



Universidad
Zaragoza

TRABAJO FIN DE GRADO

“Estudio de la descomposición térmica de residuos agrícolas de cultivo del banano”

“Assessment of the thermal decomposition of banana crop residues”

Autor:

Miguel Ángel Guerrero Pérez

Director:

María Atienza Martínez

Ponente:

Javier Ábrego Garrués



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Miguel Ángel Guerrero Pérez

con nº de DNI 252081305 en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado, (Título del Trabajo)

Estudio de la descomposición térmica de residuos agrícolas de cultivo del banano

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 22 - Noviembre - 2017

Fdo: Miguel Ángel Guerrero Pérez

Índice general

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	2
Introducción	2
Contexto	2
Tipos de pirólisis	3
Principales variables influyentes	5
Naturaleza térmica de la pirólisis	8
Pirólisis de residuos agrícolas	8
Objetivos	10
MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL	12
Materiales	12
Biomasa	12
Análisis elemental	13
Sistema y procedimiento experimental	13
Cálculos realizados	16
Perfil de temperaturas	17
RESULTADOS OBTENIDOS	20
Distribución de los productos	20
Diagrama de Van Krevelen	21
Caracterización de los productos	22
Análisis del sólido	22
Análisis de los gases	26
Análisis del líquido	29
CONCLUSIONES	32
BIBLIOGRAFÍA	33
ANEXOS	35
ANEXO 1: Datos obtenido en el laboratorio.	35
Poder calorífico	35
Cenizas	36
Humedad	36
Volátiles	37

Análisis elemental del líquido	37
Análisis elemental del sólido	38

Estudio de la descomposición térmica de residuos agrícolas de cultivo del banano

RESUMEN

En este Trabajo Fin de Grado se plantea como objetivo el estudio de la descomposición térmica (pirólisis) de residuos del cultivo del banano en un reactor a escala de laboratorio. Concretamente, la materia prima ha sido el denominado raquis, el cual es generado en grandes cantidades durante las cosechas del fruto y posteriormente no aprovechado. Hasta donde se tiene conocimiento, no existen trabajos en la bibliografía que consideren la pirólisis de este material para su valorización. Por lo tanto, se quiere estudiar si la descomposición termoquímica de este material puede ser de interés para la producción de fracciones sólidas, líquidas y gaseosas que pueden destinarse a uso como combustibles, o para la obtención de productos de valor añadido tales como adsorbentes, enmienda orgánica de suelos u otros.

Para llevar a cabo este estudio se ha realizado experimentación a escala de laboratorio, en un reactor de pirólisis. Las muestras de residuos han sido sometidas a pirólisis, en experimentos realizados por duplicado, con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura (rango de estudio 400-600 °C) en la distribución de productos de pirólisis y en sus propiedades. Las fracciones sólidas, líquidas y gaseosas se han caracterizado utilizando diversas técnicas analíticas disponibles: cromatografía de gases, poder calorífico, análisis elemental e inmediato, contenido en agua, etc.

El proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo en discontinuo, donde se introduce el material al cual se realiza la pirólisis y donde se recoge la fase sólida. Este reactor dispone de un termopar, cuya función es el control de temperatura. A la salida de este reactor se dispone de un condensador mediante el cual se recoge la fase líquida. Tras el condensador se encuentra un filtro de algodón, donde se elimina cualquier resto de líquido que pudiera quedar en el gas y este último se analiza mediante un cromatógrafo.

Se ha realizado pirólisis porque se cree que puede constituir una opción viable para su aprovechamiento.

Las características de este material tras realizar la pirólisis indican que se produce un rendimiento a char (sólido) entre 35-45 %, con poderes caloríficos que rondan entre 12000 y 17000 J/g, y alto porcentaje en cenizas. El rendimiento a líquido obtenido está en torno al 35-45%, que tras centrifugación no da lugar a dos fases (acuosa y orgánica) como ocurre con la mayoría de estos líquidos.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Introducción

Este Trabajo de Fin de Grado titulado “Estudio de la descomposición térmica de residuos agrícolas de cultivo del banano” ha sido realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza. El trabajo nace del deseo de investigar la descomposición térmica de un residuo agrícola, convirtiéndolo en un recurso con el que se puedan llegar a fabricar combustibles o diferentes productos. En el citado grupo de investigación, la pirólisis de residuos orgánicos (biomasa, purines, y lodos de depuradora, entre otros) constituye una de las principales líneas de investigación en curso [1].

En primer lugar, se parte de una revisión bibliográfica mediante la cual se produce una primera toma de contacto con el proceso de pirólisis y los diferentes experimentos que ya han sido realizados anteriormente con diferentes materiales. Posteriormente se ha procedido a la realización de una serie de experimentos, a partir de los cuales se ha intentado obtener las características de los productos derivados de la pirólisis.

En este documento trata de darse una visión general de conjunto, mientras que la información de todos los resultados obtenidos se incluye en los anexos.

Contexto

La pirólisis suele definirse como la descomposición térmica de un material en atmósfera inerte [2]. Esta reacción se produce a través de una compleja serie de reacciones químicas y de procesos de transferencia de materia y de calor. Al calentar un biocombustible sólido, se producen una serie de reacciones en las que se rompen sus enlaces.

Para el caso de la pirólisis de la biomasa lignocelulósica se pueden distinguir cuatro fases. Una primera fase en la que mayormente se produce la evaporación del agua. A partir de la segunda fase (200°C-280°C) y durante la tercera (280°C-500°C) se forman los diferentes gases de pirólisis (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O ...). La formación de líquido tiene lugar sobre todo en dicha tercera fase. Estas fases se corresponden con las reacciones de descomposición de los macrocomponentes de la biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina). En la última y cuarta fase, a partir de 500°C aproximadamente, se producen mayoritariamente reacciones del sólido que queda, desprendiéndose monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno [3].

Los productos del proceso de pirólisis son tres: Un gas, un residuo carbonoso sólido o char y un producto líquido condensable que recibe el nombre de líquido de pirólisis o

bio-oil. Aunque las propiedades de estos productos varían en función del material de partida y de las condiciones del proceso, estos se caracterizan por lo siguiente:

- El producto gaseoso está compuesto principalmente por gases no condensables como H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 o C_2H_6 . Estos gases pueden ser utilizados como combustibles para autoabastecer el proceso [4], dado que se requiere energía para calentar la biomasa inicial a las temperaturas donde se produce la pirólisis.
- El producto sólido o char es un residuo carbonoso que puede ser utilizado para la producción de carbón activo, y también, debido a su poder calorífico medio puede usarse como combustible. En los últimos años, el uso de este char como enmienda orgánica para suelos de cultivo (biochar) ha suscitado un gran interés [5].
- El líquido de pirólisis está formado por agua y por compuestos orgánicos de muy diversa naturaleza. Se suele denominar bio-oil. El producto líquido de la pirólisis puede ser utilizado directamente como combustible en calderas, motores y turbinas, puede ser sometido a tratamientos secundarios para mejorar sus propiedades y así utilizarlo como combustible en aplicaciones de transporte, o también puede ser usado como materia prima para la obtención de productos químicos, tales como fertilizantes. Además tiene la ventaja de que al ser líquido, puede ser almacenado y transportado, por lo que se puede utilizar en lugares alejados de la planta de producción [6].

Tipos de pirólisis

Se cuenta con diferentes procesos de operación para la realización de la pirólisis y dependiendo del proceso se favorece un determinado producto [3]:

- Pirólisis lenta para la producción de sólido (char): La pirólisis a bajas velocidades de calentamiento suele enfocarse a la obtención de un sólido carbonoso como principal producto del proceso (carbonización). En concreto el uso de bajas velocidades de calentamiento y bajas temperaturas finales de pirólisis es el proceso históricamente preferido para este fin. En estas condiciones, el producto obtenido de materiales lignocelulósicos se denomina carbón vegetal (charcoal), de aplicación directa como combustible y como agente reductor más utilizado en la industria metalúrgica. Por otro lado, la pirólisis a bajas temperaturas es la etapa preliminar de la producción de carbones activados a partir de todo tipo de biomasa. [5]

Como se explicará posteriormente, para estos experimentos se ha utilizado la pirólisis lenta.

- Pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica para la producción de líquido: A raíz de la crisis energética de mediados de los años setenta, el estudio del proceso de pirólisis rápida de biomasa cobró especial importancia ya que, como se ha comentado, el principal producto de la reacción es un líquido que puede ser usado (con etapas adicionales de procesado) como combustible sustituto de los basados en el petróleo.

Una de las partes más importantes del proceso de pirólisis rápida es el reactor, ya que es en él donde se tienen que cumplir las principales premisas de la pirólisis rápida: Rápida velocidad de calentamiento, temperaturas moderadas y pequeños tiempos de residencia del gas [7].

Bajo condiciones de pirólisis rápida, los rendimientos a cada fracción de producto se muestran en la Figura 1 a continuación.

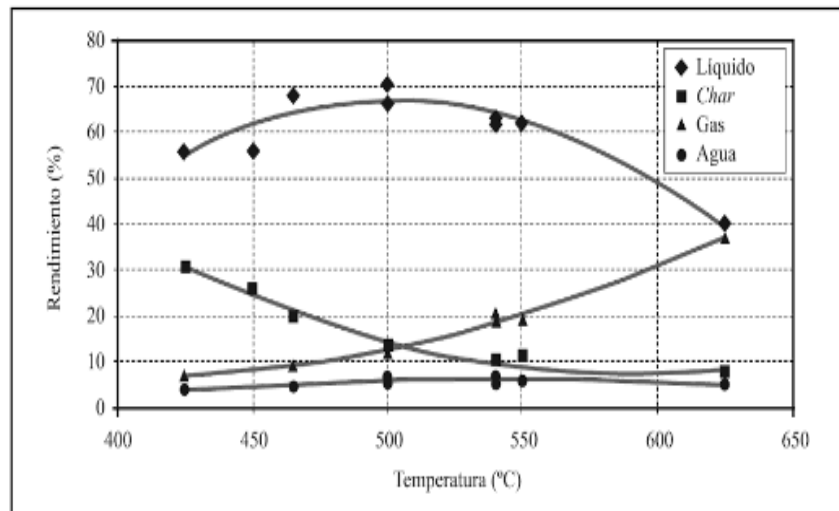


Figura 1. Distribución de productos en función de la temperatura (pirólisis rápida).

En la siguiente tabla (Tabla 1) se muestra una comparación entre los dos tipos de pirólisis (rápida y lenta), mostrándonos sus condiciones de operación más favorables.

Tabla 1. Comparación entre las condiciones de operación. Pirólisis lenta y rápida.

Tipo de pirólisis	Lenta	Rápida
Rango de temperaturas	250-750	400-750
Valor típico de temperatura	350-400	450-550
Velocidad de calentamiento (°C/min)	0-40	>1000
Tiempo de residencia de la alimentación	2-30 minutos	1-5 segundos

Principales variables influyentes

Como ya se ha mencionado anteriormente, en pirólisis se producen tres productos distintos (sólido, líquido y gases no condensables). A continuación, se resume brevemente los principales factores que determinan los productos obtenidos del proceso.

Temperatura

La temperatura es la variable más influyente tanto en la composición como en la distribución de cada uno de los productos [7]. Cada producto evoluciona de una forma al modificar la temperatura, por ejemplo el rendimiento a char disminuye a medida que aumenta la temperatura. Esto se explica debido a que, a medida que aumenta la temperatura, los volátiles contenidos en el char se ven obligados a salir (reduciendo el rendimiento del char, pero aumentando la proporción de carbono fijo en el mismo). Por tanto a medida que aumenta la temperatura aumenta la formación tanto de productos gaseosos como líquidos.

