



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Adición de catalizadores de bajo coste durante la pirólisis de alperujo para la mejora de la producción de biochar y la calidad del gas generado

Autor/es

Darío Santiago Alvira Dobón

Director/es

Manuel Azuara Medel
Joan J. Manyà Cervelló

Escuela Politécnica Superior
2015

Agradecimientos a:

Manuel Azuara Medel y Joan J. Manyà Cervelló por su labor como directores, su profesionalidad, disponibilidad, colaboración y atención a lo largo de todo el proyecto.

José Antonio Manso Alonso por su colaboración en el montaje del reactor de pirólisis.

Bárbara Baguer Canales y Eva María Sáiz Medina por su amistad y cooperación en la preparación y desarrollo de los experimentos.

Empresa ECOSTEAN por el suministro de alperujo para la realización del presente trabajo.

RESUMEN

El alperujo, subproducto procedente de la extracción del aceite de oliva, se destina tras su secado a la cogeneración de energía eléctrica y térmica mediante combustión. Sin embargo, una alta producción, de aproximadamente 4 millones de toneladas anuales en España, y los problemas de gestión generados por su fitotoxicidad y textura semisólida, hacen necesaria la búsqueda de alternativas para la valorización de este subproducto. El presente estudio contempla la pirólisis lenta de esta biomasa para la obtención de un biochar de alta estabilidad, producto que proporciona beneficios ambientales gracias a la retención de CO₂, mejora en las propiedades de los suelos agrícolas y remediación de suelos contaminados. Con los ensayos realizados en termobalanza se ha determinado que una temperatura final de 600 °C es la mejor alternativa para la producción de un biochar de alta estabilidad potencial (alto porcentaje en carbono fijo y alto rendimiento a carbono fijo). Además, con los ensayos realizados en el reactor de pirólisis presurizado, se ha evidenciado un efecto positivo de la presión, ya que un aumento de esta variable favorece las reacciones secundarias y como consecuencia un aumento en el contenido de carbono fijo en el char resultante, un mejor rendimiento a gas de pirólisis y una disminución en la producción de alquitranes. Por otro lado, se ha estudiado la adición de metales alcalinos (K₂CO₃) y alcalinotérreos (CaO) a la pirólisis de alperujo para analizar el efecto catalítico en el proceso y en el rendimiento y composición de las fracciones de producto obtenidas. En esta línea, también se ha analizado el comportamiento del residuo sólido (un rechazo generado en una planta de tratamiento mecánico-biológico de residuos sólidos urbanos), como potencial catalizador. La adición de aditivos, incluido el residuo sólido, ha evidenciado una mejora en la estabilidad potencial del biochar, así como en la composición del gas generado (aumento del contenido de hidrógeno y metano). Con la adición de estos materiales, el efecto de la presión no es tan importante como en el caso de la pirólisis de alperujo sin aditivos. Por lo tanto, la conclusión más importante del presente trabajo es que el uso de aditivos permite la producción de un biochar de elevada estabilidad potencial sin necesidad de trabajar a presión, con la consiguiente reducción de costes. Al mismo tiempo, se abre una posibilidad importante para la valorización de un rechazo generado en el tratamiento de RSU que actualmente supone un grave problema de gestión medioambiental.

Palabras clave: Pirólisis, alperujo, biochar, gas de pirólisis, presión, especies alcalinas y alcalinotérreas.

ABSTRACT

Two-phase olive mill waste or “alperujo”, an olive oil sub-product, after being dried goes to the cogeneration of electric power and thermal energy by means of combustion. Nevertheless, due to the high quantity of waste produced, around 4 million tons per year in Spain, and due to management problems generated by its phytotoxicity and semi-solid texture, it's necessary to find alternative solutions for its management. The current research considers the slow pyrolysis of this biomass in order to obtain a high stable biochar, a product that offers some environmental benefits because of CO₂ retention, improvement or the properties of agricultural soils and remediation of contaminated soils. With the thermobalance's experiments it has been shown that the final temperature of 600 °C is the most optimal to produce a high stable biochar (high percentage of fixed carbon and high fixed carbon yield). Furthermore, tests performed in a pressurized reactor showed a positive effect of the pressure on the promotion of secondary reactions and consequently, an increase in the fixed-carbon contained in the produced char as well as an increase in the pyrolysis gas yield at the expense of tar production. On the other hand, it has been studied the addition of alkali (K₂CO₃) and alkali earth metals (CaO) for act as catalysts able to improve the biochar's properties. A refuse material coming from a mechanical and biological treatment plant of municipal solid waste has also been used as additive. Experimental results indicated that the addition of all materials, including the refuse material, leads to the production of biochars with a higher stability as well as a better composition of the produced gas (higher contents of hydrogen and methane). Interestingly, the effect of pressure on pyrolysis results when additives were used was almost negligible. Hence, the major finding of this work is that the addition of the additives to the pyrolysis of olive mill waste leads to more stable biochars even at atmospheric pressure. In other words, working under moderate pressure seems to be not necessary in such conditions resulting in a reduction in costs. In addition, a new pathway is open in order to valorize a MSW-derived waste, the management of which is currently a significant environmental issue.

Key words: Pyrolysis, two-phase olive mill waste, biochar, pyrolysis gas, pressure, alkaline and alkaline-Earth species..

ÍNDICE GENERAL

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	El concepto del <i>Biochar</i>	1
1.2	La biomasa como fuente de energía renovable	3
1.3	El alperujo: un residuo valorizable	5
1.4	Conversión termoquímica del alperujo.....	7
1.5	Rechazos sólidos procedentes de plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos.....	10
2.	ANTECEDENTES	13
2.1	Rendimiento y propiedades del biochar	13
2.2	Rendimiento y propiedades del gas de pirólisis	15
2.3	Uso de catalizadores	16
2.3.1	Metales alcalinos.....	17
2.3.2	Metales alcalinotérreos.....	17
3.	OBJETIVOS.....	21
4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	23
4.1	Caracterización del alperujo	23
4.1.1	Análisis inmediato	23
4.1.2	Análisis elemental.....	24
4.2	Caracterización del rechazo derivado de RSU	25
4.3	Preparación de muestras	27
4.3.1	Mezclas para la termobalanza	27
4.3.2	Mezclas para el reactor de pirólisis.....	27
4.4	Sistema experimental.....	27
4.4.1	Termobalanza.....	27
4.4.2	Planta de pirólisis a presión	28
4.4.3	Procedimiento experimental	32
4.5	Métodos de caracterización	34
4.5.1	Análisis del biochar	34
4.5.2	Análisis del gas.....	35
4.5.3	Análisis del líquido.....	37

5. RESULTADOS	39
5.1 Resultados de la termobalanza	39
5.2 Resultados de la planta de pirólisis	43
5.2.1 Rendimiento y propiedades del biochar	43
5.2.2 Líquido de pirólisis.....	44
5.2.3 Gas de pirólisis.....	45
6. CONCLUSIONES	51
7. BIBLIOGRAFÍA.....	53
8. NOMENCLATURA	61
8.1 Variables	61
8.2 Subíndices y superíndices.....	61
8.3 Acrónimos	62
ANEXO I. COMPONENTES DE LA PLANTA DE PIRÓLISIS	65
ANEXO II. RESULTADOS	71
SECCIÓN I. TABLAS Y GRÁFICAS COMPLEMENTARIAS	71
SECCIÓN II. RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL REACTOR.....	74
ANEXO III. CROMATÓGRAFO DE GASES.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Biochar generado en la pirólisis de alperujo.....	1
Figura 1.2 Ciclos del CO ₂	2
Figura 1.3 Generación de biomasa. (IDAE, 2007).....	3
Figura 1.4 Esquema sistemas de elaboración de aceite de oliva (Albuquerque, 2003). .	6
Figura 1.5 Productos obtenidos en el proceso de pirólisis.	9
Figura 2.1 Esquema del mecanismo de pirólisis	13
Figura 4.1 Alperujo recibido y molino tipo mortero	23
Figura 4.2 Esquema de termobalanza.....	28
Figura 4.3 Diagrama de flujo de la planta de pirólisis	29
Figura 4.4 Imagen de la planta de pirólisis.....	31
Figura 4.5 Rampa de calentamiento para los ensayos en reactor de pirólisis.	33
Figura 4.6 Termograma de un experimento blanco.....	35
Figura 4.7 Esquema del μ CG	36
Figura 4.8 Fases de la fracción líquida.....	38
Figura 5.1 Evolución de la pérdida de masa a 600°C (experimentos en termobalanza).41	
Figura 5.2 Impregnación húmeda frente a mezcla física – Alperujo +RSU	42
Figura 5.3 Generación gases experimentos a presión atmosférica.....	46
Figura 5.4 Evolución de la producción de la fracción gas (experimentos a 1 MPa).	47
Figura 5.5 Composición del gas de pirólisis en $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{alp}}$	48
Figura I.1 Reactor de alta presión y temperatura.....	65
Figura I.2 Tapa y brida del reactor	65
Figura I.3 Horno radiante de alta temperatura.....	66
Figura I.4 Balanza.....	66
Figura I.5 Medidor de flujo másico	67
Figura I.6 Válvula reguladora de presión	67
Figura I.7 Sistema de condensación para volátiles.....	68
Figura I.8 Detector de CO	68
Figura I.9 Cromatógrafo de Gases.....	69
Figura I.10 Válvula de seguridad (izquierda) e indicador de presión (derecha)	69
Figura II.1 Curvas diferenciales de pérdida de masa (termobalanza a 400°C)	72
Figura II.2 Curvas diferenciales de pérdida de masa (termobalanza a 500°C)	73
Figura II.3 Caudal gas experimento alperujo – 0,1MPa.....	75
Figura II.4 Evolución composición del gas experimento alperujo – 0,1MPa	76
Figura II.5 Composición % Volumen del gas: experimento alperujo – 0,1MPa	76
Figura II.6 Caudal gas experimento alperujo – 1MPa.....	77
Figura II.7 Evolución composición del gas experimento alperujo – 1MPa	78
Figura II.8 Composición % Volumen del gas: experimento alperujo – 1MPa	78

Figura II.9 Caudal gas experimento alperujo + aditivo _{fis.} - 0,1MP	79
Figura II.10 Evolución composición del gas experimento alperujo + aditivo _{fis.} - 0,1MP	80
Figura II.11 Composición % Volumen del gas: experimento alperujo + aditivo _{fis.} - 0,1MP	80
Figura II.12 Caudal gas experimento alperujo + aditivo _{fis.} - 1MPa	81
Figura II.13 Evolución composición del gas experimento alperujo + aditivo _{fis.} - 1MPa	82
Figura II.14 Composición % Volumen del gas: experimento alperujo + aditivo _{fis.} - 1MPa	82
Figura II.15 Caudal gas experimento alperujo + RSU _{fis.} - 0,1MPa	83
Figura II.16 Evolución composición del gas experimento alperujo + RSU _{fis.} - 0,1MPa	84
Figura II.17 Composición % Volumen del gas: experimento alperujo + RSU _{fis.} - 0,1MPa	84
Figura II.18 Caudal gas experimento alperujo + RSU _{fis.} - 1MPa	85
Figura II.19 Evolución composición del gas experimento alperujo + RSU _{fis.} - 1MPa	86
Figura II.20 Composición % Volumen del gas: experimento alperujo + RSU _{fis.} - 1MPa	86
Figura III.1 Distribución de picos para el canal A.	87
Figura III.2 Distribución de picos para el canal B	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Producción de energía primaria en la UE 2002-2013 (Eurostat, 2014).	4
Tabla 1.2 Evolución prevista uso de energías renovables UE 2020.....	4
Tabla 1.3 Infraestructura para la producción de aceite en España. (AICA, 2015).....	6
Tabla 1.4 Rendimiento de las fases según el tipo de pirólisis. (Mohan et al., 2006; IEA, 2007).....	9
Tabla 1.5 Composición media de los RSU año 2004	11
Tabla 1.6 Tratamiento de los RSU. Destino final año 2004.....	11
Tabla 2.1 Capacidad secuestro CO ₂	15
Tabla 2.2 Reacciones secundarias en el reactor de craqueo térmico (Efika et al., 2012).	16
Tabla 4.1 Resultados del análisis inmediato de alperujo (% en masa).....	24
Tabla 4.2 Resultados del análisis elemental de alperujo (% en masa en base seca y libre de cenizas)	25
Tabla 4.3 Resultado del análisis inmediato de los rechazos denominados “material 1” y “material 2” (% en masa).....	26
Tabla 4.4 Resultado del análisis elemental de la mezcla mezcla 2/3 de “material 1 y 1/3 de “material 2” (% en masa en base seca y libre de ceniza).....	26
Tabla 4.5 Altura de los termopares de medición en el interior del reactor.....	30
Tabla 4.6 Experimentos en termobalanza.....	32
Tabla 4.7 Experimentos en reactor	34
Tabla 4.8 Calibrado del cromatograma	37
Tabla 5.1 Resultados termobalanza y_{char} , y_{FC} y %FC en base alperujo.....	40
Tabla 5.2 Ratios H:C y O:C para cada temperatura y tipo de biomasa empleada en la termobalanza.....	40
Tabla 5.3 Resultados de los experimentos en la planta de pirólisis: y_{char} , y_{FC} y %FC en base alperujo.	43
Tabla 5.4 Resultados de los experimentos en la planta de pirólisis: ratios molares H:C y O:C.	44
Tabla 5.5 Rendimientos a líquido (% en masa).....	45
Tabla 5.6 Densidad de las fases del líquido de pirólisis (g L ⁻¹)	45
Tabla 5.7 Rendimiento de la fracción gas (fracción másica)	46

Tabla 5.8 Composición de los gases generados en $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{alp}}$	47
Tabla 5.9 PCI de los gases de pirólisis determinado a partir de la composición media en base libre de nitrógeno.....	48
Tabla II.1 Resultados del análisis de cenizas XRF del rechazo de RSU.....	71
Tabla II.2 Resultados experimentos en termobalanza - y_{char} , y_{fc} y %FC en base bruta..	72
Tabla II.3 Resultados de los experimentos en la planta de pirólisis(y_{char} , y_{FC} y %FC en base bruta).....	73
Tabla II.4 Composición media (% vol.) de los gases generados	74
Tabla II.5 Experimento alperujo – 0,1MPa	75
Tabla II.6 Experimento alperujo - 1MPa.....	77
Tabla II.7 Experimento alperujo + aditivo _{fis.} – 0,1MPa	79
Tabla II.8. Experimento Alperujo + aditivo _{fis.} - 1MPa.....	81
Tabla II.9. Experimento alperujo + RSU _{fis.} – 0,1MPa.....	83
Tabla II.10 Experimento alperujo + RSU _{fis.} - 1MPa	85
Tabla III.1 Condiciones de trabajo del microCG	87
Tabla III.2 Cálculo del factor respuesta	88

1. INTRODUCCIÓN

1.1 El concepto del *Biochar*

La dependencia mundial acerca de la obtención de energía a través de fuentes no renovables como los combustibles fósiles genera preocupaciones en torno a la seguridad energética y al cambio climático, siendo necesario el estudio de nuevas tecnologías y el uso de fuentes alternativas de energía renovable para reducir la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera.

Actualmente, la concentración de gases de efecto invernadero, CO₂ fundamentalmente, se estima en una tasa anual de 40×10⁹ toneladas de dióxido de carbono (IPCC, 2007). Esto es debido al importante desequilibrio existente entre la liberación de carbono al medio ambiente debido al uso de combustibles de origen fósil y la capacidad de absorción por parte del ecosistema terrestre.

Una solución para disminuir hasta un 12 % el incremento continuo de emisiones de CO₂ sería la generación y aplicación de biochar a los suelos (Woolf et al., 2010). El carbón vegetal o biochar, según la definición aportada por la Iniciativa Internacional para el Biochar (IBI, 2015), es un material sólido obtenido de la carbonización de la biomasa y cuyas propiedades (elevado contenido en carbono fijo, resistencia a la descomposición microbiana y alta capacidad de retención de nutrientes y humedad) lo convierten en una alternativa interesante para el incremento de la fertilidad del suelo (ver Figura 1.1).



Figura 1.1 Biochar generado en la pirólisis de alperujo.

La aplicación de biochar al suelo permite además la valorización de un residuo y una serie de beneficios potenciales como la remediación de suelos contaminados y el secuestro de carbono a largo plazo (Whitman et al., 2011; Meyer et al., 2012). Por tanto, la generación y aplicación de este material carbonoso puede resultar en una estrategia interesante para la lucha contra el cambio climático al darse un ciclo negativo de

carbono (ver Figura 1.2), ciclo posibilitado por la absorción de CO₂ durante la fotosíntesis de la biomasa (ciclo neutro) y por el posterior secuestro por parte del biochar (Fowles, 2007; Gaunt et al., 2008).

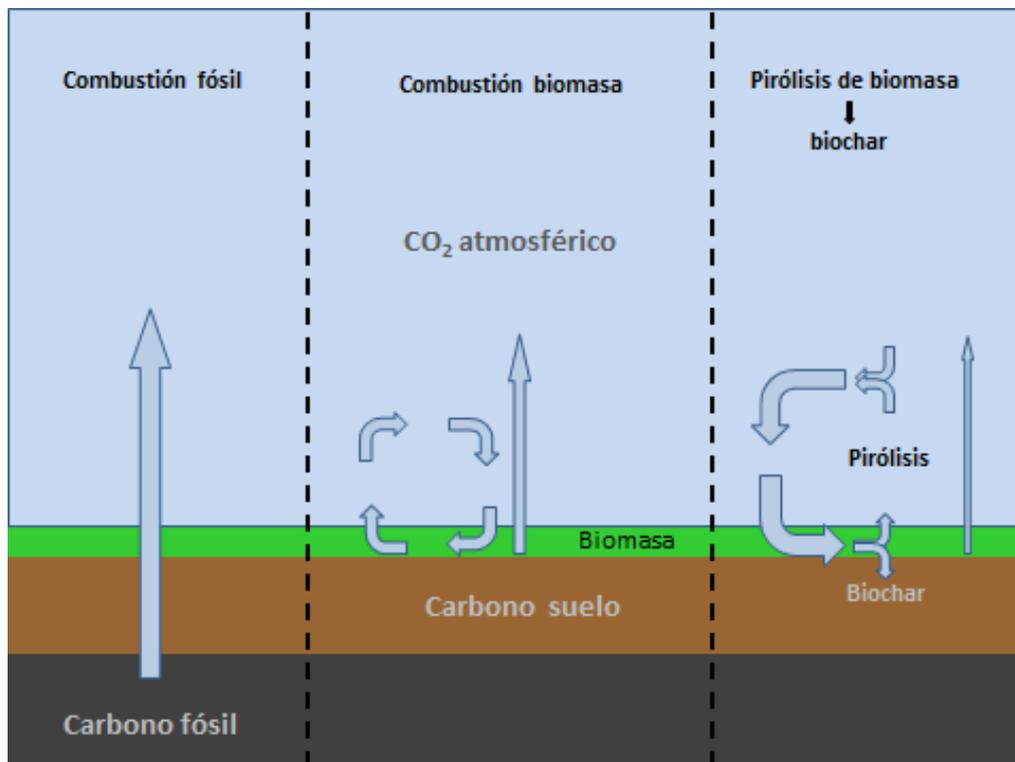


Figura 1.2 Ciclos del CO₂.

La aplicación de biochar al suelo también puede implicar una reducción en las emisiones de CH₄ a la atmósfera, ya que la pirólisis de los restos vegetales evita la descomposición de la biomasa y la consecuente emisión de gases que contribuyen al efecto invernadero. Además, el biochar favorece la oxidación de metano y su retención en el suelo debido a la variación de las propiedades físico químicas del sustrato por la incorporación de carbono (Woolf et al., 2010). Este proceso adquiere gran importancia en el cultivo de arroz al darse bajo condiciones de anoxia, con una disminución de entre 51,1% y 91,2% en la emisión de metano (Liu et al., 2011).

Algo similar ocurre con el N₂O, gas de efecto invernadero asociado a la agricultura por el uso de nitrógeno sintético como fertilizante (Smith et al., 2008). Los resultados hallados en la bibliografía muestran que el biochar disminuye las emisiones de óxido nitroso procedente de suelos en un promedio del 54% (Cayuela et al., 2014). Este aspecto es debido a mecanismos químicos abióticos, al impacto en la aireación del suelo, y a mecanismos bióticos que aumentan la reducción microbiana de óxido nitroso y la abundancia de microorganismos capaces de fijar N₂ (Harter et al., 2014).

El presente trabajo pretende estudiar la obtención de carbón vegetal o “biochar” a partir de alperujo, residuo agrícola lignocelulósico generado en la producción de aceite de oliva virgen mediante un proceso de centrifugación en dos fases; concibiendo la

biomasa como un combustible renovable, sostenible y ambientalmente benigno (Sirijanusorn et al., 2013).

1.2 La biomasa como fuente de energía renovable

La biomasa es “todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización” (Especificación Técnica Europea CEN/TS14588). Por tanto la biomasa incluye, entre otras, “la materia orgánica, de origen vegetal y los materiales que proceden de su transformación natural o artificial, como los residuos procedentes de las actividades agrícolas y forestales, así como los subproductos de las industrias agroalimentarias y de transformación de la madera”.

La combustión de biomasa no contribuye al aumento del efecto invernadero, ya que el carbono que se libera forma parte de la atmósfera actual y es el mismo que absorben y liberan las plantas durante su actividad. En otras palabras, la biomasa no contiene carbono del subsuelo, carbono de origen fósil como el presente en el gas o el petróleo y cuya combustión produce la incorporación a la atmósfera de un carbono que se encontraba inmovilizado (ver Figura 1.3).

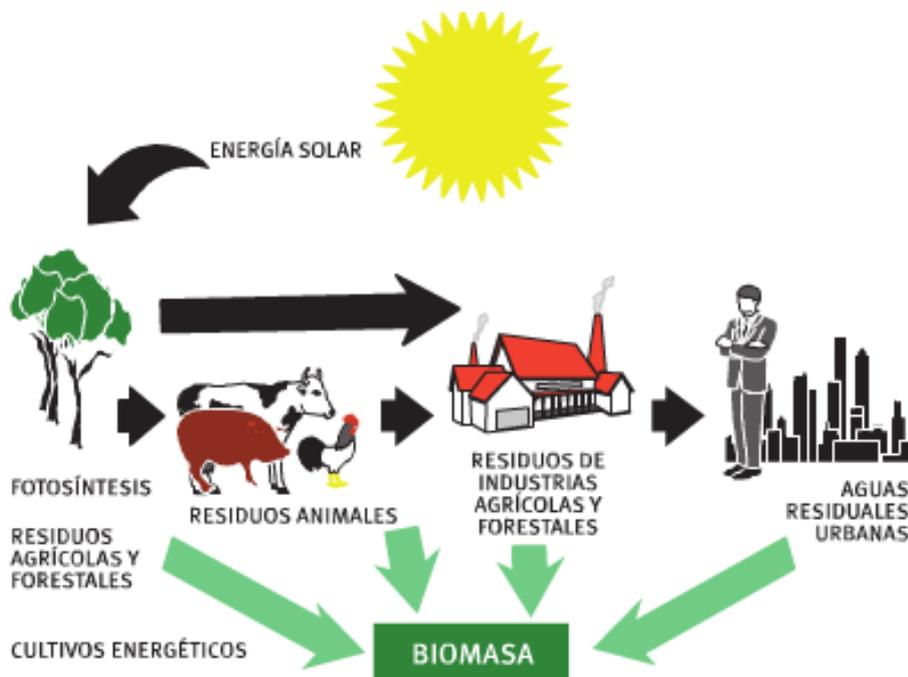


Figura 1.3 Generación de biomasa. (IDAE, 2007)

El interés por este recurso ha de contextualizarse en un aumento de la demanda energética mundial junto con un encarecimiento de los costes de los combustibles fósiles. Además, la aparición de subvenciones y esfuerzos para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero ha incrementado el desarrollo y consumo de las energías renovables, siendo la biomasa una de las más explotadas en los últimos años.

En el año 2008, la contribución de la biomasa a nivel mundial fue de 1.194 Mtep¹ de energía primaria, suponiendo un 10% del total mundial, incluido aprovechamientos tradicionales no eficientes como la combustión directa de madera. De la contribución total, un 75% procede de leña, carbón vegetal o restos forestales, un 10% de biomasa agrícola (como residuos animales, vegetales y cultivos energéticos), un 12% de residuos de industrias forestales, licores negros o madera recuperada, y un 3% de biogás (IDAE, 2011).

En la Unión Europea, tal y como se muestra en la Tabla 1.1, destaca la reducción en el uso de petróleo, gas y carbón como fuentes energéticas a expensas del incremento de las energías renovables. De las energías renovables el 66,6% se desglosa como bioenergía, entendiéndose como tal biogás, biocarburantes, residuos municipales renovables y biomasa sólida, esta última la más relevante con una contribución del 71% (Euroserv'ER, 2014).

Tabla 1.1 Producción de energía primaria en la UE 2002-2013 (Eurostat, 2014).

Tipo de combustible	2002	2013	Variación 2002-2013
Petróleo	16,2%	8,5%	-7,7%
Gas	23,4%	17,4%	-5,9%
Carbón	22,5%	20,1%	-2,4%
Nuclear	27,4%	29,2%	+1,8%
Fuentes renovables	10,5%	24,8%	+14,3%
Total²	931.894	775.320.7	-16,8%

Bajo esta tendencia a la alza surge la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, mediante la que se fija con obligación de cumplimiento en el año 2020 una cuota mínima del 20% en la generación de energía primaria y del 10% en el sector del transporte para los Estados miembros. Tras su aplicación, los países miembros de la Unión Europea han elaborado sus planes nacionales respecto a las energías renovables, a través de cuyo cumplimiento se espera un incremento en el uso de la bioenergía (ver Tabla 1.2).

Tabla 1.2 Evolución prevista uso de energías renovables UE 2020

	2005	2010	2020
% Energías renovables respecto al total de energía primaria	8,0%	11,5%	20,5%
% Bioenergía dentro de las energías renovables	60,0%	61,0%	57,0%
Contribución total de bioenergía UE	-	83,8 Mtep	168,5 Mtep

¹ Toneladas equivalentes de petróleo

² Miles de toneladas equivalentes de petróleo

Enmarcado en el crecimiento europeo de las energías renovables, la aplicación de procesos de valorización a la biomasa residual puede fomentar el desarrollo de áreas rurales, sobre la base de un mercado de demanda continua, generando una posible nueva fuente de ingresos y trabajo. Además, respecto al uso de los combustibles fósiles, la utilización de biomasa residual implica una disminución en las emisiones de azufre, partículas y compuestos contaminantes como CO y NO_x; así como la reducción en el riesgo de incendios forestales y plagas de insectos, y el aprovechamiento de residuos agrícolas (IDAE, 2007).

1.3 El alperujo: un residuo valorizable

Las severas restricciones de agua en muchos países del Mediterráneo a comienzos de la década de los noventa propició la creación e implementación de un sistema de centrifugación de dos fases que sustituyó al entonces existente de tres fases, reduciendo la cantidad de agua consumida y los residuos producidos durante la extracción del aceite (Cayuela et al., 2008). Mediante este nuevo sistema se consigue una reducción en el consumo de agua del 65-75% y evita la producción de alpechín (ver Figura 1.4), generándose como único subproducto el orujo de dos fases o alperujo (Moreno et al., 2007).

El estudio para la revalorización de este subproducto se contextualiza en una realidad donde el cultivo del olivo y la actividad de la industria oleícola han adquirido gran importancia económica y social en los países de la Cuenca Mediterránea, convirtiendo a España en el primer país productor mundial de aceite de oliva. Con el propósito de propiciar la utilización de este residuo lignocelulósico como biomasa, en este trabajo se ha utilizado alperujo procedente de la empresa Ecosteán, almazara ecológica situada en el Somontano de Barbastro (Huesca).

La producción española de aceite de oliva representa aproximadamente el 60% de la producción de la Unión Europea y el 45% de la producción mundial, con un incremento en el último decenio del 23% y una media de producción en las seis últimas temporadas de 1.215.798 t, con un récord de 1.781.500 t en la campaña 2013/2014 (AICA, 2015). En cuanto a la producción de oliva, según la encuesta sobre superficies y rendimientos de cultivos de 2014, España cuenta con 2.593.523 hectáreas de olivar (14% de la superficie agraria utilizada), de las que 2.446.133 (94,3%) se dedican a la producción de aceite, bajo una tendencia ascendente de cultivo que es máxima en Andalucía con 1.555.475 hectáreas (MAGRAMA, 2014b).

