



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Biochar a partir de cañote de maíz: estudio preliminar
del efecto de la presión y temperatura de pirólisis en el
rendimiento y la calidad del producto

Autor

Bárbara Baguer Canales

Director

Joan J. Manyà Cervelló

Escuela Politécnica Superior
2015

AGRADECIMIENTOS A:

Joan Manyá Cervelló por su labor como director, su profesionalidad, disponibilidad, colaboración y atención a lo largo de todo el proyecto.

Manuel Azuara Medel por su colaboración y ayuda tanto para el montaje del reactor de pirólisis como para el desarrollo de los experimentos.

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

José Antonio Boné por el suministro de cañote de maíz para la realización del presente trabajo.

Darío Alvira Dobón y Eva María Saíz Medina por su ayuda en el montaje de la plata de pirólisis y puesta a punto de los experimentos.

RESUMEN

El cañote de maíz es un tipo de biomasa residual a la que actualmente no se le da ninguna utilidad. El presente trabajo se centra en la pirólisis lenta de esta biomasa como vía de valorización, con el objeto de establecer las condiciones óptimas de presión y temperatura para obtener un biochar con alta estabilidad. La producción de biochar proporciona beneficios ambientales debido a sus propiedades, tanto de retención de CO₂ como de mejora de las propiedades de los suelos agrícolas. Para este trabajo, se han utilizado una termobalanza y un reactor de pirólisis de lecho fijo. Se ha evidenciado que la temperatura final de 650°C es la más óptima para trabajar en termobalanza. Por otra parte, el reactor de pirólisis muestra mejores resultados que la termobalanza, debido a su configuración, mayor tamaño de partícula y cantidad de muestra utilizados. Asimismo, se ha observado una influencia negativa de la temperatura en la producción de char, y una no influencia de las variables para el rendimiento a carbono fijo. Por otro lado, respecto a las variables de % de carbono fijo y ratios H/C y O/C, se ha comprobado que altas temperaturas y presiones favorecen la estabilidad del biochar. Con respecto al gas de pirólisis, un aumento de la temperatura final y la presión incrementan los rendimientos. Un aumento de la presión y la temperatura favorece la formación de CH₄ y H₂, y disminuye la producción de CO.

Palabras clave: cañote de maíz, biochar, pirólisis, estabilidad, temperatura, presión, secuestro CO₂

ABSTRACT

Corn stover is a type of residual biomass that currently is not given any value. This report is focused on this biomass slow pyrolysis as a waste valorization procedure, in order to establish the optimal conditions of pressure and temperature to obtain a high stable biochar. Biochar production offers some environmental benefits because of its properties, both CO₂ retention and improvement of the properties of agricultural soils. For this report, a thermobalance and a pyrolysis fixed bed reactor have been used. It has been shown that the final temperature of 650°C is the most optimal to work in thermobalance. Moreover, the pyrolysis reactor shows better results than the thermobalance, due to its configuration, larger particle size and amount of sample. Furthermore, it has been observed a negative influence of temperature on char production, and a no influence of the variables for the fixed carbon yield. On the other hand, regarding the % fixed carbon and H/C and O/C ratios, it has been observed that higher temperatures and pressures favors biochar stability. Regarding the pyrolysis gas, increasing the final temperature and pressure increases yields. Rising the pressure and temperature favors the formation of H₂ and CH₄, at the expense of CO production.

Key words: corn stover, biochar, pyrolysis, stability, temperature, pressure, CO₂ retention

ÍNDICE

1. Introducción	pg 1
1.1 El concepto de biochar	pg 1
1.2 Producción de biochar como vía de valorización de biomasa residual	pg 3
2. Antecedentes	pg 10
2.1 Rendimiento de biochar según las condiciones de operación	pg 11
2.2 Propiedades de biochar según las condiciones de operación	pg 13
2.2.1 Estabilidad	pg 14
2.2.2 Propiedades agronómicas	pg 15
2.3 Gas de pirólisis	pg 17
3. Objetivos	pg 18
4. Metodología	pg 19
4.1 Caracterización del cañote de maíz	pg 19
4.1.1 Preparación de la muestra	pg 19
4.1.2 Análisis inmediato	pg 20
4.1.3 Análisis elemental	pg 21
4.2 Sistema experimental	pg 22
4.2.1 Termobalanza	pg 22
4.2.2 Planta de pirólisis	pg 25
4.2.3 Procedimiento experimental	pg 28
4.2.3.1 Procedimiento experimental en termobalanza	pg 28
4.2.3.2 Procedimiento experimental en planta de pirólisis	pg 29
4.3 Métodos de análisis	pg 30
4.3.1 Análisis del gas	pg 30
4.3.2 Análisis del biochar	pg 32
4.3.3 Análisis del líquido	pg 34
4.4 Diseño de experimentos	pg 36
5. Resultados	pg 37
5.1 Resultados de la termobalanza	pg 37
5.2 Resultados de la planta de pirólisis	pg 42
5.3 Análisis estadístico	pg 43
5.3.1 Análisis del gas	pg 49
6. Conclusiones	pg 56
7. Bibliografía	pg 59

8. Nomenclatura	pg 63
ANEXO 1: Componentes planta de pirólisis	pg 68
ANEXO 2: Resultados	pg 71
Sección 1: Termobalanza	pg 71
Sección 2: Planta de pirólisis	pg 73
Sección 3: Diseño de experimentos	pg 87
ANEXO 3: Cromatógrafo de gases	pg 105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cañote de maíz utilizado	pg 1
Figura 1.1 Cañote de maíz en el campo	pg 5
Figura 2.1 Esquema mecanismo pirólisis	pg 10
Figura 2.2 Rendimiento de char respecto aumento temperatura	pg 12
Figura 4.1. Fracciones separadas de cañote de maíz	pg 20
Figura 4.2 Esquema termobalanza	pg 23
Figura 4.3 Termobalanza utilizada	pg 23
Figura 4.4 Termograma programa TBU	pg 24
Figura 4.5 Esquema reactor de pirólisis	pg 25
Figura 4.6 Reactor de pirólisis	pg 26
Figura 4.7 Rampa de calentamiento procedimiento experimental en reactor de pirólisis	pg 30
Figura 4.8. Esquema Micro CG	pg 31
Figura 4.9. Termograma efecto boya	pg 34
Figura 5.1 Pérdida de masa respecto al tiempo y reactividad a distintas temperaturas	pg 38
Figura 5.2 Pérdida de masa a 650°C y reactividad a distintas masas de muestra inicial	pg 40
Figura 5.3 y_{char} e y_{FC} a distintas masas de muestra	pg 41
Figura 5.4 Efecto temperatura y presión para la variable y_{char}	pg 43
Figura 5.5. Efecto temperatura y presión para la variable y_{FC}	pg 45
Figura 5.6 Efecto temperatura y presión para la variable %FC	pg 46
Figura 5.7 Efecto temperatura y presión para la variable H/C	pg 47
Figura 5.8 Efecto temperatura y presión para la variable O/C	pg 48