Hay que señalar que puesto que la descomposición térmica de la biomasa se produce a temperaturas dentro del rango aproximado 300-600°C, es necesario aportar energía para que estos procesos se lleven a cabo, por lo que la pirólisis en global se considera un proceso endotérmico.

Velocidad de calentamiento

Está definida como el aumento de la temperatura de la biomasa por unidad de tiempo. El efecto de esta variable no es tan evidente como el de la temperatura. Por ejemplo a bajas velocidades de calentamiento favorecen la formación de char si van acompañados de bajas temperaturas finales. Altos rendimientos a líquidos requieren altas velocidades de calentamiento y temperatura final moderada. Por otro lado, para maximizar el rendimiento a producto gaseoso se requieren bajas velocidades de calentamiento con altas temperaturas finales [2].

Presencia de gas inerte

Se garantiza una atmósfera inerte que impide que reacciones secundarias no deseadas (como combustión parcial de algunos productos inflamables o reformados con vapor presente en el ambiente de los hidrocarburos) tengan lugar.

Flujos bajos de gas favorecen la obtención de productos sólidos debido a las reacciones que tienen lugar entre estos últimos y los vapores [5]. Al usar bajos flujos de gas inerte, se proporciona mayor tiempo de residencia a los volátiles dentro del reactor, y por tanto se facilitan las reacciones sólido-gas.

La presión en el sistema también se ve influenciada por la cantidad de gas introducida. Un aumento de la presión incrementa la actividad de los vapores con la superficie del char, incrementando las reacciones de formación de char secundario.

Naturaleza de la biomasa

Generalmente la mayoría de tipos de biomasa lignocelulósica comparten los compuestos por las que están formadas, difiriendo únicamente la proporción entre cada una de ellos. La biomasa lignocelulósica se compone principalmente de hemicelulosa, celulosa y lignina [8].

- La hemicelulosa: es una cadena lineal con numerosas ramificaciones formada por varias unidades de azúcares diferentes, D-xilosa, L-arabinosa, D-glucosa, D-galactosa, D-manosa, ácido glucurónico, que se unen en diferentes proporciones y al azar en una estructura amorfa.

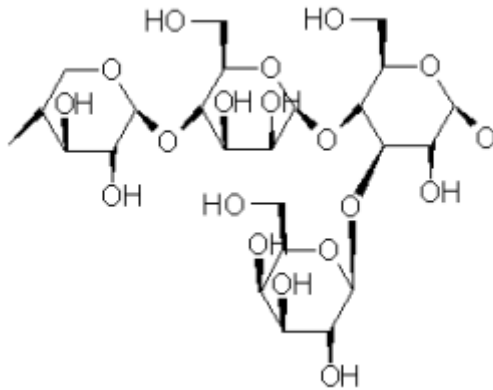


Figura 2. Organización y estructura química de la molécula de hemicelulosa.

- La celulosa: al contrario que en la hemicelulosa, está constituida por estructuras cristalinas (altamente ordenadas) y amorfas (desordenadas). Entre ellas no existen fronteras bien definidas. La celulosa es un homopolisacárido lineal, sin ramificaciones, formado por hasta 15.000 unidades de B- D(+) glucosa en forma piranosónica unidas entre sí por un enlace β -1,4. Las cadenas lineales se colocan de forma antiparalela y ordenada formando micro fibrillas que favorecen la formación de enlaces y puentes de hidrogeno tanto extra moleculares como intermoleculares que dan una mayor rigidez y estabilidad térmica a la molécula de celulosa que a la de hemicelulosa.

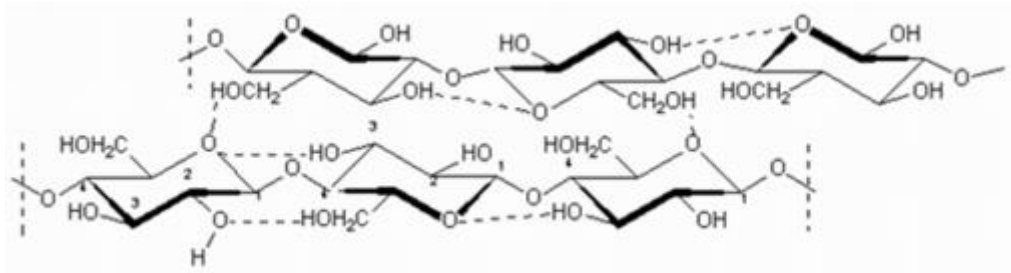


Figura 3. Organización y estructura química de la molécula de celulosa.

- La lignina: es una molécula polifenólica, física y químicamente heterogénea, amorfa y formada completamente por anillos aromáticos ramificados a partir de la polimerización y des hidrogenación de monómeros de fenilpropanoides, coniferílico, sinapílico y alcoholes cumarínicos. La base estructural de la lignina es el fenil-propano, teniendo enlazado al anillo bencénico un número variable de grupos hidroxílicos y metoxílicos formando radicales químicos bien definidos. Estos radicales libres son, en el caso de las gimnospermas, principalmente, el guaiacilpropano (metoxi-3-hidroxi-4-fenil propano) y en el caso de las angiospermas el siringol-propano (dimetoxi-3,5-hidroxi-4-fenil-propano). Esta heterogeneidad, que puede verse en la Figura 4, otorga a la molécula de lignina una gran estabilidad térmica.

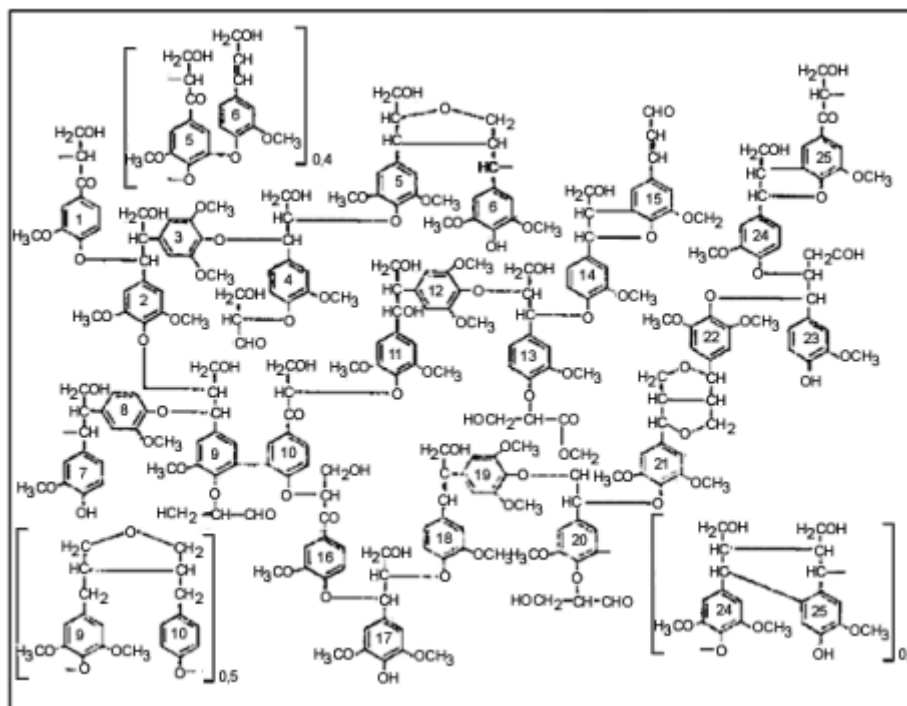


Figura 4. Estructura y composición de la molécula de lignina.

La hemicelulosa, la celulosa y la lignina se entrelazan para formar la pared celular de las células que componen la madera. Su estructura y composición química van a determinar las propiedades químicas, mecánicas y físicas de la madera y por lo tanto,

los rendimientos y la composición de las fracciones obtenidas en los procesos de descomposición térmica. La pared celular está compuesta por:

- La lámina media: compuesta por pectinas.
- Pared primaria: compuesta por celulosa distribuida al azar, hemicelulosa en fase amorfa, sustancias pépticas y proteínas.
- Pared secundaria: compuesta por celulosa y lignina.

Dada la compleja naturaleza química y estructura de la biomasa lignocelulósica, su descomposición térmica engloba una gran cantidad de reacciones químicas, fenómenos de transporte de masa y transferencia de calor que hacen difícil describir el proceso global de forma sencilla. Además, la composición de las distintas especies de biomasa puede variar significativamente. Es por eso que se precisan trabajos experimentales que sean capaces de caracterizar esta descomposición térmica para cada material en concreto.

Naturaleza térmica de la pirólisis

Como se ha comentado, se necesita el aporte de energía para llevar a cabo la pirólisis, porque la biomasa debe calentarse hasta las temperaturas de interés (aporte de calor sensible). Sin embargo, actualmente no existe ningún consenso que corrobore el carácter térmico de la pirólisis. Si que es verdad que un buen número de trabajos han llegado a estimar el calor puesto en juego durante la pirolisis mediante diversos métodos. Pero no se puede llegar a una conclusión final en la que se afirme si las reacciones de descomposición en conjunto son exotérmicas o endotérmicas debido a la gran cantidad de factores influyentes que hay. Por ejemplo condiciones de operación, tipos de reactores, tipos de biomosas, etc.

Así pues, el calor que participa en la reacción es difícil de predecir porque la actividad de las reacciones que tienen lugar depende fuertemente de las condiciones de operación con las que se trabaja en la planta. Por ejemplo, trabajar con un bajo flujo de gas favorece las reacciones secundarias sólido-gas, que poseen carácter exotérmico [9].

Pirólisis de residuos agrícolas

Con residuos agrícolas nos referimos a los generados en una localización geográfica determinada y a veces durante una estación del año determinada, por lo cual, si bien pueden utilizarse como combustible, su almacenamiento es difícil (pueden pudrirse y además absorben la humedad ambiental). Además, pueden ser un refugio para plagas que atacan a los cultivos.

La transformación de estos restos de biomasa mediante pirólisis permite generar un producto sólido, char, que posee mayor densidad energética que la biomasa original y

puede ser fácilmente almacenado, ya que es imputrescible e hidrófobo. El carbón vegetal como producto de la pirólisis es el combustible sintético más antiguo fabricado por el hombre y su uso es masivo en países en vías de desarrollo [5]. Además, su combustión emite menor cantidad de gases contaminantes que la biomasa original, lo que supone una importante ventaja desde el punto de vista de la salud de las personas si se utiliza como combustible doméstico [10]. El líquido, como se ha dicho, puede ser transportado y usado como combustible, y también presenta mayor densidad energética que la biomasa original. Finalmente, el gas de pirólisis puede ser llevado a combustión dentro del propio proceso para proporcionar la energía necesaria para llevarlo a cabo.

Una breve introducción al contexto en el que se está trabajando y por el cual se cree que el raquis podría ser de gran utilidad se refleja en los siguientes párrafos.

En la actualidad muchas son las hectáreas cultivadas con plataneros. La FAO estimaba una superficie mundial dedicada al cultivo del banano de unos 9 millones de hectáreas en el año 2000 [11]. Estos tipos de cultivos la aplicación de abundantes fertilizantes químicos, cada vez en mayor proporción, descuidando el uso de materia orgánica como fuente de biofertilizante. La falta de conciencia del personal que maneja las plantaciones de banano se ve reflejada en que la mayoría se arroja en las orillas de los caminos y carreteras, ocasionando contaminación ambiental. Lo ideal sería utilizarlos para que se descompongan en fertilizantes orgánicos con el objetivo de que se recuperen en la mayor parte posible los nutrientes extraídos y mejore la productividad bananera.

El raquis como fertilizante orgánico facilita la asimilación de las sustancias inorgánicas que necesitan las plantas, gracias a la proliferación de millones de microorganismos que ayudan a solubilizar los nutrientes esenciales para que haya un equilibrio metabólico en los tejidos de la planta, lo cual le permite un alto grado de resistencia y tolerancia a problemas fitopatológicos, inherentes al cultivo del banano.