En la Tabla 1.3 puede observarse la infraestructura derivada de la producción de aceite de oliva, que comprende 34 provincias españolas aunque predomina en la mitad meridional y este de la península.

Tabla 1.3 Infraestructura para la producción de aceite en España. (AICA, 2015).

Comunidades Autónomas	Almazaras	Envasadoras	Orujeras	Refinerías	Estamadora/Envasadoras
Andalucía	818	669	39	15	242
Aragón	103	108	1	1	37
Baleares	9	19			3
Castilla La Mancha	252	240	9	3	10
Castilla y León	19	19			9
Cataluña	197	221	6	4	28
Extremadura	119	115	7		104
Galicia	3	4			
Madrid	20	25			17
Murcia	40	42			16
Navarra	17	18	1	1	4
País Vasco	4	5			2
La Rioja	22	25			2
C.Valenciana	133	133			13
TOTAL	1756	1643	63	24	487

No obstante, la industria del aceite de oliva también es explotada en otras regiones del mundo que comparten condiciones climáticas similares con las regiones mediterráneas, produciendo a escala mundial aproximadamente 3 millones de toneladas de aceite de oliva y generando por tanto grandes cantidades de residuos (FAOSTAT, 2012).

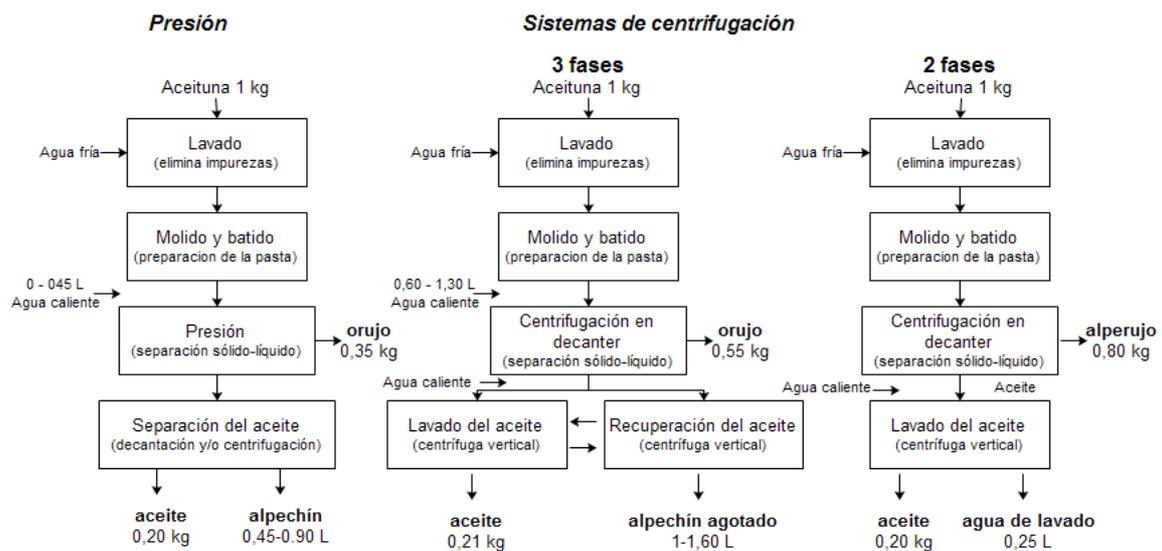


Figura 1.4 Esquema sistemas de elaboración de aceite de oliva (Albuquerque, 2003).

Pese a las ventajas señaladas del nuevo sistema, el alperujo presenta más problemas de eliminación que la cáscara de oliva del sistema trifásico y necesita de nuevas técnicas de gestión ambiental económicamente viables (Cayuela et al., 2008). En España se generan aproximadamente 4 millones de toneladas de alperujo, también denominado TPOMW³ (FAOSTAT, 2012), generando graves problemas de gestión a causa de su fitotoxicidad y textura semisólida (López-Piñeiro et al., 2011), así como por su falta de consistencia y baja porosidad que lo hacen difícil y costoso de manejar y transportar, incluso para extraer el aceite residual que contiene (Albuquerque et al., 2006).

En la actualidad, el alperujo, tras extraerle el aceite y ser secado, se utiliza en algunos casos para la cogeneración de energía eléctrica y térmica mediante combustión. No obstante, a causa de la alta cantidad generada, resulta necesaria la búsqueda de alternativas para el aprovechamiento de este subproducto. Su aplicación directa a la tierra como fertilizante parece tener un efecto perjudicial en la estabilidad estructural del suelo (Tejada et al., 1997), además de producir efectos fitotóxicos y antimicrobianos a causa de la presencia de fenoles, ácidos orgánicos y ácidos grasos que pueden afectar negativamente a la germinación de semillas, crecimiento de las plantas y a la actividad microbiana del suelo (A. Linares, 2001; Gonzalez et al., 2005).

1.4 Conversión termoquímica del alperujo

En la actualidad, existen una serie de procesos tecnológicos para la valorización de los residuos agrícolas lignocelulósicos, de entre los cuales las alternativas termoquímicas más relevantes son (IDAE, 2007):

- Consumo directo de biomasa agrícola para generar calor mediante calderas de biomasa. Para llevar a cabo una buena combustión resulta necesaria una etapa de secado previo, no resultando viable para el caso del alperujo a causa de su elevada humedad.
- Producción de electricidad y producción conjunta de calor y electricidad (cogeneración). El bajo poder calorífico de la biomasa, su elevado porcentaje de humedad y su alto contenido en volátiles obliga al diseño de sistemas complejos para la cogeneración y a grandes calderas con volúmenes de hogar mayores a las usadas para combustibles convencionales, traduciéndose en inversiones elevadas y un menor rendimiento. Además, la alta demanda de combustible obliga a un abastecimiento continuo que unido a la baja densidad térmica de la biomasa supone un coste elevado en su transporte.
- Co-combustión de la biomasa basada en la combustión conjunta de biomasa y otro combustible como carbón. Aplicable en centrales térmicas ya instaladas,

³ Acrónimo de Two-Phase Olive Mill Waste

limitando los gastos de inversión a equipos destinados a preparar la biomasa para su inyección a la caldera de carbón.

- Gasificación de la biomasa, entendiendo la gasificación como un conjunto de reacciones termoquímicas producidas en un ambiente pobre en oxígeno y que da como resultado la transformación de un sólido en una serie de gases susceptibles de ser aprovechados en una caldera, turbina o motor

Citar además una serie de alternativas bioquímicas para la valorización de la biomasa residual:

- Digestión anaerobia de residuos biodegradables como purines, fracción orgánica de Residuos Sólidos Urbanos, lodos de depuradora, y residuos industriales y agrícolas con el objetivo de la obtención de biogás (CH_4 50-70%, CO_2 30-40%, H_2 y H_2S <5%) y compost. El biogás puede ser utilizado como combustible y el compost como fertilizante para suelos.
- Fermentación de biomasa lignocelulósica, azúcares y fécula para la producción de etanol. El proceso consiste en la fermentación de los azúcares extraídos y en su posterior destilación para la obtención de etanol, siendo la principal dificultad el tratarse de una destilación azeotrópica, muy costosa de llevar a cabo desde un punto de vista energético.
- Esterificación o transesterificación de lípidos para la producción de biodiesel.

Otra alternativa termoquímica interesante para la valorización de residuos agrícolas lignocelulósicos es la producción de carbón vegetal mediante pirólisis, alternativa elegida en el presente proyecto y que ha sido aplicada tradicionalmente para la obtención del carbón mediante procesos de pirólisis lenta, en los que la biomasa se calienta a baja velocidad (por debajo de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) con un tiempo de residencia de la fase vapor relativamente elevado (Zhang et al., 2010).

La pirólisis consiste en la descomposición físico-química de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante, proceso mediante el cual se obtienen tres fracciones: sólida (biochar), líquida (una mezcla de agua y compuestos orgánicos) y gaseosa (gas de pirólisis) (ver Figura 1.5). Se trata de un proceso termoquímico de conversión en el que se utiliza un material con alto contenido en carbono para producir compuestos más densos y de mayor poder calorífico, que pueden ser utilizados como combustibles (Castillo, 2008).

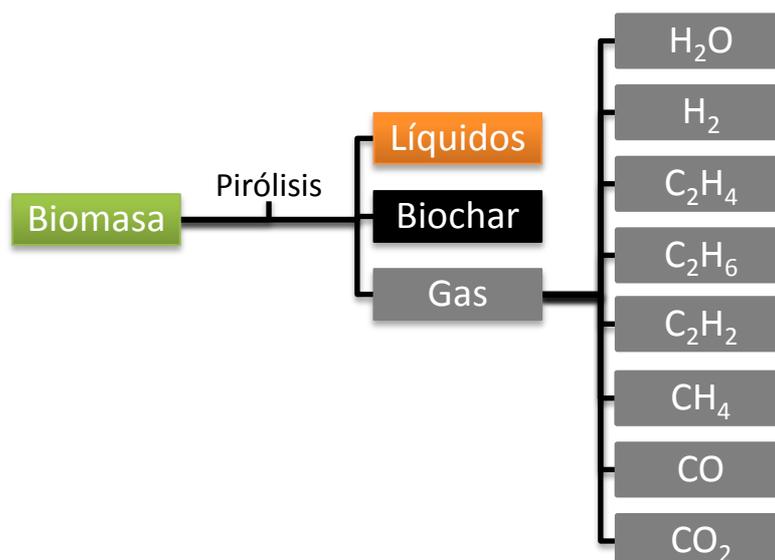


Figura 1.5 Productos obtenidos en el proceso de pirólisis.

La temperatura final del proceso, la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia de la biomasa y del gas son los principales factores que afectan al proceso de pirólisis y que determinan, tal y como se muestra en la Tabla 1.4, el porcentaje o rendimiento de cada una de las tres fracciones formadas.

Tabla 1.4 Rendimiento de las fases según el tipo de pirólisis. (Mohan et al., 2006; IEA, 2007)

Proceso	Líquido	Sólido (biochar)	Gas (syngas)
Pirólisis rápida Temperatura (500 °C, 100 °C s ⁻¹) Tiempo de residencia del vapor corto (<2s)	75 % (25 % agua)	12 %	13 %
Pirólisis intermedia Temperatura (450-550 °C, <50 °C min ⁻¹) Tiempo de residencia del vapor (2-10 min)	50 % (50 % agua)	25 %	25 %
Pirólisis lenta Temperatura (400–700 °C) Tiempo de residencia del vapor largo (15-120 min)	30 % (70 % agua)	35 %	35 %

En este trabajo se pretende maximizar la producción de biochar y por tanto la pirólisis lenta es la opción más favorable, ofreciendo además la ventaja de admitir combustibles con una humedad elevada de hasta aproximadamente el 40%, característica positiva para la valorización del alperujo por ser un material relativamente húmedo y cuyo secado previo implicaría un alto coste energético.

Con este tipo de pirólisis también se consigue una fracción gas considerable, formada principalmente por CO, CO₂ y CH₄ (y en menor cantidad hidrógeno y otros hidrocarburos ligeros), que tras un tratamiento adecuado (lavado, filtración, etc.) puede quemarse directamente para suministrar calor, o puede usarse en equipos de conversión secundaria para producir electricidad (Karekezi et al., 2004). De este modo el calor

obtenido a partir de la combustión del gas podría ser aprovechado para calentar el reactor pirolítico de biomasa, ya que la pirólisis es un proceso mayoritariamente endotérmico.

Respecto a la fracción líquida o condensable, en la pirólisis lenta se obtiene una mezcla de agua y compuestos orgánicos. Esta mezcla puede ocasionalmente estar formada por dos fases: una fase acuosa y una fase orgánica o bio-oil. Sin embargo, la producción de bio-oil (que es un biocombustible susceptible de ser aprovechado) en pirólisis lenta es muy reducida. A efectos prácticos, al conjunto de compuestos orgánicos presentes en la fracción líquida se le considera alquitrán (en inglés, tar) y suele ser un problema. a causa de la obturación de tubos tras su condensación. Por ello, es habitual que los alquitranes sean eliminados o extraídos del gas mediante algún tratamiento físico, oxidación parcial, proceso secundario de craqueo térmico y/o catalítico, o mediante la utilización de un lecho de partículas porosas (Ahfenfeldt et al., 2005).

Las propiedades del biochar, material recalcitrante rico en carbono, dependerán de la materia prima y de las condiciones de pirólisis. Dichas condiciones determinan el contenido en carbono, composición y estabilidad del biochar así como su contribución a la mitigación de las emisiones de efecto invernadero (Pereira et al., 2011). Resulta así necesario para lograr un eficaz secuestro de carbono conseguir un alto rendimiento a biochar en la pirólisis, y que éste sea estable con un alto contenido en carbono fijo y unos ratios molares H:C y O:C bajos.

1.5 Rechazos sólidos procedentes de plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos

Los rechazos sólidos generados en las plantas de tratamiento de residuos resultan problemáticos al no existir utilidad y demanda suficiente que motive su revalorización, por lo que actualmente su destino es el vertido controlado. El actual incremento de dichos residuos supone una problemática que ha sido abordada en diversas legislaciones, pretendiendo una mayor revalorización de los residuos, especialmente de la fracción orgánica.

La primera disposición europea en materia de residuos surge con la Directiva 75/442/CEE, de 15 de julio de 1975, con el objetivo de unificar y dictaminar una serie de puntos comunes para las normativas de los países miembros. En el caso de España se promulga la Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos, que en su artículo 4 establece la competencia de la Administración General del Estado para elaborar los planes nacionales de residuos. Consecutivamente se aprueba el I Plan Nacional de Residuos Urbanos (PNRU) 2000-2006, que establece la siguiente jerarquía en las operaciones de gestión de residuos: reducción, reutilización, reciclado, otras formas de valorización y por último la valoración energética y vertido (SGMA, 2000).

Este plan también incorpora, tal y como queda recogido en la Directiva 1999/31/CE y en el artículo 5.2. del Real Decreto 1481/2001, que en el año 2016 los residuos municipales biodegradables destinados a vertedero deben reducirse al menos en un 35% respecto de la cantidad total en peso de los residuos municipales biodegradables generados en el año 1995.

Posteriormente se aprueba el Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) 2008-2015, en el que se recogen los diferentes planes sectoriales como el II Plan Nacional de Residuos Urbanos 2008-2015 y la información sobre los planes de las distintas Comunidades Autónomas. Este plan fija como objetivos el tratamiento de los residuos de origen urbano y asimilable, la reducción en el vertido de residuos biodegradables y la posible valorización energética de los mismos. Además, el PNIR refleja los datos de la generación, composición (Tabla 1.5) y tratamiento (Tabla 1.6) de residuos en España durante el año 2004, siendo la generación anual de 22.807.748 t·año⁻¹ y el coeficiente de generación de 1.447 kg·(hab·año)⁻¹ (MAGRAMA, 2009).

Tabla 1.5 Composición media de los RSU año 2004

Componente	Generación (t·año ⁻¹)	Composición media (%)
Materia Orgánica	10 ⁶	44
Papel – Cartón	4,8·10 ⁶	21
Plástico	2,4·10 ⁶	10,6
Vidrio	1,6·10 ⁶	6,9
Metales Férricos	7,8·10 ⁵	3,4
Metales no Férricos	1,6·10 ⁵	0,7
Maderas	2,3·10 ⁵	1
Otros	2,8·10 ⁶	12,3
TOTALES	2,3·10 ⁷	100

Tabla 1.6 Tratamiento de los RSU. Destino final año 2004

Sistema	RSU tratados (t·año ⁻¹)	RSU tratados (%)
Vertido Autorizado	1,1·10 ⁷	47,3
Vertido Incontrolado	7,4·10 ⁵	3,2
Reciclaje	2,5·10 ⁶	10,9
Compostaje	6,8·10 ⁶	29,7
Biometanización	2,2·10 ⁵	0,9
Incineración (sin recuperación de energía)	1,8·10 ⁶	7,8
TOTALES	2,3·10 ⁷	100

Pese a que la cantidad de residuos depositados en vertedero se ha visto reducida, los porcentajes relativos a la revalorización de residuos y a su composición en materia orgánica distan considerablemente de los objetivos propuestos para el año 2016.

Un posible aprovechamiento de los RSU sería como Combustible Sólido Recuperado (CSR), término definido como “combustible sólido preparado a partir de residuos no peligrosos para ser valorizados energéticamente en instalaciones de incineración o co-incineración, que cumplen la clasificación y especificaciones establecidas en la Especificación Técnica CEN/TS 15359 del Comité Europeo de Normalización” (MAGRAMA, 2014a).

A menudo, en las plantas de tratamiento, los residuos sólidos urbanos sufren una serie de tratamientos mecánicos y biológicos que estabilizan la materia orgánica mediante procesos de biometanización y posterior compostaje del digestato. Tras su digestión anaerobia y aerobia, se genera un producto bioestabilizado y una serie de rechazos sólidos. Estos últimos no resultan viables como combustible debido a su elevado contenido en cenizas, más del 50% en masa, por lo que suelen ser depositados en vertederos (García, 2015).

El presente trabajo pretende estudiar la posibilidad de valorizar un rechazo sólido procedente de una planta de tratamiento de RSU mediante co-pirólisis con alperujo. Este proceso podría ser interesante desde un punto de vista termoquímico, ya que el alto contenido en metales alcalinos y alcalinotérreos presentes en el rechazo (García, 2015) puede catalizar la formación de biochar (por reacciones secundarias), así como una mayor producción de metano e hidrógeno en el gas producido (Yaman, 2004).

Por lo tanto, son dos las metas ambientales a conseguir en este trabajo: (1) la valorización energética de dos residuos que actualmente carecen de una gestión competitiva y (2) la producción de material carbonoso de valor añadido (biochar) que puede ser aplicado en suelos para el secuestro de CO₂ y la mejora de la productividad agraria.

2. ANTECEDENTES

2.1 Rendimiento y propiedades del biochar

El proceso termoquímico consistente en la pirólisis lenta de biomasa puede entenderse según dos grupos de reacciones, las primarias y las secundarias. Conforme aumenta la temperatura, se pierde la humedad existente en la materia prima, para posteriormente desprenderse los vapores y gases de pirólisis y producirse el denominado char primario. Con un mayor incremento de la temperatura, se desprenden los compuestos volátiles, y de la reacción de éstos con la matriz sólida, se generan las denominadas reacciones secundarias (ver Figura 2.1). Estas reacciones implican procesos de repolimerización/recondensación que posibilitan la producción de más gases permanentes y de char secundario (Manyà et al., 2014).

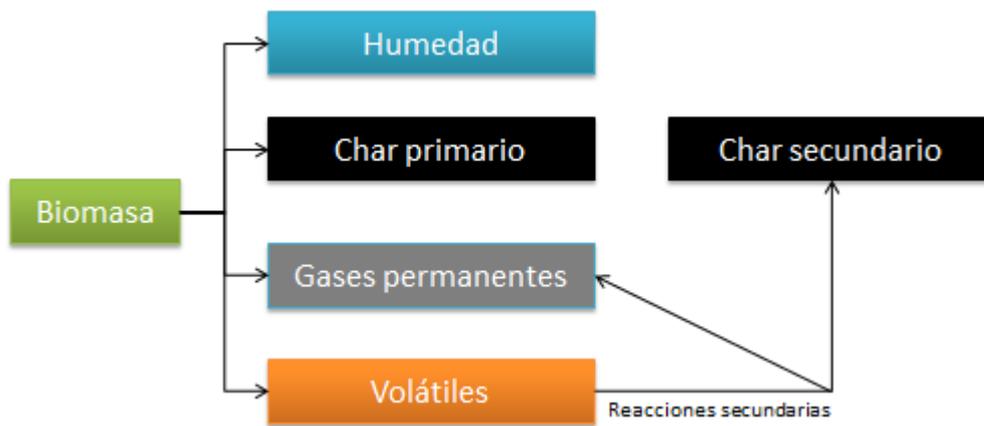


Figura 2.1 Esquema del mecanismo de pirólisis

El rendimiento final a biochar y_{char} , determinado según la ecuación 2.1, se define como el ratio entre la masa final de biochar obtenida y la masa inicial de biomasa en base seca.

$$2.1) \quad y_{char} = \frac{m_{char}}{m_{bio}}$$

donde:

- m_{char} : masa seca de char obtenida
- m_{bio} : masa en base seca de biomasa utilizada.

Además del y_{char} , resulta necesario definir el rendimiento a carbono fijo (y_{FC}), variable ligada a la estabilidad del producto y entendida como el porcentaje de carbono fijo presente en el biochar en relación al carbono inicial presente en la muestra (ver Ecuación 2.2), en base libre de cenizas (Antal et al., 2000; Manyà et al., 2014).

$$2.2) \quad y_{FC} = \left(\frac{m_{char}}{m_i} \right) \left(\frac{\%FC}{100 - \%cenizas} \right)$$

- *%FC*: porcentaje de carbono fijo contenido en el char
- *%cenizas*: porcentaje de cenizas contenido en la biomasa.

Diversos factores influyen en el rendimiento final a biochar en un proceso de pirólisis. Las variables de operación que más afectan al rendimiento en carbón vegetal son la temperatura final, presión absoluta, tiempo de residencia de la fase vapor y contenido en humedad (Blasi et al., 1999; Conesa et al., 2001; Manyà et al., 2003; Hu et al., 2007; Abdullah et al., 2009).

Como norma general, un aumento de la temperatura final de pirólisis disminuye notablemente el rendimiento a carbón vegetal. No obstante, también afecta al resto de propiedades, aumentando el y_{FC} y la proporción de carbono fijo en el biochar producido (Antal et al., 2000; Manyà, 2012). La temperatura final influye además en el área superficial y en la distribución de tamaño de poro de los carbones obtenidos, ambas variables relacionadas con la capacidad de adsorción; obteniéndose áreas superficiales muy bajas a temperaturas relativamente altas (550 °C). Las temperaturas superiores a los 700 °C no parecen idóneas para generar biochars aunque tengan mejores propiedades de adsorción (Khalil, 1999), es decir, mayores áreas superficiales; ya que el rendimiento a carbono fijo se reduce mucho a temperatura elevada.

La temperatura final de pirólisis también parece estar relacionada con el grado de aromaticidad en superficie, variable indicadora de la estabilidad final del biochar. Temperaturas pico de pirólisis superiores a 450 °C aumentan el grado de aromaticidad del carbono presente en el biochar, con un incremento considerable de carbono en anillos aromáticos (Nguyen et al., 2010).

La pirólisis lenta a presión (1.0–3.0 MPa) parece propiciar la generación de carbones con elevado contenido en carbono fijo a causa del aumento del tiempo de residencia de la fase vapor dentro de la matriz sólida (L. Wang et al., 2011). El mayor contacto con la fase gas conlleva un incremento sustancial de la producción secundaria de biochar gracias a la repolimeración de la fase volátil, incremento magnificado cuando el flujo de gas a través del lecho de partículas es pequeño. Cabe señalar, además, el beneficio de estas reacciones secundarias desde un punto de vista de eficiencia energética, ya que al tratarse de reacciones exotérmicas, reducen significativamente la cantidad de energía demandada en el proceso (Manyà, 2012).

Otros estudios muestran un incremento en la producción de carbón a causa del aumento de la presión absoluta (Várhegyi et al., 1998; Antal et al., 2000). Estos autores atribuyeron dicho incremento a la formación adicional de carbono por reacciones

secundarias de repolimerización de la materia volátil en contacto con la matriz sólida. No obstante en estos estudios se trabajó a caudal de gas inerte constante y no a tiempos de residencia de la fase gas constantes, por lo que resulta de especial importancia el estudio de ambas variables, tanto la presión como el tiempo de residencia.

Resulta de interés estudiar la relación existente entre el rendimiento a carbono fijo (y_{FC}) y la estabilidad potencial del biochar. Esta última es función de la fracción de carbono lábil (que descompone en CO_2) y se relaciona con el ratio molar H:C (a menor ratio, mayor estabilidad) y como ya se ha mencionado anteriormente, con el porcentaje de C aromático.

A modo de índice, para determinar la capacidad de secuestro de carbono en función del porcentaje en materia volátil y ratios molares de $O:C_{org}$ y $H:C_{org}$, puede usarse la Tabla 2.1 (Enders et al., 2012):

Tabla 2.1 Capacidad secuestro CO_2

% materia volátil	$O:C_{org}$	$H:C_{org}$	Capacidad secuestro CO_2
> 80%			Nula
< 80%	> 0.2	> 0.4	Moderada
< 80%	< 0.2	< 0.4	Alta

Un aumento tanto de la presión como de la temperatura provoca una reducción de los ratios molares $O:C_{org}$ y $H:C_{org}$, favoreciendo por tanto el secuestro potencial de carbono por parte del biochar producido (Manyà et al., 2014).

En relación con este apartado, investigaciones previas sobre la pirólisis de alperujo realizadas en el Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza evidenciaron una influencia de la temperatura final y de la presión en la estabilidad potencial del biochar, estableciendo como condiciones óptimas una temperatura final de 600 °C y una presión absoluta de 1,013 MPa al producirse un mayor rendimiento en carbono fijo, una mayor aromaticidad y un aumento del pH. Estas condiciones favorecen además una mayor producción de hidrógeno y metano, así como una menor formación de líquidos de pirólisis (Laguarta et al., 2013).

2.2 Rendimiento y propiedades del gas de pirólisis

En este apartado se comenta brevemente la influencia del cambio de las condiciones de temperatura y presión en el rendimiento y composición de la fracción gaseosa durante el proceso de pirólisis.

El aumento de la temperatura final favorece los procesos de craqueo térmico, lo que se traduce en una mayor producción de hidrógeno y metano.

Mediante el aumento de presión, la formación de metano se ve favorecida, siguiendo el efecto esperado marcado por el principio de Le Chatelier. Además, este aumento conlleva un descenso en la producción de CO, que puede deberse a un desplazamiento hacia la derecha en el equilibrio de la reacción de intercambio, por la formación de agua en las reacciones de metanización (Efika et al., 2012). En la Tabla 2.2 quedan plasmadas las reacciones más relevantes que tienen lugar durante el proceso de pirólisis lenta, tanto en fase heterogénea (reacciones sólido-gas) como en fase homogénea (fase gas).

Por último, respecto al rendimiento de la fracción gaseosa, altas temperaturas finales y presiones favorecen el proceso de gasificación y por tanto los rendimientos del gas, incrementados a expensas de la fracción líquida o condensable.

Tabla 2.2 Reacciones secundarias en el reactor de craqueo térmico (Efika et al., 2012).

Nombre	Reacción	Carácter
Reformado	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	Endotérmica
Intercambio	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Exotérmica
Formación de carbono	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C(s)} + 2\text{H}_2$	Endotérmica
Boudouard	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C(s)}$	Exotérmica
Metanización I	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Exotérmica
Metanización II	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Exotérmica

2.3 Uso de catalizadores

La biomasa cuenta a menudo con altos contenidos de minerales como Si, Al, Ca, K, Na, Mg, junto a una cantidad menor de S, P, Cl y Mn presentes en forma de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, cloruros y fosfatos (Zevenhoven-Onderwater et al., 2001). Estos minerales, que en función del tipo de biomasa pueden variar desde menos del 1% hasta un 25% en peso, actúan como catalizadores en diversas reacciones y son capaces, en gran medida, de alterar la composición y rendimiento de los productos (Raveendran et al., 1995).

La acción de los minerales en el comportamiento de la pirólisis depende del tipo y cantidad de mineral, la materia prima y las condiciones de pirólisis; ejerciendo influencia en términos de retención de carbono, estabilidad y propiedades del biochar (Li et al., 2014).

El efecto catalítico consiste en la modificación de las rutas de descomposición primaria de lignina, hemicelulosa y celulosa y en una mejora en la actividad de las reacciones secundarias. Además, a causa de su pequeño tamaño, estos cationes pueden penetrar en la estructura de la biomasa y provocar la escisión de los puentes de hidrógeno

intermoleculares por calentamiento y/o hinchazón, desplazando así el proceso de descomposición a temperaturas más bajas (Di Blasi et al., 2009).