Figura 5.9 Efecto temperatura y presión para la variable rendimiento CO_2	pg 51
Figura 5.10 Efecto temperatura y presión para la variable rendimiento CO	pg 52
Figura 5.11 Efecto temperatura y presión para la variable rendimiento H_2	pg 53
Figura 5.12 Efecto temperatura y presión para la variable rendimiento CH_4	pg 54
Figura A1.1 Reactor de alta presión y temperatura	pg 68
Figura A1.2 Horno radiante de alta temperatura	pg 68
Figura A1.3. Back preassure y mass flow	pg 69
Figura A1.4 Sistema limpieza del gas	pg 69
Figura A1.5 Analizador CO	pg 70
Figura A2.1 y_{char} y desviación a distintas temperaturas	pg 72
Figura A2.2 y_{FC} , H/C y O/C a distintas temperaturas	pg 72
Figura A2.3 Caudal de gas experimento 400°C $0,1\text{ MPa}$	pg 73
Figura A2.4 Evolución composición gas 400°C $0,1\text{ MPa}$	pg 74
Figura A2.5 % moles gas base libre N_2 400°C $0,1\text{ MPa}$	pg 74
Figura A2.6 Caudal de gas experimento 650°C $0,1\text{ MPa}$	pg 75
Figura A2.7 Evolución composición gas 650°C $0,1\text{ MPa}$	pg 76
Figura A2.8 % moles gas base libre N_2 650°C $0,1\text{ MPa}$	pg 76
Figura A2.9 Caudal de gas experimento Punto central 1	pg 77
Figura A2.10 Evolución composición gas Punto central 1	pg 78
Figura A2.11 % moles gas base libre N_2 Punto central 1	pg 78
Figura A2.12 Caudal de gas experimento Punto central 2	pg 79
Figura A2.13 Evolución composición gas Punto central 2	pg 80

Figura A2.14 % moles gas base libre N_2 Punto central 2	pg 80
Figura A2.15 Caudal de gas experimento Punto central 3	pg 81
Figura A2.16 Evolución composición gas Punto central 3	pg 82
Figura A2.17 % moles gas base libre N_2 Punto central 3	pg 82
Figura A2.18 Caudal de gas experimento 400°C 1,5 MPa	pg 83
Figura A2.19 Evolución composición gas 400°C 1,5 MPa	pg 84
Figura A2.20 % moles gas base libre N_2 400°C 1,5 MPa	pg 84
Figura A2.21 Caudal de gas experimento 650°C 1,5 MPa	pg 85
Figura A2.22 Evolución composición gas 650°C 1,5 MPa	pg 86
Figura A2.23 % moles gas base libre N_2 650°C 1,5 MPa	pg 86
Figura A2.24 Análisis de los residuos y_{char}	pg 87
Figura A2.25 Análisis de los residuos y_{FC}	pg 89
Figura A2.26 Análisis de los residuos %FC	pg 91
Figura A2.27 Análisis de los residuos H/C	pg 93
Figura A2.28 Análisis de los residuos O/C	pg 95
Figura A2.29 Análisis de los residuos rendimiento CO_2	pg 97
Figura A2.30 Análisis de los residuos rendimiento CO	pg 99
Figura A2.31 Análisis de los residuos rendimiento H_2	pg 101
Figura A2.32 Análisis de los residuos rendimiento CH_4	pg 103
Figura A3.1 Picos columna PoraPLOTQ	pg 105
Figura A3.2 Picos columna canal B.	pg 106

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Datos de superficie y producción de maíz híbrido	pg 4
Tabla 1.2 Residuo generado y humedad media considerada maíz híbrido	pg 5
Tabla 1.3 Valores aproximados de distintos tipos de combustibles	pg 6
Tabla 1.4 Comparación vías termoquímicas	pg 8
Tabla 2.1 Reacciones secundarias en el reactor de craqueo térmico	pg 17
Tabla 4.1 %Composición másica de la muestra	pg 19
Tabla 4.2 Resultados análisis inmediato (% en masa)	pg 21
Tabla 4.3 Resultados análisis elemental (% en masa)	pg 22
Tabla 4.4 Altura de los termopares	pg 27
Tabla 4.5 Experimentos en termobalanza	pg 29
Tabla 4.6 Calibrado del cromatograma	pg 32
Tabla 4.7 Condiciones experimentos reactor de pirólisis	pg 36
Tabla 5.1 Resultados y_{char} , y_{FC} , H/C, O/C y %FC a distintas temperaturas	pg 37
Tabla 5.2 Resultados y_{char} , y_{FC} , %FC y ratios molares experimentos planta de pirólisis	pg 42
Tabla 5.3. Análisis estadístico para la variable y_{char}	pg 43
Tabla 5.4 Análisis estadístico para la variable y_{FC}	pg 44
Tabla 5.5 Análisis estadístico para la variable %FC	pg 46
Tabla 5.6 Análisis estadístico para la variable H/C	pg 47
Tabla 5.7 Análisis estadístico para la variable O/C	pg 48
Tabla 5.8 Resultados % masa biomasa inicial convertido a gas	pg 49

Tabla 5.9 Resultados milimoles por gramo de biomasa de cada gas	pg 50
Tabla 5.10 Análisis estadístico para la variable rendimiento CO ₂	pg 51
Tabla 5.11 Análisis estadístico para la variable rendimiento CO	pg 52
Tabla 5.12 Análisis estadístico para la variable rendimiento H ₂	pg 53
Tabla 5.13 Análisis estadístico para la variable rendimiento CH ₄	pg 54
Tabla A2.1 Resultados análisis inmediato, y_{char} e y_{FC} experimentos termobalanza	pg 71
Tabla A2.2 Resultados análisis elemental y ratios H/C y O/C experimentos termobalanza	pg 71
Tabla A2.3 Experimento 6 (-1,-1)	pg 73
Tabla A2.4 Experimento 7 (1,-1)	pg 75
Tabla A2.5 Experimento 1 (0,0)	pg 77
Tabla A2.6 Experimento 4 (0,0)	pg 79
Tabla A2.7 Experimento 5 (0,0)	pg 81
Tabla A2.8 Experimento 2 (-1,1)	pg 83
Tabla A2.9 Experimento 3 (1,1)	pg 85
Tabla A2.10 Análisis ANOVA para la variable y_{char}	pg 88
Tabla A2.11 Análisis ANOVA para la variable y_{FC}	pg 90
Tabla A2.11 Análisis ANOVA para la variable %FC	pg 92
Tabla A2.11 Análisis ANOVA para la variable H/C	pg 94
Tabla A2.11 Análisis ANOVA para la variable O/C	pg 96
Tabla A2.11 Análisis ANOVA para la variable rendimiento CO ₂	pg 98
Tabla A2.11 Análisis ANOVA para la variable rendimiento CO	pg 100
Tabla A2.11 Análisis ANOVA para la variable rendimiento H ₂	pg 102
Tabla A2.11 Análisis ANOVA para la variable rendimiento CH ₄	pg 104

Tabla A3.1 Condiciones del microCG	pg 105
Tabla A3.2 Pruebas realizadas calibrado 1 del cromatógrafo	pg 106
Tabla A3.3 Pruebas realizadas calibrado 2 del cromatógrafo	pg 107

1 INTRODUCCIÓN

El presente Trabajo Fin De Grado se centra en la obtención de carbón vegetal (biochar) a partir de un residuo agrícola derivado de paja de cereales, más concretamente el cañote de maíz (*corn stover*). El cañote de maíz proviene de una finca localizada en la provincia de Huesca, propiedad de José Antonio Boné.



Figura 1. Cañote de maíz utilizado

1.1. El concepto de biochar

Se define biochar como el carbón vegetal obtenido a partir de la conversión termoquímica de la biomasa, que se produce con la finalidad de ser incorporado al suelo como estrategia de enmienda orgánica y secuestro de carbono. Según la Iniciativa Internacional para el Biochar (IBI), el biochar consiste en un material sólido con estructura porosa obtenido a partir de la carbonización de la biomasa. Debido a sus propiedades, entre las que encontramos una alta capacidad de intercambio catiónico, alto contenido en carbono resistente a la degradación microbiana y la posibilidad de mejorar la retención de nutrientes y de agua entre otras cosas, el biochar se puede añadir al suelo con la intención de mejorar las características edáficas. El biochar se ha encontrado de manera natural en suelos alrededor del mundo como consecuencia de incendios de la vegetación presente, además de ser una práctica histórica de manejo de suelo (Iniciativa Internacional para el Biochar, IBI).

