



Influencia del proceso de pirolisis en la combustibilidad de materiales

J. FRANCISCO MASTRAL LAJUSTICIA

Doctor en Químicas
Universidad de Zaragoza

SUMARIO

El mejor conocimiento de las reacciones químicas que se producen durante la combustión de los cuerpos sólidos es de gran importancia de cara a predecir el comportamiento de un incendio, y dentro de los materiales sólidos, la madera y sus derivados tienen una especial relevancia, dado que muchos de los elementos decorativos y mobiliarios, en general, están constituidos por dicho material: parquet, recubrimientos de paredes, muebles, puertas, etc.

Por este motivo el autor realiza una serie de experimentos encaminados a conocer la influencia del oxígeno en la descomposición térmica de la madera.

INTRODUCCION

La norma UNE 23-026-80 define el término *fuego* como «combustión caracterizada por una emisión de calor acompañada de humo, de llamas o de ambos».

Desde un punto de vista químico, se trata de una reacción exotérmica en la que un oxidante o comburente (generalmente oxígeno contenido en aire) oxida a un reductor o combustible (generalmente cuerpos carbonados). Esta reacción necesita un nivel mínimo de energía para su iniciación; posteriormente, la energía desprendida mantiene o acelera la reacción de oxidación.

Dejando a un lado los incendios en la industria, en la mayoría de los fuegos de ámbito doméstico están

Palabras clave: Incendios, combustibilidad de materiales, pirolisis.

una para gas, así como la unión del sello hidráulico a través del cual se conecta el sistema de pesada. El cuerpo del reactor mide 82 mm de diámetro interno, 90 mm de diámetro externo y 224 mm de longitud. La cabeza mide 190 mm en su parte más exterior.

3. Una *balanza de precisión*, situada encima del reactor y conectada mediante un sello de agua que impide la salida de los gases por la parte superior.

4. Dos *medidoras de flujo másico*, marca BROOKS, modelo 5850TR, que permiten controlar de forma precisa el caudal de gas (aire o nitrógeno) que se introduce al reactor. Los medidores tienen distinto rango; el primero puede tratar un caudal máximo de 5 IN/min, mientras que el segundo sólo admite 1 IN/min como límite superior.

5. Una *unidad de control del horno*, marca EURO THERM, modelo 818p. Su misión es regular la potencia a la que debe trabajar el horno de calentamiento para cumplir un programa de temperaturas previamente establecido. Para ello se fija una serie de parámetros, como son: *set point* de temperatura, *rampa de calentamiento*, *temperatura final de trabajo* y *tiempo de permanencia* en ese valor de temperatura. Este aparato lleva un controlador tipo PID.

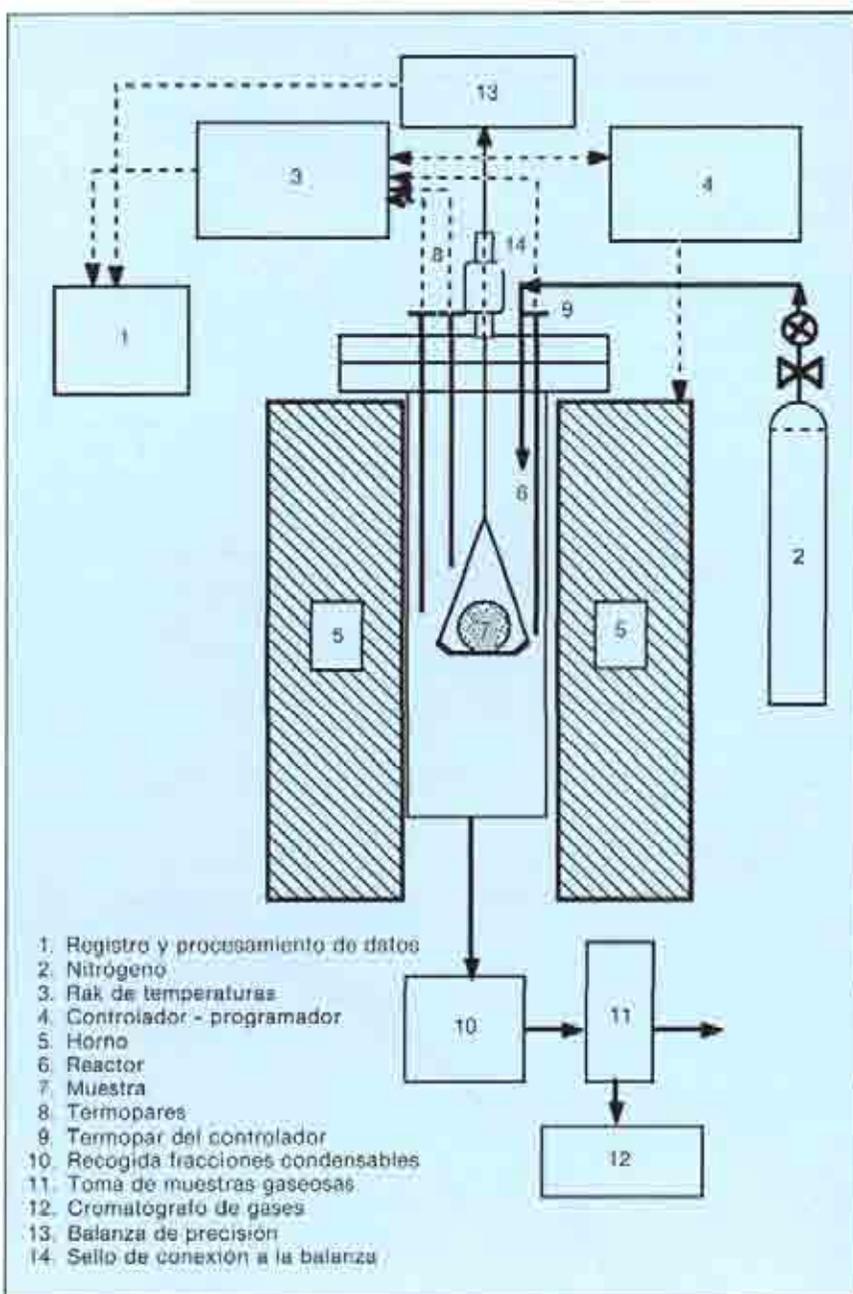
6. Un *sistema de adquisición de medidas*, constituido por un módulo Rak PCA-90505-2 y por un módulo de entradas analógicas PCA 90710, que permite, en conexión con un programa de *software* PROASIS DATA, registrar los valores de temperatura medidos por los termopares instalados en el interior de la bola.