2.3.1 Metales alcalinos

La adición de metales alcalinos durante la pirólisis lenta de biomasa mejora los rendimientos del producto gaseoso y del carbón, al ejercer un importante efecto catalítico que promueve la formación de compuestos de bajo peso molecular y suprime la formación de levoglucosano, producto intermedio que tiende a convertirse en alquitrán. Además, actúa como iniciador de la pirólisis, pudiendo disminuir la energía de activación hasta $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y reducir la temperatura de inicio de pirólisis para la celulosa (Jensen et al., 1998; Nowakowski et al., 2007; Nishimura et al., 2009; Eom et al., 2012). De esta forma, las temperaturas de descomposición disminuyen en 35-75 °C y los tiempos de conversión se reducen rápidamente a la mitad (Di Blasi et al., 2009).

Como metal alcalino, el potasio resulta de especial interés, especialmente si se utiliza en forma de carbonato. La adición de K_2CO_3 supone una fuerte catálisis en la descomposición de los componentes de hemicelulosa, celulosa y lignina de la biomasa, lo que conduce a una generación reducida de producto líquido y al aumento en el rendimiento de los productos gaseosos y char. Además, a partir de una temperatura de 350 °C, actúa como catalizador de reacciones secundarias que afectan al producto líquido, lo que impide la formación de sacáridos, aldehídos y alcoholes, y reduce sustancialmente la de ácidos, furanos y guayacoles; en contraposición a un aumento en los rendimientos de alcanos y fenoles (Z. Wang et al., 2010; Eom et al., 2012).

En cuanto a la fracción sólida, el desplazamiento del proceso de reacción a temperaturas más bajas, favorece reacciones de deshidratación, carboxilación, y carbonización de la holocelulosa, produciendo un char con una estructura más aromática (Dobele et al., 2007). Además, los metales alcalinos favorecen la desmetoxilación, desmetilación y la formación de carbón en la descomposición primaria de la fracción de lignina (Jakab et al., 1997), dando lugar a un aumento de los rendimientos acumulativos de H_2 , CO_2 y CO (Nishimura et al., 2009; Z. Wang et al., 2010).

Otra consecuencia interesante es la disminución en la concentración de metales, pues tras la adición de potasio se observa un fuerte efecto catalítico sobre la degradación de aluminio, cadmio, cobalto, cromo, cobre, hierro y manganeso (Nowakowski et al., 2007).

2.3.2 Metales alcalinotérreos

Los cationes alcalinotérreos tienen una fuerza iónica más débil que la de los cationes alcalinos, por lo que podría esperarse una actividad catalítica menor en la pirólisis de la

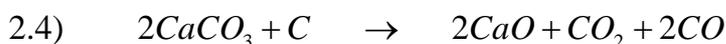
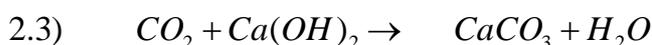
biomasa (Z. Wang et al., 2010). No obstante, los metales alcalinotérreos también reducen significativamente la temperatura de pirólisis (Shimada et al., 2008). Además, aceleran el craqueo de levoglucosano para formar productos de bajo peso molecular (furfural, ácido acético y acetona), disminuyendo los rendimientos de metanol e hidroximetilfurfural (Z. Wang et al., 2010).

Como metal alcalinotérreo, es el calcio el más estudiado para catalizar la pirólisis de biomasa, especialmente mediante la adición de los siguientes compuestos:

a) Hidróxido de Calcio - Ca(OH)_2

La adición de Ca(OH)_2 promueve tímidamente la descomposición de la celulosa y de los componentes de lignina, con efecto en los rendimientos de los productos opuesto al potasio, es decir, aumento de la fracción líquida y disminución de la fracción gaseosa y char. En el líquido, ácidos y aldehídos desaparecen por completo, los rendimientos de sacáridos, furanos y guayacoles se reducen y el rendimiento de alcoholes se ve notablemente incrementado. Respecto al gas, el rendimiento total no varía significativamente, pero mejora el rendimiento de H_2 (Z. Wang et al., 2010).

La producción de CO y CO_2 se ve reducida a temperaturas inferiores de $650\text{ }^\circ\text{C}$, especialmente entre las temperaturas de 275 y $325\text{ }^\circ\text{C}$, gracias a la fijación de dióxido de carbono mediante la Ecuación 2.3. No obstante, de superarse los $650\text{ }^\circ\text{C}$ se produce una liberación de carbono a causa de la descomposición del carbonato cálcico (Ecuación 2.4). El incremento en la generación de H_2 se sitúa entre los 275 y $425\text{ }^\circ\text{C}$, coincidiendo con el descenso en la producción de CO y CO_2 y debido probablemente a la reacción de intercambio (Ecuación 2.5). De este modo, la adsorción de CO_2 favorece el movimiento del equilibrio hacia la derecha, propiciando la formación de H_2 . Además el calcio parece facilitar directamente la descomposición de la biomasa para formar H_2 (Z. Wang et al., 2010).



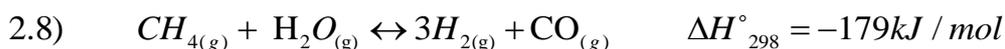
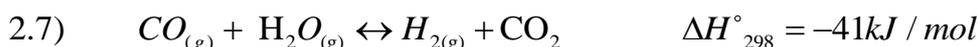
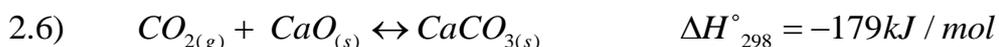
b) Óxido de Calcio - CaO

Se trata de un buen adsorbente de CO_2 a bajo coste, interesante para su aplicación a escala industrial, y que además, ejerce un considerable efecto catalítico en la descomposición de alquitrán, produce una disminución notable en la acidez del char formado y promueve las reacciones de deshidratación (Sutton et al., 2001; Dalai et al., 2003; Abu El-Rub et al., 2004; Veses et al., 2014). Respecto a los rendimientos a char,

gas y líquido, no se ven afectados significativamente, si bien siguen la misma tendencia expuesta para el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Veses et al., 2014).

Mediante la adición de CaO , los porcentajes de oxígeno en el char aumentan, debido probablemente a la promoción de reacciones secundarias que forman compuestos orgánicos pesados como los compuestos poliaromáticos oxigenados (Veses et al., 2014).

En los gases, aumenta la producción de H_2 y CH_4 , a expensas de una disminución de CO_2 y CO . Esto puede deberse a que el CO_2 capturado por el óxido de calcio según la Ecuación 2.6 favorece simultáneamente la producción de H_2 por un desplazamiento en el equilibrio de la Ecuación 2.7 y la producción de CH_4 según el equilibrio de la Ecuación 2.8 (Veses et al., 2014; B. Zhao et al., 2014). El aumento observado en las concentraciones de H_2 y CH_4 también puede deberse a reacciones de craqueo por el efecto catalítico del calcio en la pirólisis de biomasa (Mohan et al., 2006).



Respecto a la fase líquida, los rendimientos de aldehídos y cetonas decrecen ligeramente, mientras que los hidrocarburos aromáticos y fenoles decrecen de forma significativa, siendo los compuestos ácidos completamente eliminados, posiblemente a causa de una fuerte alcalinidad que conlleva una reducción de alquitranes del 40% (B. Zhao et al., 2014). Además, el porcentaje de agua en la fase líquida aumenta en torno al 50- 60% en peso (Veses et al., 2014) gracias a la promoción de reacciones de deshidratación para las especies oxigenadas durante la pirólisis (Lin et al., 2010).

c) Dihidrógeno fosfato de Calcio - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

El dihidrógeno fosfato de calcio $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ es usado a menudo como material de enmienda del suelo para mejorar su calidad y remediar la contaminación (Campbell et al., 1997). Su adición a procesos de pirólisis mejora las propiedades físico-químicas del biochar, aumentando el contenido total de carbono, el carbono orgánico disuelto (DOC), el rendimiento a biochar, el área superficial y la retención de carbono. También se ve incrementada la proporción de C aromático en torno a un 33%, aunque este incremento es superior con el uso de otros aditivos como CaO y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (X. Zhao et al., 2013; Li et al., 2014).

La adición de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ resulta interesante pues además del efecto catalítico ejercido por el calcio, el fosfato es capaz de acelerar la deshidratación de la biomasa, evitando la

generación de levoglucosano ($C_6H_{10}O_5$) y reduciendo la liberación de C, H y O en forma de pequeñas moléculas en una etapa ulterior de pirólisis, lo que se traduce en un aumento del rendimiento y de la retención de carbono (Dumanlı et al., 2012).

Para la realización del presente estudio se ha optado por utilizar un aditivo compuesto al 50% en peso por un alcalino y por un alcalinotérreo. De esta forma se espera que el alcalino propicie un aumento en los rendimientos del producto gaseoso y del carbón, actúe como iniciador de la pirólisis y propicie la descomposición primaria de la fracción lignina formando carbón y H_2 . Por otro lado, la aplicación de un compuesto alcalinotérreo, además de favorecer la iniciación de la pirólisis y la descomposición de la biomasa, puede favorecer la fijación de dióxido de carbono, mejorando la estabilidad del biochar y aumentando la producción de H_2 y CH_4 .

Como alcalino se ha elegido el K_2CO_3 y como alcalinotérreo se ha optado por el CaO . El $Ca(H_2PO_4)_2$, pese a ser aparentemente un buen catalizador para la pirólisis, siendo relevante la presencia del grupo fosfato, queda descartado por resultar económicamente poco viable y por la acidificación que causa en el biochar. En contraposición, el CaO implica un bajo coste, disminuye la acidez, afecta poco a los rendimientos de las distintas fracciones e implica previsiblemente un aumento de la producción de H_2 y CH_4 .

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este Trabajo de Fin de Grado es llevar a cabo el estudio de la influencia de la adición de materiales catalíticos de bajo coste en el proceso de pirólisis de alperujo. Esta influencia se va a valorar analizando el rendimiento en la producción de biochar, las propiedades químicas de éste (relacionadas con su estabilidad potencial) y la producción y composición de la fracción gaseosa generada durante el proceso.

Para su consecución es necesario alcanzar una serie de objetivos específicos:

- Determinación del efecto de la adición de CaO, K₂CO₃ y rechazo derivado de RSU en los rendimientos a biochar, gases y líquidos obtenidos en la pirólisis de alperujo.
- Análisis de la influencia de la presión en la actividad catalítica de los aditivos durante la pirólisis lenta de alperujo.
- Evaluación de la composición del biochar, con un especial interés de aquellas variables relacionadas con la retención de carbono (y_{FC}) y estabilidad potencial del biochar generado (contenido de carbono fijo y ratios molares H:C y O:C).
- Análisis del rendimiento y de la composición del gas obtenido para su posible aprovechamiento térmico.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se detallan los aspectos relacionados con la metodología experimental adoptada para la consecución de los objetivos planteados.

4.1 Caracterización del alperujo

El alperujo utilizado para el presente trabajo procede de la almazara ecológica ECOSTEAN, situada en el municipio oscense Costean (42° 5' 16" N - 0° 10' 44" E) y productora de aceite de oliva virgen extra, con denominación de origen Somontano, a partir de variedades de aceituna empeltre, arbequina, blancal y verdeña.

El alperujo recibido fue con anterioridad sometido a un proceso de secado al aire libre en las instalaciones de Ecostean, por lo que no se trata de un sólido pastoso con alto contenido de humedad, sino de un sólido granular apelmazado (ver Figura 4.1).

El material, tras ser triturado por un molino tipo mortero (ver Figura 4.1), fue sometido a un proceso de tamizado para separar distintas fracciones en función de su diámetro de partícula. Mediante esta operación se extrajeron del material las partículas de diámetro inferior a 0.32 mm, necesario para evitar su escape de la cestilla del reactor, obteniendo unas partículas con diámetro máximo aproximado de 3 mm.



Figura 4.1 Alperujo recibido y molino tipo mortero

Una vez obtenido el material triturado y tamizado se procede a la caracterización del mismo mediante la realización del análisis inmediato y elemental.

4.1.1 Análisis inmediato

El procedimiento utilizado para la realización del análisis inmediato, basado en la Norma ISO 17246:2010, es el siguiente:

- Pesado del crisol cerámico utilizado e introducción de aproximadamente 1g de alperujo. Se anota la masa neta de muestra inicial (m_0) y la masa del crisol junto con la de la muestra (m_1)
- Introducción del crisol con la muestra en estufa a 110°C durante 24 horas.
- Pesado del crisol para obtener la masa m_2 .
- Seguir introduciendo el crisol en la estufa hasta comprobar que el peso m_2 se mantiene estable.
- Introducción del crisol en un horno de mufla, colocando una tapa en la parte superior del mismo, a una temperatura de 800°C durante 7 minutos. La masa obtenida tras este procedimiento corresponde a m_3 .
- Por último, se introduce el crisol en el horno de mufla, sin tapa, durante 2 horas a 700°C, anotando la masa final como m_4 .

Tras realizar tres réplicas, a partir de las masas experimentales obtenidas se determinó el porcentaje de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas gracias a las siguientes ecuaciones:

$$4.1) \quad \% \text{Humedad} = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \cdot 100$$

$$4.2) \quad \% \text{Volátiles} = \frac{m_2 - m_3}{m_0} \cdot 100$$

$$4.3) \quad \% \text{Cenizas} = \frac{m_4}{m_0} \cdot 100$$

$$4.4) \quad \% \text{Carbono fijo} = 100 - \% \text{Humedad} - \% \text{Volátiles} - \% \text{Cenizas}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1 Resultados del análisis inmediato de alperujo (% en masa)

	Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo
Media	12,85	76,29	1,98	8,88
Desviación estándar	0,12	2,98	0,11	1,13

4.1.2 Análisis elemental

El análisis elemental se realizó en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), donde se dispone de un microanalizador elemental CHNS de la marca LECO. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una

combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión (CO₂, H₂O y NO₂) son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas, para luego ser desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Los resultados obtenidos para una muestra de alperujo, en porcentaje másico y en base libre de cenizas, se muestran en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2 Resultados del análisis elemental de alperujo (% en masa en base seca y libre de cenizas)

	C	H	N	S	O ⁴
Media	50,01	6,21	2,29	0,40	39,11
Desviación estándar	0,48	0,17	0,09	0,07	0,66

4.2 Caracterización del rechazo derivado de RSU

El material utilizado proviene del rechazo generado en el proceso de compostaje, del que se han cogido dos fracciones, cuyo destino actual es el depósito contralado en vertedero.

La primera, denominada como “Material 1”, son inertes procedentes de la mesa densimétrica y está compuesta mayoritariamente por pequeños envases de plástico, film, tapones y material no especificado. La segunda fracción, “Material 2”, corresponde a los finos de la mesa densimétrica y consta de un alto contenido en vidrio y material no especificado.

Con el objetivo de obtener un material lo más homogéneo posible, se procede a su cribado mediante la utilización de dos tamices, uno con malla de luz 0,150 mm y otro con malla de luz 1,180 mm, de manera que la fracción a utilizar es la comprendida entre ambas medidas.

A causa del elevado contenido en ceniza de la muestra de finos (ver Tabla 4.3), para realizar los experimentos se preparó un material, referenciado en el resto del documento como RSU, compuesto por 2/3 (fracción en masa) de “Material 1” y 1/3 de “Material 2”. Los análisis inmediato y elemental se llevaron a cabo bajo el procedimiento ya expuesto en el apartado 4.1, y los resultados se muestran en las Tablas 4.3 y 4.4.

⁴ Calculado por diferencia teniendo en cuenta el contenido en cenizas

Tabla 4.3 Resultado del análisis inmediato de los rechazos denominados “material 1” y “material 2” (% en masa)

		Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo
Material 1	Media	22,45	24,65	48,07	4,83
	Desviación estándar	0,41	0,14	1,37	0,85
Material 2	Media	14,81	15,89	65,75	3,55
	Desviación estándar.	1,59	1,11	1,28	0,79

Tabla 4.4 Resultado del análisis elemental de la mezcla mezcla 2/3 de “material 1 y 1/3 de “material 2” (% en masa en base seca y libre de ceniza).

Muestra	C	H	N	S	O ⁵
Media	17,53	1,95	0,78	0,14	25,64
Desviación estándar	0,62	0,05	0,02	0,01	0,66

También se determinó el contenido en materia inorgánica mediante fluorescencia de Rayos X (XRF) en el Servicio de Difracción de Rayos X y Fluorescencia del Instituto de Ciencia de los Materiales de Aragón, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

La técnica de fluorescencia de Rayos X (XRF) consiste en irradiar la muestra con un haz de rayos X, provocando la emisión de radiación por parte de los elementos presentes en la muestra. A esta emisión se la conoce como emisión de fluorescencia o radiación secundaria y presenta unas longitudes de onda características del átomo que las produce, así como una intensidad proporcional a la concentración de dicho átomo en la muestra.

En los resultados obtenidos se aprecia un elevado contenido en metales alcalinos y alcalinotérreos, siendo el más destacable el catión Ca^{2+} . Por otro lado, relacionado con la clasificación establecida en la norma UNE/EN 15359:2012 para los combustibles sólidos recuperados CSR, el contenido en Cl y Hg permitirían incluirlo en alguna de las categorías, aunque la forma de determinarlo difiere del análisis realizado en este estudio y faltaría por determinar el poder calorífico inferior (PCI). Los resultados detallados quedan recogidos en la Tabla II.1.

⁵ Calculado por diferencia teniendo en cuenta el resultado en cenizas

4.3 Preparación de muestras

4.3.1 Mezclas para la termobalanza

Para los experimentos llevados a cabo en la termobalanza se han preparado tres tipos de mezclas:

- Alperujo + RSU Mezcla-Física: Remoción física manual de 90% en peso de alperujo y 10% de RSU.
- Alperujo + RSU Impregnación-Húmeda: Inmersión en agua desionizada con 3 horas de agitación de la mezcla 90% en peso de alperujo y 10% de RSU. Posteriormente se seca en horno a 60 °C hasta peso constante (Nowakowski et al., 2007; Di Blasi et al., 2009).
- Alperujo + Aditivos Impregnación-Húmeda: Mismo procedimiento que para la impregnación húmeda de RSU, pero en este caso usando un 5% de CaO más un 5% de K₂CO₃.

4.3.2 Mezclas para el reactor de pirólisis

Para los experimentos realizados en el reactor de pirólisis se han preparado dos tipos de mezclas. Se descartó cualquier tipo de impregnación húmeda porque los resultados previos observados en la termobalanza no supusieron una mejora evidente.

- Alperujo + RSU Mezcla-Física: Remoción física manual de 90% en peso de alperujo y 10% de RSU.
- Alperujo + Aditivos Mezcla-Física: Remoción física manual de 90% en peso de alperujo, 5% de CaO y 5% de K₂CO₃.

4.4 Sistema experimental

En este apartado se describen los equipos utilizados en la realización de los experimentos, así como el procedimiento experimental seguido.

4.4.1 Termobalanza

Para la realización los experimentos se ha utilizado una termobalanza de la marca CI Electronics Ltd., modelo MK2, con precisión de 0.1 µg (Figura 4.2).

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura. La

representación de la masa o del porcentaje de masa, en función del tiempo o de la temperatura, se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Las condiciones de operación incluyen el tipo de gas inerte utilizado (N_2 en el presente trabajo), el caudal del mismo tanto por la entrada de inertización como por la entrada de reactantes, la rampa de temperatura, la temperatura pico y el tiempo del experimento, controlándose todos ellos mediante un programa informático.

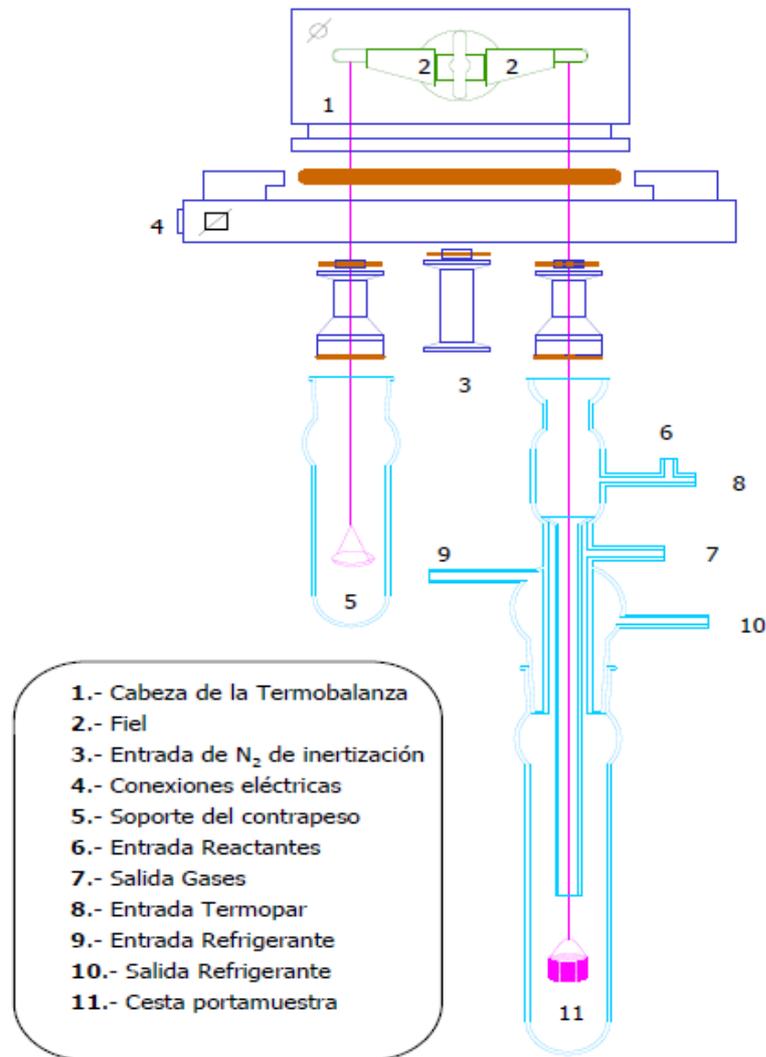


Figura 4.2 Esquema de termobalanza

4.4.2 Planta de pirólisis a presión

La Figura 4.3 muestra el diagrama de flujo de la planta de pirólisis utilizada en el presente estudio. A continuación se describen brevemente los sistemas que conforman la planta (ver Figura 4.4): reactor de alta presión y temperatura, horno radiante de alta temperatura, elevador, sistema de pesaje, y sistema de control y adquisición de señales.

a) Reactor de alta presión y temperatura:

El reactor, de condiciones de diseño y operación máximas 3,0 MPa y 900 °C, se compone de un cuerpo cilíndrico con fondo semiesférico construido en aleación AVESTA 253MA y diseñado acorde al código ASME (ver Figura I.1 en Anexo I). El volumen del reactor cubica en torno a 6 litros totales y cuenta con una cesta de soporte para el material a pirolizar de 4 litros de capacidad, construida en malla de aleación Monel.

En la tapa, el reactor cuenta con una entrada (de 8 mm de diámetro exterior) para la línea de ingreso, donde se ubica el sensor de presión, disco de ruptura tarado a 4,0 MPa y válvula de seguridad tarada a 3,2 MPa. La tapa también cuenta con una salida de tubo de 10 mm y un termopozo para la inserción de termopares⁶ que permitan determinar la temperatura en el interior del reactor, habiéndose colocado cuatro tal y como se muestra en la Tabla 4.5.

Por último, el cierre del reactor cuenta con sistema embridado atornillado mediante junta de grafito de alta pureza, reforzada con láminas de acero (Figura I.3). Además, para evitar pérdidas de calor a través de la tapa se coloca una camisa aislante en la misma.

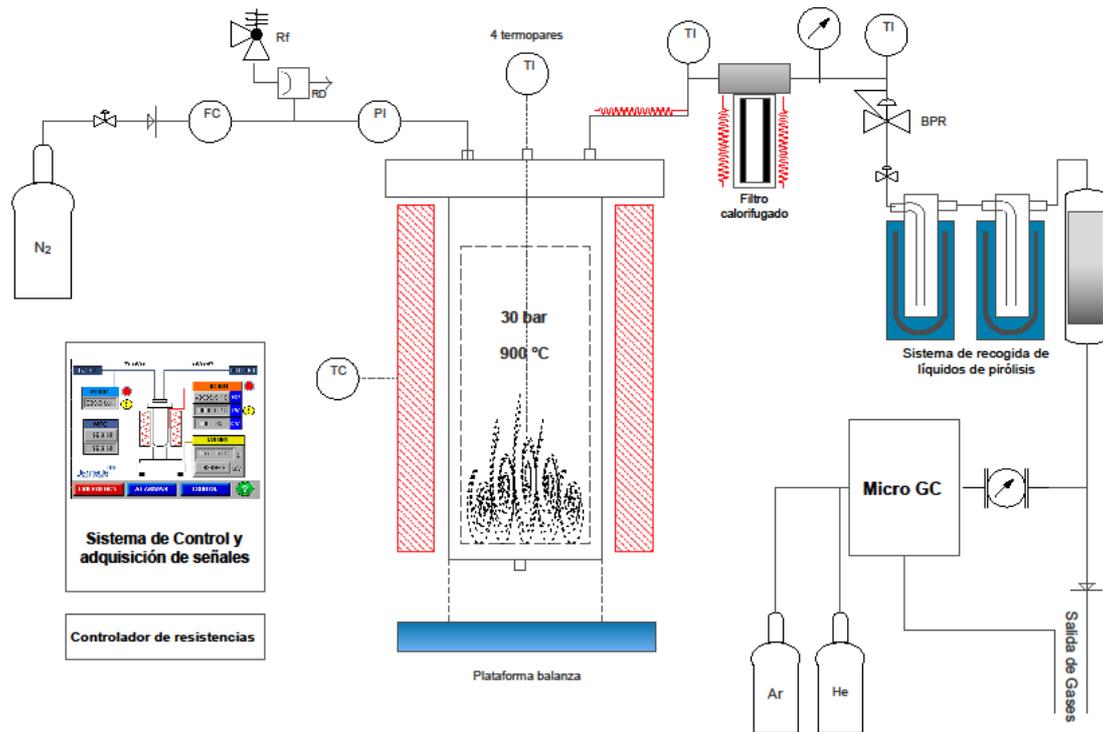


Figura 4.3 Diagrama de flujo de la planta de pirólisis

⁶ Un termopar es un transductor formado por la unión de dos metales distintos que produce un voltaje (efecto Seebeck), que es función de la diferencia de temperatura entre uno de los extremos denominado "punto caliente" o unión caliente o de medida y el otro denominado "punto frío" o unión fría o de referencia. Los termopares utilizados en este caso son de tipo K y cromo/aluminio.

b) Horno radiante de alta temperatura:

El equipo de calentamiento para el reactor consta de un horno radiante construido con fibras Watlow de temperatura máxima de operación 1000 °C en superficie (Figura I.3). Dichas fibras se suministran montadas y ensambladas en el horno, construido en acero inoxidable con aislamientos térmicos y eléctricos de alta temperatura.

El horno radiante contiene dos aperturas, una superior, de 200 mm para el paso del reactor; y una inferior de 125 mm para el paso del tubo cerámico que hace de apoyo al reactor. Además cuenta con un sistema de control de temperatura basado en controlador PID⁷ programable, de un punto de lectura de la temperatura de la superficie en el interior del horno y de salida proporcional para relé estático de control de potencia del horno en lazo cerrado. El controlador de temperatura permite la configuración de rampas de temperatura a diferente velocidad de calentamiento.

En todos los experimentos se mide la temperatura en el lecho con cuatro termopares situados a distintas alturas, referenciadas en la Tabla 4.5 respecto a la base del reactor. Los termopares T₀ y T₁ indican la temperatura en el interior del lecho, T₃ la temperatura de la fracción gaseosa, y T₂ la temperatura de la interfase sólido-gas.

Tabla 4.5 Altura de los termopares de medición en el interior del reactor

	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃
Altura con respecto a la base del reactor (cm)	1	6	10	26

c) Sistema de pesaje:

El sistema de pesaje consta de una balanza (Figura I.4) de base con rango de escala de 100 kg y precisión de medida de 0,5 g. Sobre ella apoya el reactor todo su peso a través de un cilindro cerámico.

d) Sistema de control y monitorización central:

Basado en PLC, con interfaz táctil para actuación y supervisión directa, permite la programación de rampa de calentamiento del horno, el control de caudal del gas inerte, y el monitoreo y adquisición de datos de temperatura, presión y variación de peso. Además, el cuadro de control cuenta con un pulsador para parada de emergencia.