Tal y como se ha indicado, el carbono presente en el biochar puede ser resistente a la degradación, lo que le permitiría retenerlo en el suelo durante cientos de años, además de poder provocar un mejor crecimiento de las plantas (Woolf et al., 2010). Por otro lado, las crecientes problemáticas globales tales

como el cambio climático o el declive de la agricultura han incentivado que el biochar se postule como una tecnología que puede ser eficaz para reducir las emisiones de CO₂, por un lado, y al mismo tiempo dinamizar la actividad agrícola.

Multitud de estudios previos ratifican estas afirmaciones. Un estudio de la Universidad de León comprobó que el uso de biochar redujo la huella de carbono de la producción de vino, la cual ronda valores de 5,96 kg eq CO₂ por botella (Cuadrat, 2011), en 18 g/botella , (Ubalde et al., 2014). También se ha propuesto el biochar como iniciativa para incrementar el pH de los suelos y reducir la lixiviación de los elementos tóxicos presentes (Charllene, 2014). Asimismo, las emisiones netas anuales de dióxido de carbono (CO₂), metano y óxido nitroso podrían reducirse en un máximo de 1,8 petagramos (Pg) de CO₂ equivalente por año¹, y las emisiones netas totales a lo largo de un siglo en un total de 130 Pg de CO₂, sin poner en peligro la seguridad alimentaria, el hábitat o la conservación del suelo (Woolf et al., 2010).

Además de la estrategia de mejora de la productividad de los suelos, las propiedades únicas del biochar lo convierten en una herramienta adecuada para el secuestro de CO₂, reduciendo de esta manera el efecto invernadero. Algunos autores como Lehman y Joseph (Lehman, Joseph, 2009) destacan que la presencia de carbono resistente a la degradación puede provocar que éste permanezca en el suelo, provocando un secuestro del mismo, pudiéndose de esta manera usar el biochar como estrategia para conseguir un ciclo negativo del carbono antropogénico.

¹ (12 % de las emisiones antropogénicas de CO₂ actuales; 1 Pg = 1 Gt)

1.2. Producción de biochar como vía de valorización de biomasa residual

Se define la biomasa como el conjunto de la materia orgánica, de origen vegetal o animal, y los materiales que proceden de su transformación natural o artificial. Incluye específicamente los residuos procedentes de las actividades agrícolas, ganaderas y forestales, así como los subproductos de las industrias agroalimentarias y de transformación de la madera.

El uso de la biomasa como recurso energético, en lugar de los combustibles fósiles comúnmente utilizados, supone unas ventajas medioambientales de primer orden, como son:

- Disminución de las emisiones de azufre.
- Disminución de las emisiones de partículas.
- Emisiones reducidas de contaminantes como monóxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno (NO_x).
- Ciclo neutro de CO_2 , sin contribución al efecto invernadero (para el caso concreto del biochar, el ciclo puede ser incluso negativo, debido al secuestro de CO_2 en el suelo).
- Reducción de riesgos de incendios forestales y de plagas de insectos, como consecuencia de la explotación forestal de bosques, actualmente abandonados.
- Aprovechamiento de residuos agrícolas, evitando su quema en el terreno.
- Posibilidad de utilización de tierras de barbecho con cultivos energéticos.
- Independencia de las fluctuaciones de los precios de los combustibles provenientes del exterior (no son combustibles importados).
- Mejora socioeconómica de las áreas rurales.

Estas ventajas convierten a la biomasa en una de las fuentes potenciales de empleo en el futuro, siendo un elemento de gran importancia para el equilibrio territorial, en especial en las zonas rurales. (Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía, IDAE, 2007).

A pesar de ello, en la actualidad a gran parte de la biomasa residual no se le da ningún uso o valorización, provocando de esta manera un desperdicio de esta materia prima. En concreto en este trabajo, nos centramos en el caso del cañote de maíz.

El cañote de maíz como biomasa agrícola

Como materia prima para este trabajo se ha utilizado cañote de maíz. El maíz es un cultivo ampliamente implantado en el sector agrícola español. Es un cultivo herbáceo de ciclo anual, asociado principalmente a zonas de regadío o secanos muy húmedos. El residuo generado son los restos de cañote que se dejan sobre la parcela una vez realizada la recolección mecánica. Actualmente, este tipo de residuo no es aprovechado de forma directa en las explotaciones agrícolas por lo que suele ser picado e incorporado al terreno. En la tabla que se muestra a continuación, se ven reflejados datos de producción a nivel de España, para el caso del maíz híbrido, el cual representa el 95% del maíz cultivado en España (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2011).

Tabla 1.1 Datos de superficie y producción de maíz híbrido Fuente: Anuario Estadística Agraria 2011. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. España

Años	Maíz híbrido	
	Superficie (miles de hectáreas)	Producción (miles de toneladas)
2001	506,0	4995,6
2002	383,9	3660,4
2003	410,0	3756,7
2004	415,4	4142,8
2005	366,8	3504,7
2006	341,2	3332,5
2007	354,1	3534,0
2008	360,8	3615,1
2009	345,6	3482,1
2010	307,9	3250,1

La biomasa residual asociada a un cultivo es función del índice de residuo (IR) que relaciona la producción de residuos con el rendimiento productivo de dicho cultivo (kg residuo / kg de producto).

Así, considerando un cultivo determinado, la biomasa residual se puede obtener con la siguiente ecuación:

$$\text{Biomasa residual (kg/año)} = S \text{ (ha)} \times \eta \text{ (kg/ha año)} \times \text{IR (kg residuo/kg producto)};$$

donde S es la superficie cultivada, η el rendimiento productivo e IR el índice de residuo.

Hay que tener en cuenta que la variabilidad de residuo para un cultivo determinado depende de si dicho cultivo es de regadío o secano, de la variedad considerada y de las características edafo-climáticas de cada zona. En este sentido, no existe por lo tanto un valor concreto de IR , sino un rango de valores (Díaz, 2005; Pordesiomoa et al., 2004; Di Blasi et al., 1998; Domínguez et al., 2003).

Tabla 1.2 Residuo generado y humedad media considerada maíz híbrido Fuente: Circe 2006

Cultivo agrícola	Residuo generado	Humedad considerada
Maíz	0,65 kg residuo / kg producto	20%

Considerando la producción media de maíz en España de 9.850 kg ha^{-1} (tabla 1.1), la cantidad de residuo, considerando un IR de 0,65 al 20% de humedad (tabla 1.2), es de 6402 kg ha^{-1} , que se traduce, considerando los valores medios de superficie de cultivo de los últimos 10 años (tabla 1.2.1, 379.000 ha), en un total de 2427 miles de toneladas de residuo por año en España.



Figura 1.1 Cañote de maíz en el campo Fuente: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente

A la hora de hablar del análisis elemental del cañote de maíz, se ha comprobado su alto contenido en Cl y K , sobre todo en comparación con las virutas de madera y el carbón. Además, contiene grandes concentraciones de azufre, lo que todo junto puede provocar problemas debido a su potencial corrosivo, ensuciamiento y formación de aerosoles (Johansen et al., 2011). En la tabla 1.3 se pueden ver estos valores.