La instalación se completa con un *ordenador* que recibe y almacena las señales analógicas enviadas por el módulo de adquisición de datos, *termopares* tipo K de 0,5 mm de diámetro, una *trampa fría* para alquitranes y un *equipo de análisis* de los gases recogidos a lo largo de cada experimento (cromatógrafo). En la figura 1 puede verse un esquema completo de la instalación descrita.

Las condiciones de experimentación han sido las siguientes:

- Material utilizado:* madera de pino.
- Geometría y tamaño:* esferas de 2, 3, 4 y 5,6 cm de diámetro.
- Velocidad de calentamiento del sólido (β):* 12 °C/min.
- Atmósfera:* aire o nitrógeno.
- Caudal de gas:* 15 cm³/s.
- Temperatura inicial:* 30 °C.
- Temperatura final:* 750 °C (aire) y 650 °C (nitrógeno).

FIGURA 1. Esquema de la instalación experimental.



Tiempo de permanencia en la temperatura final: 12 min.

Las figuras 2 y 3 muestran la variación de la temperatura del horno con el tiempo. Es importante que esta evolución sea la misma en todos los experimentos, para que el estudio comparativo de los resultados obtenidos con diferentes tamaños de partícula sea fiable.

Los experimentos de *pérdida de peso* se han llevado a cabo en atmósferas de nitrógeno y aire, y para los cuatro tamaños de partícula. Algunos de los resultados obtenidos se muestran en las figuras 4 y 5. En dichas

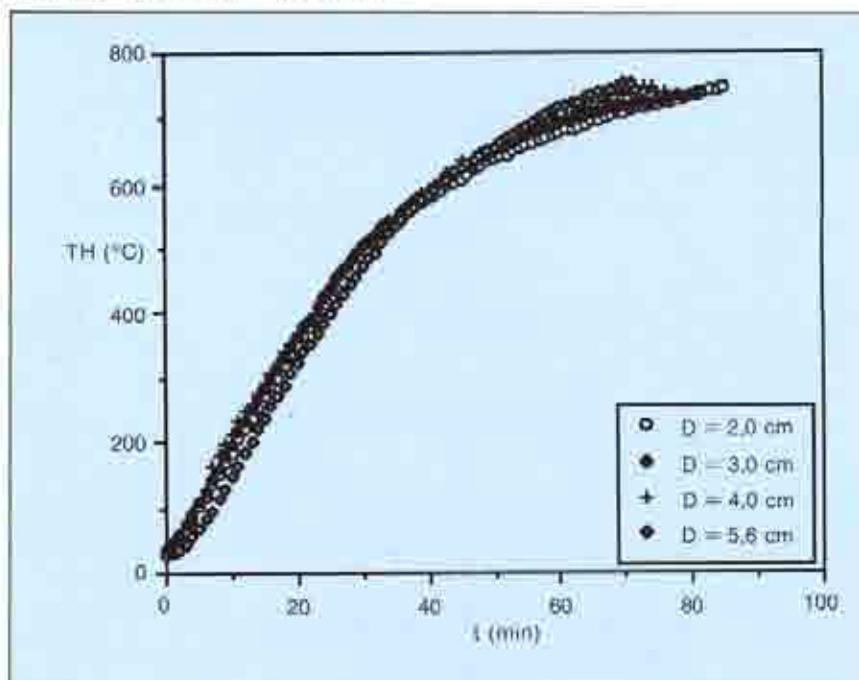
figuras, t_h es la temperatura en la pared del reactor, y x , la conversión de la muestra, definida como:

$$X = \frac{W_{t=0} - W_t}{W_{t=0}}$$

siendo $W_{t=0}$ el peso inicial de la muestra y W_t el peso a un tiempo t .

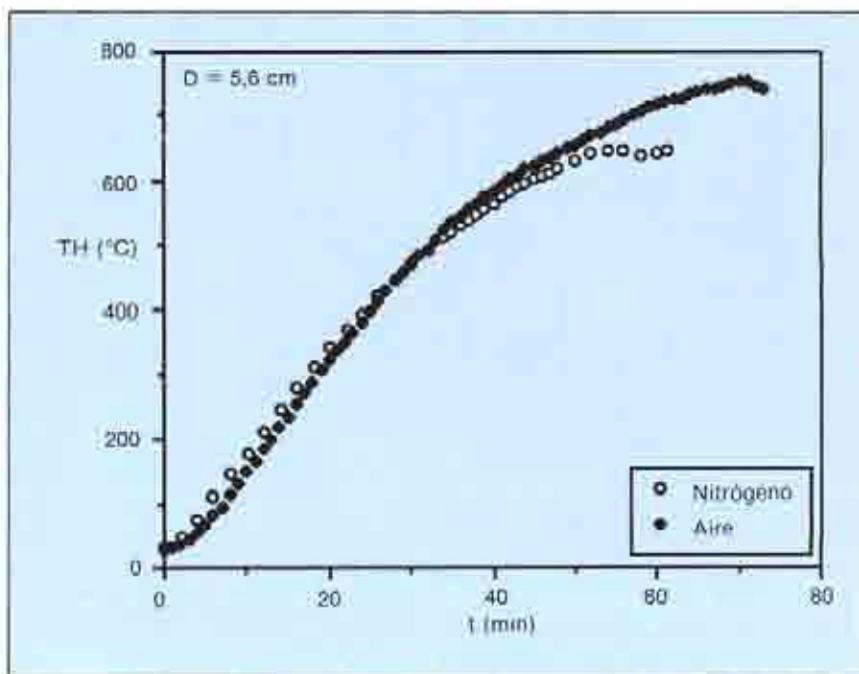
Los experimentos para medir los *perfiles de temperatura en el interior de la partícula* se han realizado sobre muestras grandes (4 y 5,6 cm de diámetro) y en atmósferas de aire y nitrógeno. Los puntos en los que se