⁷ Un PID (Proporcional Integral Derivativo) es un mecanismo de control por realimentación que calcula la desviación o error entre un valor medido y el valor que se quiere obtener, para aplicar una acción correctora que ajuste el proceso. Se disponen de varios controladores desde el reactor hasta la salida, todos ellos ajustados mediante un proceso previo de auto-tuning, que consiste en la realización de varios ciclos de calentamiento para que el dispositivo ajuste los parámetros de control.

Además de estos componentes, se incorpora una serie de componentes auxiliares a continuación descritos:

Controladores de caudal másico (mass flow controller, MFC): Se utilizan dos unidades independientes: una para controlar el caudal de gas de nitrógeno en entrada y otra para medir el caudal de los gases de salida (Figura I.5).

Regulador de presión aguas arriba (Back Pressure Regulator, BPR): se trata de una válvula de alivio utilizada para controlar la presión a la que está sometido el sistema (Figura I.6).

Sistema de limpieza del gas: Los gases a la salida del reactor circulan por varias trampas de condensación colocadas en el interior de un vaso Dewar con hielo, de modo que el agua y la fracción líquida condensable o alquitranes queden atrapadas (Figura I.7). A su salida, el gas atraviesa un filtro de algodón para retener los aerosoles y es evacuado a través de una campana extractora.

Analizador de CO: Como elemento de seguridad existe un detector de monóxido de carbono MSA Ultima XE con rango de medición 0–100 ppmv, funcionando las 24 horas del día (Figura I.8).

En la Figura 4.4 se ofrece una panorámica general de la instalación donde se han desarrollado los experimentos de pirólisis. En el anexo I se muestran imágenes de los diferentes componentes individuales que se han ido detallando.



Figura 4.4 Imagen de la planta de pirólisis

4.4.3 Procedimiento experimental

En este apartado se describe la sistemática llevada a cabo para la realización de los experimentos en la termobalanza y la planta de pirólisis.

4.4.3.1 Procedimiento experimental en termobalanza

Los experimentos se han llevado a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno, gas alimentado por la entrada de inertización y por la de reactantes, con un caudal de 200 mL·min⁻¹ (en CN⁸) en ambos casos.

Se han estudiado tres valores de temperatura final (400, 500 y 600 °C) para analizar el efecto de esta variable en el rendimiento y estabilidad potencial del biochar obtenido. Además, se ha analizado la influencia de los aditivos y el posible efecto de su impregnación húmeda en el alperujo frente a la mezcla física. Para ello se han realizado los experimentos plasmados en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Experimentos en termobalanza

Muestra	Masa (mg)	Temperatura final (°C)	Rampa de calentamiento (°C·min ⁻¹)	Flujos N ₂ (mL·min ⁻¹ CN)
Alperujo	40	400	5	200
Alperujo	40	500	5	200
Alperujo	40	600	5	200
Alperujo + aditivo _{hum.}	40	400	5	200
Alperujo + aditivo _{hum.}	40	500	5	200
Alperujo + aditivo _{hum.}	40	600	5	200
Alperujo + RSU _{hum.}	40	400	5	200
Alperujo + RSU _{hum.}	40	500	5	200
Alperujo + RSU _{hum.}	40	600	5	200
Alperujo + RSU _{fis.}	40	400	5	200
Alperujo + RSU _{fis.}	40	500	5	200
Alperujo + RSU _{fis.}	40	600	5	200

4.4.3.2 Procedimiento experimental en la planta de pirólisis

El procedimiento experimental seguido para los ensayos en la planta es el siguiente:

⁸ Condiciones normales.

- Pesado de la cestilla así como de la cantidad de muestra utilizada. Se introduce en todos los casos 750 g de muestra y posteriormente se coloca la cestilla en el interior del reactor.
- Se acopla el sistema de condensación de los gases de pirólisis y se conecta el microcromatógrafo de gases (μ -GC) para analizar la composición de los gases no condensables (ver Apartado 4.5.2).
- Cierre del reactor y conexión de la entrada y salida de gases mediante los tubos flexibles.
- Colocación de los cuatro termopares en el termopozo.
- Prueba de estanqueidad.
- Calentamiento del reactor según la rampa descrita en la Figura 4.5, y en su caso presurización del sistema.
- Una vez la temperatura de la biomasa alcanza los 180 °C, se analizan los gases de salida a intervalos de unos 3 minutos.
- Alcanzada la temperatura final se detiene el programa de calentamiento, ya que a causa de la elevada inercia térmica del sistema, la temperatura final de pirólisis se mantiene durante aproximadamente 30 minutos.

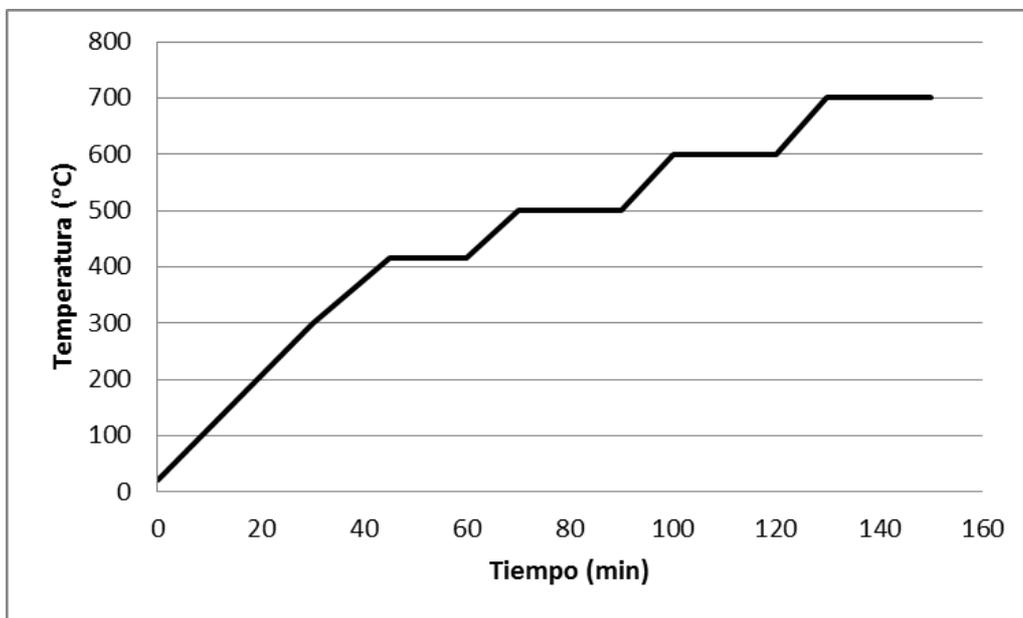


Figura 4.5 Rampa de calentamiento para los ensayos en reactor de pirólisis.

Se han llevado a cabo 6 experimentos en la planta de pirólisis con el objetivo de comprobar la influencia de la adición de catalizadores y/o de la presión durante el proceso de pirólisis, tal y como se recoge en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Experimentos en reactor

Muestra	Masa (g)	Temperatura final (°C)	Presión	Flujo N ₂ (mL·min ⁻¹ CN)
Alperujo	750	600	Atm.	600
Alperujo	750	600	1 MPa	5.700
Alperujo + aditivo _{fis.}	750	600	Atm.	600
Alperujo + aditivo _{fis.}	750	600	1 MPa	5.700
Alperujo + RSU _{fis.}	750	600	Atm.	600
Alperujo + RSU _{fis.}	750	600	1 MPa	5.700

4.5 Métodos de caracterización

En este apartado se procede a describir los métodos utilizados para el análisis de las fracciones char, gas y líquido producidas en el proceso de pirólisis.

4.5.1 Análisis del biochar

La caracterización de una muestra de carbón vegetal es un proceso complejo a causa de la abundancia de propiedades físicas y químicas a determinar, por lo que una caracterización completa puede resultar muy costosa al requerir multitud de técnicas analíticas avanzadas. Es por ello, que únicamente han sido efectuados los análisis necesarios para dar respuesta a los requerimientos establecidos en el presente trabajo, es decir, aquellos que aportan información acerca de la estabilidad y el rendimiento de carbono fijo.

Por lo anterior, la caracterización se ha llevado a cabo mediante el análisis inmediato y elemental del biochar, siguiendo los mismos procedimientos recogidos en el apartado 4.1, salvo para el análisis inmediato del biochar obtenido en termobalanza, tal y como se explica a continuación.

En el caso de la termobalanza, a causa de una masa de biochar muy reducida, no es aplicable el análisis inmediato según el método descrito en el punto 4.1.1. Para subsanar este problema, la determinación de cenizas, materia volátil y carbono fijo presentes en el biochar se ha llevado a cabo mediante la propia termobalanza, según el siguiente procedimiento: la muestra de biochar, introducida en la cestilla de la termobalanza, se calienta en atmósfera inerte de N₂ hasta una temperatura de 750 °C. Una vez estabilizada la masa, cuyo valor determina la cantidad de volátiles, se cambia la atmósfera de reacción a aire sintético, cuya masa una vez normalizada representa el contenido en cenizas. Por último, el carbono fijo se cuantifica por diferencia.

Además, fue necesario realizar una prueba blanco para contrarrestar lo que se conoce como “efecto boya”. Pese a un caudal constante en $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ del gas inerte durante todo el experimento, el aumento de la temperatura provoca el correspondiente aumento del volumen de dicho gas, aumentando a su vez el efecto de empuje sobre la cestilla de la termobalanza. Esto provoca un falseo en los resultados al provocar el empuje un aumento de masa en el registro del termograma. Para solventar este efecto, se realizó un experimento en las condiciones experimentales ya expuestas, pero sin masa de muestra en la cestilla, obteniéndose unos resultados de variación de masa respecto al aumento de temperatura que se grafican en la Figura 4.6.

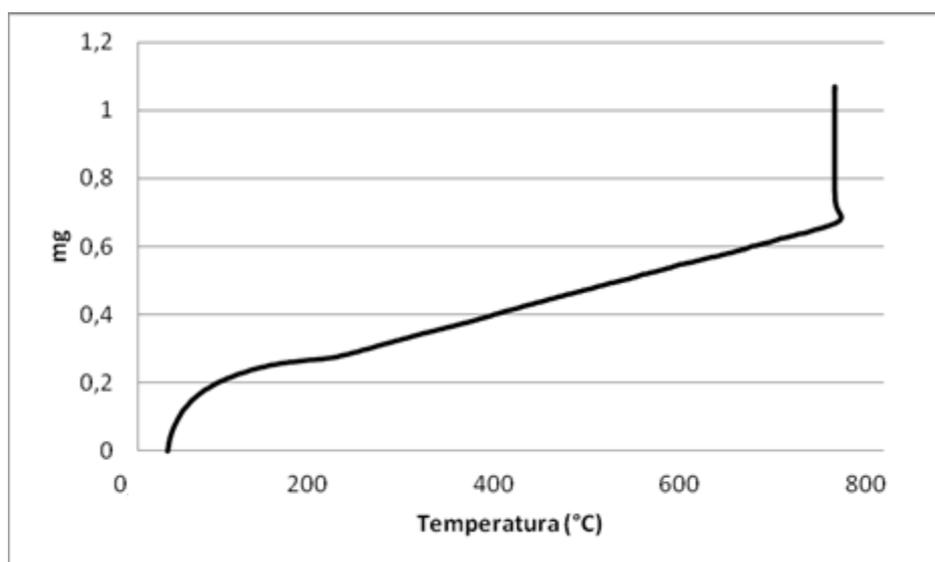


Figura 4.6 Termograma de un experimento blanco

Como se observa en la Figura 4.6, el efecto boya provoca un aumento de 1,070 mg en el registro de masa del termograma, valor a aplicar para la corrección de los datos en los análisis inmediatos efectuados a las muestras de biochar.

4.5.2 Análisis del gas

La fracción gaseosa generada durante los experimentos realizados en la planta de pirólisis ha sido analizada mediante un micro cromatógrafo de gases (μ -GC) Varian CP-4900 conectado en línea (ver Figura I.9). El equipo cuenta con dos canales en paralelo dotados de sendos detectores de conductividad térmica (TCD), y consta de los elementos reflejados en la Figura 4.7.

El primer canal usa helio como gas portador e incorpora una columna PPQ 10, indicada para la separación de los gases dióxido de carbono (CO_2), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6) y acetileno (C_2H_2). En la práctica, estos dos últimos compuestos pueden solaparse en un único pico. El segundo canal usa argón como gas portador e incluye una columna de

tamices moleculares (molsieve 5A), indicada para separar hidrogeno (H_2), nitrógeno (N_2), metano (CH_4) y monóxido de carbono (CO).

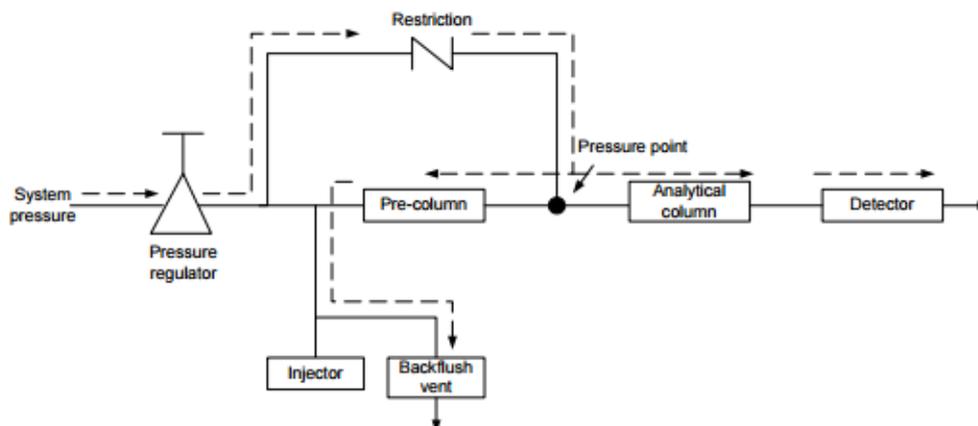


Figura 4.7 Esquema del μCG

La cromatografía de gases se basa en el intercambio de las moléculas del analito, en estado gaseoso, entre una fase móvil (gas portador) y una fase estacionaria (sólido o líquido). El gas portador debe ser inerte, es decir, no ha de reaccionar con las sustancias a introducir en el cromatógrafo, por lo que se suele usar nitrógeno, helio o argón. El cromatógrafo absorbe gas de la línea durante 30 segundos y lo retiene en el loop como etapa previa a su inyección, momento en el cual la muestra es transportada por el gas portador a una presión constante durante el tiempo de inyección (60 ms). Es muy importante que la presión sea constante, ya que una variación en la misma provocaría alteraciones en los picos de analitos obtenidos. Junto al inyector se encuentra el horno, donde se calienta la muestra de gas hasta la temperatura deseada.

Antes de comenzar con los experimentos se realizó una calibración del equipo con un gas patrón que contenía diferentes concentraciones de los gases a cuantificar. Con los resultados obtenidos de la calibración se determinó el factor de respuesta para cada compuesto así como los correspondientes tiempos de retención.; Los resultados de la calibración con gas patrón se encuentran en la Tabla 4.8.

Se realizaron distintas inyecciones hasta que el área de los picos de los distintos gases se mantuvo estable con una valor bajo de desviación estándar, y a continuación, se realizaron pruebas en condiciones de backflush⁹, sistema finalmente establecido, ya que las variaciones entre las áreas de los picos resultaron menores y el ensuciamiento de la columna de tamices moleculares es sensiblemente menor.

⁹ Blackflush es una tecnología por la cual los compuestos introducidos en un cromatógrafo de gases que son retenidos fuertemente y no quieren ser determinados pueden ser eliminados por el inyector. Durante el análisis, después de que los compuestos de interés son detectados, el sistema backflush elimina las substancias residuales de la columna revirtiendo el flujo del gas portador y haciéndolas salir del puerto de inyección. Esto mejora la productividad al reducir el tiempo de análisis. Asimismo, reduce el nivel de contaminación en la columna al eliminar de manera eficiente las substancias de alto punto de ebullición.

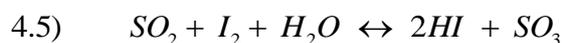
Tabla 4.8 Calibrado del cromatograma

Especie	Concentración (%Volumen)	Gas portador	Tiempo de retención (min)	Factor de respuesta
CO ₂	5	Helio	0,544	8,10E-07
C ₂ H ₂	0,5	Helio	0,631	8,59E-07
C ₂ H ₄	0,5	Helio	0,638	8,56E-07
C ₂ H ₆	0,5	Helio	0,685	7,06E-07
H ₂	5	Argón	0,438	1,31E-06
N ₂	78,5	Argón	0,666	1,47E-05
CH ₄	5	Argón	1,018	6,49E-06
CO	5	Argón	1,291	1,71E-05

En el Anexo III se recoge más información referente al cromatógrafo, como, por ejemplo, los parámetros del método de análisis empleado (Tabla III.1).

4.5.3 Análisis del líquido

El análisis de los condensados se ha llevado a cabo mediante el instrumento volumétrico Metrohm 870 Titrino Plus, usando la técnica de titulación Karl-Fischer, técnica que permite cuantificar el porcentaje en agua de la fracción líquida basándose en la reacción estequiométrica entre el SO₂ y el I₂ en presencia de agua tal y como se ve en la Ecuación 4.5:



El reactivo utilizado ha sido HYDRANAL-COMPOSITE 5, de titulación 5 mg H₂O·mL⁻¹ y muy estable, con una vida útil de 3 años. Otro componente a utilizar en la valoración Karl-Fischer es el medio de trabajo, disolvente o mezcla de disolventes en el que se disuelve la muestra y se lleva a cabo la titulación Karl Fischer. Este medio debe ser capaz de disolver la muestra y los productos de la reacción de valoración, además de permitir una correcta determinación del punto final (870 KF Titrino Plus. Manual Metrohm). El medio de trabajo escogido para estos experimentos es el metanol, por permitir un proceso rápido y estequiométrico de la reacción Karl Fischer.

Otro aspecto muy importante en la titulación es el pH, ya que en el rango de pH ideal, de 5 a 7, la reacción Karl-Fischer tiene lugar de forma rápida y estequiométrica, mientras que a valores altos de pH se produce una reacción secundaria que consume yodo. En condiciones extremadamente ácidas, la constante de reacción disminuye y el transcurso de la titulación es más lento. No obstante, en la práctica, un pH en el rango de 4 a 7 se considera aceptable (870 KF Titrino Plus. Manual Metrohm).

El procedimiento experimental seguido para el análisis del líquido es el siguiente:

Los líquidos, recogidos en la trampa de condensados, se conservan a 4°C hasta la prueba de titulación del contenido en agua. A causa de diferentes densidades, tal y como puede observarse en la Figura 4.8, se separan dos fases en el líquido, las cuales han sido denominadas como fase orgánica (superior) y fase acuosa (inferior). La titulación se ha aplicado a cada una de las dos fases, obteniéndose el porcentaje en agua para la fase orgánica y para la fase acuosa. Posteriormente, en función del volumen y densidad de las fases, se calcula el peso de las mismas, lo que permite conocer el porcentaje en agua del líquido total.

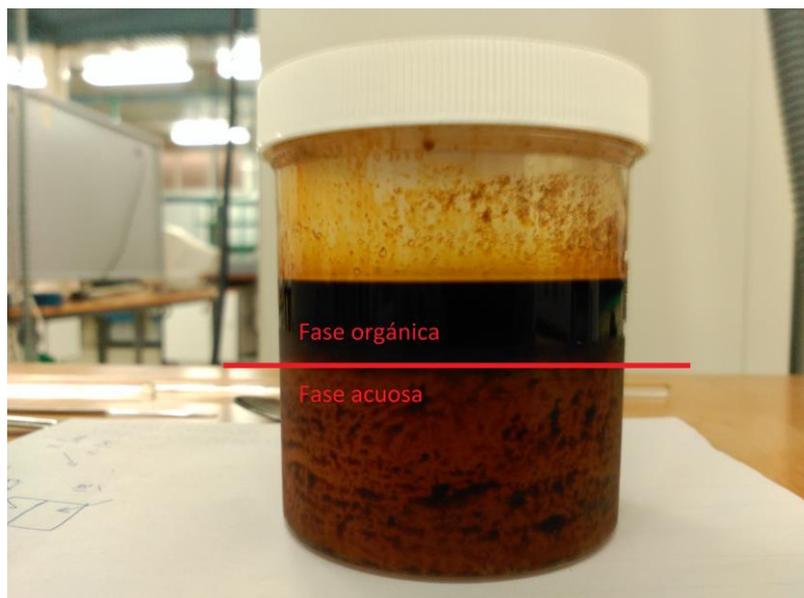


Figura 4.8 Fases de la fracción líquida

Respecto al análisis, tras verter 25 mL de metanol dentro del matraz redondo, el dispositivo añade lentamente reactivo Karl-Fischer hasta viraje (color amarillo-naranja), considerando que llega al punto de viraje cuando mantiene el color amarillo durante 10 segundos. Posteriormente se añade una masa de agua conocida (usada como patrón) y se anota los mL de reactivo gastados hasta viraje.

Repetimos este último paso con la muestras procedentes de pirólisis, introduciendo una masa conocida de aproximadamente 20 μg y anotando una vez finalizado el análisis el volumen de reactivo gastado. Tras varios análisis, cuando el contenido del matraz se acerca a la máxima capacidad de volumen, debe desecharse el contenido del matraz y volver a repetir el procedimiento desde el inicio.

La fórmula aplicada, ecuación 4.6, para calcular el contenido en agua de las muestras es:

$$4.6) \quad \% H_2O = \frac{\text{Volumen reactivo gastado muestra}}{\text{Volumen reactivo gastado agua}} \times 100$$

5. RESULTADOS

En el presente capítulo se exponen y discuten los resultados más significativos obtenidos según la metodología descrita en el capítulo 4.

5.1 Resultados de la termobalanza

Al trabajar con distintos aditivos, para poder comparar los resultados, se ha optado por calcular los rendimientos a char y a carbono fijo en base libre de estos materiales, es decir, excluyendo los aditivos tanto de la entrada como de la salida (cenizas) de los balances. Estos resultados se han referenciado como en base alperujo (subíndice *alp*) y se han calculado mediante las ecuaciones 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4:

a) Para la mezcla con aditivos CaO y K₂CO₃:

$$5.1) \quad Y_{char_{alp}} = \frac{m_{char} - 0,1 \cdot (1 - hum_{adi}) \cdot m_i}{0,9 \cdot m_i \cdot (1 - hum_{alp})}$$

$$5.2) \quad FC_{alp} = 100 - \%Volátiles - \left(\%cenizas - \frac{0,1 \cdot m_i \cdot \%cenizas_{adi}}{m_{char}} \right)$$

donde:

- m_{char} : masa seca de char obtenida.
- m_i : masa inicial (biomasa + aditivos en base húmeda).
- hum_{adi} : humedad presente en los aditivos¹⁰.
- hum_{alp} : humedad presente en el alperujo.
- $\%cenizas_{adi}$: Porcentaje a cenizas de los aditivos¹¹.
- $\%Volátiles$: Porcentaje en volátiles en el char.
- $\%Cenizas$: Porcentaje en cenizas en el char.

b) Para la mezcla con RSU:

$$5.3) \quad Y_{char_{alp}} = \frac{m_{char} - (0,1 \cdot cenizas_{RSU} \cdot m_i)}{0,9 \cdot m_i \cdot (1 - hum_{alp})}$$

$$5.4) \quad FC_{alp} = 100 - \%Volátiles - \left(\%cenizas - \frac{0,1 \cdot m_i \cdot \%cenizas_{RSU}}{m_{char}} \right)$$

- $cenizas_{RSU}$: Porcentaje a cenizas del RSU¹².

¹⁰ Obtenida mediante ensayo en termobalanza bajo condiciones de pirólisis; se ha determinado que la pérdida de masa de los aditivos es del 12,96%.

¹¹ Mediante ensayo en mufla a 750 °C se ha determinado que la cantidad de cenizas generadas por los aditivos es del 81,01% de la masa inicial.

¹² Obtenida mediante ensayo en mufla se ha determinado que la cantidad de cenizas generadas por el RSU es del 54,1% de la masa inicial.

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados de las variables $\%FC$, y_{char} , e y_{FC} en base alperujo para las distintas temperaturas estudiadas.

Tabla 5.1 Resultados termobalanza y_{char} , y_{FC} y $\%FC$ en base alperujo.

Muestra		400 °C	500 °C	600 °C
$y_{char} (alp)$	Alperujo	0,45	0,39	0,33
	Alperujo + aditivo _{hum.}	0,42	0,38	0,35
	Alperujo + RSU _{hum.}	0,40	0,36	0,35
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,43	0,39	0,34
$y_{FC} (alp)$	Alperujo	0,24	0,25	0,26
	Alperujo + aditivo _{hum.}	0,24	0,26	0,26
	Alperujo + RSU _{hum.}	0,24	0,25	0,27
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,25	0,26	0,27
$\%FC (alp)$	Alperujo	50,34	63,05	74,64
	Alperujo + aditivo _{hum.}	55,29	65,12	72,71
	Alperujo + RSU _{hum.}	57,49	67,30	73,77
	Alperujo + RSU _{fis.}	55,38	64,40	76,49

Como puede observarse en la Tabla 5.1, un aumento de la temperatura final de pirólisis, si bien disminuye el rendimiento a char, aumenta notablemente el porcentaje de carbono fijo y, en menor medida, el y_{FC} . Esta tendencia se manifiesta en el total de los casos estudiados, acorde a lo expuesto en el capítulo de antecedentes.

En cuanto a la posible acción catalítica de los aditivos, no parece tener una influencia significativa sobre el y_{FC} y $\%FC$, pues se produce un incremento nulo o muy leve respecto a los valores obtenidos en las pirólisis libres de aditivos. La práctica ausencia de mejora en las propiedades del char probablemente se deba a la configuración de la termobalanza, donde la baja masa de biomasa introducida y el mínimo contacto de ésta con la fracción vapor hacen prácticamente inexistentes las reacciones secundarias.

Tabla 5.2 Ratios H:C y O:C para cada temperatura y tipo de biomasa empleada en la termobalanza

Muestra		400°C	500°C	600°C
H:C	Alperujo	0,67	0,46	0,31
	Alperujo + aditivo _{hum.}	0,79	0,45	0,31
	Alperujo + RSU _{hum.}	0,62	0,42	0,26
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,67	0,44	0,38
O:C	Alperujo	0,12	0,22	0,03
	Alperujo + aditivo _{hum.}	0,53	0,36	0,32
	Alperujo + RSU _{hum.}	0,28	0,22	0,21
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,21	0,36	0,10

Por otra parte, el descenso de los ratios H:C y O:C (ver Tabla 5.2) también indica una mayor estabilidad del char conforme al incremento de la temperatura final de pirólisis. En lo referente a la influencia de los catalizadores en el ratio H:C, parece ser poco relevante. Por otro lado, los valores de O:C no parecen ajustarse a un patrón lógico. Ello puede deberse a errores sistemáticos, como, por ejemplo, el cálculo del oxígeno por diferencia con los otros elementos y las cenizas y la falta de repetitividad de la termobalanza en la realización de los análisis inmediatos.

Por último, para analizar la evolución de la pérdida de masa, se han representado las curvas $-dTG^{13}$ frente a la temperatura (ver Figuras 5.1, II.1 y II.2), comparando los resultados obtenidos en función del aditivo utilizado.