Tabla 1.3 Valores aproximados de distintos tipos de combustibles Fuente: Johansen et al.

Contenido	Unidades	Trigo	Virutas de madera	Carbón	Cañote de maíz
Contenido	Unidades				
humedad	%masa	14	45	3	12,82a
cenizas	%masa seca	4,5	1	10	9,52b
volátiles	%masa seca	78	81	30	72,68c
H	%masa seca	5,9	5,8	5	5,68
C	%masa seca	47,5	50	88	45,39
N	%masa seca	0,7	0,3	1,5	0,57
S	%masa seca	0,15	0,05	1	0,07
Cl	%masa seca	0,4	0,02		0,69
Si	%masa seca	0,8	0,1	2,1	2,4
Al	%masa seca	0,005	0,015	0,28	0,28
Fe	%masa seca	0,01	0,015		0,097
Ca	%masa seca	0,4	0,2		0,24
Mg	%masa seca	0,07	0,04		0,13
Na	%masa seca	0,05	0,015		0,1
K	%masa seca	1	0,1		1,24

a: Cálculos según norma EN 14774-1:2009 b: Cálculos según norma DS EN 14775: 2009 c: Cálculos según norma DS / EN 15148: 2009

¿Cómo obtener biochar?

A la hora de poder valorizar la biomasa residual, se pueden utilizar numerosos procesos termoquímicos. Con respecto a la utilización de los residuos agrícolas para el aprovechamiento energético, se puede decir que la combustión ha sido por excelencia el proceso más utilizado. Además, se pueden nombrar otras vías termoquímicas tales como la gasificación o la pirólisis. Esta última, mediante un aumento de temperatura, con condiciones controladas y en el seno de una atmósfera libre de oxígeno, produce la descomposición de la materia orgánica, formando sólidos, líquidos y gases susceptibles de ser valorarizados, además de suponer materias primas para otros procesos (Antal, Gronli, 2003).

El biochar se puede producir también mediante diversos procesos termoquímicos, entre los que encontramos la pirólisis lenta, la pirólisis rápida, la gasificación y la carbonización hidrotermal. Destacar que en muchas ocasiones se asocia el término de carbonización con el de pirólisis lenta. No es del todo correcto, ya que la carbonización es el proceso genérico donde se obtiene un carbón vegetal con mayor contenido de carbono que la materia prima inicial. Por lo tanto, la pirólisis lenta es un caso particular de carbonización.

En función de los productos que se pretenda obtener, así como de la materia prima de partida, es conveniente usar un proceso u otro. En la tabla 1.4 se nombran los distintos procesos, las condiciones de operación que los diferencian, el tipo de biomasa más apropiado y la fracción que se produce en mayor cantidad.

Tal y como se observa en la tabla 1.4, debido a que en nuestro caso se intenta maximizar la producción de biochar, y el cañote de maíz es una biomasa de tipo seca, la **pirólisis lenta** se ha seleccionado como método más apropiado. La pirólisis lenta tiene la ventaja de que es capaz de retener hasta el 50% del carbón presente en la materia prima en forma de biochar estable. Sin embargo, la explotación comercial de biochar como una enmienda del suelo se encuentra todavía en sus inicios. El proceso de la pirólisis y sus parámetros (principalmente la temperatura final, la velocidad de calentamiento, tipo de atmósfera, presión, y tiempo de residencia en la temperatura final) condicionan enormemente la producción del biochar así como su calidad. Además de esto, la naturaleza intrínseca de la biomasa usada como materia prima también interactúa con el resto de las variables determinando las propiedades del biochar producido (Zhang, Chunbao, Champagne, 2010).

Tabla 1.4 Comparación vías termoquímicas Fuente: International Energy Agency (IEA).

Proceso	Tipo de biomasa	Condiciones	Fracción
Pirólisis lenta	Biomasa seca (humedad inferior al 30% en masa)	Temperaturas bajas o moderadas (400–600 °C), tiempos de residencia largos	Char
Pirólisis rápida	Biomasa seca (humedad inferior al 30% en masa)	Temperatura moderada (~500°C), tiempos de residencia cortos (segundos)	Líquida
Carbonización hidrotermal	Biomasa muy húmeda (sin límite en el contenido de humedad)	Temperaturas bajas (180–200 °C), tiempos de residencia cortos (minutos). Presión elevada (1.0–1.5 MPa)	Char
Gasificación	Biomasa seca (humedad inferior al 30% en masa)	Altas temperaturas (~800°C), tiempos de residencia cortos. Presiones elevadas.	Gas

En la pirólisis, como se ha ido remarcando, se obtienen tres grandes grupos de productos, fracción líquida compuesta por una mezcla de distintos productos como pueden ser: ácido acético, compuestos aromáticos, y otras fracciones más pesadas; fracción sólida (biochar) y fracción gaseosa compuesta principalmente de CO (monóxido de Carbono), CO₂ (dióxido de carbono), CH₄ (metano), H₂ (hidrógeno) y pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros, además de N₂, si se utiliza éste como medio inerte.

Durante el proceso de pirólisis lenta, la fracción obtenida de bio-oil es muy reducida. Debido a su reducida producción y a los efectos problemáticos que genera la fracción de líquidos condensables (obturación de conducciones tras su condensación), lo habitual en procesos de pirólisis lenta es utilizar algún proceso secundario de craqueo térmico y/o catalítico para minimizar su generación. Por otra parte, con respecto

a la fracción gaseosa se pretende conseguir un gas con suficiente poder calorífico con el objetivo del autoabastecimiento energético del proceso, ya que la pirólisis lenta es un proceso mayoritariamente endotérmico.

La proporción de biochar producido, además del tipo de proceso empleado, también depende de numerosos factores tales como la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia de la fase vapor, la presión y la composición de la materia prima. Por regla general, temperaturas de tratamiento térmico más bajas, velocidades de calentamiento más bajas, elevados tiempos de residencia de la fase vapor y presiones altas han proporcionado mejores rendimientos de biochar (Shafizadeh, 1982; Demirbas, 2001; Antal y Gronli, 2003).

Por todo lo nombrado con anterioridad, este trabajo se basa en la utilización del proceso de la pirólisis lenta para la producción de biochar a partir de cañote de maíz, haciendo hincapié en el estudio de las variables de Temperatura final (T_{peak}) y presión absoluta (P).

2 ANTECEDENTES

El rendimiento final del biochar (y_{char}), determinado según la ecuación 1, se define como el ratio entre la masa final obtenida de biochar y la masa inicial de biomasa, en base seca. Depende de diversas variables y condiciones, tal y como se ha introducido en el apartado anterior de este trabajo, y lo cual se profundiza a continuación.

$$y_{char} = \frac{m_{char}}{m_{bio}} \quad (1)$$

Donde m_{char} corresponde a la masa seca de char obtenida, y m_{bio} a la masa seca de biomasa utilizada.

