisis por HPLC proporcionan información sobre la distribución de compuestos aromáticos, teniendo en cuenta la diferente funcionalidad y topología de los hidrocarburos. La Figura 12 muestra la variación de los volúmenes de retención de 67 patrones con el logaritmo del peso molecular (log Pm). Este conjunto de patrones incluye desde furano, furfural, levoglucosano, fenol y derivados hasta

hidrocarburos aromáticos neutros con un anillo aromático (benceno) y sistemas altamente condensados (coroneno). La representación Vr-logPm se emplea habitualmente en cromatografía de exclusión por tamaños (SEC). En general, un peso molecular mayor implica un volumen de retención menor, ajustándose la calibración a una recta de pendiente negativa. Sin embargo, en las condiciones cromatográficas utilizadas la separación de este tipo de compuestos no se corresponde con un mecanismo normal de exclusión por tamaño, ya que el tipo y el grado de funcionalización y la topología tienen un papel dominante [11].

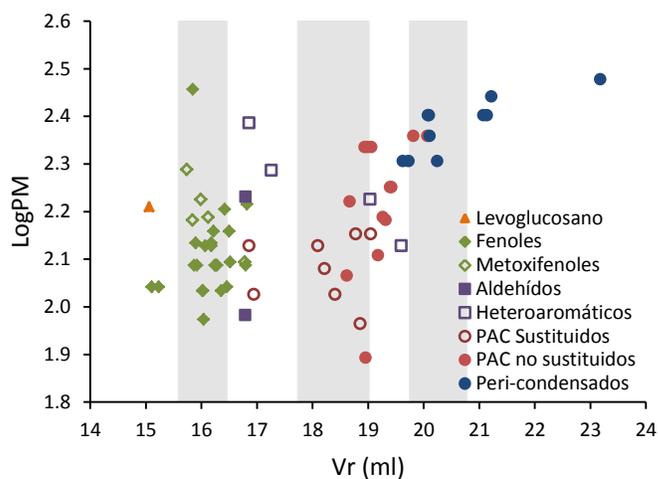


Figura 12. Representación del LogPM frente al volumen de retención (Vr) para diferentes tipos de patrones aromáticos.

En la Figura 13 se presentan los cromatogramas de dos alquitranes de hulla (primario e industrial) y tres alquitranes de madera, uno obtenido en el horno GK y los otros dos en un reactor de mayor capacidad -400-500 g-. La primera región cromatográfica entre 14 y 17.5 min (C1) domina el perfil de los alquitranes de la pirólisis de la madera, y se asigna a compuestos aromáticos y heterocíclicos con un anillo aromático, principalmente, y a compuestos heterocíclicos de 5 eslabones o derivados de azúcares. Esta región se amplía a hidrocarburos aromáticos con dos o más anillos con cata-condensación sustituidos con grupos alquilo, arilo y heterociclos para alquitranes de hulla.

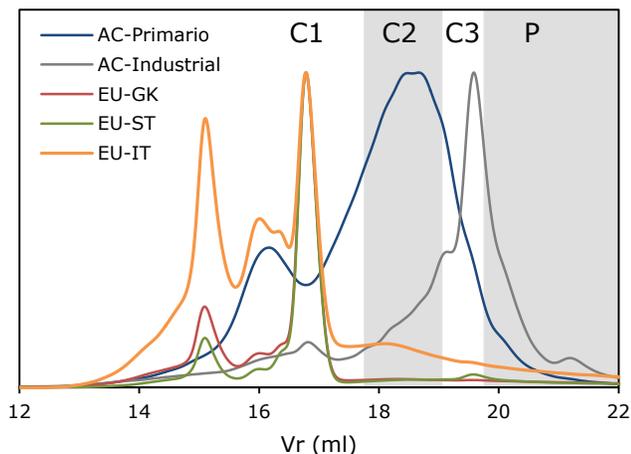
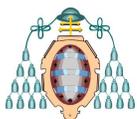


Figura 13. Perfiles cromatográficos por HPLC de diferentes alquitranes de carbón (primario e industrial) y de eucalipto en diferentes reactores (EU-GK en un horno Gray-King y ST-IT en un reactor de mayor capacidad. C1: hidrocarburos aromáticos funcionalizados, derivados de azúcares y heterociclos de 5 eslabones; C2: metilados y nafténicos; C3: aromáticos no sustituidos; P: peri-condensados.