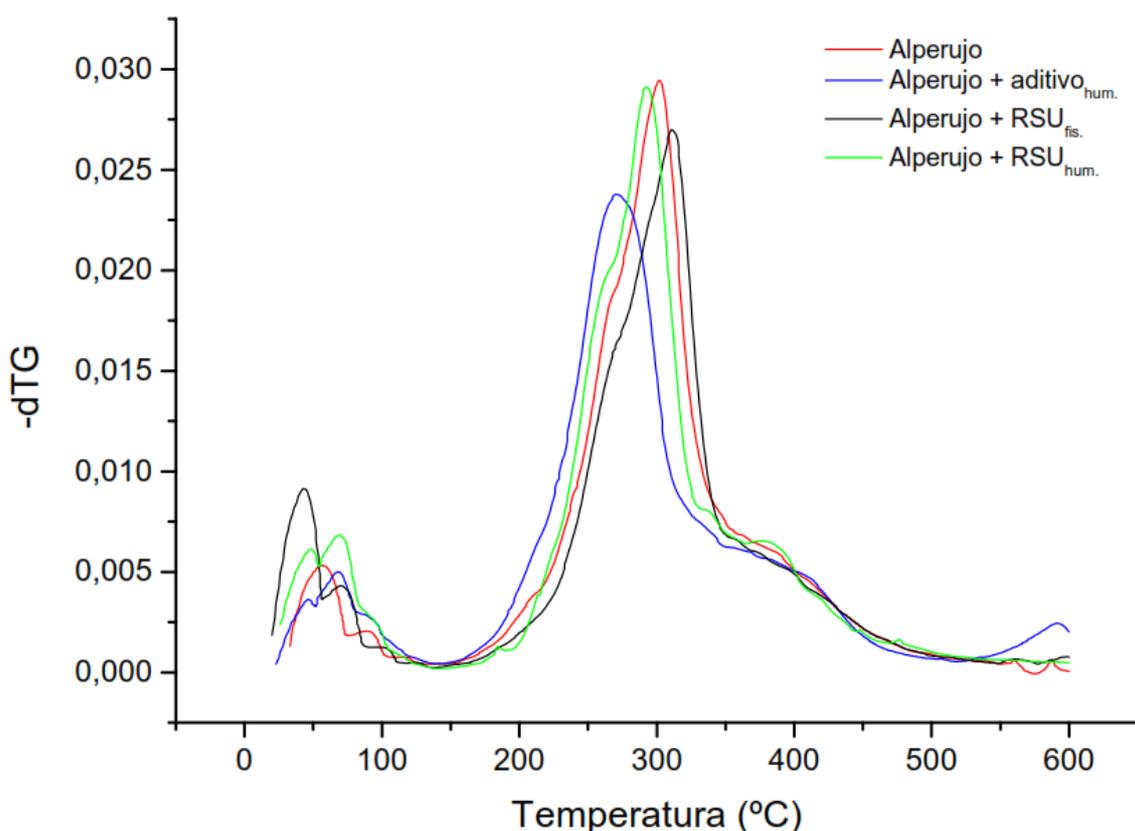


Figura 5.1 Evolución de la pérdida de masa a 600 °C (experimentos en termobalanza).

Para las tres temperaturas (400, 500 y 600 °C) se observa como los aditivos ejercen actividad catalítica, especialmente la mezcla CaO y K₂CO₃, adelantando el proceso de descomposición a menores temperaturas. El uso de compuestos alcalinos y alcalinotérreos parece favorecer la existencia de un nuevo pico sobre los 550 °C, que podría corresponder a la degradación de lignina (Jakab et al., 1997; Di Blasi et al., 2009; Z. Wang et al., 2010).

¹³ -dTG corresponde al valor de la derivada con respecto al tiempo de la masa normalizada

En cuanto a la altura del pico de pirólisis, en el caso de la mezcla alperujo + RSU es menor con mezcla física y mayor mediante impregnación húmeda. Esto se debería a que con la impregnación aumenta la humedad ligada, desprendiéndose menos agua a los 100 °C y liberándose durante la descomposición de la biomasa a 200-300 °C. También resulta llamativa la menor altura del pico producido con CaO y K₂CO₃, que podría deberse a la existencia de reacciones endotérmicas como las de fijación de CO₂ (Veses et al., 2014; B. Zhao et al., 2014).

Al no haber grandes diferencias entre la impregnación húmeda y la mezcla física del Alperujo + RSU, salvo la ya mencionada relativa a la humedad (ver Figura 5.2), los posteriores experimentos llevados a cabo en la planta de pirólisis se realizaron aplicando la mezcla física. De esta manera, el proceso es más eficiente desde el punto de vista energético al no requerir una etapa de secado posterior a la impregnación. .

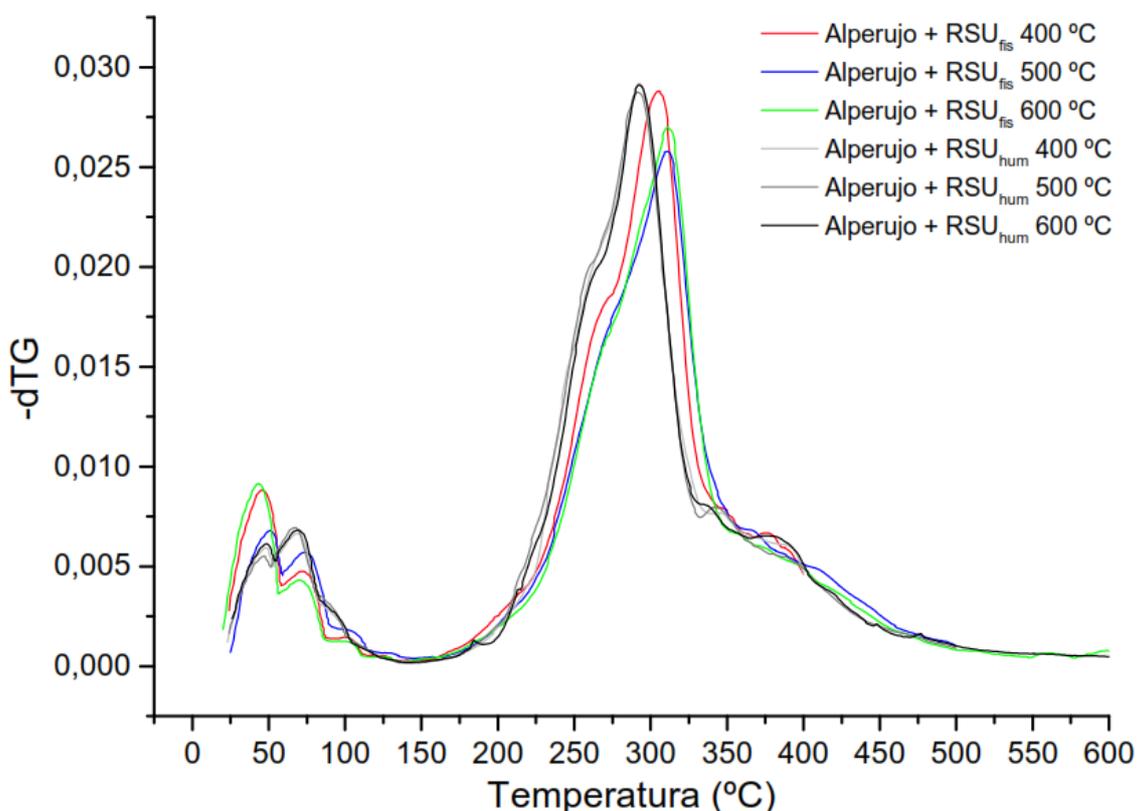


Figura 5.2 Impregnación húmeda frente a mezcla física – Alperujo +RSU

Llegados a este punto, hay que recalcar que los ensayos en termobalanza tienen como finalidad establecer las condiciones de temperatura favorables para la producción de un biochar lo más estable posible. La temperatura escogida es 600 °C, al ser la que propicia un mayor contenido en carbono fijo en la pirólisis de alperujo, con valores de %FC de 50,34; 63,05 y 76,64 para 400, 500 y 600 °C; respectivamente (ver Tabla 5.1). Además, a esta temperatura se minimiza el ratio H:C, que como ya se ha comentado a lo largo de la presente memoria, es un indicador potencial de la estabilidad del biochar, además del contenido de carbono fijo.

A modo de conclusión, el estudio previo de pirólisis realizado en termobalanza ha servido para comprobar la existencia de un posible efecto catalítico de los compuestos alcalinos y alcalinotérreos, para descartar la impregnación humedad del alperujo con los aditivos a estudiar, así como para fijar los 600 °C como la temperatura de pirólisis óptima del rango de temperaturas evaluado.

5.2 Resultados de la planta de pirólisis

Los resultados experimentales obtenidos se detallan en el ANEXO II (balance de materia y propiedades de los productos). A continuación se va a proceder a exponer y discutir los resultados que se han considerado más significativos.

5.2.1 Rendimiento y propiedades del biochar

En la Tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos para las variables $\%FC$, y_{char} , e y_{FC} en base alperujo.

Tabla 5.3 Resultados de los experimentos en la planta de pirólisis: y_{char} , y_{FC} y $\%FC$ en base alperujo.

	Muestra	P atm	1 MPa
$y_{char} (alp)$	Alperujo	0,38	0,32
	Alperujo + aditivo _{fis.}	0,28	0,29
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,34	0,35
$y_{FC} (alp)$	Alperujo	0,22	0,30
	Alperujo + aditivo _{fis.}	0,27	0,28
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,31	0,31
$\%FC (alp)$	Alperujo	56,20	91,68
	Alperujo + aditivo _{fis.}	93,78	93,73
	Alperujo + RSU _{fis.}	86,95	86,91

Como se deduce a partir de los datos expuestos en la Tabla 5.3, la adición de catalizadores, si bien reduce el rendimiento a char, implica un considerable incremento en el rendimiento a carbono fijo. Este incremento se debe al aumento del porcentaje de carbono fijo en el char, valor que ronda el 90%. Pese a un mayor $\%FC$ conseguido con la adición de CaO y K₂CO₃, el y_{FC} más elevado se obtiene con la adición de RSU. Este hecho puede deberse a que el rechazo de RSU contiene materia orgánica que es susceptible de transformarse parcialmente en biochar, incrementando el y_{char} respecto al obtenido con los aditivos minerales.

La presión, como se ha mencionado en el capítulo de antecedentes, mejora la estabilidad del biochar para los experimentos con biomasa sin ningún tipo de aditivo (mayor

contenido y rendimiento en carbono fijo). Es interesante puntualizar que el caudal de gas inerte se ha variado en función de la presión para mantener constante el tiempo de residencia del mismo en el interior del reactor. En otras palabras, lo que se mide aquí es el efecto real de la presión manteniendo constante el tiempo de residencia de los vapores en el interior del lecho de sólidos. No obstante, en las muestras con aditivos, la pirólisis bajo presión no parece ejercer efecto alguno sobre las variables estudiadas. Esto puede deberse al hecho que, con la adición de catalizadores, las reacciones secundarias de producción de char ya se promuevan a presión atmosférica.

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos para los ratios molares H:C y O:C, también indicadores de la estabilidad del biochar. Según Enders et al. (2012) un ratio (H:C) inferior a 0,4 o un ratio molar (O:C) inferior a 0,2 indica un alto potencial para secuestrar carbono.

Tabla 5.4 Resultados de los experimentos en la planta de pirólisis: ratios molares H:C y O:C.

	Muestra	P atm	1 MPa
H:C	Alperujo	0,30	0,30
	Alperujo + aditivo _{fis.}	0,26	0,34
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,30	0,31
O:C	Alperujo	0,01	0,02
	Alperujo + aditivo _{fis.}	0,09	0,26
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,40	0,13

Según estos resultados, la presión no parece afectar al ratio H:C, y en todos los casos se sitúa por debajo de 0,4, lo que indica un biochar potencialmente estable. Respecto al ratio O:C, para el alperujo libre de aditivos el valor es prácticamente 0, lo que indica buena estabilidad; no obstante, para las muestras con aditivos, los valores resultan más heterogéneos, pudiendo deberse a la formación de compuestos orgánicos oxigenados.

5.2.2 Líquido de pirólisis

En la Tabla 5.5 se muestra el rendimiento a líquido por unidad de masa de la mezcla introducida para los distintos experimentos en el reactor de pirólisis, diferenciando el rendimiento a agua y a compuestos orgánicos, y expresando también el porcentaje másico de agua en el total del líquido.

En todos los casos un aumento de la presión implica una menor formación de líquido de pirólisis y un mayor porcentaje de agua en el mismo. Lo mismo ocurre con la adición de catalizadores, donde cabe destacar el efecto conseguido con el RSU: poco líquido orgánico y un alto porcentaje en agua del 77 y 78% para pirólisis a presión atmosférica y a 1 MPa, respectivamente.

Tabla 5.5 Rendimientos a líquido (% en masa)

	Muestra	P atm	1 MPa
$\eta_{\text{líquido}}$	Alperujo	0,44	0,37
	Alperujo + aditivo _{fis.}	0,38	0,32
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,40	0,35
η_{agua}	Alperujo	0,26	0,23
	Alperujo + aditivo _{fis.}	0,25	0,22
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,31	0,27
$\eta_{\text{orgánicos}}$	Alperujo	0,17	0,14
	Alperujo + aditivo _{fis.}	0,13	0,10
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,09	0,08
% agua	Alperujo	61	63
	Alperujo + aditivo _{fis.}	67	69
	Alperujo + RSU _{fis.}	77	78

La disminución de la fracción de orgánicos (alquitranes) se justifica por una mayor promoción de las reacciones de craqueo térmico (Z. Wang et al., 2010; Eom et al., 2012; Veses et al., 2014; B. Zhao et al., 2014), catalizadas por los aditivos. Este mayor craqueo puede venir asociado con un descenso de la densidad de la fase orgánica, hecho que se ratifica en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6 Densidad de las fases del líquido de pirólisis ($g L^{-1}$)

	Muestra	P atm	1 MPa
ρ fase acuosa	Alperujo	1041	1030
	Alperujo + aditivo _{fis.}	1047	1031
	Alperujo + RSU _{fis.}	1035	1018
ρ fase orgánica	Alperujo	1036	1028
	Alperujo + aditivo _{fis.}	995	988
	Alperujo + RSU _{fis.}	1016	1012

5.2.3 Gas de pirólisis

En la Tabla 5.7 se observa como el aumento de presión favorece el proceso de gasificación y por tanto los rendimientos a gas. Lo mismo ocurre mediante la adición de catalizadores, ya que promueven reacciones secundarias en las que se produce un mayor craqueo de compuestos volátiles presentes en el gas evitando que pasen a formar parte del líquido de pirólisis. No obstante, destacar que al igual que ocurre con las variables anteriormente analizadas, cuando se lleva a cabo la pirólisis de alperujo a presión se alcanza un rendimiento a gas similar al obtenido al utilizar la mezcla con aditivos.

Dicho de otro modo, el efecto de la presión cuando se utilizan catalizadores es prácticamente irrelevante en la producción de gas.

Tabla 5.7 Rendimiento de la fracción gas (fracción másica)

	Muestra	P atm	1 MPa
η_{gas}	Alperujo	0,23	0,35
	Alperujo + aditivo _{fis.}	0,31	0,35
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,28	0,31

En la Figura 5.3 se muestra la evolución temporal de la producción de gas durante los experimentos realizados a presión atmosférica. Además, se incluye la temperatura del termopar de medición 1 para conocer la temperatura de la biomasa en el interior del reactor en cada momento del experimento. Puede apreciarse un adelantamiento de las curvas cuando se añaden catalizadores, que corresponde a una disminución en la temperatura de inicio de pirólisis. También se refleja una mayor producción de gas y un aumento de las reacciones secundarias, plasmadas por una mayor pendiente en el perfil de temperatura por tratarse de reacciones exotérmicas.

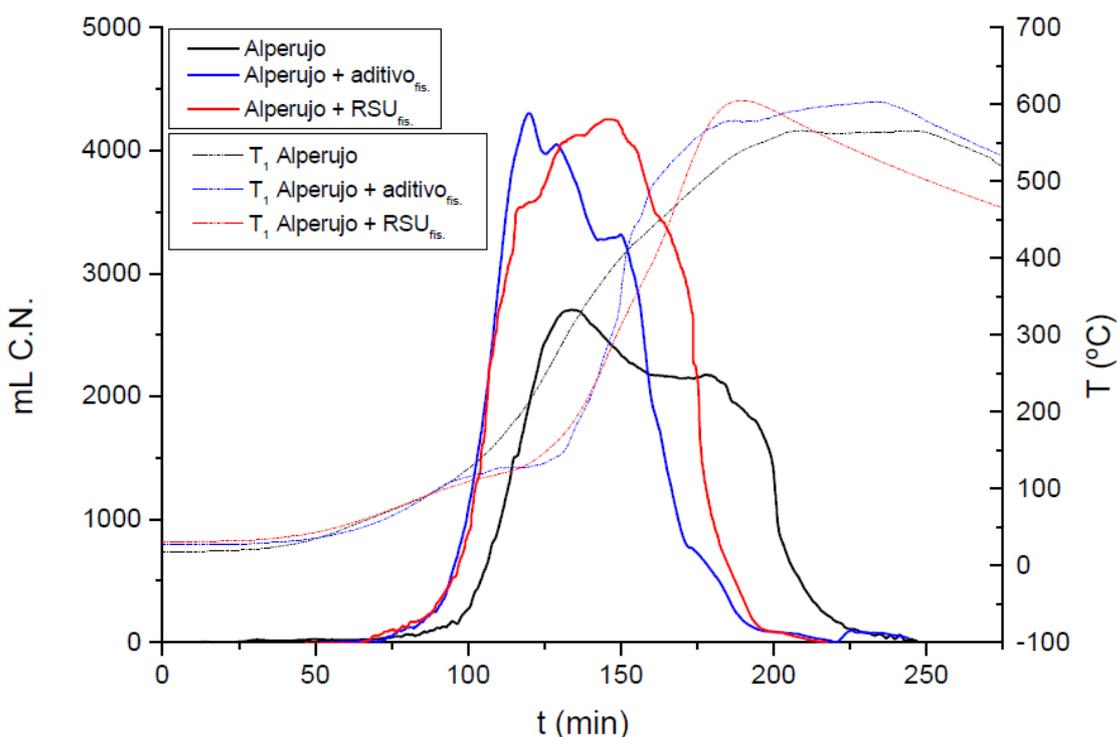


Figura 5.3 Generación gases experimentos a presión atmosférica

El aumento de la presión favorece las reacciones secundarias, por lo que la pirólisis de alperujo libre de aditivos comporta un proceso de gasificación análogo al de alperujo con aditivos. Esto puede observarse en la Figura 5.4, donde el perfil de temperaturas de los tres experimentos es similar.

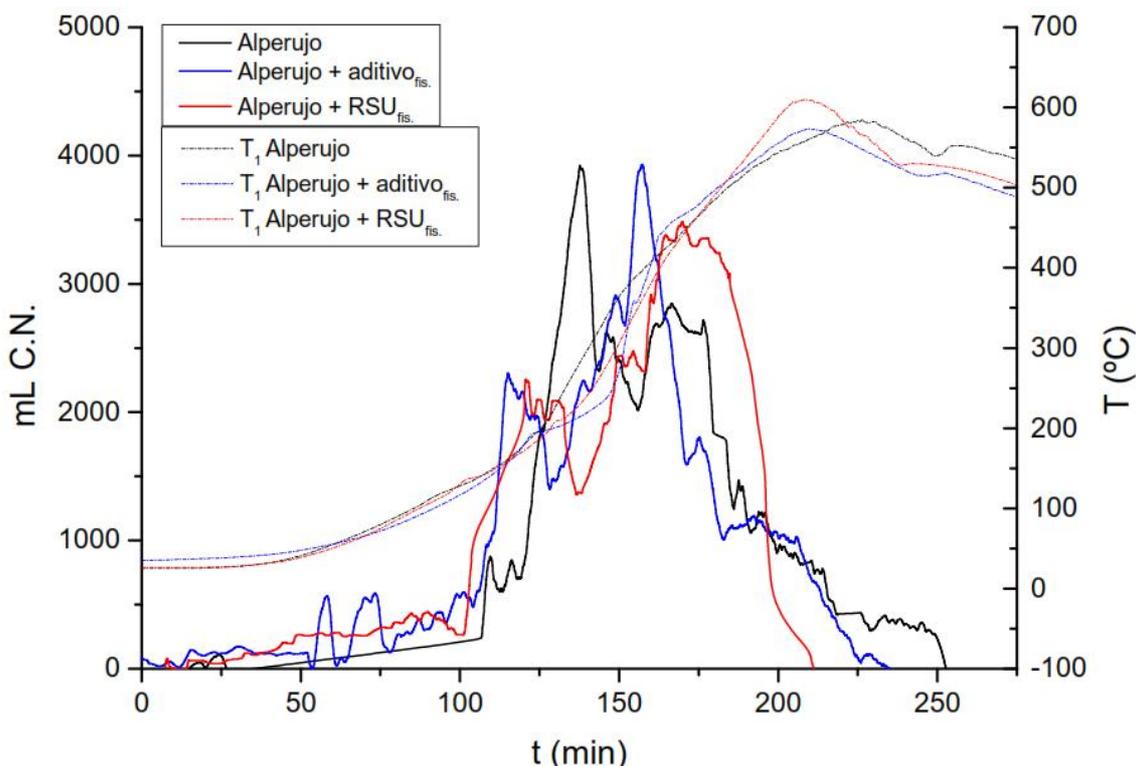


Figura 5.4 Evolución de la producción de la fracción gas (experimentos a 1 MPa).

A continuación, en la Tabla 5.8 se exponen los rendimientos a cada componente de la fracción gas expresados en milimol de gas por gramo de alperujo inicial. La distribución en porcentaje volumétrico se puede observar en la Tabla II.4.

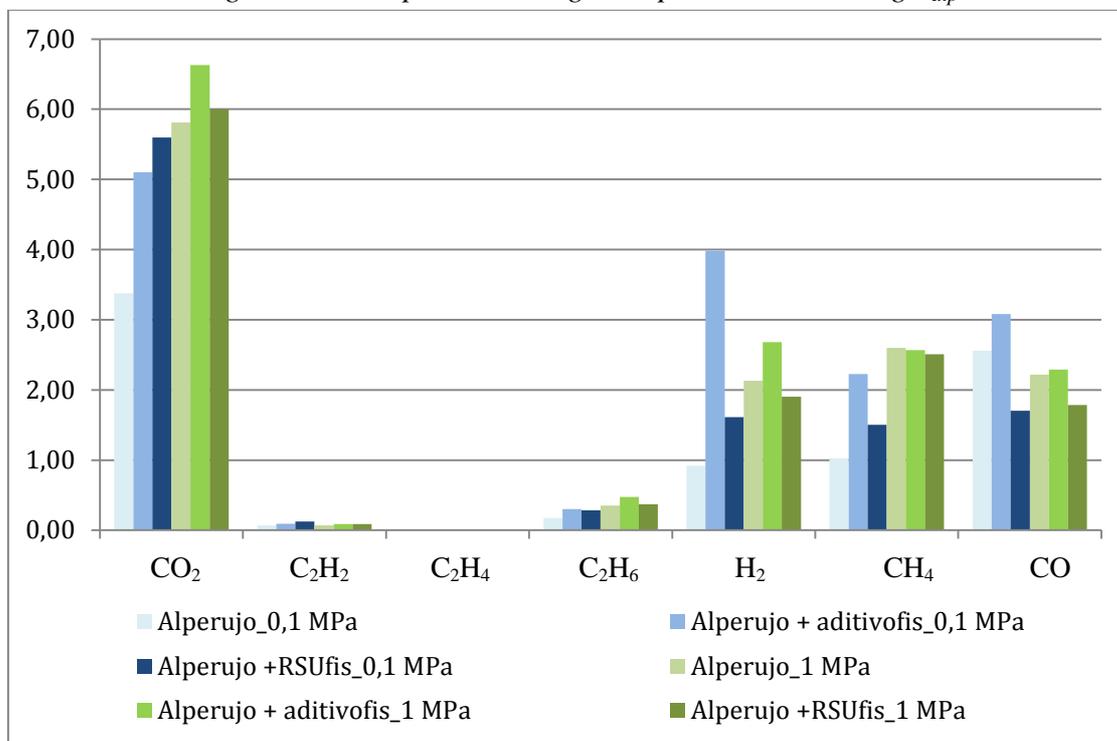
Tabla 5.8 Composición de los gases generados en $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}_{alp}$

Muestra		CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
Presión atmosférica	Alp	3,37	0,07	0,004	0,17	0,92	1,02	2,56
	Alp + adi _{fis.}	5,10	0,09	0,004	0,30	3,98	2,22	3,08
	Alp + RSU _{fis.}	5,60	0,12	0,005	0,28	1,61	1,50	1,70
1 MPa	Alp	5,81	0,07	0,01	0,35	2,13	2,60	2,22
	Alp + adi _{fis.}	6,63	0,09	0,01	0,48	2,68	2,57	2,29
	Alp + RSU _{fis.}	6,00	0,09	0,01	0,37	1,91	2,51	1,79

Cabe destacar la mejora en la composición del gas generado en condiciones de presión atmosférica mediante la aplicación de aditivos, sobre todo con la adición de CaO y K₂CO₃, aumentando considerablemente la producción de H₂ y, en menor medida la de CO (interesante para la producción de gas de síntesis). Además, el rendimiento a CH₄ también se incrementa notablemente (interesante si el gas se destina a combustible). La adición de RSU aumenta, en menor grado, la producción de H₂ y CH₄, pero disminuye la producción de CO. La Figura 5.5 ilustra gráficamente los datos de la Tabla 5.8 para una mejor visualización.

Cuando se trabaja a presión, la producción de gases se asemeja entre los distintos experimentos, resaltando una mayor producción de metano en todos ellos por la promoción de las reacciones de metanización. Es importante destacar el descenso en la producción de H₂ y CO con el aumento de la presión para el caso de la adición de CaO y K₂CO₃.

Figura 5.5 Composición del gas de pirólisis en mmol·g⁻¹_{alp}



Se ha calculado también el Poder Calorífico Inferior¹⁴ del gas generado, obteniéndose los valores plasmados en la Tabla 5.9. Existe gran similitud entre los valores obtenidos para los experimentos a 1 MPa, mientras que para los experimentos a presión atmosférica el PCI es algo mayor con la adición de CaO y K₂CO₃.

Tabla 5.9 PCI de los gases de pirólisis determinado a partir de la composición media en base libre de nitrógeno

	Muestra	P atm	1 MPa
PCI gas (MJ·m ⁻³ CN)	Alperujo	11,59	13,00
	Alperujo + aditivo _{fis.}	12,61	12,63
	Alperujo + RSU _{fis.}	10,92	12,82

Por último, cabe comentar algunos comportamientos en la evolución de gases observadas en las gráficas del Anexo II, tendencias que corroboran lo hasta aquí expuesto.

¹⁴ PCI (MJ m⁻³ CN) = y_{H₂O} · 10,783 + y_{CO} · 12,633 + y_{CH₄} · 35,883 + y_{C₂H₆} · 64,345 + y_{C₂H₄} · 59,457 + y_{C₂H₂} · 56,078 (Waldheim et al., 2001).

Al comparar las gráficas correspondientes a la pirólisis de alperujo, a 0,1 y 1 MPa de presión absoluta (Figuras II.4 y II.7), en la segunda aparecen simultáneamente dos picos diferenciados de producción de CO₂ y CO, que indicarían un posible aumento de las reacciones secundarias en los experimentos a presión. Esto justificaría el rápido calentamiento de los termopares 0 y 1 (interior de la biomasa) debido al carácter exotérmico de dichas reacciones. También se puede observar que la producción de monóxido de carbono disminuye al trabajar a presión, originando a su vez un aumento en la producción de metano, aspecto en consonancia con la reacción de metanización I.

Por otro lado, la utilización de CaO y K₂CO₃ ha supuesto una disminución de la producción de CO₂ (ver Figura II.10 y Figura II.4), lo que podría deberse a su absorción para formar carbonato. Esto viene acompañado de una mayor pendiente en el perfil de temperatura, concorde a las reacciones secundarias propiciadas por los catalizadores. Señalar también la disminución en la producción de hidrógeno cuando se trabaja a presión (Figura II.13), junto a un aumento en la producción de metano, consecuencia de la promoción de las reacciones de metanización.

Finalmente, en cuanto a la adición de RSU a presión atmosférica y a 1 MPa (Figuras II.16 y II.19), tienen comportamientos muy similares, en los que la única diferencia relevante es la mayor producción de metano al aumentar la presión.