El banano es una planta de muy rápido crecimiento que requiere para su normal desarrollo y producción de una buena cantidad de nutrientes, los cuales deben estar disponibles en el suelo como son: Nitrógeno (N), Fósforo (P), Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Azufre (S), Zinc (Zn), Boro (B), Molibdeno (Mo), Hierro (Fe) y Cobre (Cu), entre otros, los cuales pueden ser aportados por el suelo, residuos de cosecha o por fertilizantes químicos y orgánicos [12].

Tabla 2. Características de las diferentes partes de la banana.

Parte de la planta	%N	%P	%K	%Ca	%Mg	%S
Pulpa	0,76	0,09	1,7	0,01	0,13	0,11
Cascara	1,25	0,14	6,04	0,28	0,15	0,08
Raquis	1,65	0,21	13,44	0,28	0,18	0,22

En la tabla anterior (Tabla 2) se muestra el porcentaje en nutrientes que tiene cada parte de la planta y se observa que el raquis es el más nutrientes tiene. Por lo tanto puede ser el más interesante para estudiarlo desde el punto de vista de enmienda orgánica de suelos.

Objetivos

Una vez definida la pirólisis y presentados los factores más influyentes a tener en cuenta, en este apartado se exponen los principales objetivos a desarrollar en el presente trabajo.

Después de cosechar el plátano o el banano, el raquis (vástago) se convierte en un residuo de cosecha subutilizado, y distribuido de manera dispersa en los puntos de cosecha de la plantación. De este modo, presenta los inconvenientes antes citados respecto a los residuos agrícolas en general, por lo que la aplicación de un proceso de pirolisis podría resultar conveniente para su valoración.

Así pues, el objetivo de este trabajo de fin de grado va a ser estudiar la distribución y las propiedades que presentan los productos resultantes de una descomposición térmica (pirólisis), considerando varias temperaturas, de cara a que posteriormente pudiese ser considerado si su aprovechamiento termoquímico puede ser de interés para la producción de combustibles, adsorbentes, enmienda orgánica de suelos, etc. No existen prácticamente estudios en bibliografía sobre la descomposición térmica del raquis de banano y la caracterización de sus productos.

Esta descomposición térmica se realiza a pequeña escala, en un reactor de lecho fijo, principalmente debido a la escasa disponibilidad del raquis de banano, procedente de Ecuador, y a la facilidad de manejo de reactores de laboratorio de pequeño tamaño. Las cantidades de raquis introducidas en el reactor tienen una masa alrededor de los 100 gramos. Esta masa ha sido elegida tras considerar que era la más apropiada en relación con el tamaño de reactor utilizado.

Las condiciones de pirolisis aplicadas en el reactor de lecho fijo corresponden a la denominada pirolisis lenta. En este caso concreto, se escogió un rango de temperaturas de trabajo entre 400 y 600°C. Y una velocidad de calentamiento de

5°C/min, sin utilizar gases inertes para el arrastre de los productos volátiles generados en el proceso.

MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

El objetivo de este apartado consiste en describir la instalación empleada, así como de las propiedades con las que cuenta la biomasa utilizada para el estudio y el proceso experimental que se ha llevado a cabo para la realización de los diferentes experimentos.

Materiales

Biomasa

El material utilizado como biomasa se denomina “Raquis de banano”, el cual es proveniente de Ecuador. La causa de su elección está debida a que cuando se cosecha el racimo del banano, solo se está utilizando del 20 al 30% de su biomasa quedando de un 70 a 80% por utilizar, lo que está generando un gran problema ambiental debido a la gran cantidad de residuo que se produce.

Las muestras recibidas son unos pedazos de material de alrededor de 5 centímetros, las cuales han sido reducidas a muestras de menor tamaño para poder introducir las mejor en el reactor y conseguir introducir muestras de 100 gramos.

Al realizar los diferentes experimentos por duplicados en el laboratorio se han obtenido, tras realizar una media aritmética, los siguientes datos del material de partida.

La Tabla 3 recoge los valores medios del análisis del raquis, en comparación con los valores medio de diferentes maderas lignocelulósicas (en base seca), que sirven de referencia [13].

Tabla 3. Comparación de las características del raquis frente a madera lignocelulósica.

Material	Raquis	Madera lignocelulósica
Poder Calorífico (J/g)	12698 ± 84.15	15040
Porcentaje de cenizas	29% ± 0.18	0.07%
Porcentaje de humedad	6.87% ± 0.004	0%
Porcentaje de volátiles	51.26% ± 1.27	58.69%
Carbón fijo	12.87 ± 1.424	41.24

La humedad es un factor importante debido a que las tecnologías de conversión térmica requieren materia prima con un contenido de humedad menor al 50%. Debido a esto la biomasa procedente de especies leñosas es ideal para las rutas de conversión térmica. El poder calorífico de un material es una expresión de su contenido en energía liberada cuando se combustiona en el aire. En el caso del raquis, el poder calorífico

(PCS) es bajo (12698 J/g) si lo comparamos con la media de maderas lignocelulósicas (15040 J/g). Esto es debido a las diferencias en la relación contenido en carbono fijo/contenido en materia volátil existentes entre el raquis y las diferentes maderas. El contenido de materia volátil, que es la es la porción que puede ser principalmente transformada en gas y líquido de pirólisis, es muy parecido en el raquis (51.26%) y en las diferentes maderas (58.69%). El contenido de cenizas es bastante más mayor en el raquis (29%) que en las maderas (0.07%), debido principalmente a la acumulación de nutrientes en esta parte de la planta, mencionada con anterioridad.

Análisis elemental

En la Tabla 4 se reflejan los datos obtenidos al realizar el análisis elemental en el laboratorio mediante un analizador elemental LECO.

Tabla 4. Análisis elemental de la materia prima (raquis).

% Carbono	% Hidrógeno	% Nitrógeno	% Azufre
35.33 ± 0.18	5.07 ± 0.03	0.55 ± 0.03	0.23 ± 0.008

El oxígeno será igual a:

$$\%Oxígeno = 100 - \%Cenizas - \%Hidrógeno - \%Nitrógeno - \%Azufre \quad \text{Ecuación 1}$$

En la Tabla 5 se representa el análisis elemental en base libre de cenizas. Para calcular el porcentaje de cada elemento se ha utilizado la Ecuación 2.

$$\%Elemento \text{ sin cenizas} = 100 * \%Elemento \text{ con ceniza} / (100 - \%Cenizas) \quad \text{Ecuación 2}$$

Tabla 5. Análisis elemental en base libre de cenizas.

%Carbono	%Hidrógeno	%Nitrógeno	%Azufre	%Oxígeno
49,76	7,14	0,77	0,32	42,01

Con estos resultados obtenidos es más correcto compararlos con una biomasa lignocelulósica.

Sistema y procedimiento experimental

Se ha realizado la experimentación a escala de laboratorio, en un reactor de pirólisis y con una instalación personalizada para este caso (Por ejemplo, solo se ha utilizado un condensador debido al poco líquido que se produce).

Las muestras de residuos han sido sometidas a pirólisis en experimentos realizados por duplicado con el efecto de estudiar el efecto de la temperatura (en el rango 400-600°C) en la distribución de productos de pirólisis y en sus propiedades. El sistema experimental se calienta a una velocidad de calentamiento previamente fijada (5°C/min), por tanto estamos en condiciones de pirólisis lenta.

En la instalación contamos con un reactor de lecho fijo el cual opera a volumen constante. La alimentación de la biomasa se realiza, de forma discontinua, previamente al inicio del experimento. No se emplea un flujo de gas inerte (por ejemplo de N_2 , como habitualmente se hace en algunos sistemas experimentales de este tipo), sino que los propios gases y volátiles generados durante el proceso van saliendo gradualmente del reactor a medida que aumentan la temperatura del mismo [14].

A continuación se explica y esquematiza el procedimiento experimental llevado a cabo para la realización de los experimentos (Figura 5).

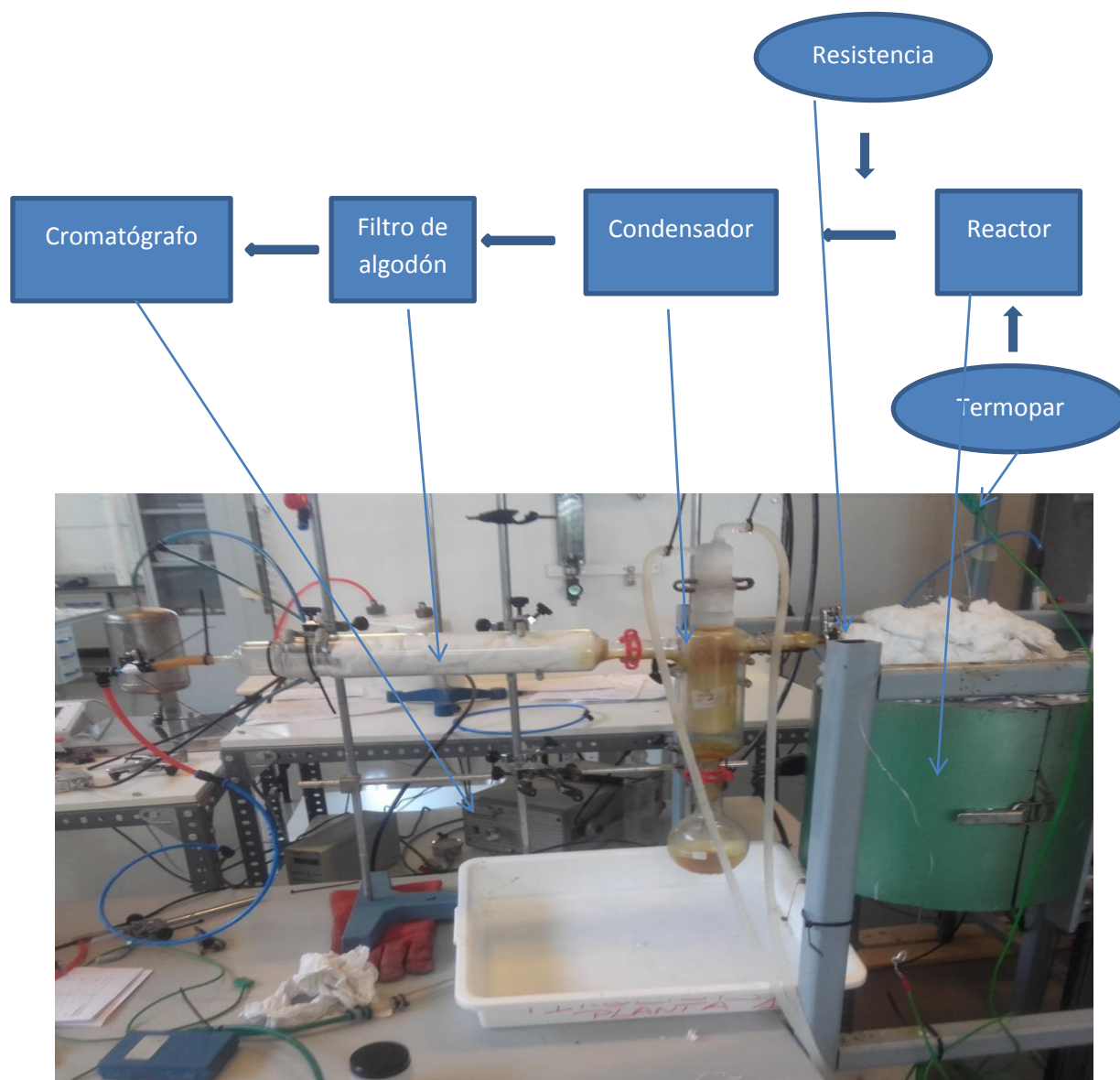


Figura 5. Fotografía de la instalación experimental utilizada en este trabajo.