FIGURA 2. Temperatura de la pared del horno para los cuatro tamaños de partícula en atmósfera de aire. $\beta = 12^\circ \text{C/min}$



La descomposición térmica de un material celulósico puede seguir distintas vías, dependiendo fundamentalmente de la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso.

FIGURA 3. Temperatura de la pared del horno para $D = 5,6 \text{ cm}$ en distintas atmósferas. $\beta = 12^\circ \text{C/min}$



dos en la determinación de perfiles de temperatura angulares y radiales se muestran en las figuras 7 a 10.

Con el fin de determinar los productos mayoritarios presentes en el gas que sale del reactor se realizó un experimento en las mismas condiciones de operación que los anteriores, utilizando una partícula de 5,6 cm de diámetro y atmósfera de aire. Los resultados se compararon con los obtenidos en atmósfera de nitrógeno. Como ejemplo se incluye la gráfica obtenida en el experimento llevado a cabo en atmósfera de aire (Fig 11).

Los experimentos realizados a escala de laboratorio presentan el problema de la resistencia que la propia estructura de la madera y su tamaño, relativamente grande, ofrecen a la transferencia de calor. Para eliminar esta influencia, que puede falsear los datos a la hora de ajustarlos a una ecuación cinética, se ha llevado a cabo una serie de tres ensayos en termobalanza, utilizando tamaños de partícula de menos de 4 mm de diámetro y 25 mg de peso total. Las condiciones de reacción han sido similares a las fijadas en los experimentos realizados a escala de laboratorio, si bien el caudal total de gas a la entrada del reactor ha sido inferior (4 l/h). Se ha variado el contenido en oxígeno en la atmósfera que rodea la muestra (con porcentajes del 10 y del 21 por 100), observándose notables diferencias de comportamiento, como

han colocado termopares se representan en la figura 6.

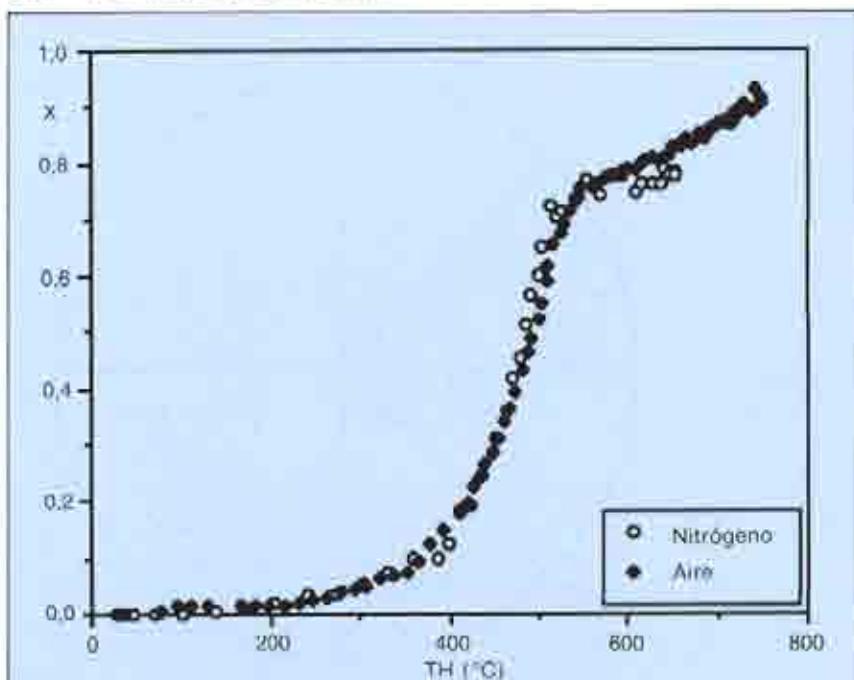
Las posiciones angulares son $\alpha = 0, 45, 90, 135$ y 180° (correspondiendo $\alpha = 0^\circ$ a la dirección del flujo de gas, y $\alpha = 90^\circ$ a la perpendicular), y las posiciones radiales corresponden a valores de $r/R = 0, 0,47, 0,83$ y 1, siendo r el radio en el cual se mide

la temperatura (a partir del centro) y R el radio total de la partícula esférica. Según este criterio, $r/R = 0$ corresponde al punto central de la esfera y $r/R = 1$ a la superficie de la misma, en la cual no se han realizado medidas. El parámetro r/R se denomina *radio reducido*.

Algunos de los resultados obteni-

Los experimentos realizados a escala de laboratorio presentan el problema de la resistencia que la propia estructura de la madera y su tamaño, relativamente grande, ofrece a la transferencia de calor.