En cuanto al mecanismo que se produce con la pirólisis lenta, en general, existen por un lado reacciones primarias y reacciones secundarias por otro. Conforme se aumenta la temperatura, primero se pierde la humedad existente en la materia prima, para después producirse lo que se denomina como char primario además de desprenderse los vapores y gases de pirólisis. Con un mayor incremento de temperatura se desprenden los compuestos volátiles. Las reacciones secundarias se producen como consecuencia de la interacción de estos compuestos volátiles con la matriz sólida. Estas reacciones pueden producir más gases permanentes y más char (char secundario) gracias a procesos de repolimerización/condensación (Manyà et al., 2014). En la figura siguiente se observa el esquema general descrito:

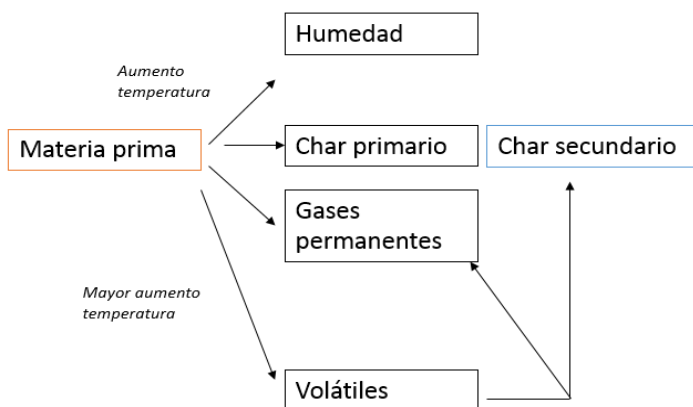


Figura 2.1 Esquema mecanismo pirólisis Fuente: Elaboración propia

Es necesario también destacar que la calidad de un biochar en relación a sus propiedades depende de la aplicación que se le quiera dar. Según el uso que se le pretenda dar al biochar obtenido es recomendable

que posea unas propiedades u otras. Debido a ello, se destacan el efecto que tienen las distintas condiciones de operación así como las características de la materia prima utilizada no solamente en el rendimiento de char y en el mecanismo de pirólisis, sino también en las propiedades del biochar obtenido.

2.1. Rendimiento de biochar según las condiciones de operación

Aparte del y_{char} , es necesario definir el rendimiento de carbono fijo (y_{fc}), entendido como el porcentaje de carbono fijo presente en el biochar en relación al carbono inicial presente en la muestra, en base libre de cenizas (Antal et al., 2000; Manyà et al., 2014). Esta variable es un mejor indicador de la eficiencia del proceso de carbonización que el rendimiento a char.

$$y_{fc} = \left(\frac{m_{char}}{m_{bio}} \right) \cdot \left(\frac{\%FC}{100 - \%cenizas} \right) \quad (2)$$

Donde %FC es el porcentaje de carbono fijo contenido en el char, y %cenizas es el porcentaje de cenizas contenido en la biomasa.

Entre las variables que afectan al rendimiento a char y a carbono fijo encontramos las siguientes: tamaño de partícula, temperatura final, presión absoluta, tiempo de residencia del gas y composición de la materia prima utilizada así como la cantidad de masa utilizada.

El tamaño de partícula de la materia prima de biomasa es un parámetro de suma importancia a la hora de determinar la eficiencia de la pirólisis. Estudios previos han demostrado la dependencia de los rendimientos de biochar con respecto de la variable del tamaño de partícula, donde se dan mejores resultados a tamaños grandes (Sensoz, 2003). Un tamaño grande de partícula provoca una limitación en la difusión interna de los volátiles, favoreciendo las reacciones secundarias de producción de char. Asimismo, destacar que utilizar tamaños grandes de partícula disminuye el coste económico total del proceso, debido a la posibilidad de ahorrar procedimientos complejos y energéticamente costosos de pretratamiento de la muestra (trituración, tamizado, etc.). Es por ello, y también debido a la heterogeneidad del cañote de maíz, que para este trabajo se utiliza la materia prima en el proceso de pirólisis tal y como proviene del campo, proporcionando además un enfoque más realista al estudio.

Otra variable a destacar es la temperatura final. Diversos autores como Guo y Rockstraw (Guo, Rockstraw, 2007) determinaron que conforme la temperatura de pirólisis aumentaba, se perdían los compuestos

volátiles presentes en la matriz del biochar, aumentaba el área superficial y la cantidad de cenizas, pero los grupos funcionales de la superficie que permitían el intercambio catiónico disminuían.

Múltiples estudios realizados por diversos autores (Gaskin et al. 2008, Hossain et al., 2011) determinaron que el rendimiento de char disminuye conforme aumenta la temperatura de pirólisis. Hossain et al. en 2011 determinaron que, por ejemplo, para el caso de la mazorca de maíz (*corn cob*), el rendimiento se redujo en un 81,4% conforme la temperatura aumentaba de 177 a 977 °C, tal y como se observa en la figura 2.2.

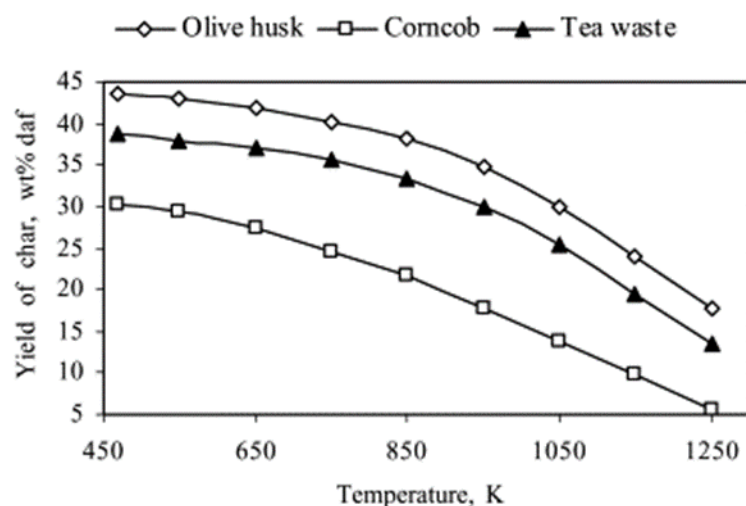


Figura 2.2 Rendimiento de char respecto aumento temperatura Fuente Hossain et al.

Sin embargo, es necesario destacar que en estos estudios solo se está considerando el rendimiento a char y no el rendimiento a carbono fijo ya comentado. Otros autores (Enders et al., 2012, Manyà et al., 2014) han concluido que un aumento de la temperatura final repercute en un mayor y_f .

La presión es también un parámetro de operación que puede afectar a los rendimientos de obtención de biochar. La pirólisis a presión (1.0–3.0 MPa) puede mejorar el rendimiento de biochar como consecuencia del aumento del tiempo de residencia del vapor dentro de la partícula sólida. Este efecto, el cual resulta en un incremento sustancial de la producción secundaria de biochar (como consecuencia de la descomposición de vapor dentro de la matriz carbonosa sólida) se magnifica cuando el flujo de gas a través del lecho de partículas es pequeño. Asimismo, se debe recordar que la energía necesaria para el proceso de pirólisis de producción de biochar está íntimamente relacionado con las reacciones primarias (endotérmicas) y secundarias (exotérmicas). En relación con esto, un incremento del char producido a causa de las reacciones secundarias reduce significativamente la cantidad de energía demandada en el

proceso (Manyà, 2012). Otros estudios más recientes (Manyà et al., 2014) han determinado que un aumento de la presión provoca un efecto positivo en el rendimiento de carbono fijo. Para el caso del alperujo, a una presión de 1,013 MPa se incrementaron significativamente los valores de rendimiento de carbono fijo.

Acerca del efecto de la composición de la materia prima, se ha demostrado su gran influencia en los rendimientos tanto de producción de biochar como en los rendimientos de carbono fijo. Algunos autores afirmaron que la utilización de biomasa más lignificada favorece la producción de biochar (MacKay, Roberts, 1982). Además de esto, la materia inorgánica presente también influye de manera significativa. Durante el proceso de pirólisis, la materia inorgánica, especialmente los metales alcalinos y alcalinotérreos, catalizan la formación de char secundario (Manyà, 2012).