Las subregiones definidas de la zona cromatográfica C1 son el resultado de la evaluación de los cromatogramas obtenidos con 46 compuestos individuales presentes en los alquitranes de las maderas y de los alquitranes de los tres constituyentes de la madera. La asignación de las subregiones se describe brevemente a continuación:

- **C1a** (14.0-15.6 ml), asignada a levoglucosano y compuestos fenólicos con más de un grupo hidroxilo (por ej. resorcinol, hidroquinona) en las Figura 12 y Figura 13. Esta región cromatográfica está dominada por el levoglucosano de la celulosa, aunque también contribuye la lignina con compuestos minoritarios de su degradación estructural. El xilano de otros tipos de biomasa, por ej. de cultivos de cereales como la muestra XYL, también tiene una contribución importante en esta zona.
- **C1b** (15.6-16.5 ml) consiste en fenol y sus derivados sustituidos con grupos alquilo y metoxi. El peso molecular de los compuestos de esta familia es muy variado.
- **C1c** (16.5-17.75 ml) está constituida por un grupo variado de compuestos, entre los que se encuentran heterocíclicos (furfural y otros derivados del furano) y aromáticos sustituidos, contribuyendo los tres componentes de la madera, pero principalmente la celulosa.

- **C2** (17.75-19 ml) contiene hidrocarburos aromáticos sustituidos, -alquilderivados del benceno y del naftaleno- y compuestos nafténicos.

Además de esta separación en diferentes familias, se consigue una buena separación para algunos isómeros estructurales como xilenoles y metoxifenoles, los cuales eluyen a diferentes tiempos o volúmenes de elución, según que el grupo hidroxilo se encuentre más o menos influenciado por el resto de grupos funcionales de la molécula.

Distribución de familias de compuestos en alquitranes de madera

Los perfiles cromatográficos de los alquitranes de las cuatro maderas se presentan en la Figura 14, observándose la similitud entre la composición de los alquitranes de las maderas eucalipto-castaño y olivo-abadul.

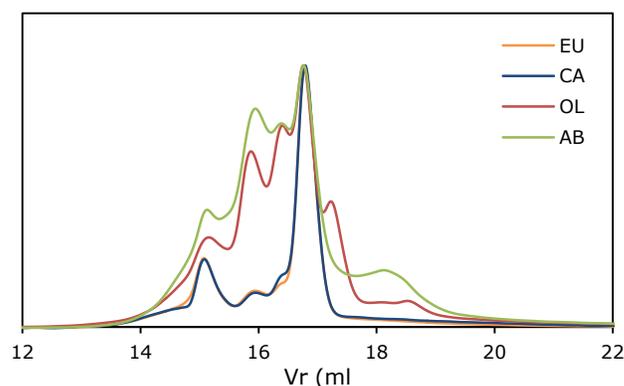


Figura 14. Perfiles cromatográficos de los diferentes alquitranes: eucalipto (EU), castaño (CA), olivo (OL) y abedul (AB).

Estas parejas coinciden con las ya establecidas a partir de los resultados obtenidos por termogravimetría de los precursores (Figura 5). De la cuantificación de las diferentes regiones de estos cromatogramas y de los correspondientes a los tres constituyentes de la madera se deduce que entre un 91 y un 98% de la fracción soluble está constituida por compuestos que eluyen en las regiones C1 y C2. Las proporciones de cada una de estas regiones y subregiones se presentan en la Tabla 5.

Es importante mencionar que los componentes del alquitran analizados corresponden a la fracción aromática junto con compuestos heterocíclicos de anillo pentagonal y anhidroazúcares, y que en



estas condiciones cromatográficas no se obtiene información de compuestos oxigenados de cadena lineal, los cuales son mayoritarios en los alquitranes obtenidos a partir de hemicelulosas.

Tabla 5. Proporción de diferentes clases de compuestos en los alquitranes solubles e insolubles en agua (en %).

Alquitrán		C1a	C1b	C1c	C2
Celulosa	AS-CEL	21.2	18.4	49.9	4.9
	AI-CEL	21.2	22.6	39.0	11.8
Xilano	AS-XYL	21.3	21.3	38.8	9.9
	AI-XYL	29.4	34.1	19.9	11.3
Xilano2	AS-XYL2	13.3	25.9	41.9	11.2
	AI-XYL2	17.4	37.6	24.6	16.7
Lignina	AS-LIG	13.5	32.6	35.0	14.6
	AI-LIG	13.3	30.9	36.0	15.6
Lignina2	AS-LIG2	9.0	27.8	37.9	16.0
Eucalipto	AS-EU	18.4	13.7	62.3	3.1
	AI-EU	24.7	15.5	51.9	4.0
Castaño	AS-CA	15.5	14.6	64.7	2.9
	AI-CA	18.2	20.0	50.5	6.3
Olivo	AS-OL	13.9	24.4	52.8	5.4
	AI-OL	20.1	30.7	35.4	8.0
Abedul	AS-AB	20.7	31.6	40.9	4.0
	AI-AB	21.8	32.6	29.8	10.7

La fracción más abundante en los alquitranes es la dominada por compuestos heterocíclicos (C1c), que puede atribuirse a la apertura de ciclo de anhidroazúcares de la celulosa con formación de furfural y 5-hidroximetil-2-furfural y que varía desde cerca del 30% para el alquitrán insoluble del abedul hasta 65% para el castaño. Esta fracción puede asociarse a la C1a que supone entre un 13 y un 25% y que corresponde, mayoritariamente a levoglucosano y otros anhidroazúcares.