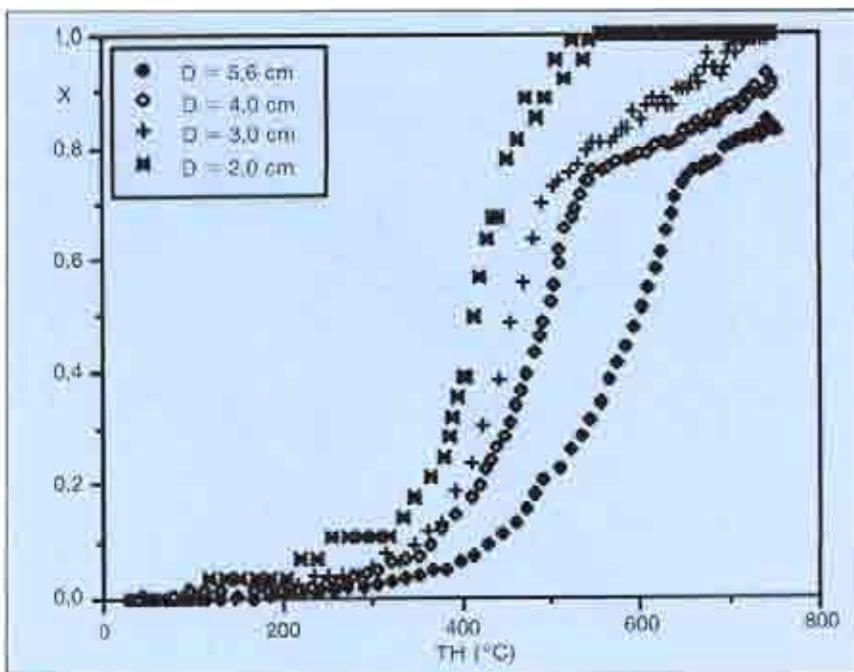
FIGURA 4. Conversión frente a temperatura en la pared del horno para una partícula de $D = 4$ cm en distintas atmósferas.



se refleja en la figura 12, que muestra la conversión de la partícula en ambientes de nitrógeno y aire.

Como complemento a la información recogida durante el tiempo de experimentación se ha realizado un estudio acerca de la composición elemental de los residuos que quedan tras el proceso de descomposición térmica. Los análisis se recogen en las tablas 1 y 2.

FIGURA 5. Conversión frente a temperatura en la pared del horno para partículas de diferentes tamaños en atmósfera de aire.



DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Pérdida de peso

En la figura 4 se ha mostrado la variación de la conversión con la temperatura en la pared del horno para un diámetro de partícula de 4 cm en dos atmósferas diferentes: aire y nitrógeno.

Los perfiles de conversión frente a la temperatura en la pared del horno muestran en todos los casos estudiados una tendencia similar, en forma de «S». El primer tramo de las curvas corresponde principalmente a la eliminación de la humedad, seguido de un aumento brusco en la conversión tanto más acusado cuanto menor es el tamaño de partícula. Por último, tenemos una suave tendencia asintótica hacia la conversión final.

Si se compara la influencia de la atmósfera gaseosa, se observa que la conversión final alcanzada con aire

es alta, llegando en algunos casos hasta el 100 por 100. Dicha conversión va disminuyendo conforme aumenta el tamaño de partícula (Fig. 5). También podemos decir que al disminuir el tamaño, la temperatura necesaria para alcanzar una determinada conversión es menor, como se refleja en la tabla 3.

Es interesante reseñar que en el caso de atmósfera de nitrógeno, la conversión final prácticamente no depende del tamaño de la partícula, siendo siempre próxima a 0,8. Por otra parte, hay que destacar que hasta una temperatura de ≈ 500 °C no se observan diferencias en la conversión al trabajar en ambientes dis-

FIGURA 6. Esquema de la colocación de los termopares.