El procedimiento realizado es el siguiente. Se introduce la biomasa en el reactor (alrededor de 100 gramos) y se cierra perfectamente apretando todas sus tuercas y tornillos. El reactor se introduce y se alinea en el horno. A este se le añade la resistencia térmica y el termopar, que actúa como indicador de temperaturas. Debido al pequeño tamaño del reactor y la baja velocidad de calentamiento aplicada, es de esperar que no se produzcan grandes variaciones (perfiles) de temperatura a lo largo del lecho durante los experimentos. Además, y debido también al pequeño tamaño de reactor utilizado, introducir más termopares resultaría difícil.

Una vez introducido se aísla perfectamente del exterior, para que no haya pérdidas de calor, con lana de vidrio. Se une el reactor con el condensador. Este último está siempre bien refrigerado y a una temperatura constante de 0°C mediante recirculación externa de una mezcla de agua y etilenglicol a esa temperatura. Debido a este cambio de temperatura que se produce entre el condensador y el reactor se produce la condensación de gran parte del líquido, que queda retenido en el matraz que va unido por la parte inferior al condensador.

El gas que sale del condensador se hace pasar por un filtro de algodón, de esta forma conseguimos retener todo el líquido posible ya que el algodón consigue retener las partículas de líquido en forma de aerosol presentes en el gas. Una vez atravesado el algodón, el gas sin presencia de líquido, es analizado por el cromatógrafo (Agilent MicroGC 3000A) que analiza en semicontinuo la composición del gas de salida y posteriormente expulsado a una campana de extracción.

Una vez que se tiene la instalación montada, se programa el horno para que describa una rampa de 5°C por minuto y se eleva hasta la temperatura deseada. Tras alcanzar dicha temperatura se deja reposar 30 minutos. Una vez acabado el experimento se recogen por separado la fase sólida y líquida para analizarlas posteriormente.

Cálculos realizados

Para poder llegar a los resultados obtenidos se ha tenido que realizar una serie de cálculos, los cuales se reflejan por una serie de ecuaciones.

El dato principal que se obtiene de un experimento de pirólisis es la distribución de productos, producción que se obtiene de cada fase (sólido, líquido y gas). El rendimiento obtenido se expresa en porcentaje y se calcula mediante la Ecuación 3:

$$\text{Rend a producto} = \frac{\text{peso de la fracción producto obtenido}}{\text{peso inicial de madera}} * 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

El porcentaje de fracción gaseosa obtenida no se determina directamente, sino que se obtiene por diferencia de rendimientos (Ecuación 4).

$$\text{Rendimiento a gas (\%)} = 100 - \text{Rend Liq(\%)} - \text{Rend sól (\%)} \quad \text{Ecuación 4}$$

Otro cálculo de especial interés es para calcular el porcentaje de oxígeno que presentan la biomasa y el char analizado. Debido a que el porcentaje de cenizas es tan elevado en este material, se ha considerado que se trabaja con una base libre de cenizas. Así pues, el porcentaje que tenemos de oxígeno se calculará como (Ecuación 5):

$$\%Oxígeno = 100 - \%Carbono - \%Hidrógeno - \%Nitrógeno - \%Azufre \quad \text{Ecuación 5}$$

Perfil de temperaturas

Para la realización de los experimentos se ha programado el horno para que llegue a su temperatura máxima siguiendo el recorrido fijado por una rampa que asciende con un perfil de 5°C por minuto.

Para cada temperatura máxima se han realizado dos experimentos de los que se ha hecho una media del perfil de temperatura obtenido.

Las Figuras 6, 7 y 8 muestran la evolución de la temperatura dentro del reactor de pirólisis en los experimentos realizados. También muestra la derivada con respecto al tiempo de esa temperatura. Los picos en la curva de la derivada suponen un aumento de la velocidad de calentamiento de la muestra debido a fenómenos que se producen dentro del lecho (hay que recordar que se programa un aumento de temperatura fijo de 5 °C/min), por lo que picos positivos en esta curva suelen indicar fases exotérmicas de la pirólisis (excluyendo la fase inicial de calentamiento de la muestra de raquis y secado). De la misma manera, desviaciones en negativo respecto al valor base de 5 °C/min pueden suponer efectos endotérmicos asociados a la descomposición térmica de la biomasa.

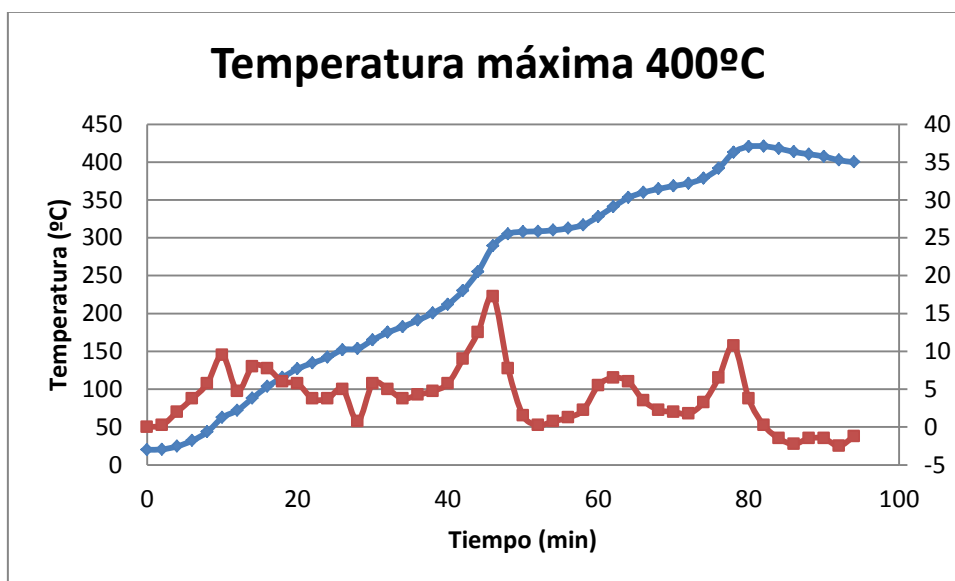


Figura 6. Temperatura y derivada de la temperatura a 400°C

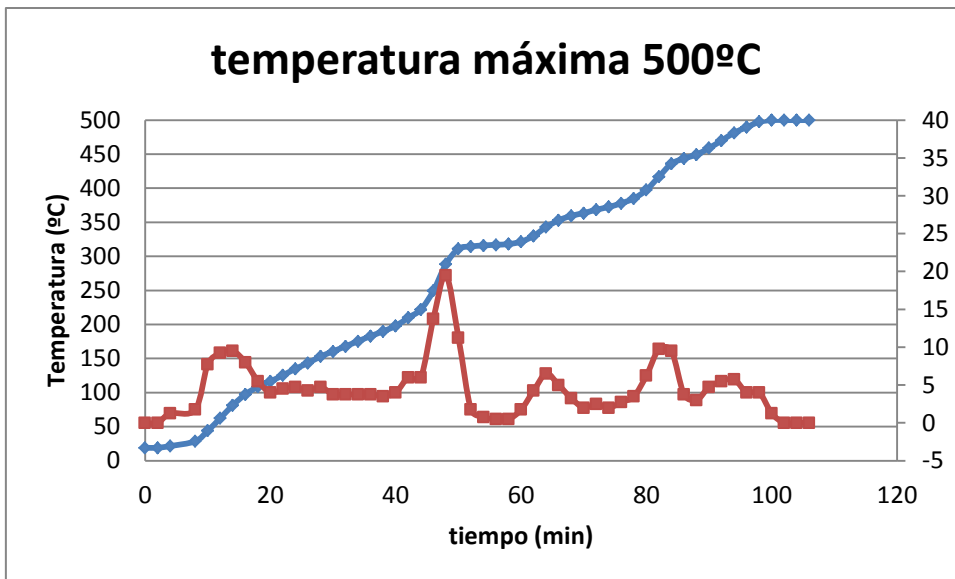


Figura 7. Temperatura y derivada de la temperatura a 500°C.

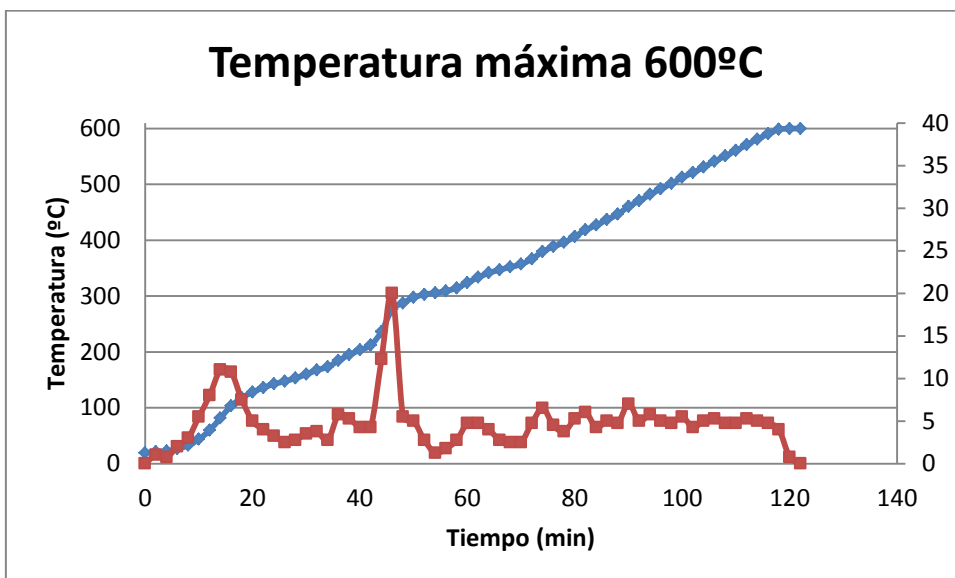


Figura 8. Temperatura y derivada de la temperatura a 600°C

Los perfiles de temperaturas obtenidos en las Figuras 6, 7 y 8 muestran linealidad, excepto a una temperatura de aproximadamente 280°C, en la cual en todas las gráficas se observa un aumento de temperaturas por encima de la linealidad, y unos picos positivos en la derivada temporal. Además, en las gráficas de los experimentos a 400 y 500 °C se observan otros dos picos exotérmicos a temperaturas aproximadas de 325 y 425 °C respectivamente. Sin embargo, en el experimento llevado a cabo a 600 °C no se observan estos picos con claridad.

Estos perfiles de temperaturas son muy parecidos a los obtenidos por Di Blasi [15] en uno de sus artículos, que trataba sobre la evidencia de exotermicidad durante la pirolisis de diversas biomásas. En el que se atribuyó que el primer pico era causado por

la descomposición de la hemicelulosa y que el segundo pico era debido a la descomposición de restos de lignina, ambos procesos exotérmicos.

El carácter endotérmico y exotérmico de la reacción también puede depender de si se modifican los rendimientos y propiedades de los productos. Por ejemplo si se favorece la actividad de reacciones secundarias se observa un carácter más exotérmico, como se ha comentado anteriormente [15].

Así pues, como conclusión, en nuestra gráfica se observan dos grupos de eventos exotérmicos que están separados por uno endotérmico o térmicamente neutral que se han vinculado a la degradación primaria y secundaria de hemicelulosa (para el primer pico) y lignina (para el segundo y tercer pico). La cantidad absoluta de calor liberado también es altamente dependiente de las propiedades de la materia prima utilizada [3].

RESULTADOS OBTENIDOS

En este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos mediante la realización de los experimentos. Este apartado se va a dividir en dos subapartados que son la distribución de productos (donde se comparan los diferentes productos obtenidos) y la caracterización de productos (donde se analizan por separado los diferentes productos obtenidos).