La cantidad de masa utilizada en el proceso influye en el mecanismo de pirólisis. Las modificaciones en el peso de la muestra influyen más directamente sobre la transferencia de materia y calor en el reactor que sobre los mecanismos químicos. Antal, Friendman y Rogers en 1980 comprobaron que al trabajar en una termobalanza los resultados no se veían alterados al modificar la masa entre 2 y 10 mg, pero que al aumentar esa masa la difusión externa disminuía.

Son escasos los estudios realizados en pirólisis lenta con el cañote de maíz. Autores como Fuertes et al. (Fuertes et al., 2010) utilizaron temperaturas de 550 °C para optimizar el rendimiento de biochar, pero tampoco consideraron el rendimiento de carbono fijo. Otros autores (Lei, Ren, Julson, 2009) determinaron que las reacciones de conversión se veían favorecidas con grandes tamaños de partícula en pirólisis realizada en microondas. Sin embargo, no existe demasiada información acerca de la influencia de las condiciones de operación con la utilización de esta materia prima en concreto.

2.2. Propiedades de biochar según las condiciones de operación

Como se ha comentado, no es importante sólo el rendimiento de carbono fijo obtenido, sino también otras propiedades del biochar obtenido. La calidad del biochar está íntimamente relacionada con el uso y las aplicaciones que se le quiera dar después. Con respecto a esto, se diferencian dos tipos de funcionalidades: **la estabilidad del biochar en el suelo y el efecto de éste en las variables agronómicas.**

2.2.1. Estabilidad

Es importante estudiar la relación existente entre el rendimiento de carbono fijo (así como su contenido en el biochar producido) con la estabilidad potencial del biochar. Ésta, que es función de la fracción de carbono lábil (que descompone en CO_2), se relaciona con el ratio molar H:C (cuanto más bajo, más estabilidad) y con el porcentaje de C aromático contenido en el biochar (cuanto más aromático, más estabilidad). En otras palabras, es importante analizar si la estabilidad del biochar va ligada al rendimiento de carbonización (y_{FC}) y al contenido de carbono fijo en el biochar producido.

Enders et al. (Enders, 2012) analizaron los ratios molares de O:C_{org} y H:C_{org} . Enders desarrolló una combinación de estas variables para realizar una clasificación de la estabilidad del biochar. Una materia volátil por encima del 80 % (en base daf²) puede indicar biochars sin capacidad de secuestro de CO_2 ; una materia volátil por debajo del 80 % y un ratio O:C_{org} por encima de 0,2 o H:C_{org} por encima de 0,4 puede indicar una capacidad de secuestro moderada; y una materia volátil por debajo del 80 % y un ratio O:C_{org} por debajo de 0,2 o H:C_{org} por debajo de 0,4 puede indicar un alto potencial de secuestro de CO_2 .

Se ha relacionado en el apartado anterior como un aumento de la temperatura de pirólisis disminuye notablemente el rendimiento de biochar, pero es necesario remarcar la influencia de la temperatura final en el resto de propiedades. Como regla general, el rendimiento del biochar disminuye conforme la temperatura aumenta, tal y como se ha indicado en los estudios anteriores. Sin embargo, un incremento de la temperatura final resulta en un incremento en el rendimiento y en el contenido de carbono fijo en el biochar. Este aumento se ve especialmente pronunciado en el rango de temperaturas entre 300 y 500 °C (Manyà, 2012).

Todavía se desconoce en parte cómo la temperatura influye en la descomposición del carbono, y por lo tanto en la estructura química y física final. Algunos estudios relacionan el grado de aromaticidad en superficie del biochar con la estabilidad final, la cual varía según la temperatura de la pirólisis y el tipo de biomasa de partida. Por ejemplo, Nguyen et al. (2010) determinaron que un aumento de la temperatura pico de pirólisis de 350 a 600 °C aumentó el grado de aromaticidad del carbono presente en el biochar, con un incremento de un 15,5% de C en anillos aromáticos.

La presión de pirólisis también influye en la porosidad del biochar producido (Melligan et al., 2011). Autores como Melligan han relacionado una obstrucción de los poros con las presiones altas utilizadas.

² daf (dry ash free basis)

Por otra parte, otros estudios reportaron un incremento en la producción de carbón al aumentar la presión (Antal et al., 1996; Varhegyi et al., 1998; Antal et al., 2000;) Es necesario en cambio relacionar la presión en este caso con el tiempo de residencia. 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. Sin embargo, en estos estudios se trabajó a caudal de gas inerte constante y no a tiempos de residencia de la fase gas constantes. Es por ello de suma importancia el estudio de ambas variables en conjunto, tanto la presión como el tiempo de residencia.

Relacionando los efectos de las condiciones con las variables de los ratios molares O: C_{org} y H: C_{org} antes comentadas, se ha demostrado en estudios anteriores como un aumento tanto de la temperatura como de la presión provoca una reducción de los mismos (Manyà et al., 2014). Este hecho resulta interesante debido a que tal y como se ha explicado en la clasificación realizada por Enders, valores bajos de estos ratios determinan una capacidad alta de secuestro de carbono.

2.2.2. Propiedades agronómicas

Además de la estabilidad del biochar, es necesario remarcar sus propiedades agronómicas, en relación a otro de los usos importantes del biochar, como es su aplicación al suelo. Las variables que relacionan las propiedades agronómicas con la composición del biochar son más difíciles de analizar que aquellas que determinan su estabilidad (Enders, 2012). La razón es que las diferentes limitaciones que el suelo puede presentar requieren diferentes propiedades del biochar, como por ejemplo los distintos valores de pH. El pH puede variar en un amplio rango, además de ser dependiente tanto del contenido de cenizas como de la temperatura de pirólisis. (Van Zwieten et al. , 2010a).

El ratio C:N se ha utilizado como indicador de la capacidad de los sustratos orgánicos para liberar N inorgánico cuando se incorpora a los suelos. Las relaciones C:N altas en el biochar causarían una inmovilización del N, lo que podría llevar a una deficiencia de este nutriente en las plantas (Sullivan, Miller, 2001). Para el resto de nutrientes, es necesario conocer con exactitud la composición inicial de la materia prima utilizada.

Numerosos autores como Van Zwieten (Van Zwieten et al., 2010a) han destacado que la manera más eficaz de predecir el rendimiento agronómico de los biochars es definir en primer lugar los factores limitantes del suelo, en especial la situación de los cultivos y el clima, para poder aplicar así un biochar adecuado para solucionar los posibles problemas de crecimiento de las plantas existentes en el lugar concreto.

Atendiendo a los efectos conocidos del biochar sobre suelo y plantas, algunos de los aspectos que han sido estudiados son el aumento de la disponibilidad de nutrientes para las plantas en parte debidos a la mejora de la capacidad de intercambio catiónico en el suelo (CIC), así como la estimulación de los procesos biológicos que permiten mejorar la estructura del suelo y la capacidad de almacenamiento de agua (Fowles, 2007, Glaser et al., 2000). En este sentido, Glaser, Lehman y Zech (2002) encontraron en suelos de terra preta una capacidad de retención de agua superior en un 18% en comparación a los suelos adyacentes. También se ha argumentado sobre la capacidad de este material para reducir la lixiviación y la escorrentía superficial, aumentar el pH del suelo, así como la absorción de pesticidas y metales pesados (Major et al., 2010). Con respecto al efecto de enmienda orgánica que produce la aplicación del biochar en suelos, la reducción en la densidad aparente y el aumento de materia orgánica permitirían reducir el laboreo mecánico, además de los beneficios similares a los conocidos por la aplicación de enmiendas orgánicas (Krull, Skjemstad, Baldock, 2004). Por lo general, el biochar aumenta la productividad y calidad del suelo, sobre todo en suelos ácidos y pobres en nutrientes, como por ejemplo los oxisoles. Se ha mencionado en otros estudios que el biochar permite obtener igual rendimiento de cosecha con una dosis más baja de fertilización que aquellos cultivos en los cuales se aplica la dosis óptima (Sohi et al., 2009).