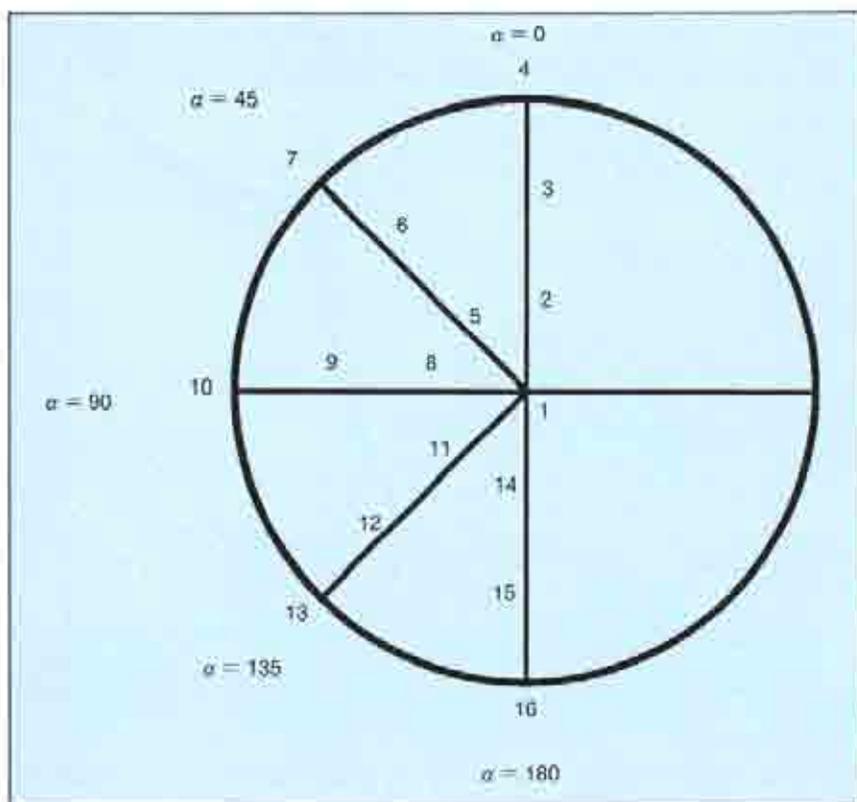
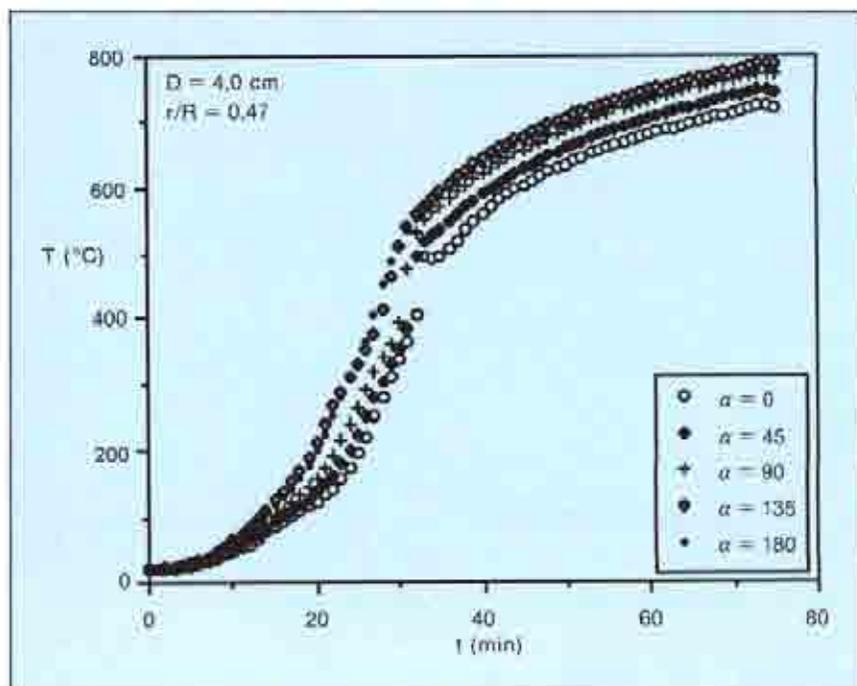


FIGURA 7. Perfiles angulares de temperatura para $r/R = 0,47$ en atmósfera de aire. $D = 4$ cm.



tintos. Este resultado puede parecer extraño, pues es indicio de que la presencia de oxígeno no influye en la conversión de la muestra excepto en la etapa final. Comparando el caudal de oxígeno necesario para la com-

bustión total con el caudal de oxígeno realmente aportado para una bola de 5,6 cm de diámetro, se observa que existe un intervalo de tiempo (entre 20 y 60 min) en el que se tiene un importante déficit de oxígeno en el

ambiente de reacción. Este intervalo corresponde al de mayor pendiente de la curva de conversión, indicando que el experimento se ha llevado a cabo en atmósfera reductora y no oxidante. A partir de 60 min la velocidad de pérdida de peso disminuye y con ella el consumo de oxígeno. En ese momento, tendríamos exceso de oxígeno en el reactor, lo que provocaría la combustión del «char» y los volátiles y el aumento de la conversión final.

Dado que el flujo calorífico externo es el mismo en todos los casos (figuras 2 y 3), puede deducirse que la cinética aparente de pérdida de peso queda afectada por el espesor de la muestra, ya que existen limitaciones importantes para la transmisión de calor a través del sólido. Esto indicaría que la velocidad de desprendimiento de gases y la velocidad de desprendimiento de calor son dependientes del espesor del material.

Perfiles angulares de temperatura

Los perfiles angulares de temperatura corresponden a diversos puntos situados a un mismo valor del radio reducido, r/R , y a distintos ángulos α . Como muestra, se incluye la figura 7, que refleja los resultados obtenidos para una partícula de $D = 4$ cm en una posición correspondiente a $r/R = 0,47$. A medida que aumenta el ángulo α la temperatura va siendo mayor, y para $\alpha = 135^\circ$ y $\alpha = 180^\circ$ las curvas prácticamente se superponen en todos los casos. Los experimentos realizados en el reactor vacío demuestran que los perfiles angulares se reducen al aumentar la profundidad de colocación de la muestra, con lo que puede deducirse que el flujo de gas frío que incide directamente sobre la bola de madera y la heterogeneidad en el ambiente interior del reactor son las principales causas de la aparición de los perfiles angulares.

Perfiles radiales de temperatura

Corresponden a un mismo ángulo α y distintas profundidades en el interior de la partícula. Como puede verse en las figuras 8 y 9, la temperatura disminuye conforme nos vamos acercando al interior de la partícula, debido a que el calentamiento se lleva a cabo desde el exterior de la partícula.

En los puntos interiores, especialmente a $r/R = 0$, durante un cierto tiempo se observa una meseta en el

TABLA 1. Composición elemental de los residuos obtenidos en atmósfera de aire.

| D (cm) | % C | % H | % N |
|--------|-------|------|------|
| 2,0 | 7,42 | 1,56 | 4,28 |
| 3,0 | 8,05 | 0,32 | 0,97 |
| 4,0 | 89,64 | 2,32 | 0,15 |
| 5,6 | 94,79 | 1,76 | 0,74 |

TABLA 2. Composición elemental de los residuos obtenidos en diferentes atmósferas. D = 5,6 cm.

| Atmósfera | Humedad | % C | % H | % N |
|-----------|---------|-------|------|------|
| Aire | 1,4 | 94,79 | 1,76 | 0,74 |
| Nitrógeno | 3,51 | 89,89 | 2,77 | 0,40 |

TABLA 3. Temperatura necesaria para X = 0,8

| D (cm) | X | TH (°C) |
|--------|-----|---------|
| 2,0 | 0,8 | 450 |
| 3,0 | 0,8 | 525 |
| 4,0 | 0,8 | 600 |
| 5,6 | 0,8 | 700 |