Como se ha mencionado anteriormente se han realizado los experimentos por duplicado, de esta forma se ha asegurado la reproducibilidad de los resultados. Por tanto en muchas ocasiones se mostrará una media aritmética de estos datos.

En la siguiente representación (Figura 9) se muestra la variación de los productos obtenidos en cada experimento, observándose el porcentaje en masa que ocupa cada uno respecto de las diferentes temperaturas a las que se trabaja.

Distribución de los productos

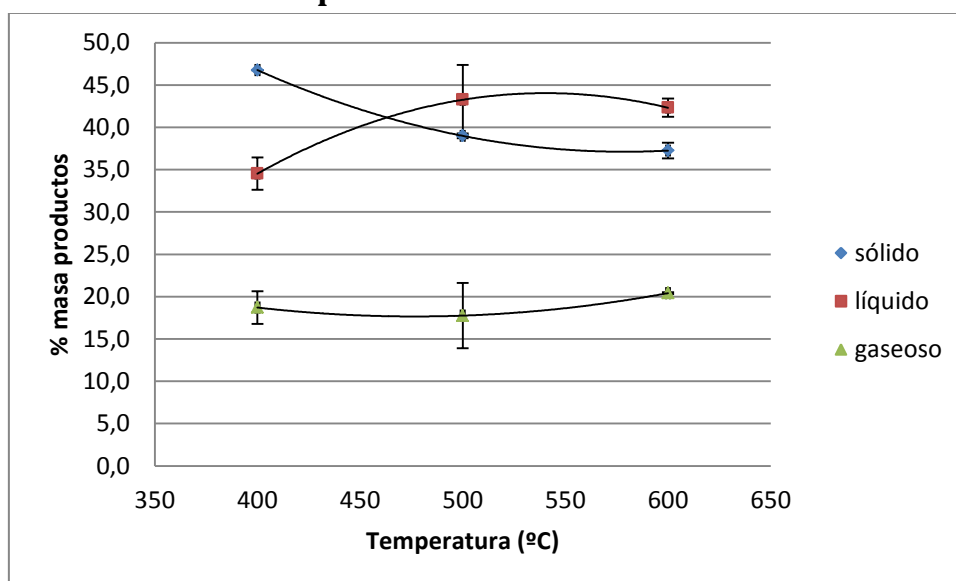


Figura 9. Distribución de los productos frente a la temperatura. Las líneas que conectan los puntos experimentales se han trazado para una mejor visualización de los datos.

La distribución de productos se ve afectada por la temperatura máxima a la que se realiza la pirólisis. Por ejemplo si el objetivo buscado es conseguir un mayor rendimiento a líquido, la temperatura óptima que se necesitaría fijar sería entre 500 y 550°C, si bien en este caso otro tipo de reactores sería más indicado para este fin (reactores de pirólisis rápida, como los de lecho fluidizado). Como se observa, el mayor

punto de la línea que representa el líquido se produce a las temperaturas anteriormente nombradas. Una vez llegados a los 600°C el porcentaje de masa líquida comienza a mantenerse constante. Si se quiere combinar el alto rendimiento de líquido con una obtención eficaz de sólido, alrededor de 500°C también puede ser el punto donde se obtienen elevados porcentajes de las dos fases, sólidos y líquidos.

El rendimiento a gas, al contrario que los dos anteriores se ve incrementado conforme se va aumentando la temperatura del reactor.

Los resultados obtenidos son semejantes a estudios previos de pirólisis a escala de laboratorio con materiales biomásicos en condiciones similares en cuanto a reactor usado y a temperaturas aplicadas.

Según diversos autores, a temperaturas bajas la materia volátil se evapora lentamente y predominan las reacciones de carbonización. Al aumentar la temperatura de pirólisis la liberación de materia volátil es más rápida y el rendimiento a líquido aumenta. El aumento del rendimiento a gas con el incremento de la temperatura máxima de pirólisis se debe al craqueo secundario de los vapores de pirólisis, y también a la descomposición secundaria del char [16].

Diagrama de Van Krevelen

Para la representación del análisis elemental resulta interesante exponer el diagrama de Van Krevelen, que se muestra en la Figura 10, y donde se representan la relación atómica H/C frente a la relación O/C. Bajos valores de ambos ratios (extremo izquierdo inferior de la gráfica) indican que el material combustible representado se asemeja al carbón mineral en cuanto a su composición. Por el contrario, altos valores de H/C y O/C son característicos de las biomásas lignocelulósicas.

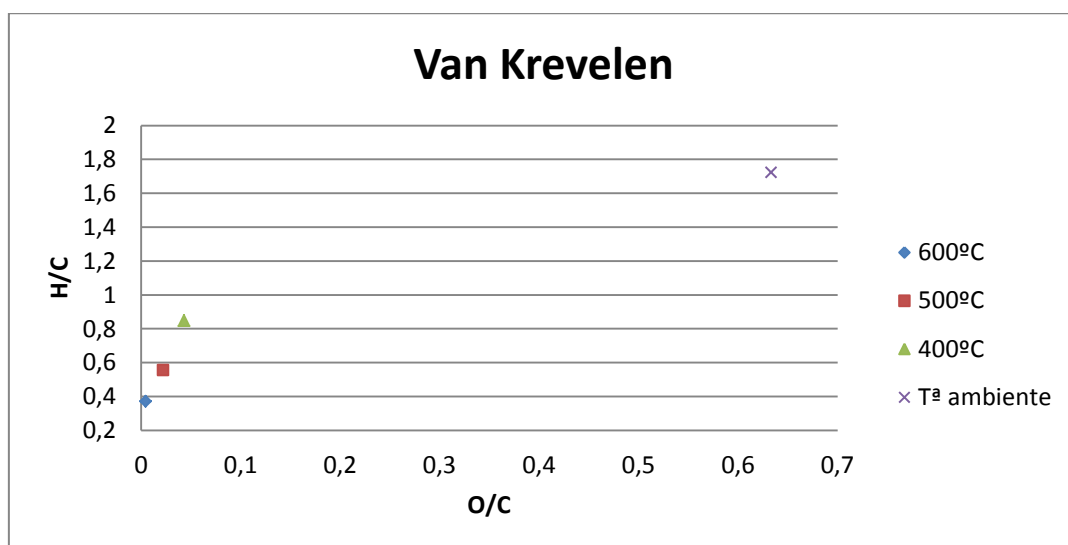


Figura 10. Diagrama de Van Krevelen para el sólido.

Las series de datos en la Figura 10 representan tanto la biomasa original (raquis) como los chares obtenidos en los experimentos a las diferentes temperaturas, observándose en la esquina inferior experimento a mayor temperatura.

En este diagrama se observa que al aumentar la temperatura disminuye el valor en el eje de abscisas y en el de ordenadas. Esto es debido a un progresivo enriquecimiento en carbono. al aumentar la temperatura de pirólisis, debido a la descomposición térmica del material y en consecuencia a la liberación de volátiles que contienen relativamente mayores cantidades de H y O. Por tanto, los chares obtenidos se asemejan en cuanto a su composición elemental y a grandes rasgos en sus propiedades como combustible, a carbones (aunque sin tener en cuenta su contenido en cenizas).

Esta representación concuerda con la realizada por otros autores en diferentes experimentos [17].

Caracterización de los productos

Análisis del sólido

Se han llevado a cabo los diferentes análisis para el char obtenido mediante la pirólisis a las diferentes temperaturas y para la biomasa de partida. Observando los siguientes datos nos encontramos con un char con un alto contenido en cenizas, lo que hace pensar que podría servir como enmienda orgánica. También tiene un bajo poder calorífico, por lo que a primera vista no se destinaría a su uso como combustibles. Hay que dejar claro que esto es una suposición, habría que realizar más pruebas para poder determinar el mejor destino para este char.

Poder calorífico

Se ha analizado el poder calorífico superior para el sólido obtenido en una bomba calorimétrica IKA C-2000 BASIC. Para la realización de este análisis se ha seguido el cumplimiento de la norma ASTM D3286-96.

En la siguiente figura se muestra la media aritmética de los datos de los poderes caloríficos obtenidos después de realizar los experimentos de pirólisis a las diferentes temperaturas.

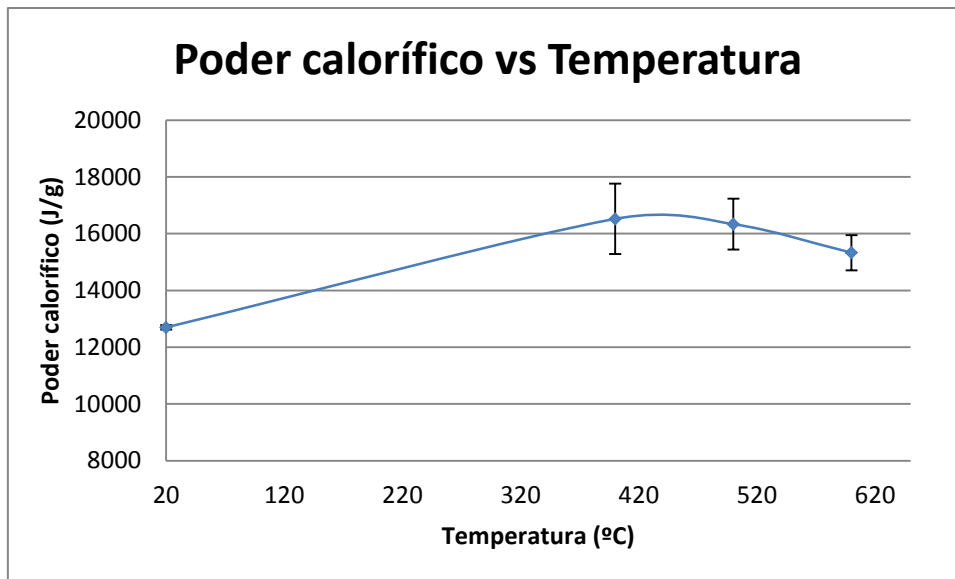


Figura 11. Representación del poder calorífico frente a la temperatura.

Recordando el poder calorífico que presentaba el material antes de realizar la pirólisis (12698 J/g) se observa que al realizar la pirólisis aumenta este poder calorífico, pero también se puede deducir gracias a los datos obtenidos que si se eleva mucho la temperatura de trabajo, este poder calorífico comienza a disminuir. Esto puede deberse a un progresivo enriquecimiento en cenizas de los chares, como se verá a continuación.

En términos absolutos, el poder calorífico de los chares obtenidos es similar al que de media puede obtenerse de materiales lignocelulósicos sin pirolizar [13]. Por tanto, no se trata de chares con alto poder calorífico. Estos valores moderados de PCS, unidos al alto contenido en cenizas, parecen aconsejar el uso de estos chares como enmienda orgánica de suelos, sobre todo teniendo en cuenta el contenido en nutrientes mostrado en la Tabla 2 para el raquis.

Este valor del poder calorífico superior se ha intentado estimar mediante la fórmula de Dulong aplicada para combustibles sólidos [18], que responde a la siguiente ecuación.

$$PCI \left(\frac{KJ}{g} \right) = 38.2 * mC + 84.9 * \left(mH - \frac{mO}{8} \right) - (0.5 + 0.12) \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde mC , mH y mO son las cantidades de carbono, hidrógeno y oxígeno respectivamente en base seca. Así pues se obtienen valores para el poder calorífico inferior. Para obtener el poder calorífico superior ha sido utilizada la Ecuación 7.

$$PCS = PCI + m_{H_2O} * h_{fg} \quad \text{Ecuación 7}$$

Tabla 6. Poder calorífico superior del sólido estimado mediante la fórmula de Dulong.

Temperatura (°C)	20	400	500	600
PCS (J/g)	11041,79	13939,27	13508,78	13588,68

Puede verse que la estimación mediante la fórmula de Dulong para el sólido estima valores de poder calorífico superior inferiores a los encontrados experimentalmente.