6. CONCLUSIONES

Tras la realización de los experimentos y, una vez analizados los resultados de los mismos, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

1. Los experimentos en termobalanza han determinado que 600 °C es la temperatura de trabajo óptima en el rango estudiado, ya que a esta temperatura se han obtenido los mejores valores de la variable y_{FC} (eficiencia de la carbonización del proceso), del contenido de carbono fijo en el biochar y de los ratios H:C y O:C (variables asociadas a la estabilidad del biochar producido). Cabe destacar el alto incremento con el aumento de temperatura en el contenido en carbono fijo del biochar, del 50% a 400 °C al 75% a 600 °C. También se constata el efecto catalítico de los aditivos utilizados por el adelantamiento del proceso de descomposición a temperaturas menores y la mezcla física como la opción más apropiada para la preparación de las muestras, sobre todo pensando en un escalado del proceso.
2. De los experimentos realizados en la planta de pirólisis, se ha deducido que trabajar con alperujo a presión favorece la aparición de reacciones secundarias, que pese a una reducción en el y_{char} , aumentan notablemente el y_{FC} (de 0,22 a 0,30) y el porcentaje de carbono fijo (del 56 al 92%). El aumento de la presión también conlleva una menor producción de líquido, con una disminución del 16%, junto a un aumento del 52% en la generación de gas, con una mayor composición en CH_4 y H_2 , y por tanto, un mayor poder calorífico.
3. El uso de RSU como aditivo para la pirólisis de alperujo, bajo condiciones de presión atmosférica, mejora el porcentaje de carbono fijo del biochar, logrando un y_{FC} de 0,31, el mayor de todos los experimentos realizados. La producción de líquidos se ve reducida en un 10% y su contenido en agua aumenta hasta el 77%. Además, se ha observado un incremento en la producción de gas del 22%.
4. El uso de CaO y K_2CO_3 como aditivo a presión atmosférica también mejora el y_{FC} y el $\%FC$, pero su principal ventaja es una muy alta producción de gas, especialmente de H_2 , CH_4 y CO (3,98, 2,22 y 3,08 $mmol \cdot g^{-1}_{alp}$ respectivamente), a expensas de un descenso en la producción de líquidos en un 14%.
5. La combinación de aditivos y presión no parece adecuada, ya que un aumento de esta última variable no mejora aparentemente ni las propiedades del biochar ni la calidad del gas de pirólisis. .

En resumen, el rechazo del compostaje de RSU se comporta como un buen catalizador en la pirólisis del alperujo, propiciando la producción de un biochar de alta estabilidad, mejorando la calidad del gas de pirólisis y reduciendo la producción de alquitranes. Se logra así la revalorización de un residuo y la obtención de un biochar de calidad sin

necesidad de trabajar a presión, reduciendo costes y mejorando la eficiencia del proceso.

La adición de CaO y K₂CO₃ a presión atmosférica también implica una mejora en la estabilidad del biochar. Pero su mayor ventaja es la elevada producción de H₂ y CO, lo que resulta de especial interés de cara a una futura producción de gas de síntesis..

Como trabajos futuros se debería contemplar:

1. Realización de un diseño de experimentos y análisis estadístico que permita validar objetivamente lo observado en el presente estudio, con la realización de las réplicas necesarias y la adición de puntos centrales para, entre otras cosas, analizar el efecto de la presión a niveles intermedios (por ejemplo, a un valor de 0,5 MPa).
2. Estudio de la composición química de los líquidos formados, tanto para la fase acuosa como para la fase orgánica o bio-oil.
3. Análisis de la evolución en el biochar de los metales pesados y otros compuestos problemáticos presentes en el rechazo de RSU.
4. Estudio del efecto de otros factores (como el tiempo de residencia de la fase vapor y el tamaño de partícula del alperujo) y analizar otras variables respuesta como el porcentaje de carbono aromático en el biochar, la porosidad y el pH del mismo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- A. Linares, J. M. C., F. Ligeró, T. de la Rubia, J. Martínez. (2001). Eliminación de los efectos fitotóxicos de los residuos de las almazaras por *Phanerochaete Flavidolorata*. I Encuentro Internacional Gestión de residuos orgánicos en el ámbito rural mediterráneo, 22-23 de Febrero, Pamplona (España).
- Abdullah, H., & Wu, H. (2009). Biochar as a Fuel: 1. Properties and Grindability of Biochars Produced from the Pyrolysis of Mallee Wood under Slow-Heating Conditions. *Energy & Fuels*, 23(8), 4174-4181. doi: 10.1021/ef900494t
- Abu El-Rub, Z., Bramer, E. A., & Brem, G. (2004). Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 6911-6919.
- Ahfenfeldt, J., Gobel, B., Henriksen, U., & Fjellerup, J. (2005). Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in Gasification. *Technical University of Denmark*. ISBN 87-7475-326-6.
- AICA (Agencia de Información y Control Alimentarios). (2015). Balance de campaña del aceite de oliva Retrieved 15/04/2015, from http://aplicaciones.magrama.es/pwAgenciaAO/General.aao?idioma=ESP&aviso_sMostrados=NO&control_acceso=S
- Alburquerque, J. A. (2003). El compostaje de orujo de oliva de dos fases. Estudio del proceso y evaluación de los productos obtenidos. Tesis doctoral. Universidad de Murcia.
- Alburquerque, J. A., González, J., García, D., & Cegarra, J. (2006). Measuring detoxification and maturity in compost made from “alperujo”, the solid by-product of extracting olive oil by the two-phase centrifugation system. [Article]. *Chemosphere*, 64, 470-477. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.10.055
- Antal, M. J., Allen, S. G., Dai, X., Shimizu, B., Tam, M. S., & Grønli, M. (2000). Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(11), 4024-4031. doi: 10.1021/ie000511u
- Blasi, C. D., Signorelli, G., Russo, C. D., & Rea, G. (1999). Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(6), 2216.
- Campbell, L. S., & Davies, B. E. (1997). Experimental investigation of plant uptake of caesium from soils amended with clinoptilolite and calcium carbonate, 65.

- Castillo, E. (2008). Potencial del proceso de pirólisis como alternativa para la valorización de los residuos de cosecha en el sector azucarero colombiano Retrieved 08/04/2015, from http://www.tecnicana.org/pdf/2009/tec_v13_no21_2009_p18-23.pdf
- Cayuela, M. L., Mondini, C., Sánchez-Monedero, M. A., & Roig, A. (2008). Chemical properties and hydrolytic enzyme activities for the characterisation of two-phase olive mill wastes composting. [Article]. *Bioresource Technology*, 99, 4255-4262. doi: 10.1016/j.biortech.2007.08.057
- Cayuela, M. L., van Zwieten, L., Singh, B. P., Jeffery, S., Roig, A., & Sánchez-Monedero, M. A. (2014). Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. [Article]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 191, 5-16. doi: 10.1016/j.agee.2013.10.009
- CEN/TS14588. Especificación técnica sobre biocombustibles sólidos – Terminología, definiciones y descripciones. Comité Europeo de Normalización.
- Conesa, J. A., Marcilla, A., Caballero, J. A., & Font, R. (2001). Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58–59(0), 617-633. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00130-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00130-3)
- Dalai, A. K., Ferdoust, D., Sasaoka, E., & Hikita, H. (2003). Catalytic Gasification of Sawdust Derived from Various Biomass. [Article]. *Energy and Fuels*, 17(6), 1456-1463. doi: 10.1021/ef030037f
- Di Blasi, C., Galgano, A., & Branca, C. (2009). Effects of Potassium Hydroxide Impregnation on Wood Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 23(2), 1045-1054. doi: 10.1021/ef800827q
- Directiva 75/442/CEE. del Consejo, de 15 de julio de 1975, Relativa a los residuos. *Diario Oficial n° L 194 de 25/07/1975 p. 0039 - 0041.*
- Directiva 2009/28/CE. del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE. «DOUE» núm. 140, de 5 de junio de 2009, páginas 16 a 62 (47 págs.) DOUE-L-2009-81013.
- Dobele, G., Urbanovich, I., Zhurins, A., Kampars, V., & Meier, D. (2007). Application of analytical pyrolysis for wood fire protection control. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1–2), 47-51. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.019>

- Dumanlı, A., & Windle, A. (2012). Carbon fibres from cellulosic precursors: a review. [Article]. *Journal of Materials Science*, 47(10), 4236-4250. doi: 10.1007/s10853-011-6081-8
- Efika, C. E., Wu, C., & Williams, P. T. (2012). Syngas production from pyrolysis–catalytic steam reforming of waste biomass in a continuous screw kiln reactor. [Article]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 87-94. doi: 10.1016/j.jaap.2012.01.010
- Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S., & Lehmann, J. (2012). Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. [Article]. *Bioresource Technology*, 114, 644-653. doi: 10.1016/j.biortech.2012.03.022
- Eom, I.-Y., Kim, J.-Y., Kim, T.-S., Lee, S.-M., Choi, D., Choi, I.-G., & Choi, J.-W. (2012). Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. [Article]. *Bioresource Technology*, 104, 687-694. doi: 10.1016/j.biortech.2011.10.035
- Eurobserv'ER (Observatorio de energías renovables en Francia). (2014). Solid biomass barometer Retrieved 25/04/2015, from http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/observ/baro225_en.pdf
- Eurostat. (2014). Primary production of energy by resource - 1000 tonnes of oil equivalent. Retrieved from <http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=1&pcode=ten00076&language=en>
- FAOSTAT (The Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database). (2012). FAOSTAT resource statistics Retrieved 18-01-2015, from www.faostat.fao.org
- Fowles, M. (2007). Black carbon sequestration as an alternative to bioenergy. [Article]. *Biomass and Bioenergy*, 31, 426-432. doi: 10.1016/j.biombioe.2007.01.012
- García, F. (2015). Estudio preliminar acerca de la descomposición termoquímica del rechazo sólido generado en una operación de compostaje posterior a la digestión anaerobia de residuos sólidos urbanos (RSU). Universidad de Zaragoza.
- Gaunt, J. L., & Lehmann, J. (2008). Energy Balance and Emissions Associated with Biochar Sequestration and Pyrolysis Bioenergy Production. [Article]. *Environmental Science & Technology*, 42(11), 4152-4158.

- Gonzalez, J. F., Ramiro, A., Gonzalez-Garcia, C. M., Ganan, J., Encinar, J. M., Sabio, E., & Rubiales, J. (2005). Pyrolysis of Almond Shells. Energy Applications of Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(9), 3003.
- Harter, J., Krause, H.-M., Schuettler, S., Ruser, R., Fromme, M., Scholten, T., . . . Behrens, S. (2014). Linking N₂O emissions from biochar-amended soil to the structure and function of the N-cycling microbial community. *The ISME Journal*, 8(3), 660-674. doi: 10.1038/ismej.2013.160
- Hu, S., Jess, A., & Xu, M. (2007). Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models. *Fuel*, 86(17–18), 2778-2788. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.031>
- IBI (International Biochar Initiative) (2015). What is biochar? Retrieved from <http://www.biochar-international.org/biochar>
- IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía). (2007). *Energía de la biomasa. Manuales de Energías Renovables*. ISBN: 978-84-96680-15-9.
- IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía). (2011). PER - Plan de Energías Renovables 2011-2020. Retrieved from http://www.idae.es/index.php/mod.documentos/mem.descarga?file=/documentos_11227_PER_2011-2020_def_93c624ab.pdf
- IEA (International Energy Agency). (2007). Bioenergy Project Development & Biomass Supply. *IEA publications*.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). (2007). Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II, and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *IPCC, Geneva, Switzerland*, 104.
- Jakab, E., Faix, O., & Till, F. (1997). Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. [Article]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40, 171-186. doi: 10.1016/s0165-2370(97)00046-6
- Jensen, A., Dam-Johansen, K., Wójtowicz, M. A., & Serio, M. A. (1998). TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis. [Article]. *Energy and Fuels*, 12(5), 929-938.
- Karekezi, S., Lata, K., & Coelho, S. T. (2004). Traditional biomass energy. *International Conference for Renewable Energies. Bonn (Germany)*.

- Khalil, L. B. (1999). Porosity characteristics of chars derived from different lignocellulosic materials. *Adsorpt. Sci. Technol*, 17, 729-739.
- Laguarta, S., & Manyà, J. J. (2013). Efecto de las condiciones de operación de la pirólisis lenta (temperatura final y presión) en la estabilidad potencial del biochar obtenido a partir de alperujo. Universidad de Zaragoza.
- Li, F., Cao, X., Zhao, L., Ding, Z., & Wang, J. (2014). Effects of mineral additives on biochar formation: Carbon retention, stability, and properties. [Article]. *Environmental Science and Technology*, 48(19), 11211-11217. doi: 10.1021/es501885n
- Lin, Y., Zhang, C., Zhang, M., & Zhang, J. (2010). Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidized-bed reactor. [Article]. *Energy and Fuels*, 24(10), 5686-5695. doi: 10.1021/ef1009605
- Liu, Y., Yang, M., Wu, Y., Wang, H., Chen, Y., & Wu, W. (2011). Reducing CH₄ and CO₂ emissions from waterlogged paddy soil with biochar. *Journal of Soils and Sediments*, 11(6), 930-939. doi: 10.1007/s11368-011-0376-x
- Loon, V. (2012). C1-C3 Hydrocarbon analysis using the agilent 490 Micro CG - Separation characteristics for PoraPLOT U and PoraPLOT Q columns channels. Agilent Technologies.
- López-Piñero, A., Albarrán, A., Rato Nunes, J. M., Peña, D., & Cabrera, D. (2011). Long-term impacts of de-oiled two-phase olive mill waste on soil chemical properties, enzyme activities and productivity in an olive grove. [Article]. *Soil & Tillage Research*, 114, 175-182. doi: 10.1016/j.still.2011.05.002
- MAGRAMA (Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino). (2009). Resolución de 20 de enero de 2009, de la Secretaría de Estado de Cambio Climático, por la que se publica el Acuerdo del Consejo de Ministros por el que se aprueba el Plan Nacional Integrado de Residuos para el período 2008 - 2015.
- MAGRAMA (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente). (2014a). Calidad y evaluación ambiental: Terminología Retrieved 11/05/2015, from <http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/terminologia/default.aspx>
- MAGRAMA (Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente). (2014b). *ESYRCE* - Encuesta sobre superficies y rendimientos de cultivos. Secretaría general técnica. *NIPO: 280-13-016-9*.

- Manyà, J. J. (2012). Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs. *Environmental Science & Technology*, 46(15), 7939-7954. doi: 10.1021/es301029g
- Manyà, J. J., Ortigosa, M. A., Laguarda, S., & Manso, J. A. (2014). Experimental study on the effect of pyrolysis pressure, peak temperature, and particle size on the potential stability of vine shoots-derived biochar. *Fuel*, 133(0), 163-172. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.019>
- Manyà, J. J., Velo, E., & Puigjaner, L. (2003). Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(3), 434-441. doi: 10.1021/ie020218p
- Metrohm, manual de utilización, modelo: 870 KF Titrino Plus.
- Meyer, S., Bright, R. M., Fischer, D., Schulz, H., & Glaser, B. (2012). Albedo Impact on the Suitability of Biochar Systems To Mitigate Global Warming. [Article]. *Environmental Science & Technology*, 46(22), 12726-12734. doi: 10.1021/es302302g
- Mohan, D., Pittman, C., & Steele, P. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, 20, 848-889.
- Moreno, J., & Moral, R. (2007). *Compostaje. Ediciones Mundi-Prensa. ISBN: 13-978-84-8476-364-8.*
- Nguyen, B. T., Lehmann, J., Hockaday, W. C., Joseph, S., & Masiello, C. A. (2010). Temperature Sensitivity of Black Carbon Decomposition and Oxidation. [Article]. *Environmental Science & Technology*, 44(9), 3324-3331.
- Nishimura, M., Iwasaki, S., & Horio, M. (2009). The role of potassium carbonate on cellulose pyrolysis. [Article]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40, 630-637. doi: 10.1016/j.jtice.2009.05.005
- Nowakowski, D. J., Jones, J. M., Brydson, R. M. D., & Ross, A. B. (2007). Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice. [Article]. *Fuel*, 86, 2389-2402. doi: 10.1016/j.fuel.2007.01.026
- Pereira, R., Kaal, J., Camps Arbostain, M., Pardo Lorenzo, R., Aitkenhead, W., Hedley, M., . . . Maciá-Agulló, J. A. (2011). Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon. [Article]. *Organic Geochemistry*, 42, 1331-1342. doi: 10.1016/j.orggeochem.2011.09.002

- Raveendran, K., Ganesh, A., & Khilar, K. C. (1995). Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. [Article]. *Fuel*, 74(12), 1812-1822. doi: 10.1016/0016-2361(95)80013-8
- Real Decreto 1481/2001. , de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. BOE núm 25. Ministerio de Medio Ambiente.
- SGMA (Secretaría General de Medio Ambiente). (2000). Resolución de 13 de enero de 2000, por la que se dispone la publicación del Acuerdo de Consejo de Ministros, de 7 de Enero de 2000, por el que se aprueba el Plan Nacional de Residuos Urbanos. *BOE 28, de 02-02-00*.
- Shimada, N., Kawamoto, H., & Saka, S. (2008). Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis. [Article]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81, 80-87. doi: 10.1016/j.jaap.2007.09.005
- Sirijanusorn, S., Sriprateep, K., & Pattiya, A. (2013). Pyrolysis of cassava rhizome in a counter-rotating twin screw reactor unit. [Article]. *Bioresource Technology*, 139, 343-348. doi: 10.1016/j.biortech.2013.04.024
- Smith, P., Martino, D., Cai, Z., Gwary, D., Janzen, H., Kumar, P., . . . Smith, J. (2008). Greenhouse Gas Mitigation in Agriculture, 789.
- Sutton, D., Kelleher, B., & Ross, J. R. H. (2001). Review: Review of literature on catalysts for biomass gasification. [Review Article]. *Fuel Processing Technology*, 73, 155-173. doi: 10.1016/s0378-3820(01)00208-9
- Tejada, M., Ruiz, J., Dobao, M., Benítez, C., & González, J. L. (1997). Evolución de parámetros físicos de un suelo tras la adición de distintos tipos de orujos de aceituna. *Actas de Horticultura*, 18, 514-518.
- Várhegyi, G., Szabó, P., Till, F., Zelei, B., Antal, M. J., & Dai, X. (1998). TG, TG-MS, and FTIR Characterization of High-Yield Biomass Charcoals. *Energy & Fuels*, 12(5), 969-974. doi: 10.1021/ef9800359
- Veses, A., Aznar, M., Martínez, I., Martínez, J. D., López, J. M., Navarro, M. V., . . . García, T. (2014). Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts. [Article]. *Bioresource Technology*, 162, 250-258. doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.146
- Waldheim, L., & Nilsson T. (2011). Heating value or gases from biomass gasification. *IEA Bioenergy Agreement subcommittee on Thermal Gasification of Biomass*, 60.

- Wang, L., Trninic, M., Skreiberg, Ø., Gronli, M., Considine, R., & Antal, M. J. (2011). Is Elevated Pressure Required To Achieve a High Fixed-Carbon Yield of Charcoal from Biomass? Part 1: Round-Robin Results for Three Different Corncob Materials. *Energy & Fuels*, 25(4), 3251.
- Wang, Z., Wang, F., Cao, J., & Wang, J. (2010). Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. [Article]. *Fuel Processing Technology*, 91, 942-950. doi: 10.1016/j.fuproc.2009.09.015
- Whitman, T., Nicholson, C. F., Torres, D., & Lehmann, J. (2011). Climate Change Impact of Biochar Cook Stoves in Western Kenyan Farm Households: System Dynamics Model Analysis. [Article]. *Environmental Science & Technology*, 45(8), 3687-3694. doi: 10.1021/es103301k
- Woolf, D., Amonette, J. E., Street-Perrott, F. A., Lehmann, J., & Joseph, S. (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*, 1, 56-56. doi: 10.1038/ncomms1053
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. [Article]. *Energy Conversion and Management*, 45, 651-671. doi: 10.1016/s0196-8904(03)00177-8
- Zevenhoven-Onderwater, M., Backman, R., Skrifvars, B.-J., & Hupa, M. (2001). The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash–bed material interaction. [Article]. *Fuel*, 80, 1489-1502. doi: 10.1016/s0016-2361(01)00026-6
- Zhang, A., Cui, L., Pan, G., Li, L., Hussain, Q., Zhang, X., . . . Crowley, D. (2010). Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. [Article]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 139, 469-475. doi: 10.1016/j.agee.2010.09.003
- Zhao, B., Chen, G., Zhang, X., Chen, L., Sun, L., & Si, H. (2014). High quality fuel gas from biomass pyrolysis with calcium oxide. [Article]. *Bioresource Technology*, 156, 78-83. doi: 10.1016/j.biortech.2014.01.031
- Zhao, X., Ouyang, W., Hao, F., Lin, C., Wang, F., Han, S., & Geng, X. (2013). Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine. [Article]. *Bioresource Technology*, 147, 338-344. doi: 10.1016/j.biortech.2013.08.042

8. NOMENCLATURA

8.1 Variables

$\%cenizas$	Porcentaje de cenizas contenido en la biomasa
$\%cenizas_{adi}$	Porcentaje a cenizas de los aditivos
$\%cenizas_{RSU}$	Porcentaje a cenizas del RSU
$\%FC$	Porcentaje de carbono fijo contenido en el char
η	Rendimiento
$C:N$	Ratio molar de carbono frente a nitrógeno
C_{org}	Carbono orgánico
$-dTG$	Reactividad en termobalanza, calculada con la derivada de la pérdida de masa normalizada respecto al tiempo
hum_{adi}	Humedad presente en los aditivos
hum_{alp}	Humedad presente en el alperujo
m_0	Masa muestra análisis inmediato
m_1	Masa muestra más masa de crisol análisis inmediato
m_2	Masa tras 24 horas a 110°C análisis inmediato
m_3	Masa tras 7 minutos en atmósfera inerte a 800°C análisis inmediato
m_4	Masa tras 2 horas a 800°C análisis inmediato
$m_{normalizada}$	Pérdida de masa en los experimentos de pirólisis en termobalanza, en función de la masa de muestra inicial y respecto al tiempo.
m_{bio}	Masa en base seca de biomasa utilizada
m_{char}	Masa seca de char obtenida
m_i	Masa inicial (biomasa + aditivos en base húmeda).
$O:C$	Ratio molar de oxígeno frente a carbono
P	Presión absoluta
y_{char}	Rendimiento final a biochar (obtenido según la ecuación 2.1)
y_{FC}	Rendimiento a carbono fijo (obtenido según la ecuación 2.2)

8.2 Subíndices y superíndices

Alperujo + aditivo_{fis.} Mezcla física de alperujo con CaO y K₂CO₃

Alperujo + aditivo_{hum.} Impregnación húmeda de alperujo con CaO y K₂CO₃

<i>Alperujo + RSU_{fis.}</i>	Mezcla física de alperujo con RSU
<i>Alperujo + RSU_{hum.}</i>	Impregnación húmeda de alperujo con RSU
<i>Base alperujo</i>	Cálculos en base libre de cenizas de los aditivos
<i>Base bruta</i>	Cálculos para el material final obtenido, incluyendo cenizas de aditivos

8.3 Acrónimos

<i>BPR</i>	Válvula reguladora de presión aguas arriba
<i>CSR</i>	Combustible sólido recuperado
<i>DOC</i>	Carbono orgánico disuelto
<i>FC</i>	Controlador de flujo
<i>GC</i>	Cromatógrafo de gases
<i>MFC</i>	Controlador de flujo
<i>PCI</i>	Poder calorífico inferior
<i>PI</i>	Medidor de presión
<i>PID</i>	Controlador de acción proporcional, integral y derivativa.
<i>PLC</i>	Controlador lógico programmable.
<i>RD</i>	Disco de rotura
<i>Rf</i>	Válvula de seguridad
<i>RSU</i>	Residuo sólido urbano
<i>TC</i>	Termopar (termocontrolador)
<i>TCD</i>	Detector de conductividad térmica
<i>tep</i>	Toneladas equivalentes de petróleo
<i>TI</i>	Termopar (termoindicador)

ANEXOS

ANEXO I. COMPONENTES DE LA PLANTA DE PIRÓLISIS

Se muestran a continuación los componentes de la planta de pirólisis descritos en el apartado 4.4.2.



Figura I.1 Reactor de alta presión y temperatura.



Figura I.2 Tapa y brida del reactor



Figura I.3 Horno radiante de alta temperatura



Figura I.4 Balanza



Figura I.5 Medidor de flujo másico



Figura I.6 Válvula reguladora de presión



Figura I.7 Sistema de condensación para volátiles



Figura I.8 Detector de CO



Figura I.9 Cromatógrafo de Gases



Figura I.10 Válvula de seguridad (izquierda) e indicador de presión (derecha)

ANEXO II. RESULTADOS

SECCIÓN I. TABLAS Y GRÁFICAS COMPLEMENTARIAS

Tabla II.1 Resultados del análisis de cenizas XRF del rechazo de RSU

% en masa de cenizas			
Óxidos		Elementos	
SiO ₂	37,38	Si	17,48
CaO	30,83	Ca	22,05
Al ₂ O ₃	5,91	Al	3,13
Na ₂ O	4,31	Na	3,20
Fe ₂ O ₃	1,18	Fe	2,92
SO ₃	3,82	Sx	1,53
K ₂ O	3,34	K	2,78
MgO	3,26	Mg	1,96
P ₂ O ₅	3,16	Px	1,38
Cl	2,02	Cl	2,02
TiO ₂	0,70	Ti	0,42
PbO	0,21	Pb	0,20
BaO	0,16	Ba	0,14
ZnO	0,15	Zn	0,12
SrO	0,13	Sr	0,11
CuO	0,11	Cu	0,09
MnO	0,09	Mn	0,07
ZrO ₂	0,06	Zr	0,05
Cr ₂ O ₃	0,06	Cr	0,04
NiO	0,02	Ni	0,02
I	0,02	I	0,02
SnO ₂	0,01	Sn	0,01
V ₂ O ₅	0,13	V	0,01

Tabla II.2 Resultados experimentos en termobalanza - y_{char} , y_{fc} y $\%FC$ en base bruta.