Las otras dos regiones C1b y C2 están dominadas por derivados del fenol y del benceno, respectivamente. El total de estas dos fracciones varía entre un 17 y un 45%, estando en menor proporción en las maderas de eucalipto y castaño.

Los hidrocarburos aromáticos neutros (C2) constituyen una fracción minoritaria de los alquitranes, la cual es más abundante en los compuestos modelo con valores >10%. En general, en los alquitranes de las maderas esta fracción es menor de un 10%. La variación de esta fracción en los alquitranes solubles e insolubles en

agua está directamente relacionada con la abundancia de compuestos fenólicos -fenol, alquifenoles y metoxifenoles- (C1b). Así, a medida que aumenta la proporción de hidrocarburos aromáticos neutros aumenta la proporción de compuestos fenólicos procedentes de la lignina.

Asumiendo una mayor contribución a C1b de la lignina y a las otras dos regiones, C1a y C1c, de la celulosa, se encuentra una relación que se presenta en la Figura 15 para los alquitranes estudiados en este trabajo junto con una serie de alquitranes solubles e insolubles en agua obtenidos a una temperatura de 450 °C a partir de 17 biomazas lignocelulósicas.

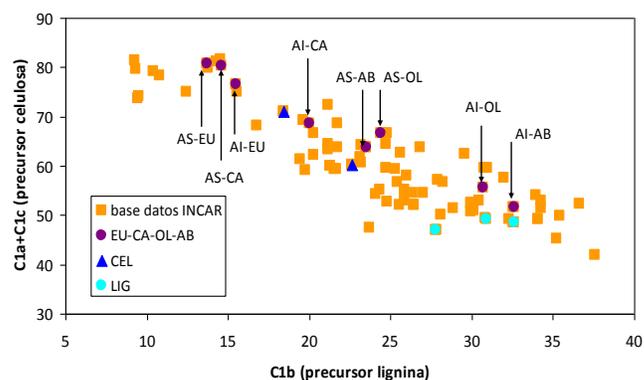
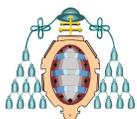


Figura 15. Relación entre la región cromatográfica C1b y la suma de C1a y C1c, asignadas a lignina y celulosa, respectivamente.

Los alquitranes de las maderas de olivo y abedul son más ricos en componentes procedentes de la lignina que los de eucalipto y castaño. Estos últimos estarán enriquecidos en compuestos derivados de la degradación térmica de la celulosa. Los resultados parecen estar en concordancia con los perfiles de DTG de las maderas (Figura 5). En ese apartado se había comentado que el desplazamiento del pico principal de DTG, asignado a celulosa, en las maderas de olivo y abedul podría ser una consecuencia de su solapamiento con el de otros componentes. La lignina es el componente de la madera que inicia el proceso de pirólisis a una temperatura baja y se extiende hasta el final del proceso; por tanto, puede alterar el perfil DTG.

CONCLUSIONES

La pirólisis de biomasa lignocelulósica a baja temperatura consiste fundamentalmente en la



reacción de los componentes mayoritarios de la misma, en diferentes etapas parcialmente solapadas. La curva DTG es característica de cada una de las cuatro maderas estudiadas, por lo que permite una diferenciación de las mismas, así como la comparación con el comportamiento térmico de sus constituyentes.

Se ha optimizado un método por HPLC para la caracterización de alquitranes de maderas que permite establecer cuatro clases de compuestos, las cuales están relacionadas con la diferente funcionalidad de los productos de degradación de los constituyentes de la madera. De este modo, los compuestos derivados de la pirólisis de lignina, fundamentalmente derivados fenólicos, pueden distinguirse de los componentes derivados de celulosa y hemicelulosas.

Existe, por tanto, una relación directa entre los constituyentes del precursor (la madera) y los productos (*char* y alquitrán). Sin embargo, es necesaria una mayor profundización en las relaciones entre el tratamiento térmico y la composición. También es conveniente ampliar el estudio a un mayor número de maderas diferentes, para poder realizar un tratamiento estadístico de los datos que permita realizar una modelización matemática del comportamiento y predecir la composición final de los productos de pirólisis.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación parcial de este trabajo al Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación (PCTI) de Asturias 2006 - 2009 con cofinanciación el programa operativo FEDER del Principado de Asturias 2007-2013 (proyecto PC10-21) y a la empresa Agroforestal Nava por el suministro de las maderas utilizadas en este trabajo. G.E. agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por permitir la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR) de Oviedo.