Porcentaje de cenizas

Para el cálculo del contenido en cenizas se ha usado la norma ISO-1171-1976. Se ha realizado un calentamiento de la muestra a 550°C en presencia de aire durante aproximadamente cinco horas (o hasta alcanzar peso constante). En estas condiciones se asegura que toda la parte volátil de la biomasa se ha liberado y que todo el carbono fijo se ha oxidado, de tal modo que el residuo resultante de este proceso se considera que es la ceniza o material inorgánico.

A continuación, en la Figura 12, se muestran los datos de cenizas que se han obtenido mediante un análisis por duplicado de cada experimento realizado a las diferentes temperaturas.

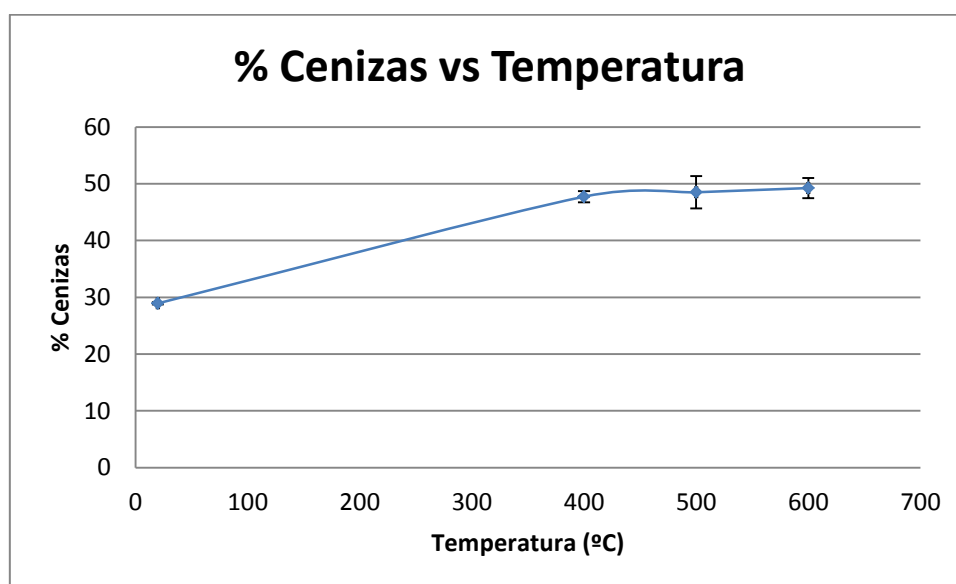


Figura 12. Representación del porcentaje de cenizas frente a la temperatura.

Tras la realización de esta medida se observa que conforme aumenta la temperatura a la que se realiza la pirólisis, el porcentaje de cenizas va aumentando. El material utilizado tiene de por sí un alto contenido en cenizas, que en proporción va aumentando a medida que la materia volátil se libera de la biomasa. El aumento de la cantidad de cenizas en los chares también provoca el descenso en su poder calorífico, comentado en el párrafo anterior. Y también permite deducir que los nutrientes

anteriormente mencionados se acumulan en esta fracción sólida, lo que resultaría beneficioso de cara a su posible uso como enmienda orgánica.

Volátiles

Se ha realizado el cálculo de volátiles mediante la norma ISO-5623-1974.

El método seguido consiste en pesar una muestra de masa ligeramente inferior a un gramo y meterla a un horno durante un tiempo determinado. La diferencia de peso obtenida tras pesar el crisol donde se encuentra la muestra a la salida del horno será el porcentaje referido a la masa de volátiles.

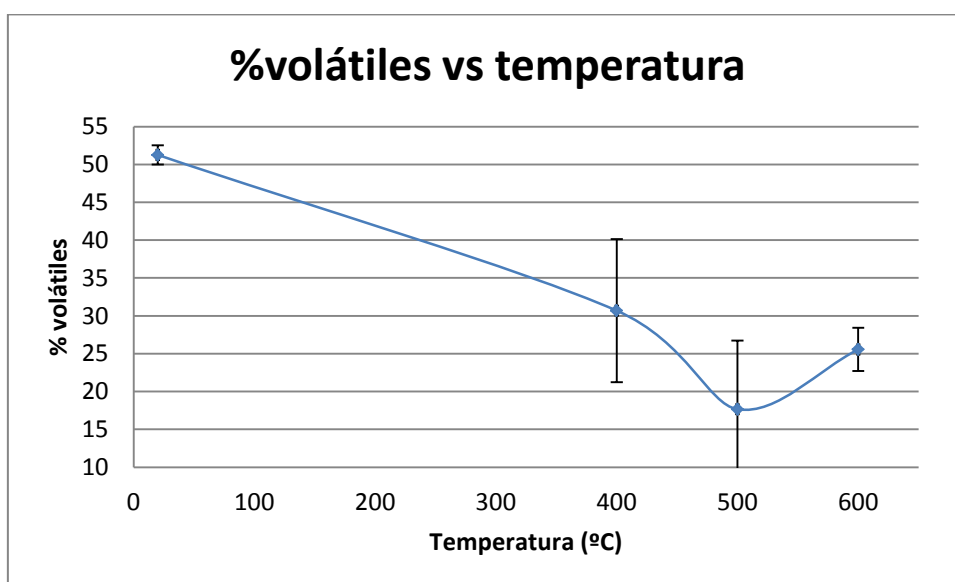


Figura 13. Representación porcentaje de volátiles frente a la temperatura.

Los datos de la Figura 13 muestran alta variabilidad, pero no se aseguran diferencias significativas.

Humedad

Para el cálculo de la humedad se ha utilizado la norma ISO-589-1981.

Se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$Wbh(\%) = 100 \times \frac{(\text{Peso inicial muestra} - \text{Peso muestra seca})}{\text{Peso muestra seca}} \quad \text{Ecuación 8}$$

La cantidad de humedad presente en la biomasa establece a priori la tecnología de conversión más adecuada. En líneas generales, los procesos de conversión termoquímica (pirólisis) son más eficientes con porcentajes de humedad por debajo del 50%.

Para la realización del siguiente gráfico se ha hecho un análisis por duplicado de los experimentos que se habían realizado por duplicado a las temperaturas de 400, 500 y 600°C.

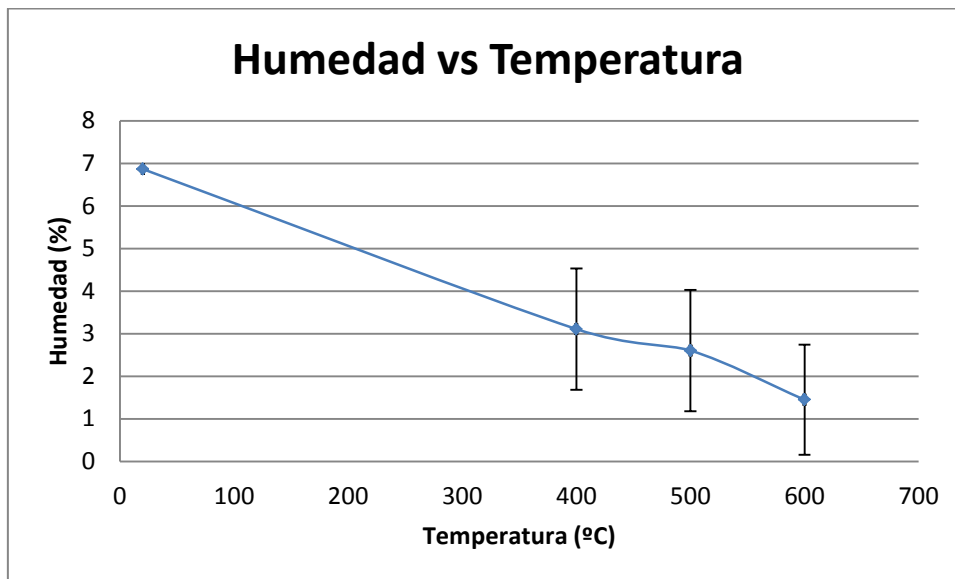


Figura 14. Representación de la humedad frente a la temperatura.

Como era esperable, el tratamiento termoquímico del raquis produce chares con menor contenido en humedad. Los chares de pirólisis de biomasa suelen presentar carácter hidrofóbico. También hay que señalar que el raquis original es un compuesto con un porcentaje de humedad muy bajo, observándose que la muestra de biomasa sin tratar apenas llega al 7% de humedad.

Análisis de los gases

A continuación se muestran las características que presentan los gases de salida. Al observar su composición de salida la principal aplicación que se le puede atribuir es como combustible debido a la baja cantidad de H_2S que presenta en su composición. Por tanto, podría utilizarse para el propio proceso de pirólisis, es decir, para proporcionar la energía necesaria para alcanzar las temperaturas adecuadas para la descomposición del raquis. Aun así, habría que realizar un estudio más minucioso para poder afirmar esta suposición.

Características y formación de los gases

Los siguientes gráficos (Figuras 15, 16, 17 y 18) muestran como se ha dicho anteriormente los gases que intervienen en el proceso y que han sido analizados por el cromatógrafo. Las curvas muestran el porcentaje por el que va variando cada gas conforme va avanzando el experimento. En las gráficas se han separado los gases

mayoritarios y minoritarios a las diferentes temperaturas para poder apreciar las curvas que realizan con mayor claridad.

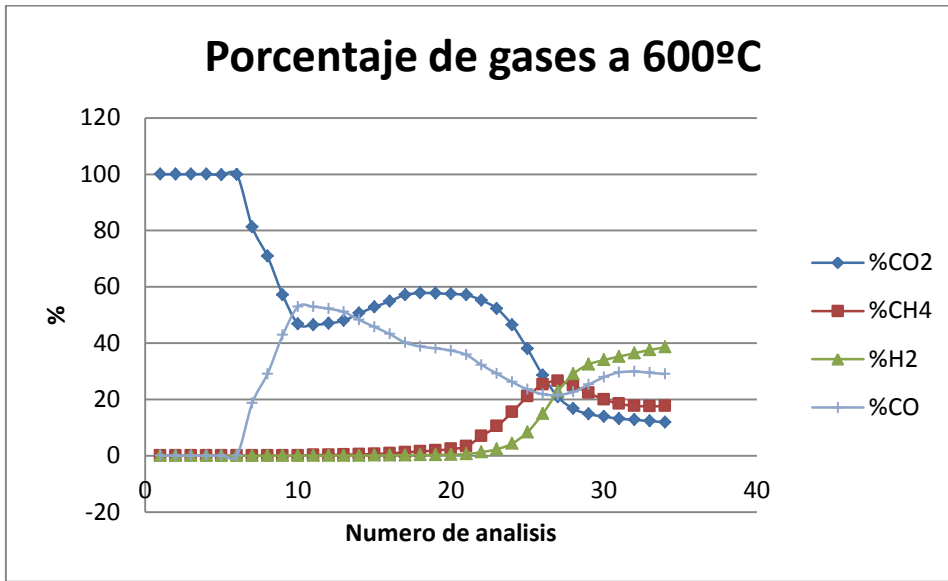


Figura 15. Análisis de los gases mayoritarios a 600°C

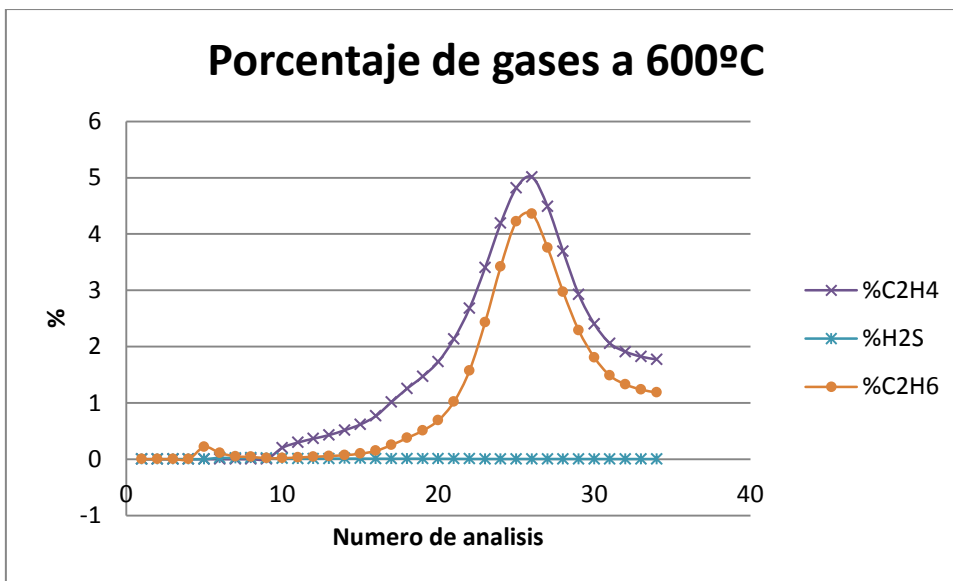


Figura 16. Análisis de los gases minoritarios a 600°C.