En el año 2011, se realizó un estudio (Paco, 2011) acerca de los efectos de los distintos tipos de biochar en suelos y plantas, producidos mediante pirólisis lenta, rápida y gasificación. Como resultados se pudieron destacar varias cosas. Por una parte, con respecto al suelo se pudo observar una mejora de los parámetros físicos del suelo relacionados con la producción de plantas, como son la densidad aparente y la capacidad de retención de agua. Se comprobó que las mezclas de suelo y biochar producidos a partir de técnicas de pirólisis lenta dieron los mejores resultados de estos parámetros. Por último, con respecto a los efectos sobre las plantas, la adición de las distintas enmiendas en forma de biochar al suelo no conllevaba efectos inhibidores en la germinación, crecimiento y producción de las plantas de *Hordeum vulgare* (planta del estudio).

Como conclusión, destacar que todos los estudios mencionados remarcan la necesidad de establecer condiciones específicas de pirólisis para cada materia prima, proceso de pirólisis y tipología de suelo utilizado en cada estudio concreto.

2.3 Gas de pirólisis

Cabe comentar brevemente la variación que supone el cambio de condiciones de temperatura y presión tanto en el rendimiento como en la composición de la fracción gaseosa producida durante la pirólisis lenta.

Por un lado, un aumento de la temperatura final favorece los procesos de craqueo, lo que se traduce en una mayor producción de hidrógeno.

Con lo que respecta a la presión, la formación de metano se ve favorecida siguiendo el efecto esperado según el principio de Le Chatelier. Este hecho, además, conlleva un efecto secundario de reducción de la formación de CO. Para justificar el descenso de CO con el aumento de la presión, un argumento puede ser que la formación de agua adicional debido a las dos reacciones de metanización provoque un desplazamiento hacia la derecha de la reacción de intercambio (Efika et al., 2012). En la tabla 2.1 se pueden observar las reacciones más importantes que tienen lugar durante el proceso de pirólisis lenta, tanto en fase heterogénea (reacciones sólido-gas) como en fase homogénea (fase gas).

Por otra parte con respecto al rendimiento de la fracción gaseosa, tal y como se ha comentado en la tabla 1.4, altas presiones y altas temperaturas finales favorecen el proceso de gasificación y por lo tanto los rendimientos de gas, a expensas de la fracción líquida o condensable.

Tabla 2.1 Reacciones secundarias en el reactor de craqueo térmico Fuente: 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

3 OBJETIVOS

A la vista de toda la información expuesta tanto en la introducción como en los antecedentes de este trabajo se define el objetivo general del mismo:

- Analizar la influencia de dos factores operacionales (Temperatura final y Presión absoluta) en el rendimiento y estabilidad potencial de biochar. Para ello se adoptará un diseño de experimentos factorial para obtener información objetiva.

Más concretamente, los objetivos específicos son:

- Comparar los resultados obtenidos en un reactor de pirólisis de lecho fijo con los obtenidos en una termobalanza, para evaluar la influencia de la configuración del reactor, masa inicial y el tamaño de partícula.
- Determinar la composición de los gases de pirólisis obtenidos en función de las condiciones de operación.

4 METODOLOGÍA

En este capítulo se describen detalladamente todos los aspectos que han sido necesarios para desarrollar la metodología experimental en relación a la consecución de los objetivos mencionados en el capítulo anterior. Todo esto incluye los siguientes apartados:

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CAÑOTE DE MAÍZ

El cañote de maíz utilizado como materia prima de este trabajo proviene de una finca localizada en la provincia de Huesca, y ha sido proporcionado por su dueño, José Antonio Boné.

4.1.1 Preparación de la muestra

Tal y como se observa en la Figura 1, el cañote se suministró en sacos, compuesto por tres fracciones diferenciadas, a las que denominamos caña, hoja y zuros. Debido a la heterogeneidad de este material, se realizó una separación de la materia prima en 3 tipos diferenciados, cada uno conteniendo una única de las fracciones comentadas. Se pesaron dichas fracciones, con el objetivo de calcular la composición másica real del cañote de maíz. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.1 %Composición másica de la muestra

Fracción	Peso (g)	% composición másica
Caña	574,4 g	80,18 %
Hoja	50,26 g	4,27 %
Zuro	182,9 g	15,54 %
Total	1176,7 g	100%

Tal y como se observa, la mayor parte (un 80,18%) corresponde a la fracción de caña.



Figura 4.1. Fracciones separadas de cañote de maíz

Los porcentajes calculados se utilizaron para preparar una alícuota representativa de 10 g de la materia prima. Posteriormente, se realizó un proceso de molienda con el objetivo de conseguir un tamaño de partícula apropiado (entre 0,425 y 0,85 mm) para realizar los experimentos en termobalanza, así como para realizar los análisis inmediato y elemental que se explicarán a continuación. Por otra parte, para los experimentos realizados en el reactor de pirólisis, se utilizó el cañote tal y como provenía de los sacos nombrados anteriormente.

4.1.2 Análisis inmediato

El procedimiento utilizado para la realización del análisis inmediato de cañote de maíz se ha basado en la Norma ISO 17246:2005, el cual ha sido el siguiente:

- Se pesaron los diferentes crisoles cerámicos utilizados y se introdujo en cada uno 1 g aproximadamente de cañote. Se anotó la masa neta de muestra inicial (m_0) y la masa del crisol más el de la muestra inicial (m_1)
- Se calentaron las muestras en una estufa a 110 °C de temperatura durante 24 horas.
- Se pesaron los crisoles una vez pasado este tiempo, obteniendo una masa m_2 .
- Se volvió a dejar los crisoles en estufa, hasta comprobar que el peso de m_2 se mantenía estable.

- A continuación, se introdujeron las muestras en un horno de mufla, esta vez poniendo una tapa en la parte superior del crisol, por espacio 7 minutos a una temperatura de 800 °C. La masa de los crisoles tras esta etapa corresponde a m_3 .
- Finalmente, se volvieron a introducir las muestras en el horno de mufla, pero esta vez sin tapa, durante 2 horas a 700 °C. La masa final de los crisoles se anotó como m_4 .

Se realizaron 3 réplicas de los análisis. A partir de las masas experimentales se determinó el porcentaje de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas mediante las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{Humedad} = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\% \text{Volátiles} = \frac{m_2 - m_3}{m_0} \cdot 100 \quad (4)$$

$$\% \text{Cenizas} = \frac{m_3 - m_4}{m_0} \cdot 100 \quad (5)$$

$$\% \text{Carbono fijo} = 100 - \% \text{Humedad} - \% \text{Volátiles} - \% \text{Cenizas} \quad (6)$$

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.2 Resultados análisis inmediato (% en masa)

Muestra	%Humedad	%Volátiles	%Cenizas	%Carbono fijo
media	7,27	80,31	2,50	9,93
Desviación típica	0,20	0,31	0,11	0,49

4.1.3 Análisis elemental

En cuanto al análisis elemental, fue llevado a cabo 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 CO_2 , H_2O y NO_2 , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego 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 cañote de maíz (en porcentaje másico y en base libre de cenizas) se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 4.3 Resultados análisis elemental (% en masa)

Muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%) ³
Media	44,4	5,60	0,43	0,45	46,6
Desviación estándar	0,31	0,04	0,01	0,05	0,29

4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL

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

4.2.1 Termobalanza

Para la realización de parte de los experimentos se utilizó una termobalanza de la marca CI Electronics Ltd., modelo MK2, con precisión de 0.1 µg y horno Severn Furnaces Limited.