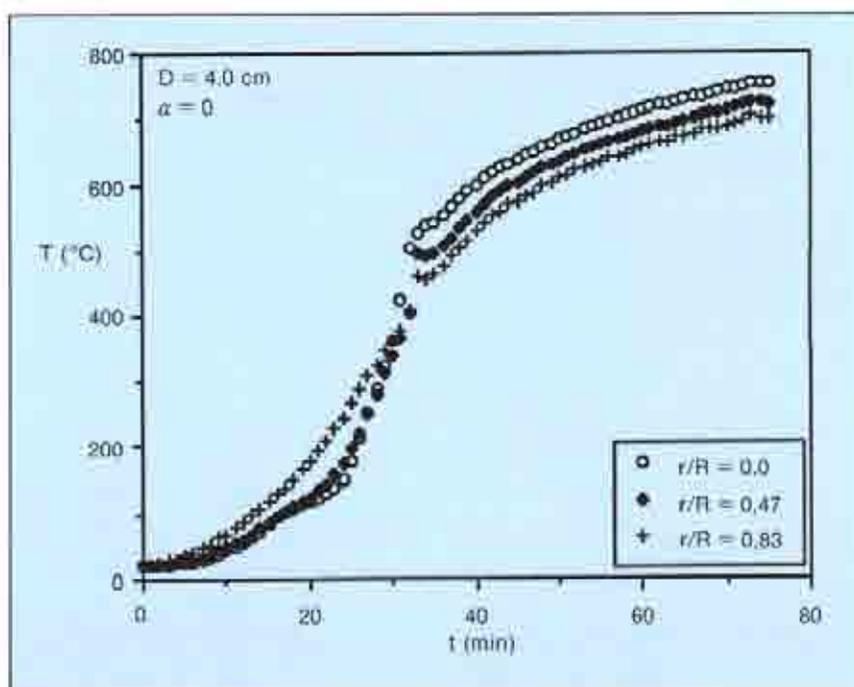
perfil de temperatura para un valor de unos 100° C. Al final de esta meseta, debida a la evaporación de la humedad, se produce un fuerte incremento de la temperatura, siendo más acusado en los puntos interiores (menor valor de r/R). Esto puede deberse a que en ese momento ya ha

finalizado la vaporización del agua y existe una gran diferencia de temperatura entre los puntos externos e internos del sólido, lo que origina un importante flujo conductivo de calor. También pueden influir las reacciones exotérmicas en fase gas entre el oxígeno, los volátiles generados y el «char» caliente.

Otro aspecto a destacar en estos perfiles radiales es que para valores de $\alpha < 90^\circ$ (figura 8) cuando la reacción ya está avanzada, se produce una **inversión** en el perfil radial, de tal forma que los puntos interiores están más calientes que los exteriores. La explicación se basa en los mecanismos de transmisión de calor, ya que los puntos situados en la parte

La madera es una mezcla compleja de polímeros naturales de elevado peso molecular. El más importante de estos polímeros es la celulosa, que constituye aproximadamente un 50 por 100 del total.

FIGURA 8. Perfiles radiales de temperatura para $\alpha = 0^\circ$ en atmósfera de aire. D = 4 cm.



inferior (valores de $\alpha > 90^\circ$) tienen mayores temperaturas, y esto contribuye al aumento de la temperatura en el punto central en contacto con dicha zona más caliente. El fenómeno de inversión no aparece para valores de $\alpha < 90^\circ$ (figura 9).

Por lo que respecta a la influencia de la concentración de oxígeno, la figura 10 representa las curvas de temperatura para dos posiciones angulares ($\alpha = 90^\circ$ y 180°) y una posición radial ($r/R = 0,47$) en distintas atmósferas.

La gran diferencia de temperatura existente al final del experimento entre los dos perfiles indicaría que **cuan-do trabajamos en atmósfera de aire tenemos un flujo adicional de calor debido a las reacciones exotérmicas entre el «char» y el oxígeno**, reacciones que lógicamente no aparecen en atmósfera inerte. Esta diferencia es más acusada en el tamaño más pequeño (D = 4 cm). Una posible explicación a este fenómeno podría darse considerando que la estructura del residuo carbonoso está más abierta cuanto menor es el diámetro de la partícula original, y por tanto la entrada de oxígeno hacia el interior de la muestra carbonizada está más favorecida. También podemos decir que para un mismo valor de r/R, la profundidad real en la que medimos la temperatura es menor cuanto menor es el tamaño, y dado que el ca-

lentamiento procede siempre del exterior los puntos, en la bola de 4 cm estarán más calientes.

Composición del gas de salida

La figura 11 muestra la evolución de los diferentes gases con la temperatura en la pared del horno. Las especies generadas son CO_2 , CO , hidrógeno y metano. No aparecen en los análisis indicios de otros compuestos como etano, etileno o acetileno, que sí se generan en ambiente reductor.

En ambiente de nitrógeno, el porcentaje de CO_2 presenta un máximo en el intervalo $350\text{--}570^\circ\text{C}$. En cambio, en atmósfera de aire la emisión de CO_2 perdura durante un tiempo. Se genera a unos 370°C y permanece estable hasta 750°C . Una posible causa sería la combustión del γ -charra a altas temperaturas.

Se observa un adelanto en la temperatura de aparición de CO al trabajar con nitrógeno, aunque la concentración máxima coincide en ambos casos a una temperatura de unos 500°C .