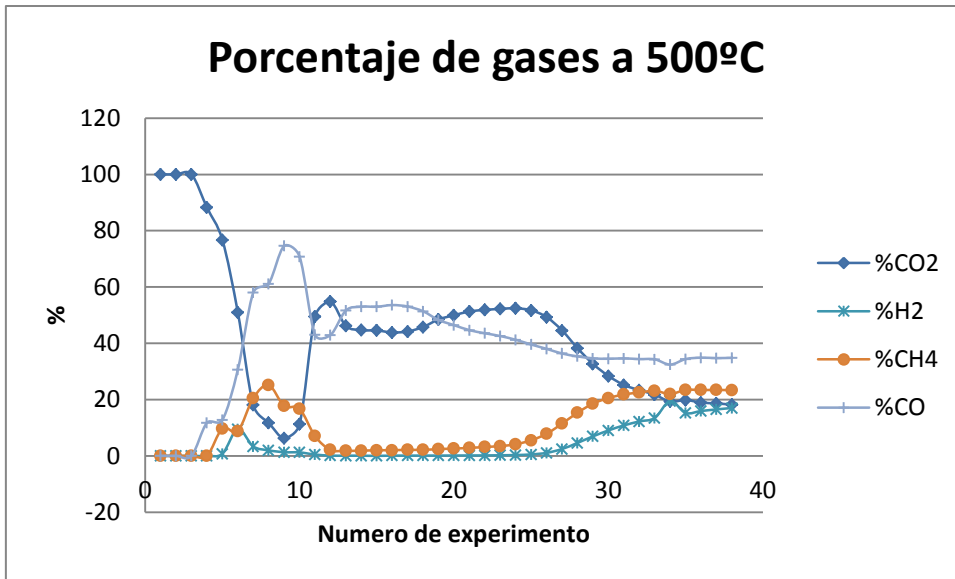


Figura 17. Análisis de los gases mayoritarios a 500°C

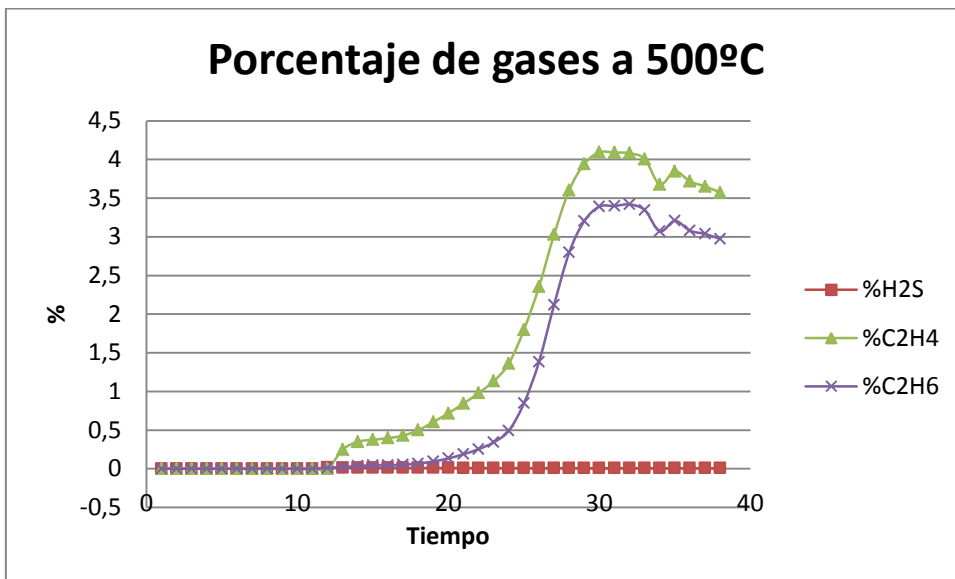


Figura 18. Análisis de los gases minoritarios a 500°C

No se ha considerado de gran importancia representar los gases obtenidos a 400 °C ya que se pueden prever con las gráficas anteriores.

Los gases producidos que han podido identificarse con el cromatógrafo son CO_2 , CH_4 , H_2 , C_2H_4 , H_2S y C_2H_6 . Se observa que inicialmente la concentración de CO_2 representa el 100% de los gases que se producen, ya que la materia prima tiende a convertirse en CO y CO_2 principalmente, pero esta concentración va cayendo conforme va aumentando el tiempo debido a la aparición de nuevos gases. La

formación del CO_2 está debida al craqueo y reformado de grupos carboxilo, carbonilo y éter termolábiles [19].

El porcentaje de H_2 empieza a cobrar más importancia conforme vamos aumentando la temperatura a la cual se realiza la pirólisis. La formación de este compuesto está debida principalmente al craqueo y la deformación de enlaces $C = C$ y grupos CH.

Finalmente nos centramos en el análisis de los hidrocarburos (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) y el monóxido de carbono (CO). Inicialmente no se aprecia la presencia de estos gases, pero conforme va pasando el tiempo y aumentando la temperatura se empieza a notar como va aumentando el porcentaje de estos gases. De acuerdo con la bibliografía, inicialmente la formación de CH_4 está debida a la fragmentación de cadenas laterales y cuando aumentamos la temperatura se debe a la ruptura de anillos aromáticos [19].

De los principales componentes mayoritarios que tenemos en este tipo de materiales (lignina, celulosa y hemicelulosas) la lignina es la que da una mayor concentración de H_2 y CH_4 . Como la descomposición principal de la lignina ocurre a temperaturas más altas que la hemicelulosa y celulosa, conforme se va aumentando la temperatura, va aumentando la concentración de estos gases. El C_2H_6 suele generarse en reacciones secundarias de craqueo de vapor. Como se puede observar no se aprecia que la concentración de C_2H_6 aumente mucho con el tiempo, esto se puede deber a que a esta temperatura de trabajo no se generen mayoritariamente estas reacciones secundarias.

En el caso del H_2S tampoco se aprecia que aumente mucho con la temperatura, esto se puede deber a que la cantidad de azufre en la biomasa inicial no es muy elevada, por lo tanto no se forma mucho H_2S [19].

Análisis del líquido

Para el análisis del líquido se han realizado los experimentos expuestos a continuación. El líquido obtenido en estos experimentos de pirólisis presenta un gran inconveniente, y es que las dos fases por las que está compuesto (fase acuosa y fase orgánica) están muy unidas. Se han intentado separar mediante centrifugación, pero sin llegar al resultado esperado.

Así pues al ver este contenido tan elevado de agua en el líquido se descartara como posible combustible y se intentaría estudiar su aplicación como pesticida [20], codigestión anaeróbica o para realizar ferti-irrigación. En cualquier caso, y como se ha comentado con el resto de productos, serían necesarios análisis posteriores para confirmar esta suposición (por ejemplo, análisis de fitotoxicidad [21]).

Análisis elemental

Se ha realizado el análisis elemental para el líquido siguiendo obteniendo los valores de nitrógeno, carbono, oxígeno y azufre. Y a partir de estos, sabiendo que el total es 100, se ha calculado el porcentaje de oxígeno por diferencia

Tabla 7. Análisis elemental del líquido obtenido en pirólisis.

Temperatura(°C)	%Nitrógeno	%Carbono	%Hidrógeno	%Azufre	%Oxígeno
400	0,8 ± 0,14	10,66 ± 1,1	9,70 ± 0,99	0,019±0,0001	78,82 ± 2,23
500	1,38 ± 0,29	11,56 ± 0,28	10,28 ± 0,08	0,018±0,0005	76,77 ± 0,65
600	0,75 ± 0,12	11,56 ± 1,46	9,94 ± 0,38	0,016±0,0004	77,73 ± 1,96

Debido al alto porcentaje en agua que presentan los líquidos, el componente mayoritario es el oxígeno. La cantidad de azufre encontrada es muy reducida, no así la de nitrógeno, que es mayor que el contenido en este elemento de la biomasa original, por lo que puede decirse que se produce una acumulación del mismo en el líquido.

Porcentaje en agua

Como se acaba de mencionar anteriormente la fase acuosa y orgánica permanecen unidas y esto imposibilita gran cantidad de análisis debido al porcentaje de agua que contiene. En la Figura 19 se muestra el porcentaje de agua que presenta a las diferentes temperaturas de pirólisis.

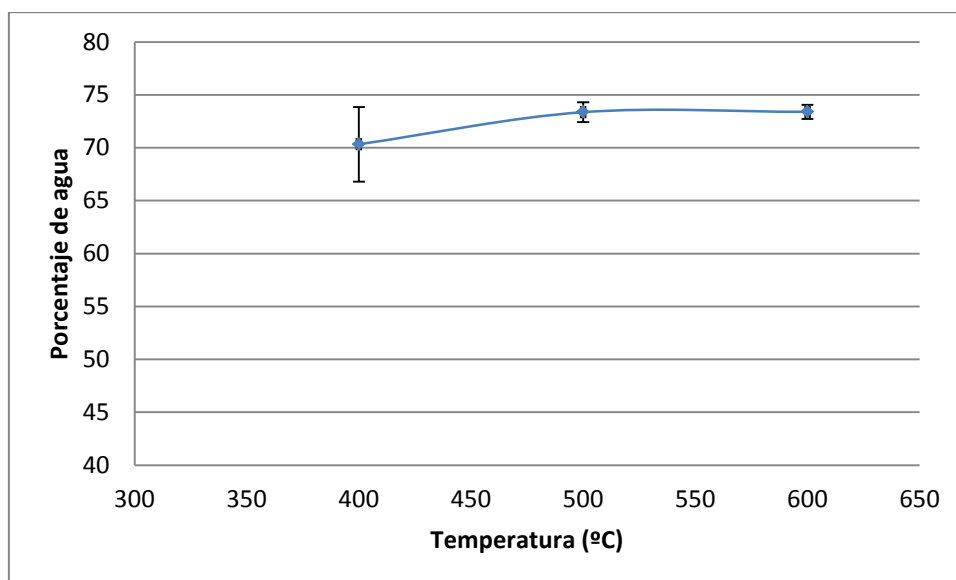


Figura 19. Porcentaje en agua del líquido respecto de la temperatura de pirolisis.

Poder calorífico

Para medir el poder calorífico del líquido se intentó realizar el mismo procedimiento llevado a cabo en el sólido, es decir utilizando la bomba calorimétrica IKA C-2000 BASIC y siguiendo la norma ASTM D3286-96, pero debido al elevado porcentaje de agua ha sido imposible esta medida, así que el poder calorífico inferior ha sido estimado mediante la estimación de Dulong para líquidos [18].