Muestra		400°C	500°C	600°C
y_{char} (bruto)	Alperujo	0,45	0,39	0,33
	Alperujo + aditivo _{hum.}	0,47	0,44	0,41
	Alperujo + RSU _{hum.}	0,42	0,39	0,38
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,44	0,41	0,36
y_{FC} (bruto)	Alperujo	0,24	0,25	0,26
	Alperujo + aditivo _{hum.}	0,18	0,20	0,22
	Alperujo + RSU _{hum.}	0,19	0,21	0,23
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,19	0,21	0,23
$\%FC$ (bruto)	Alperujo	50,34	63,05	74,64
	Alperujo + aditivo _{hum.}	36,50	44,87	50,86
	Alperujo + RSU _{hum.}	43,42	51,90	57,93
	Alperujo + RSU _{fis.}	41,99	49,80	60,18

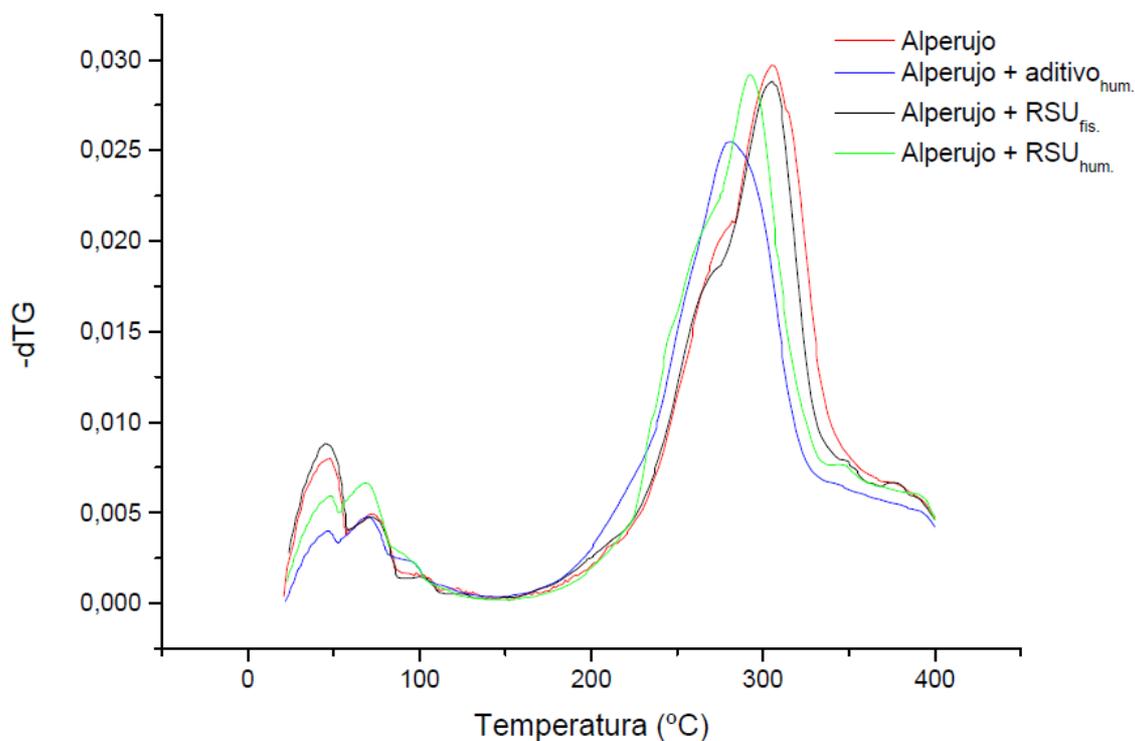


Figura II.1 Curvas diferenciales de pérdida de masa (termobalanza a 400 °C)

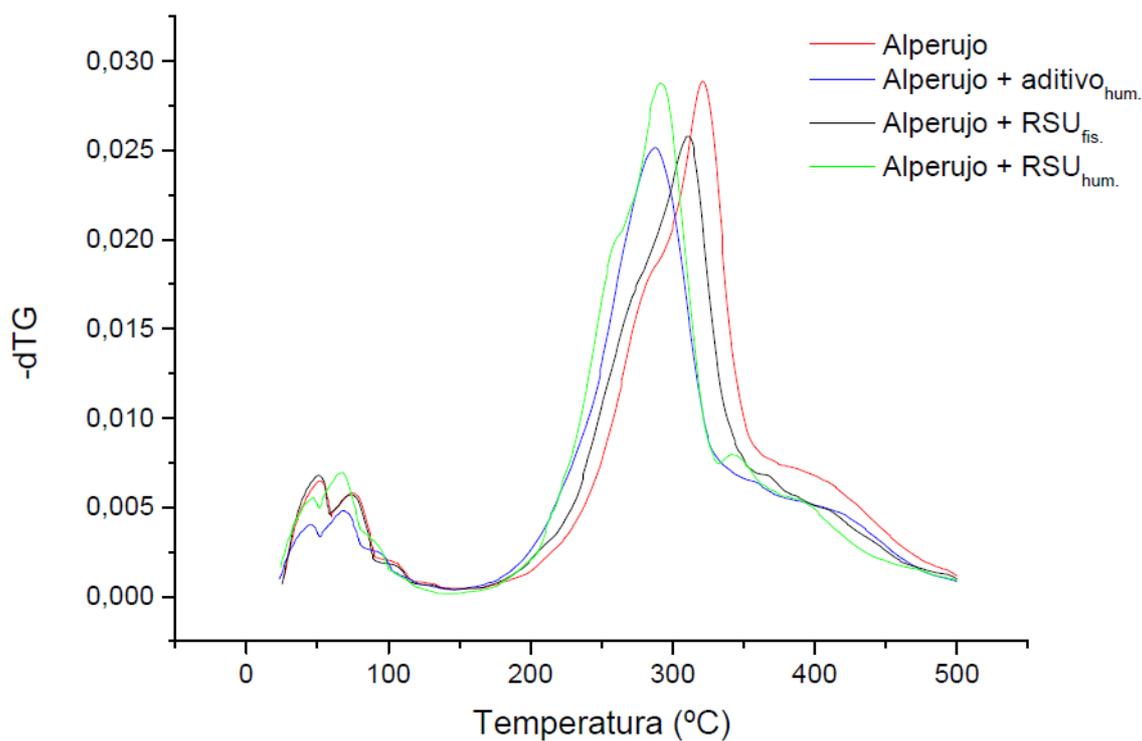


Figura II.2 Curvas diferenciales de pérdida de masa (termobalanza a 500 °C)

Tabla II.3 Resultados de los experimentos en la planta de pirólisis (y_{char} , y_{FC} y %FC en base bruta).

	Muestra	P atm	1 MPa
y_{char} (bruto)	Alperujo	0,38	0,32
	Alperujo + aditivo _{fis.}	0,35	0,36
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,37	0,37
y_{FC} (bruto)	Alperujo	0,22	0,30
	Alperujo + aditivo _{fis.}	0,24	0,25
	Alperujo + RSU _{fis.}	0,27	0,27
%FC (bruto)	Alperujo	56,20	91,68
	Alperujo + aditivo _{fis.}	67,47	68,25
	Alperujo + RSU _{fis.}	70,24	70,26

Tabla II.4 Composición media (% vol.) de los gases generados

	Muestra	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
Presión atmosférica	Alp	41,58	0,86	0,05	2,16	11,35	12,51	31,50
	Alp + adi _{fis.}	34,48	0,61	0,03	2,05	26,94	15,04	20,84
	Alp + RSU _{fis.}	51,72	1,14	0,04	2,63	14,88	13,88	15,72
1 MPa	Alp	44,05	0,52	0,08	2,68	16,17	19,70	16,80
	Alp + adi _{fis.}	44,95	0,59	0,09	3,22	18,19	17,42	15,53
	Alp + RSU _{fis.}	47,35	0,68	0,06	2,94	15,05	19,81	14,11

SECCIÓN II. RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL REACTOR

En la presente sección se recogen en tablas los resultados obtenidos en los experimentos realizados en la planta de pirolisis. Además se adjuntan figuras que representan el caudal de gas generado y la evolución de su composición.

Para el cálculo de la composición media en tanto por ciento de volumen en base libre de nitrógeno de cada gas se ha procedido de la siguiente forma:

En primer lugar se ha calculado para cada inyección en el cromatógrafo (20 a 30 por experimento) la concentración de los gases mediante el factor respuesta recogido en el Anexo III. Posteriormente se ha representado la concentración (% vol.) de cada gas respecto al tiempo, obteniendo su evolución a lo largo del experimento. Por último se ha integrado la curva obtenida para cada gas, y a partir de las áreas resultantes se ha calculado el porcentaje de cada gas respecto a la suma de las áreas.

También se ha calculado la masa del gas total generado en cada experimento, necesario para cerrar el balance de materia. En primer lugar se ha calculado el volumen de gas generado como la diferencia entre el área obtenida de la integración del caudal de salida (medidor de flujo másico a la salida) y el caudal total de nitrógeno utilizado en el experimento. A continuación se ha calculado la densidad del gas de salida multiplicando la concentración de cada uno de los gases que lo constituyen por sus densidades. Una vez conocido el volumen de gas generado y su densidad se obtiene la masa de gas generado.

Tabla II.5 Experimento alperujo – 0,1MPa

Presión absoluta	0,1 MPa		Caudal N₂		0,6 L·min ⁻¹ CN		
Temperatura final (°C)	600 °C		Masa inicial		750 g		
Distribución %másico							
Char	33		y _{char}	0,38			
Líquido	Agua	26	y _{FC}	0,22			
	Orgánicos	17	%FC	56,20			
Gas	23		H/C	0,30			
Total	99		O/C	0,01			
Análisis inmediato (%másico)							
		Volátiles	Cenizas	Carbono fijo			
		39,88 ± 3,71	3,91 ± 0.12	56,20 ± 3,65			
Análisis elemental (%másico)							
		C	H	N	S	O ¹⁵	
		91,03 ± 3,36	2,31 ± 0,07	1,32 ± 0,24	-	1,42 ± 0,10	
Composición media gas (% vol. base libre de N₂)							
CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO	PCI (kJ·m ⁻³ CN)
41,58	0,86	0,05	2,16	11,35	12,51	31,50	11.592
Análisis del líquido							
% H ₂ O Global	% H ₂ O fase acuosa	% H ₂ O fase orgánica	ρ fase acuosa (g/L)	ρ fase orgánica (g/L)			
60,76	83,48	3,68	1041	1035			

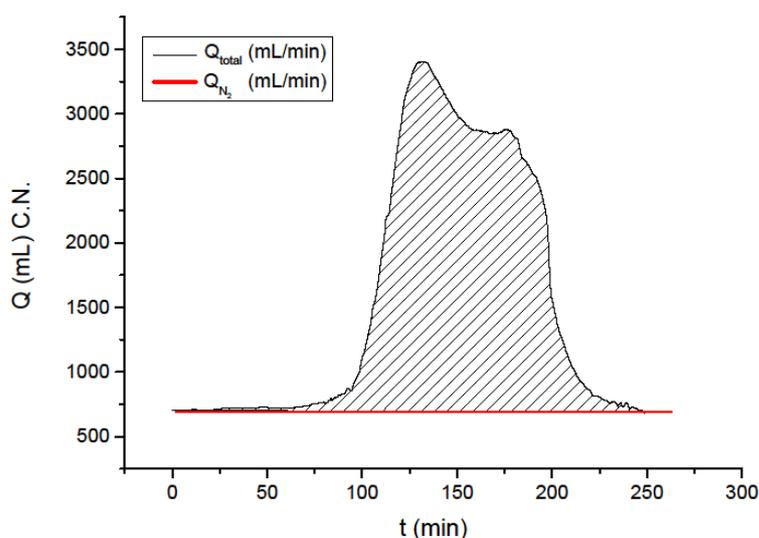


Figura II.3 Caudal gas experimento alperujo – 0,1MPa

¹⁵ Calculado con las cenizas teóricas a formar en el biochar, según el análisis inmediato de la biomasa.

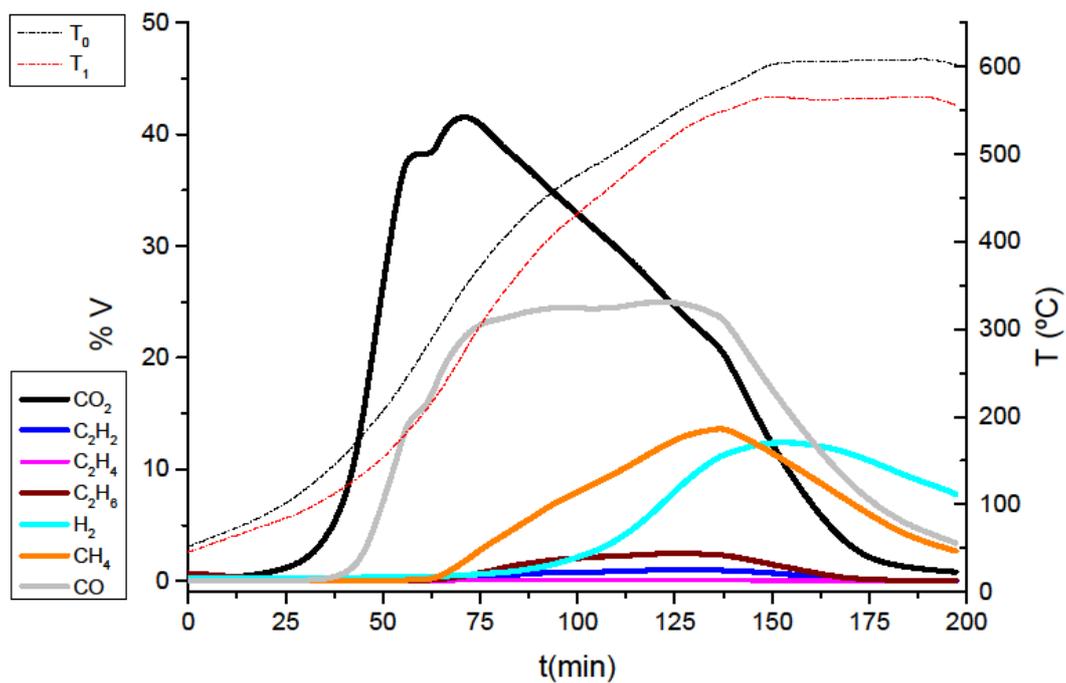


Figura II.4 Evolución composición del gas experimento alperujo – 0,1MPa

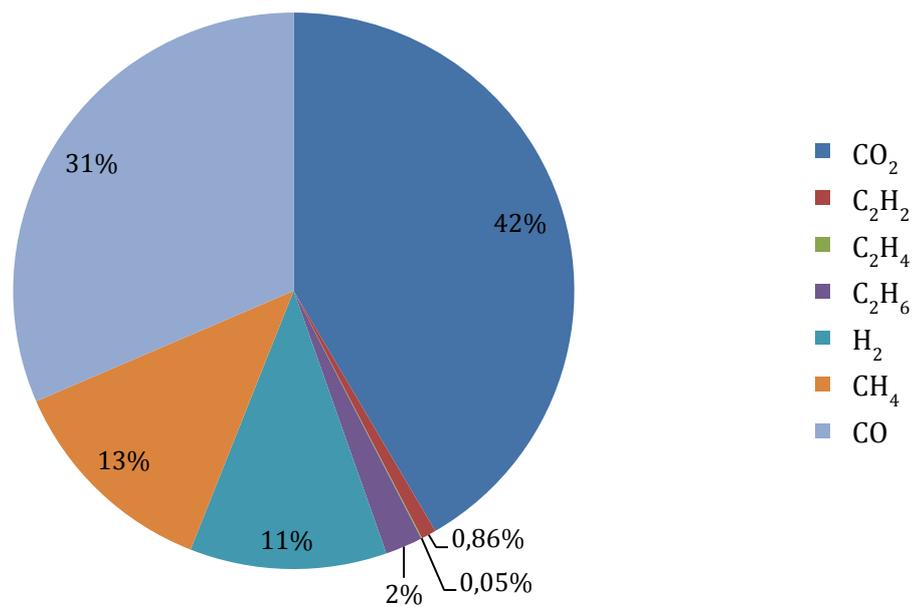


Figura II.5 Composición %Volumen del gas: experimento alperujo – 0,1MPa

Tabla II.6 Experimento alperujo - 1MPa

Presión absoluta		1MPa		Caudal N₂		5,7 L·min ⁻¹ CN	
Temperatura final (°C)		600 °C		Masa inicial		750 g	
Distribución %másico							
Char		28		y _{char}	0,32		
Líquido	Agua	23		y _{FC}	0,30		
	Orgánicos	14		%FC	91,68		
Gas		35		H/C	0,30		
Total		100		O/C	0,02		
Análisis inmediato (%másico)							
		Volátiles		Cenizas		Carbono fijo	
		5,23 ± 0,76		3,09 ± 0,09		91,68 ± 0,67	
Análisis elemental (%másico)							
		C	H	N	S	O	
		91,43 ± 0,21	2,27 ± 0,01	1,18 ± 0,06	-	2,02 ± 0,04	
Composición media gas (% vol. base libre de N₂)							
CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO	PCI (kJ·m ⁻³ CN)
44,05	0,52	0,08	2,68	16,17	19,70	16,80	12.999
Análisis del líquido							
% H ₂ O Global	% H ₂ O fase acuosa	% H ₂ O fase orgánica	ρ fase acuosa (g/L)		ρ fase orgánica (g/L)		
62,79	84,92	4,43	1030		1028		

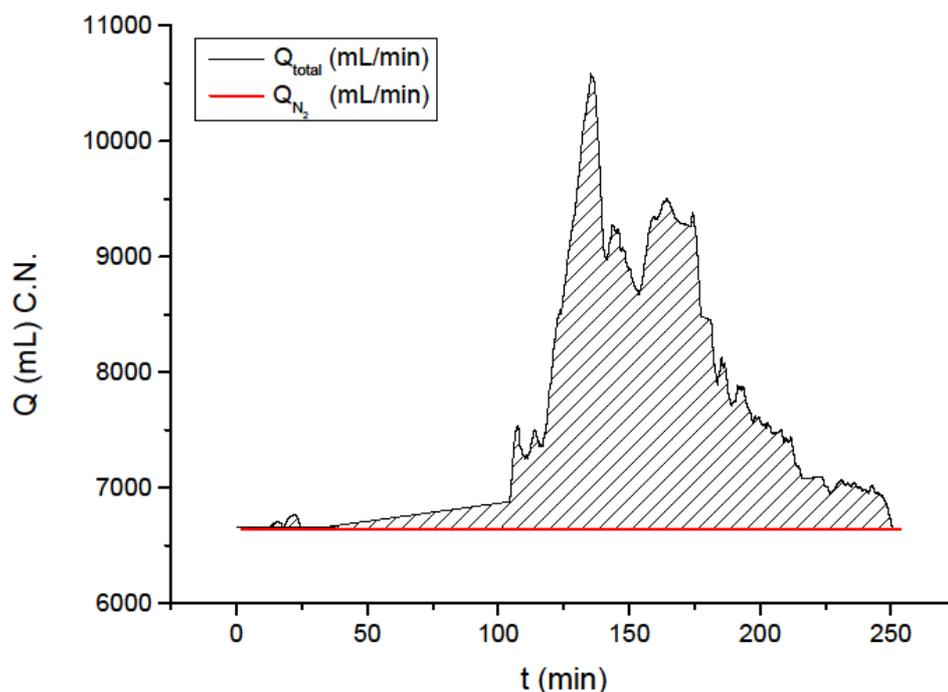


Figura II.6 Caudal gas experimento alperujo – 1MPa

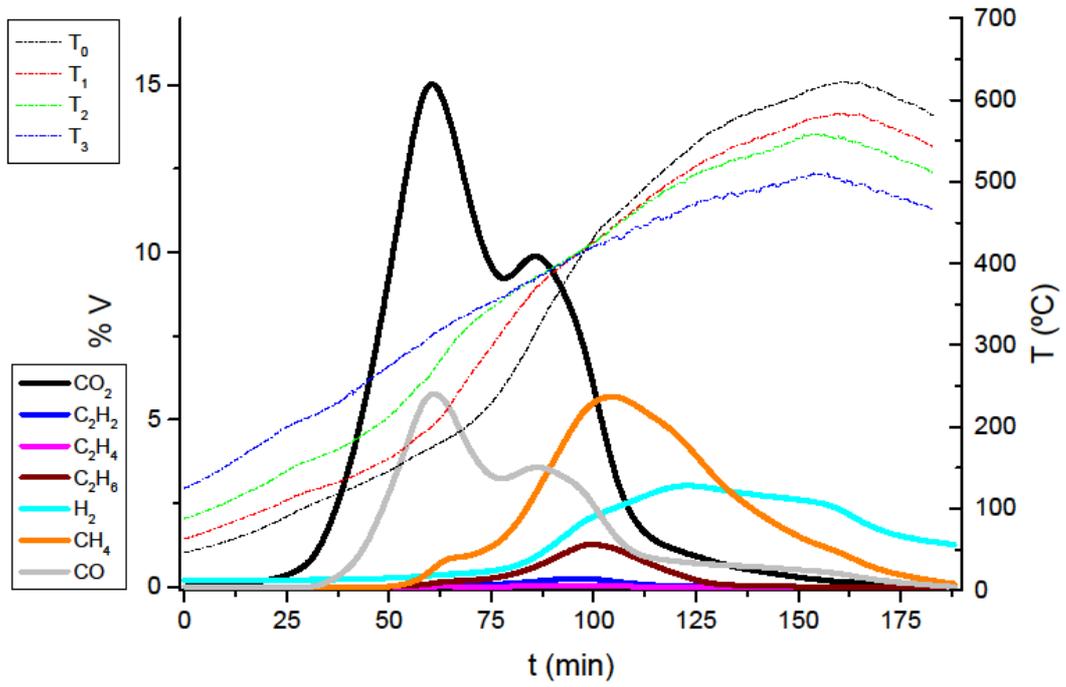


Figura II.7 Evolución composición del gas experimento alperujo – 1MPa

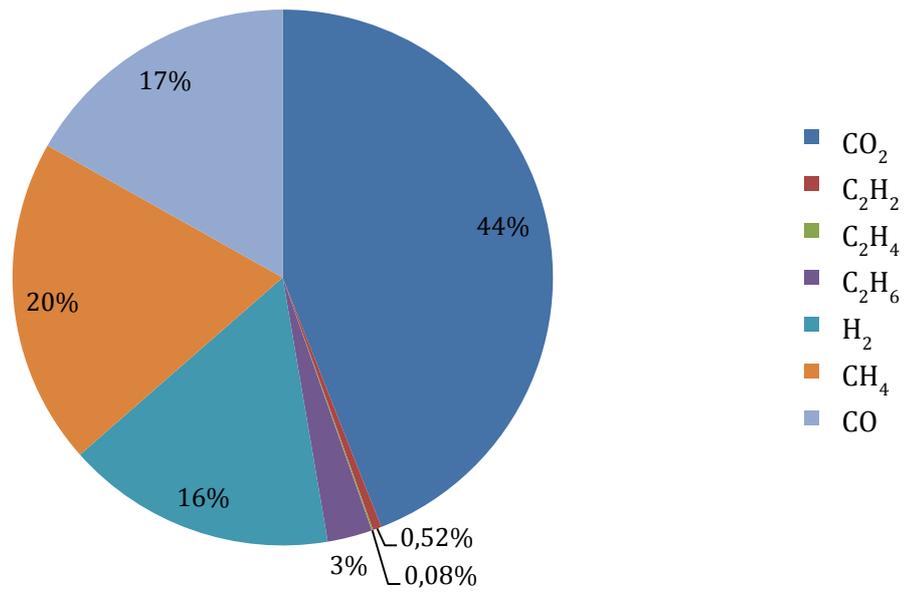
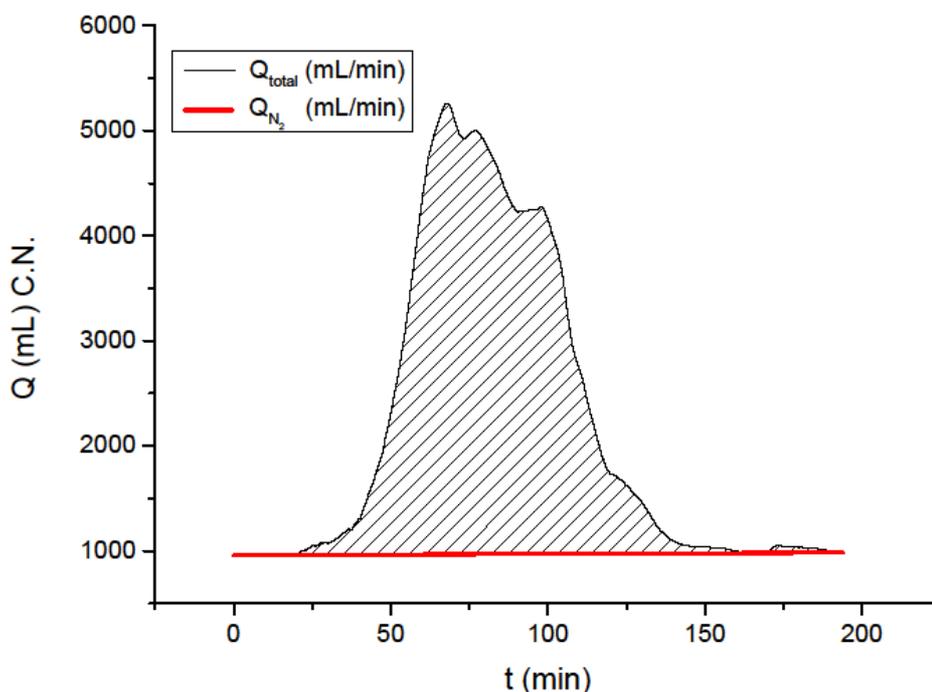


Figura II.8 Composición %Volumen del gas: experimento alperujo – 1MPa

Tabla II.7 Experimento alperujo + aditivo_{fis.} - 0,1MPa

Presión absoluta		0,1MPa	Caudal N₂		0,6 L·min ⁻¹ CN		
Temperatura final (°C)		600 °C	Masa inicial		750 g		
Distribución %másico			Base bruta		Base alperujo		
Char		31	y _{char}	0,35	y _{char}	0,28	
Líquido	Agua	25	y _{FC}	0,24	y _{FC}	0,27	
	Orgánicos	13	%FC	67,47	%FC	93,78	
Gas		31	H/C	0,26			
Total		100	O/C	0,09			
Análisis inmediato (%másico)							
		Volátiles	Cenizas	Carbono fijo			
		3,82 ± 0,22	28,71 ± 1,72	67,47 ± 1,85			
Análisis elemental (%másico)							
		C	H	N	S	O	
		75,03 ± 2,41	1,65 ± 0,14	0,60 ± 0,06	-	8,83 ± 0,61	
Composición media gas (% vol. base libre de N₂)							
CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO	PCI (kJ·m ⁻³ CN)
34,48	0,61	0,03	2,05	26,94	15,04	20,84	12.614
Análisis del líquido							
% H ₂ O Global	% H ₂ O fase acuosa	% H ₂ O fase orgánica	ρ fase acuosa (g/L)		ρ fase orgánica (g/L)		
66,61	94,85	2,21	1047		995		

Figura II.9 Caudal gas experimento alperujo + aditivo_{fis.} - 0,1MP

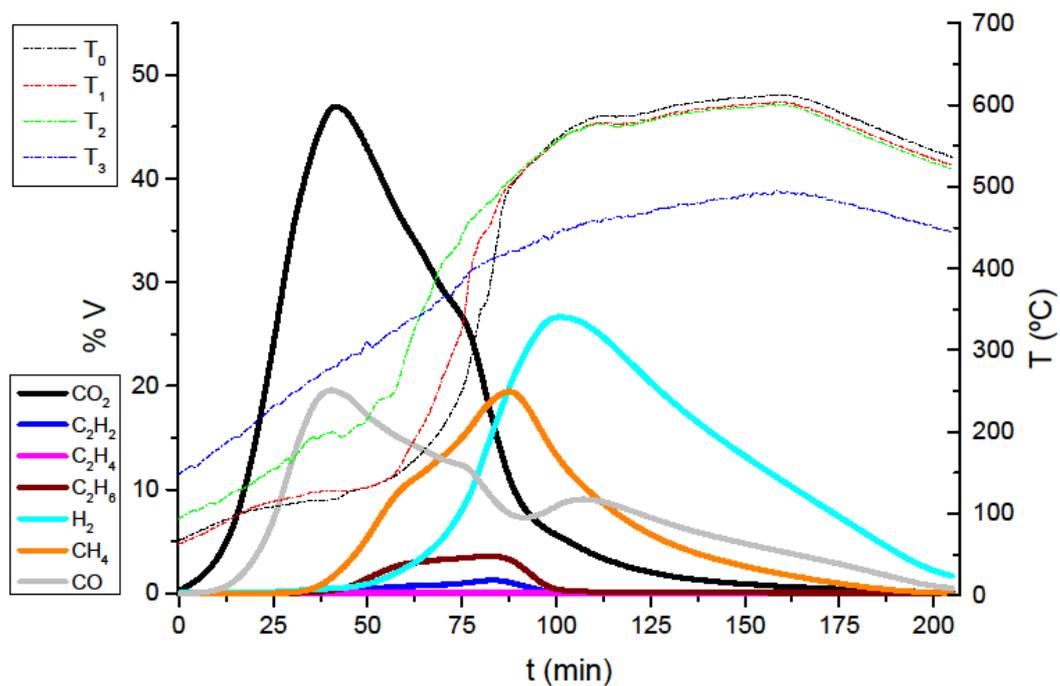


Figura II.10 Evolución composición del gas experimento alperujo + aditivo_{fis.} - 0,1MP