REFERENCIAS

- [1] S. Liu, H. Lu, R. Hu, A. Shupe, L. Lin, B. Liang, *A sustainable woody biomass biorefinery*, *Biotechnology Advances* 30 (2012) 785-810.
- [2] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*, *Energy & Fuels* 20 (2006) 848-889.

- [3] C. Branca, P. Giudicianni, C. Di Blasi, *GC/MS characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 3190-3202.
- [4] D. Shen, R. Xiao, S. Gu, K. Luo, *The pyrolytic behavior of cellulose in lignocellulosic biomass: a review*, *RSC Advances* 1 (2011) 1641.
- [5] M.J. Antal, M. Grønli, *The art, science, and technology of charcoal production*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 1619-1640.
- [6] L. Fagernäs, E. Kuoppala, K. Tiilikkala, A. Oasmaa, *Chemical composition of birch wood slow pyrolysis products*, *Energy & Fuels* 26 (2012) 1275-1283.
- [7] F. Hanrot, D. Sert, J. Delinchant, R. Pietruck, T. Bürgler, A. Babich, M. Fernández, R. Álvarez, M.A. Díez, *CO₂ mitigation for steelmaking using charcoal and plastics wastes as reducing agents and secondary raw materials*, en: 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy, Madrid, 2009.
- [8] M.A. Díez, R. Álvarez, M. Fernández, *Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals*, *Fuel* 96 (2012) 306-313.
- [9] M.R. Peláez-Samaniego, M. Garcia-Perez, L.B. Cortez, F. Rosillo-Calle, J. Mesa, *Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 1063-1086.
- [10] R. Bailis, C. Rujanavech, P. Dwivedi, A. de Oliveira Vilela, H. Chang, R.C. de Miranda, *Innovation in charcoal production: A comparative life-cycle assessment of two kiln technologies in Brazil*, *Energy for Sustainable Development* 17 (2013) 189-200.
- [11] Y. Martín, R. García, R.A. Solé, S.R. Moinelo, *Characterisation of pitch by HPLC*, *Chromatographia* 47 (1998) 373-382.
- [12] R. Álvarez, M.A. Díez, R. García, A.I. González de Andrés, C.E. Snape, S.R. Moinelo, *Effect of preheating in carbonization on the nature of resultant coal tars and pitches*, *Energy and Fuels* 7 (1993) 953-959.
- [13] P. Giudicianni, G. Cardone, R. Ragucci, *Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: thermal decomposition of biomass components*



- mixtures*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 100 (2013) 213–222.
- [14] N. Gao, A. Li, C. Quan, L. Du, Y. Duan, *TG-FTIR and Py-GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 100 (2013) 26–32.
- [15] C.A. Ulloa, A.L. Gordon, X.A. García, *Thermogravimetric study of interactions in the pyrolysis of blends of coal with radiata pine sawdust*, Fuel Processing Technology 90 (2009) 583–590.
- [16] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee, D.T. Liang, *In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin*, Energy and Fuels 20 (2006) 388–393.
- [17] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, G. Chambat, *Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors*, Bioresource Technology 100 (2009) 292–8.
- [18] H. Thunman, B. Leckner, *Thermal conductivity of wood—models for different stages of combustion*, Biomass and Bioenergy 23 (2002) 47–54.
- [19] M.J.J. Antal, G. Varhegyi, *Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge*, Industrial & Engineering Chemistry Research 34 (1995) 703–717.
- [20] I. Milosavljević, E.M. Suuberg, *Cellulose thermal decomposition kinetics: global mass loss kinetics*, Industrial & Engineering Chemistry 34 (1995) 1081–1091.
- [21] R. Agrawal, *Compensation effect in the pyrolysis of cellulosic materials*, Thermochimica Acta 90 (1985) 347–351.
- [22] A. Broido, M.A. Nelson, *Char yield on pyrolysis of cellulose*, Combustion and Flame 24 (1975) 263–268.
- [23] A.G.W. Bradbury, Y. Sakai, F. Shafizadeh, *A kinetic model for pyrolysis of cellulose*, Journal of Applied Polymer Science 23 (1979) 3271–3280.
- [24] S.S. Alves, J.L. Figueiredo, *Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 17 (1989) 37–46.
- [25] S.S. Alves, J.L. Figueiredo, *Interpreting isothermal thermogravimetric data of complex reactions: application to cellulose pyrolysis at low temperatures*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 15 (1989) 347–355.
- [26] X. Bai, P. Johnston, S. Sadula, R.C. Brown, *Role of levoglucosan physiochemistry in cellulose pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 99 (2013) 58–65.
- [27] C. Li, K. Suzuki, *Kinetic analyses of biomass tar pyrolysis using the distributed activation energy model by TG/DTA technique*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 98 (2009) 261–266.