Estimación de Dulong para líquidos:

$$\text{Poder calorífico Inferior } \left(\frac{KJ}{g}\right) = 38.2 * mC + 84.9 * \left(mH - \frac{mO}{8}\right) - 0.5 \quad \text{Ecuación 9}$$

Tabla 8. Poder calorífico inferior estimado mediante la fórmula de Dulong para líquidos.

Temperatura (°C)	400	500	600
PCI (J/g)	3444,23	4491,08	4107,56

Como ya se ha indicado antes con el sólido, este material también presenta un bajo poder calorífico en el líquido.

CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo fin de grado era estudiar las características que tenía el raquis de banano tras someterlo a pirólisis, de la que se obtiene un sólido, un líquido y un gas. A partir de las características de estos productos se pueden suponer diferentes aplicaciones, siempre y cuando se realicen más experimentos para corroborar esta suposición, ya que se carecen de datos suficientes como para afirmar las posibles aplicaciones. En este sentido el presente trabajo fin de grado constituye un estudio preliminar para evaluar la viabilidad de la pirólisis como método de valorización del raquis.

Comenzando por el producto sólido o también conocido como char. Tras realizar los experimentos a diferentes temperaturas se ha obtenido un producto caracterizado principalmente por tener un alto contenido en cenizas y un bajo poder calorífico. Debido a ese alto contenido en cenizas, se sabe que va a tener un alto contenido en materiales minerales por lo que se podría utilizar como enmienda orgánica. Podría utilizarse como la propia enmienda orgánica de los cultivos de banano, ya que como se ha mencionado anteriormente necesitan un gran aporte de nutrientes para obtener una cosecha eficiente. Respecto al bajo poder calorífico que se obtiene, se descarta inicialmente su uso como combustible, ya que se precisan valores más altos de poder calorífico para que sea un buen combustible.

El líquido obtenido tiene un elevado contenido en agua por lo que usarlo como combustible no será la opción más eficiente para este. Este líquido se asemeja al líquido de purines, que es un líquido con un contenido en agua del 90%, por lo tanto apenas tiene contenido orgánico. Así pues posibles aplicaciones de este líquido podrían ser como pesticida (para ello habría que llevar a cabo pruebas de su composición tóxica), también se podría utilizar en ferti-irrigación (donde habría que realizar una caracterización más detallada y averiguar la cantidad de componentes tóxicos que presenta) y también se podría añadir a una depuradora residual como digestor anaeróbico.

El gas de pirólisis obtenido se caracteriza por que tiene un bajo contenido en H_2S , por lo tanto se podría estudiar su uso combustible ya que no produciría óxidos de azufre, que son los causantes de la lluvia ácida.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. Fonts, G. Gea, M. Azura, J. Ábrego, and J. Arauzo, "Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review *Renewable and Sustainable Energy Reviews*," vol. 16, no. 5, pp. 2781–2805, 2012.
- [2] P. Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis - Practical design*, First. Academic Press, 2010.
- [3] F. Sebastián Nogués, D. García Galindo, A. Rezeau, and J. Ábrego Garrués, *Energía de la biomasa*. Prensas Universitarias de Zaragoza, 2010.
- [4] K. Crombie and O. Masek, "Investigating the potential for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying operating conditions," *Bioresour. Technol.*, vol. 162, pp. 148–156, 2014.
- [5] J. Michael Jerry Antal, "The Art, Science, and Technology of Charcoal Production," vol. 42, no. 8, pp. 1619–1640, 2003.
- [6] A. Oasmaa and S. Czernik, "Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users," *Energy fuels*, vol. 13, no. 4, pp. 914–921, 1999.
- [7] J. A. Garcia Nunez *et al.*, "Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review," *Energy fuels*, vol. 31, no. 6, pp. 5751–5775, 2017.
- [8] B. J. Gibbons, P. . Roach, and T. . Hurley, "Crystal structure of the autocatalytic initiator of glycogen synthesis, glycogenin," vol. 319, pp. 463–477, 2002.
- [9] T. B. Reed and C. D. Cowdery, "Heat flux requirements for fast pyrolysis and a new method for generating biomass vapor," vol. 32, no. 2, pp. 79–86, 1987.
- [10] J. van Dam, "The charcoal transition: greening the charcoal value chain to mitigate climate change and improve local livelihoods," Rome, 2017.
- [11] P. Arias, C. Dankers, P. Liu, and P. Pilkauskas, *The World Banana Economy 1985-2002*. Roma, 2004.
- [12] S. Cañarte, "La agricultura orgánica: Una nueva alternativa para el desarrollo del banano en el Ecuador," Cartagena, Colombia, Oct-2002.
- [13] "ECN Phyllis classification." .
- [14] I. Kiatkamjon, K. Rafayatul, M. Joachim, and A. K. M. Sajid Latif, "Effect of self-purging pyrolysis on yield of biochar from maize cobs, husks and leaves," *Bioresour. Technol.*, vol. 218, pp. 541–551, 2016.
- [15] C. Di Blasi, C. Branca, and A. Galgano, "On the Experimental Evidence of Exothermicity in Wood and Biomass Pyrolysis," *Energy Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 19–29, 2017.
- [16] D. B. Laguerri, "Trabajo fin de grado," 2015.

- [17] E. . Gucho, K. Shahzad, E. . Bramer, N. . Akhtar, and G. Brem, "Experimental study on dry torrefaction of beech wood and miscanthus," *Energies*, vol. 8, no. 5, pp. 3903–3923, 2015.
- [18] S. Hosokai, K. Matsuoka, K. Kuramoto, and Y. Suzuki, "Modification of Dulong's formula to estimate heating value of gas, liquid and solid fuels," *Fuel Process. Technol.*, pp. 1–7, 2016.
- [19] W. S *et al.*, "Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species," *Biotechnol*, vol. 27, no. 5, pp. 562–567, 2009.
- [20] T. Laurençon V, B. D. Mattos, P. H. . Cadernartori, and W. L. E. Magalhães, "Bio-oil from a fast pyrolysis pilot plant as antifungal and hydrophobic agent for wood preservation," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 122, pp. 1–6, 2016.
- [21] Y. Li *et al.*, "Phytotoxicity assessment on corn stover biochar, derived from fast pyrolysis, based on seed germination, early growth, and potential plant cell damage," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. 12, pp. 9534–9543, 2015.

ANEXOS

ANEXO 1: Datos obtenido en el laboratorio.

Poder calorífico

El poder calorífico es la energía química del combustible que puede ser transformada directamente en energía térmica mediante un proceso termoquímico de oxidación (combustión). Esta propiedad suele expresarse en unidades de energía por unidades de masa (generalmente J/g, KJ/Kg o Kcal/Kg). Su valor se determina experimentalmente mediante un equipo denominado bomba calorimétrica.

Existen dos formas de expresar el poder calorífico de un combustible. Si tras la combustión, el agua formada en los gases de combustión (proveniente de la humedad o de la oxidación del hidrógeno) se encuentra en forma líquida, se obtiene el poder calorífico superior (PCS). Si permanece en forma de vapor se obtiene el poder calorífico inferior (PCI).

Tabla A1. Datos del poder calorífico superior del sólido obtenido en laboratorio.

Temperatura (°C)	PCS (J/g)
20	12638
20	12757
400	17547
400	17635
400	15477
400	15423
500	16928
500	17278
500	15627
500	15504
600	15713
600	15885
600	15223
600	14497

Cenizas

El contenido en cenizas para cada análisis realizado en el laboratorio se refleja en la Tabla A2.

Tabla A2. Datos determinados en el laboratorio para estimar el porcentaje en cenizas del sólido.

Crisol vacío (g)	Muestra (g)	Crisol + Mues final(g)	Cenizas(g)	Porcentaje cenizas (%)
34,65	0,84	35,07	0,40	46,91
39,26	0,83	39,66	0,39	47,27
35,02	0,83	35,49	0,41	49,11
42,21	0,85	42,68	0,41	47,60
35,02	0,82	35,53	0,40	48,39
34,65	0,72	35,09	0,38	51,89
42,20	0,69	42,60	0,31	44,97
39,26	0,70	39,68	0,34	48,75
34,97	0,83	35,51	0,39	46,90
32,21	0,79	32,76	0,40	50,28
36,40	0,76	36,83	0,39	50,91
36,35	0,76	36,78	0,37	48,86
34,25	0,98	34,54	0,29	29,06
34,65	0,92	34,92	0,26	28,80

Humedad

Tabla A3. Datos obtenidos en el laboratorio para el cálculo de la humedad del sólido.

Temperatura (°C)	Peso crisol (g)	Muestra (g)	Peso final (g)	Muestra final (g)	Humedad (%)
400	45,67	0,83	46,49	0,82	1,29
400	46,83	0,75	47,54	0,71	4,53
400	44,01	0,76	44,75	0,74	2,72
400	47,12	0,67	47,76	0,64	3,89
500	46,15	0,75	46,89	0,73	2,91
500	46,02	0,74	46,73	0,72	3,19
500	44,93	0,70	45,63	0,70	0,53
500	47,38	0,73	48,08	0,70	3,78
600	50,57	0,79	51,34	0,76	2,69
600	47,16	0,69	47,85	0,69	0,36
600	45,10	0,74	45,84	0,74	0,30
600	45,63	0,69	46,30	0,68	2,45
20	52,07	0,88	52,89	0,82	6,86
20	45,18	0,85	45,98	0,80	6,87

Volátiles

Tabla A4. Datos determinados en el laboratorio para el cálculo de volátiles.

Temperatura (°C)	Crisol vacío (g)	Muestra (g)	Crisol + cenizas (g)	Volátiles (%)
400	58,60	0,78	59,07	39,89
400	63,71	0,78	64,35	18,02
400	56,35	0,79	56,86	35,37
400	57,89	0,74	58,41	29,47
500	60,86	0,76	61,57	6,60
500	53,38	0,81	54,08	14,08
500	53,32	0,83	53,96	23,43
500	56,54	0,78	57,11	26,52
600	51,45	0,77	52,00	28,84
600	52,78	0,79	53,36	26,90
600	54,63	0,82	55,25	23,95
600	62,41	0,97	63,16	22,52
20	64,95	0,86	65,36	52,16
20	59,25	0,89	59,69	50,36

Análisis elemental del líquido

Tabla A5. Datos del análisis elemental de líquido

Temperatura (°C)	%Nitrógeno	%Carbono	%Hidrógeno	%Azufre
600	0,87	13,14	9,67	0,016
600	0,85	12,46	10,14	0,015
600	0,64	10,24	9,58	0,016
600	0,65	10,38	10,39	0,016
400	0,91	11,26	9,96	0,019
400	0,91	11,25	10,14	0,019
400	0,76	11,12	10,46	0,019
400	0,61	9,00	8,25	0,019
500	1,12	11,40	10,20	0,019
500	1,12	11,44	10,26	0,018
500	1,64	11,98	10,25	0,018
500	1,63	11,41	10,39	0,018

Análisis elemental del sólido

Tabla A6. Análisis elemental del sólido

temperatura (°C)	%Nitrógeno	%Carbono	%Hidrógeno	%Azufre
400	1,47	45,75	3,30	0,23
400	1,54	45,64	3,21	0,22
400	1,36	44,08	3,61	0,22
400	1,40	44,01	2,55	0,23
500	1,47	48,49	2,33	0,17
500	1,70	45,67	2,17	0,15
500	1,70	44,95	2,11	0,27
500	2,24	44,54	1,90	0,30
600	1,28	49,66	1,63	0,36
600	0,86	48,59	1,62	0,44
600	0,80	46,19	1,31	0,34
600	1,12	45,74	1,32	0,38
20	0,57	35,46	5,09	0,22
20	0,53	35,20	5,05	0,23