El metano y el hidrógeno aparecen a temperaturas mayores, entre 550 y 600°C . Resulta extraña la presencia de hidrógeno en un ambiente oxidante, pero puede explicarse teniendo en cuenta algunas reacciones en fase gas, principalmente la que tiene lugar entre CO y vapor de agua:



La reacción de intercambio, reversible y exotérmica, con $\Delta H_1 = -40,67$ MJ, tiene una constante de equilibrio definida como:

$$K_2 = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

Para temperaturas en el reactor entre 500 y 600°C , tenemos K_2 entre $0,2$ y $0,35$, con lo que la constante de la reacción inversa, K_2 , estaría entre 5 y $2,9$. Valores tan altos de la constante de equilibrio justificarían la aparición de hidrógeno y CO_2 a temperaturas elevadas.

Pérdida de peso en termobalanza

En la figura 12 se muestra la conversión de la partícula en dos atmósferas: aire y nitrógeno. A partir de una etapa inicial, correspondiente a la evaporación de la humedad, las curvas experimentan una rápida su-

bita, mayor en el caso del aire. Las diferencias más destacables son la **mayor velocidad de descomposición en atmósfera de aire** y la conversión final alcanzada: $X = 0,8$ en el caso de nitrógeno y $X = 1$ para aire.

La mayor velocidad de reacción en atmósfera de aire, que no se observaba en los experimentos llevados a

cabo a escala de laboratorio, se debe a que con diámetros pequeños de partícula el control de la velocidad de reacción es totalmente cinético, mientras que con muestras grandes los fenómenos difusionales y de resistencia a la transferencia de materia y calor empiezan a cobrar importancia.

FIGURA 9. Perfiles radiales de temperatura para $\alpha = 180^\circ$ en atmósfera de aire. $D = 4$ cm.

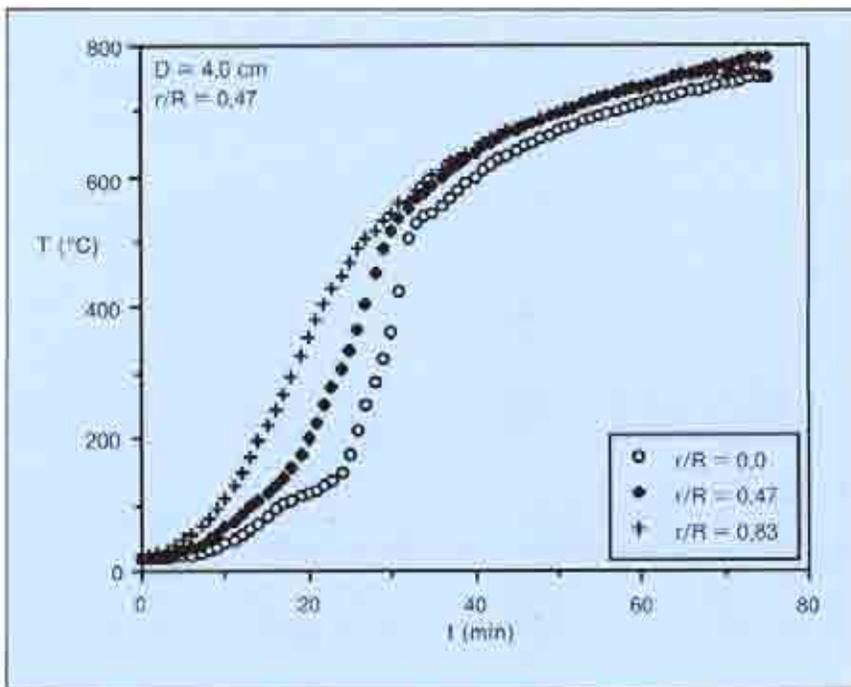
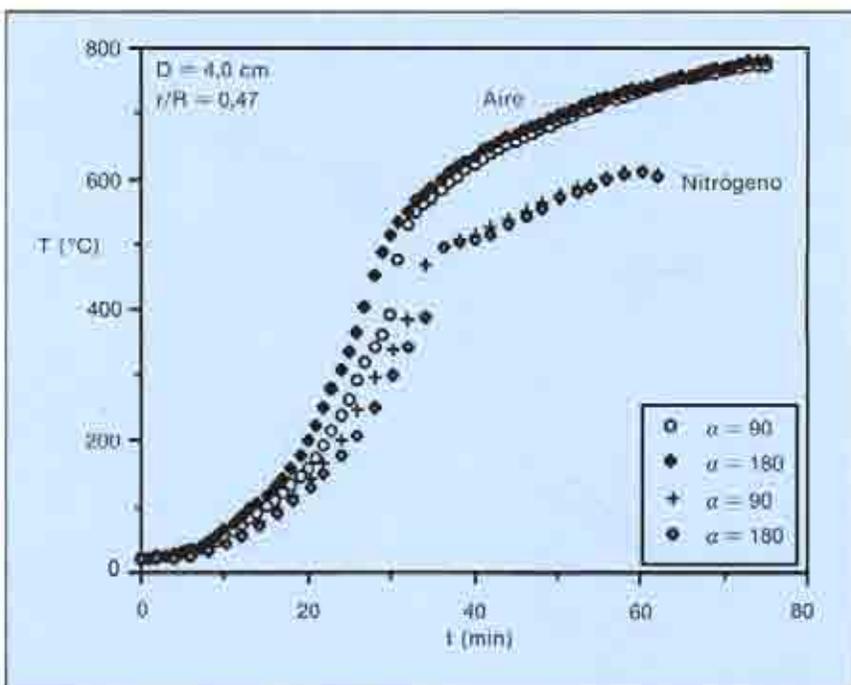


FIGURA 10. Perfiles angulares de temperatura para $r/R = 0,47$ en distintas atmósferas. $D = 4$ cm.