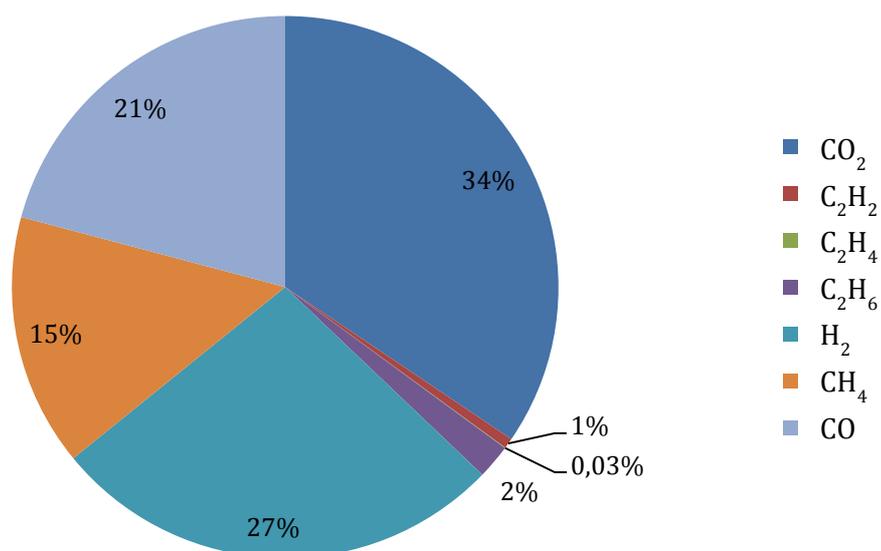
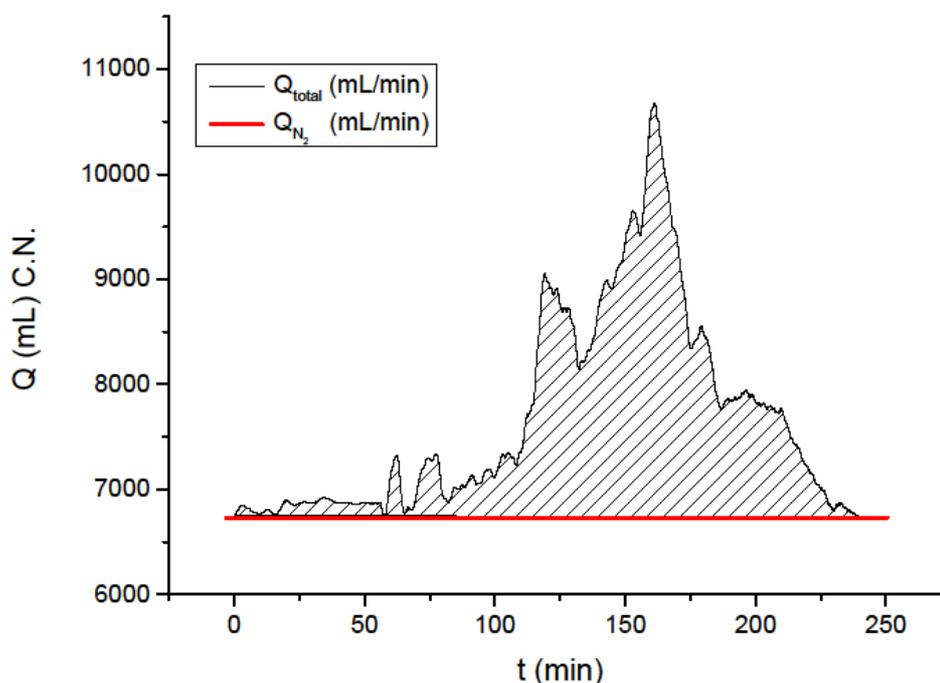


Figura II.11 Composición %Volumen del gas: experimento alperujo + aditivo_{fis.} - 0,1MP

Tabla II.8. Experimento Alperujo + aditivo_{fis.} - 1MPa

Presión absoluta		1MPa	Caudal N₂		5,7 L·min ⁻¹ CN		
Temperatura final (°C)		600 °C	Masa inicial		750 g		
Distribución %másico			Base bruta		Base alperujo		
Char		32	y _{char}	0,36	y _{char}	0,29	
Líquido	Agua	22	y _{FC}	0,25	y _{FC}	0,28	
	Orgánicos	10	%FC	68,25	%FC	93,73	
Gas		35	H/C	0,34			
Total		99	O/C	0,26			
Análisis inmediato (%másico)							
		Volátiles	Cenizas	Carbono fijo			
		3,85 ± 0,88	27,91 ± 2,00	68,25 ± 2,31			
Análisis elemental (%másico)							
		C	H	N	S	O	
		61,51 ± 3,76	1,72 ± 0,04	1,33 ± 0,17	-	21,73 ± 1,34	
Composición media gas (% vol. base libre de N₂)							
CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO	PCI (kJ·m ⁻³ CN)
44,95	0,59	0,09	3,22	18,19	17,42	15,53	12.631
Análisis del líquido							
% H ₂ O Global	% H ₂ O fase acuosa	% H ₂ O fase orgánica	ρ fase acuosa (g/L)		ρ fase orgánica (g/L)		
68,68	93,36	2,04	1031		988		

Figura II.12 Caudal gas experimento alperujo + aditivo_{fis.} - 1MPa

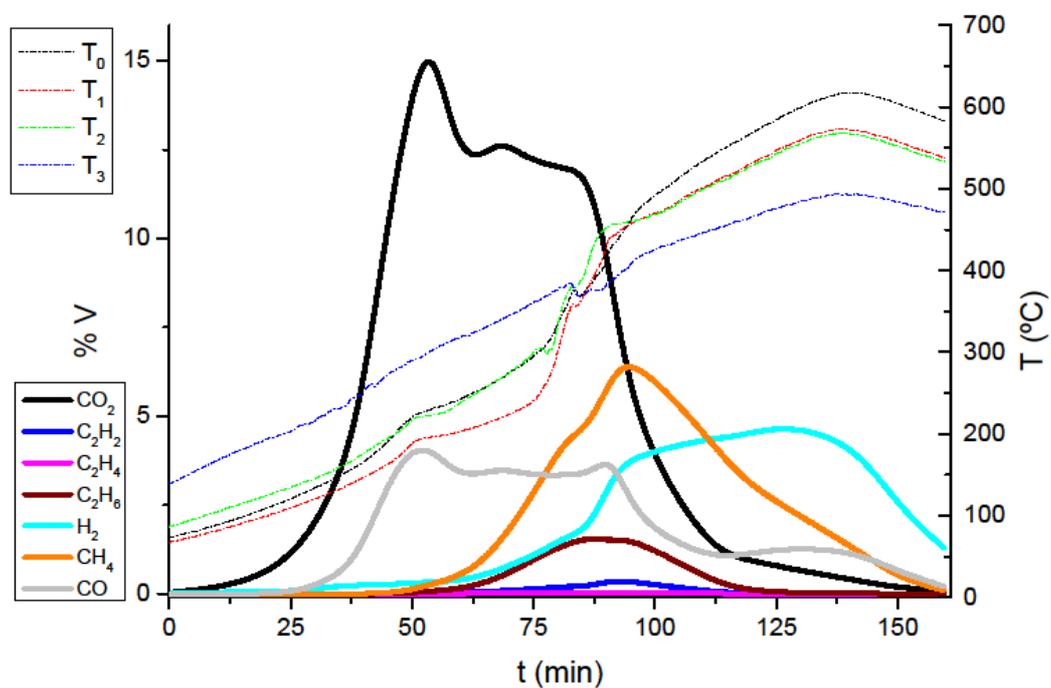


Figura II.13 Evolución composición del gas experimento alperujo + aditivo_{fis.} - 1MPa

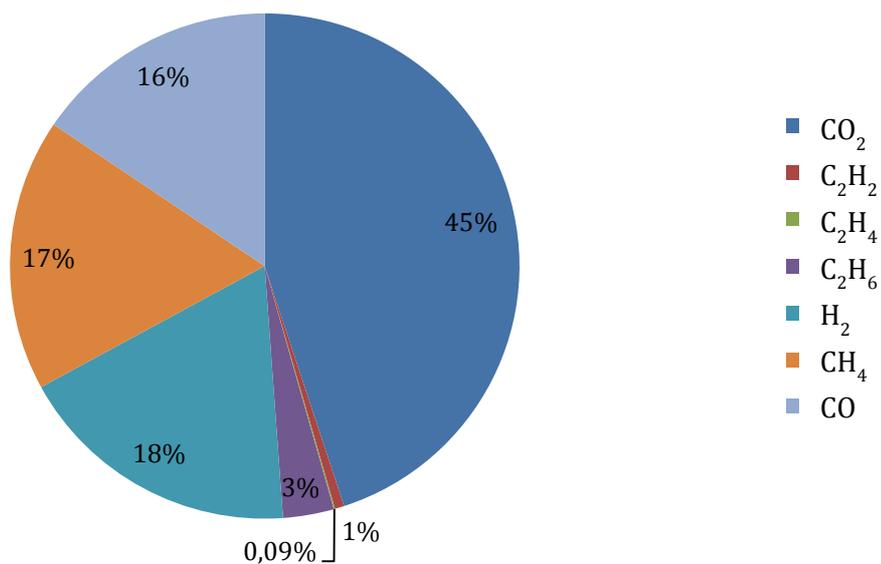
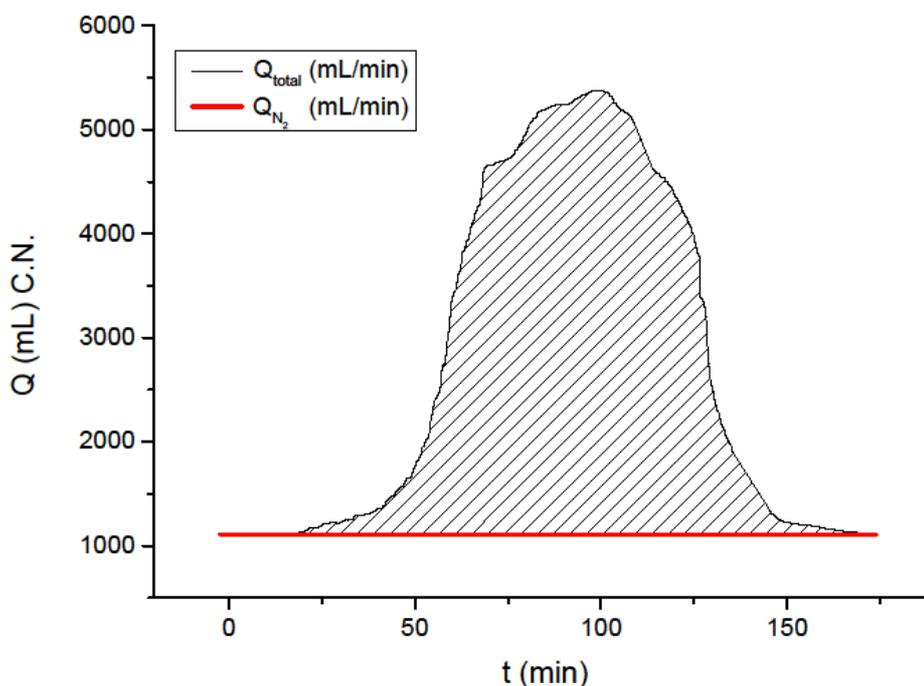


Figura II.14 Composición %Volumen del gas: experimento alperujo + aditivo_{fis.} - 1MPa

Tabla II.9. Experimento alperujo + $RSU_{fis.} - 0,1MPa$

Presión absoluta		0,1MPa	Caudal N_2		0,6 L·min ⁻¹ CN		
Temperatura final (°C)		600 °C	Masa inicial		750 g		
Distribución %másico			Base bruta		Base alperujo		
Char		32	y_{char}	0,37	y_{char}	0,34	
Líquido	Agua	31	y_{FC}	0,27	y_{FC}	0,31	
	Orgánicos	9	%FC	70,24	%FC	86,95	
Gas		28	H/C	0,30			
Total		100	O/C	0,40			
Análisis inmediato (%másico)							
		Volátiles	Cenizas	Carbono fijo			
		7,32 ± 1,78	22,43 ± 1,43	70,24 ± 3,20			
Análisis elemental (%másico)							
		C	H	N	S	O	
		56,50 ± 7,62	1,42 ± 0,21	0,74 ± 0,12	-	30,43 ± 3,87	
Composición media gas (% vol. base libre de N_2)							
CO_2	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	H_2	CH_4	CO	PCI (kJ·m ⁻³ CN)
51,72	1,14	0,04	2,63	14,88	13,88	15,72	10.925
Análisis del líquido							
% H_2O Global	% H_2O fase acuosa	% H_2O fase orgánica	ρ fase acuosa (g/L)	ρ fase orgánica (g/L)			
77,06	99,40	2,82	1035	1015,5			

Figura II.15 Caudal gas experimento alperujo + $RSU_{fis.} - 0,1MPa$

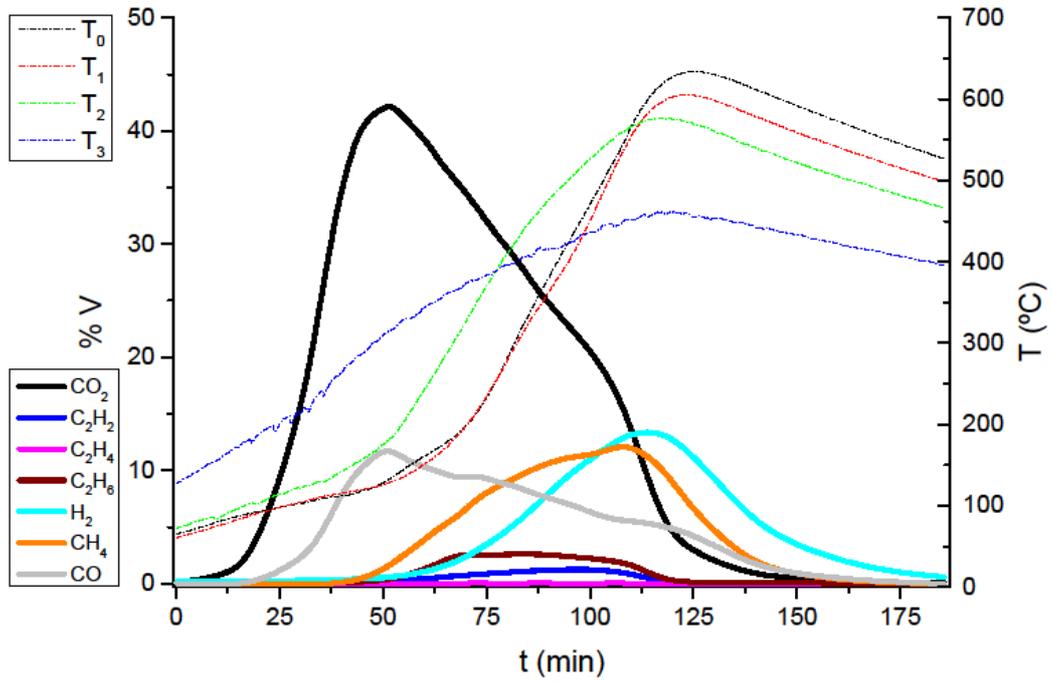


Figura II.16 Evolución composición del gas experimento alperujo + $RSU_{fis.}$ - 0,1MPa

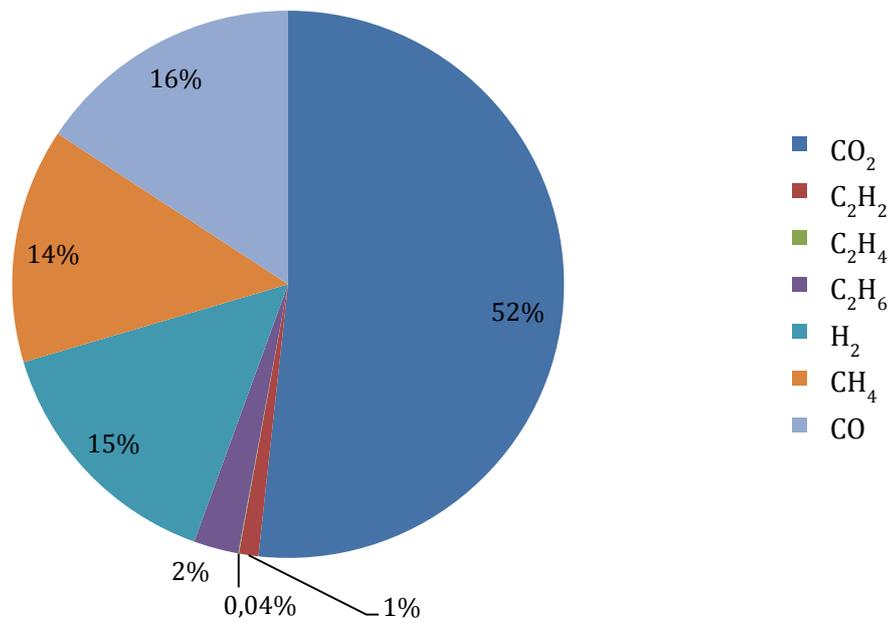
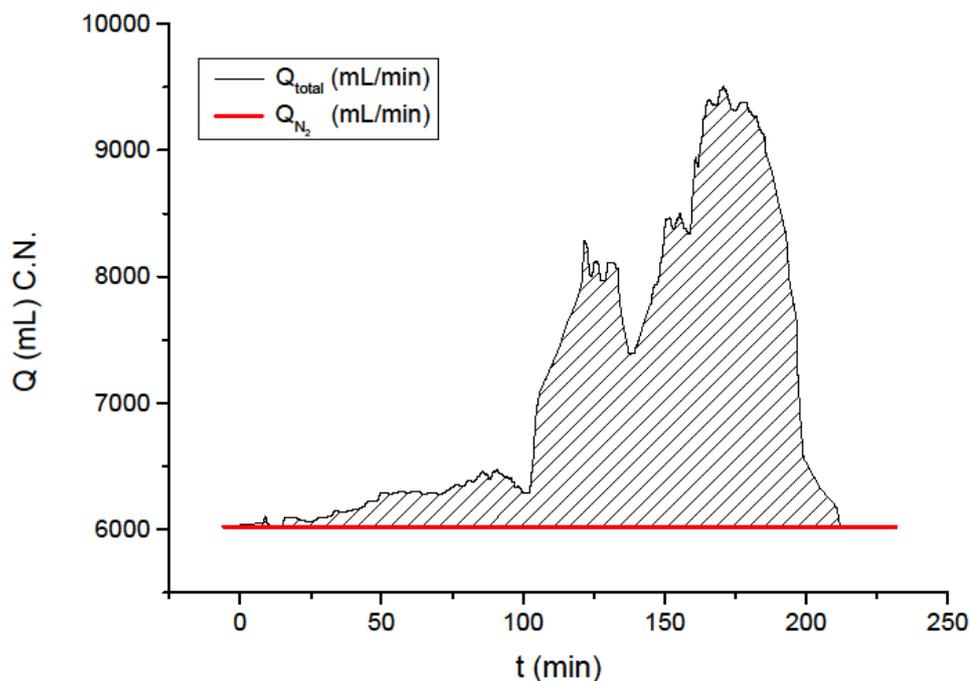


Figura II.17 Composición %Volumen del gas: experimento alperujo + $RSU_{fis.}$ - 0,1MPa

Tabla II.10 Experimento alperujo + $RSU_{fis.}$ - 1MPa

Presión absoluta		1MPa	Caudal N_2		5,7 L·min ⁻¹ CN		
Temperatura final (°C)		600 °C	Masa inicial		750 g		
Distribución %másico			Base bruta		Base alperujo		
Char		33	y_{char}	0,37	y_{char}	0,35	
Líquido	Agua	31	y_{FC}	0,27	y_{FC}	0,31	
	Orgánicos	27	%FC	70,26	%FC	86,91	
Gas		8	H/C	0,31			
Total		99	O/C	0,13			
Análisis inmediato (%másico)							
		Volátiles	Cenizas	Carbono fijo			
		5,63 ± 1,00	24,10 ± 1,73	70,27 ± 2,01			
Análisis elemental (%másico)							
		C	H	N	S	O	
		73,60 ± 3,33	1,91 ± 0,10	1,06 ± 0,07	-	12,54 ± 0,74	
Composición media gas (% vol. base libre de N_2)							
CO_2	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	H_2	CH_4	CO	PCI (kJ·m ⁻³ CN)
47,35	0,68	0,06	2,94	15,05	19,81	14,11	12.824
Análisis del líquido							
% H_2O Global	% H_2O fase acuosa	% H_2O fase orgánica	ρ fase acuosa (g/L)		ρ fase orgánica (g/L)		
77,54	99,59	4,11	1017,5		1012		

Figura II.18 Caudal gas experimento alperujo + $RSU_{fis.}$ - 1MPa

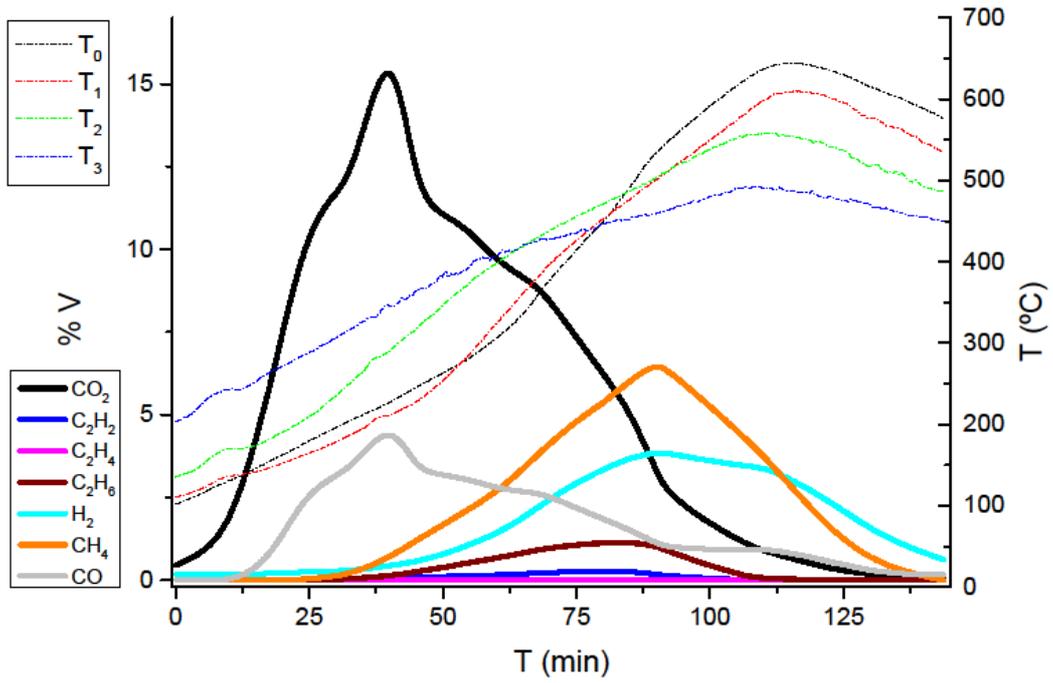


Figura II.19 Evolución composición del gas experimento alperujo + RSU_{fis} . - 1MPa

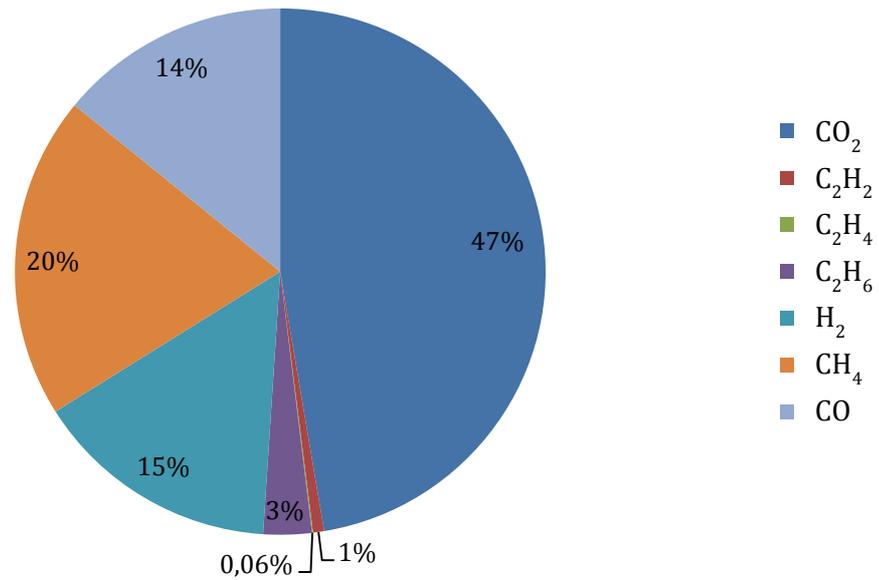


Figura II.20 Composición %Volumen del gas: experimento alperujo + RSU_{fis} . - 1MPa

ANEXO III. CROMATÓGRAFO DE GASES

En el presente anexo se detallan las condiciones de operación del cromatógrafo de gases, en la tabla 3.1 se muestran la temperatura y presión de trabajo para los dos canales.

Tabla III.1 Condiciones de trabajo del microCG

Columna	T ^a columna (°C)	T ^a inyector (°C)	Presión (kPa)
Helio	80	110	150
Argón	110	110	150

En las figuras A3.1 y A3.2 se observa el orden de los picos a obtener por cada uno de los canales del cromatógrafo, lo que ha ayudado determinar los tiempos de retención de cada gas (Loon, 2012).

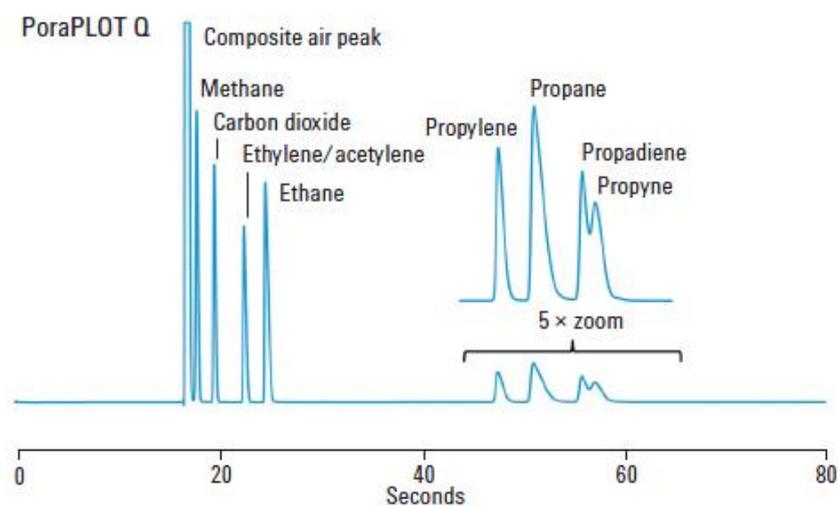


Figura III.1 Distribución de picos para el canal A.

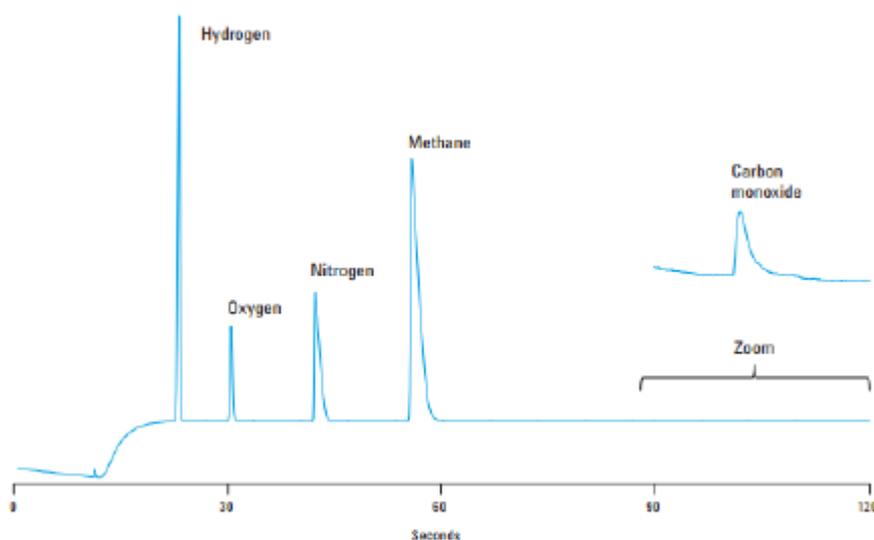


Figura III.2 Distribución de picos para el canal B

Por último se adjunta la Tabla 3.1 con los áreas obtenidas del análisis del gas patrón. El factor respuesta se ha calculado como el cociente entre la concentración en % de volumen de la especie en el gas patrón y la media de las áreas de los picos obtenidos.

Tabla III.2 Cálculo del factor respuesta

Especie	CONC (%)	Área 1	Área 2	Área 3	Área media	Factor
CO₂	5	6140331	6182808	6192671	6171936,67	8,10118E-07
C₂H₂	0,5	618250	559548	569017	582271,667	8,58706E-07
C₂H₄	0,5	541716	609177	601323	584072	8,56059E-07
C₂H₆	0,5	703990	709320	710084	707798	7,06416E-07
H₂	5	3676273	3907474	3910931	3831559,33	1,30495E-06
N₂	78,5	5340374	5351076	5353964	5348471,33	1,46771E-05
CH₄	5	762113	774675	775319	770702,333	6,48759E-06
CO	5	300240	290688	288280	293069,333	1,70608E-05