Análisis elemental de residuos

Por último, los análisis elementales realizados sobre los residuos muestran un incremento en el contenido en carbono conforme aumenta el tamaño de partícula (tabla 2), lógico si tenemos en cuenta que para los dos diámetros menores (2 y 3 cm) la com-

bustión del «char» es prácticamente total

Respecto a la comparación de los residuos obtenidos en atmósferas diferentes, los análisis son muy similares (tabla 3), indicando que la descomposición se lleva a cabo de manera análoga.

FIGURA 11. Composición del gas de salida frente a la temperatura en la pared del horno en atmósfera de aire. $D = 5,6$ cm.

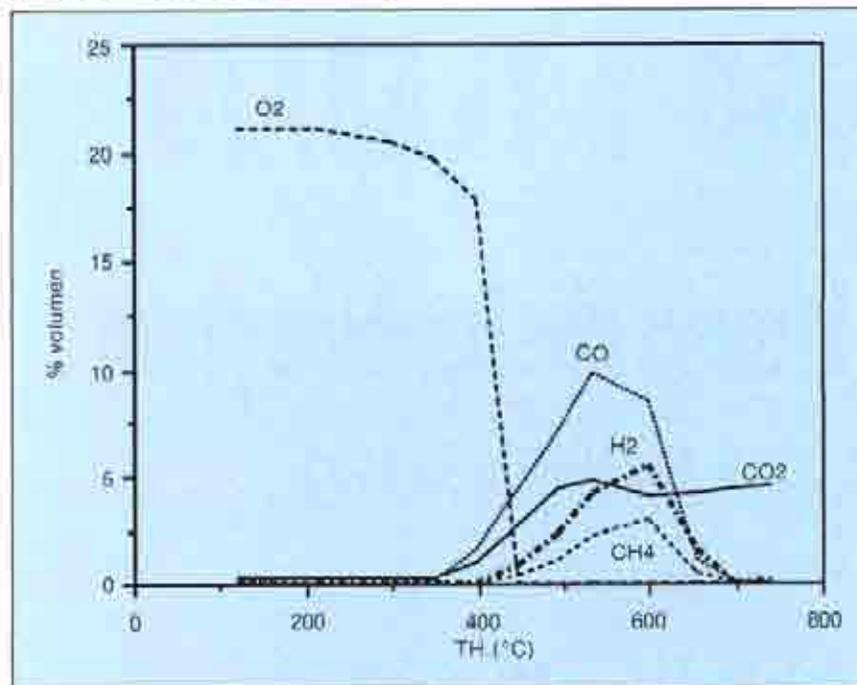
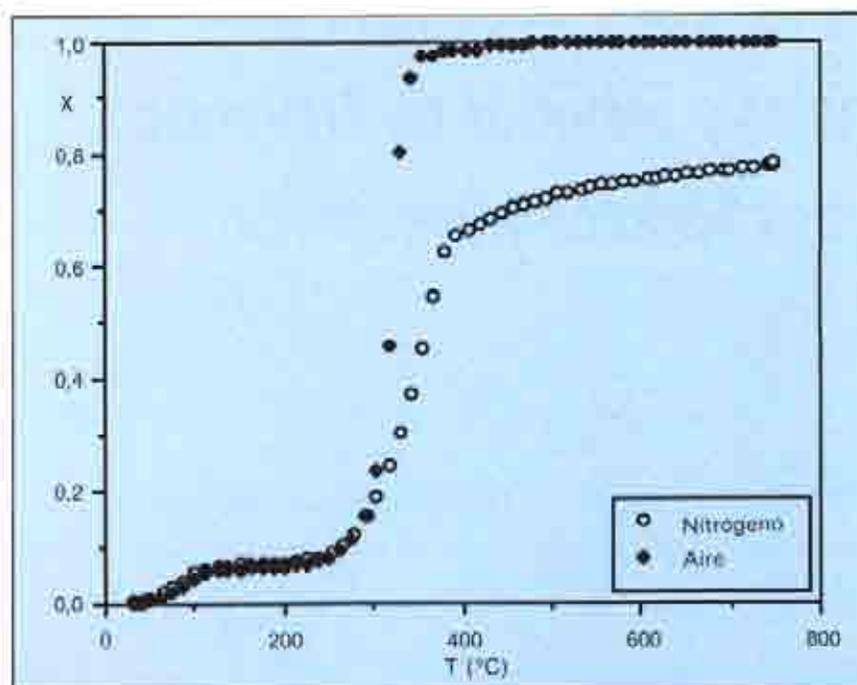


FIGURA 12. Conversión frente a temperatura en el interior del reactor para una partícula de $D = 4$ mm en distintas atmósferas.



BIBLIOGRAFIA

- MURILLO, M. B.: «Conversion y perfiles de temperatura en la descomposición térmica de materiales lignocelulósicos. Modelado y verificación experimental». Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 1992.
- WILLIAMS, F. A.: *Urban and Wildland Fire Phenomenology*. Prog. Energy Combust. Sci., vol. 8, 317-354, 1982.
- TEWARSON, A.: «Heat Release Rate in Fires». *Fire and Materials*, 4 (4), 1980.
- HUGGETT, C.: «Estimation of Rate of Heat Release by Means of Oxygen Consumption Measurements». *Fire and Materials*, 4 (2), 1980.
- CULLIS, C. F.; HIRSCHLER, M. M.; TOWNSEND, R. P., y VISANUVIMOL, V.: «The Combustion of Cellulose under Conditions of Rapid Heating». *Combustion and Flame*, 49, 249-254, 1983.
- SIMMONS, G. M., y GENTRY, M.: «Kinetic Formation of CO, CO₂, H₂ and Light Hydrocarbon Gases from Cellulose Pyrolysis». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 10, 129-138, 1986.
- DRYSDALE, D.: *An Introduction to Fire Dynamics*. Ed. Wiley-Interscience, 1992.