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

³ Calculado por diferencia teniendo en cuenta el contenido de cenizas

A continuación se muestra un esquema de la termobalanza utilizada así como una foto real:

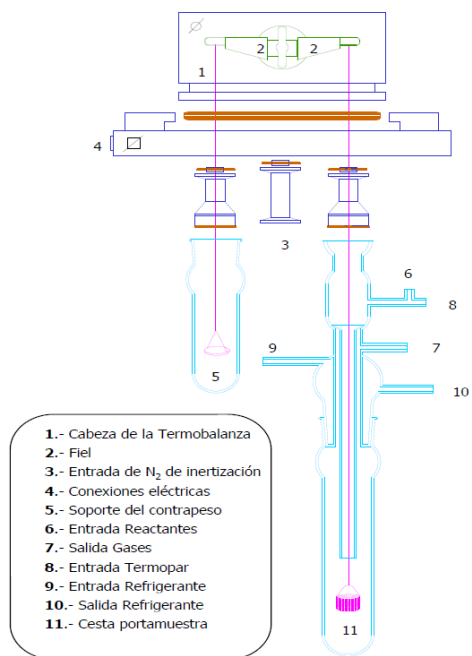


Figura 4.2 Esquema termobalanza



Figura 4.3. Termobalanza utilizada

[illegible]

24

4.2.2 Reactor de pirólisis

Para la realización de los experimentos se ha utilizado un reactor de pirólisis a alta presión y temperatura.

A continuación se muestra un esquema de la planta con sus componentes principales:

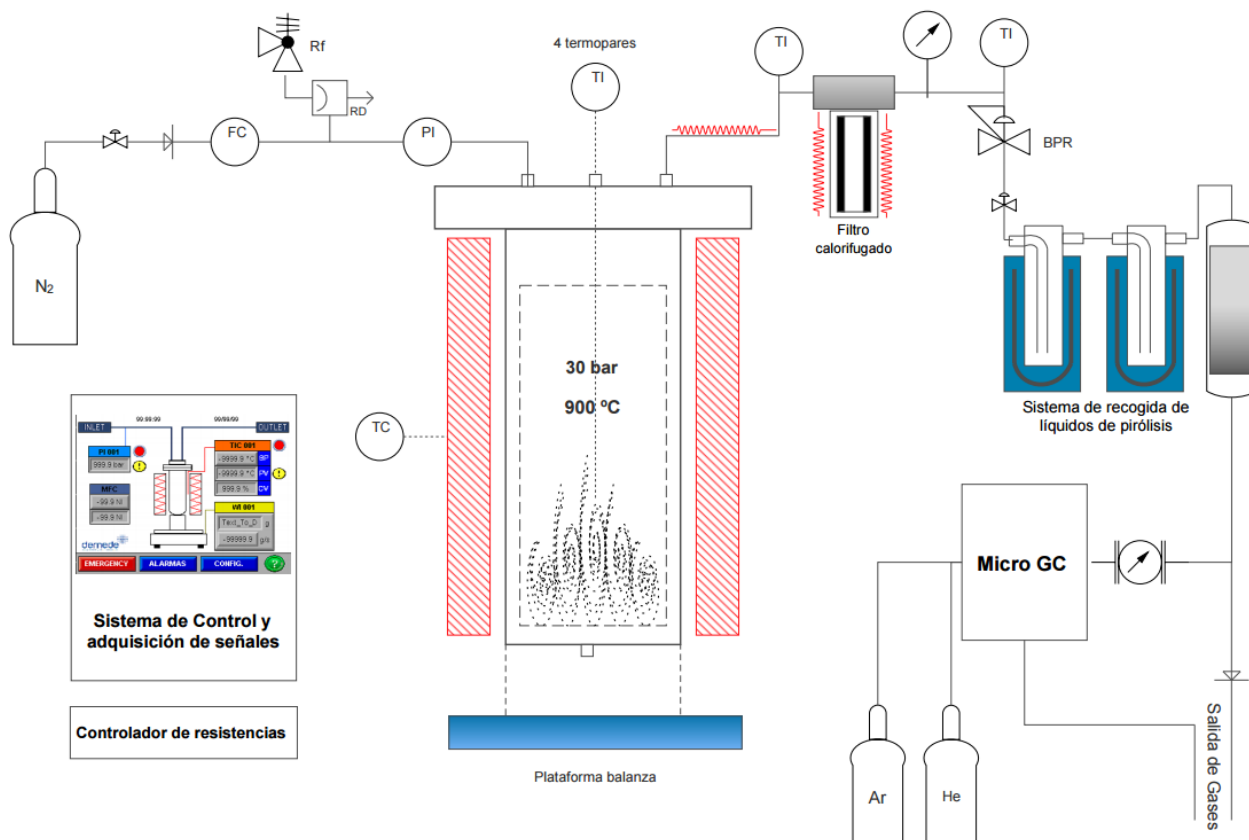


Figura 4.5 Esquema reactor de pirólisis

La instalación se desglosa en los siguientes sistemas: reactor de alta presión y temperatura, horno radiante de alta temperatura, elevador, sistema de pesaje, y sistema de control y adquisición de señales. Se describen brevemente cada uno de los componentes.



Figura 4.6 Reactor de pirólisis

a) Reactor de alta presión y temperatura: El reactor se compone de un cuerpo cilíndrico con fondo semiesférico construido en aleación 253MA diseñado acorde al código ASME.

El volumen del reactor cubica en torno a 6 litros totales y cuenta con cesta de soporte para material a pirolizar de 4 litros de capacidad, construida en malla de aleación Monel. Las condiciones de diseño y operación máximas del equipo son 30 bar y 900 °C. En la tapa, el reactor cuenta con entrada en 8 mm para línea de entrada donde se ubica el sensor de presión, disco de ruptura tarado a 40 bar y válvula de seguridad tarada a 32 bar. La salida es en tubo de 10 mm y cuenta con válvula de alta temperatura. También cuenta con un termopozo para la inserción de un termopar⁴ para visualización de la temperatura en el interior del reactor. Finalmente se colocaron 4 termopares para un control de temperaturas a distintas alturas del reactor, tal y como se muestra en la tabla 4.4. La tapa también cuenta con una toma auxiliar de 1/4" cerrada mediante un tapón. En este componente es donde se introduce la materia prima con las condiciones de proceso de cada experimento para producirse la pirólisis.

⁴ 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. En nuestro caso, los termopares utilizados son tipo K formados por 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. 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 cuenta con 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. Cuenta con un sistema de control de temperatura basado en controlador PID⁵ programable de un punto de lectura de la temperatura de la superficie en el interior del horno y salida proporcional para relé estático de control de potencia del horno en lazo cerrado. El controlador de temperatura permite la configuración de rampa de temperatura de diferente velocidad.

Tabla 4.4 Altura de los termopares

Termopar	Altura desde la base de la cestilla (cm)
0	45
1	28
2	16
3	10

⁵ 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 5 controladores (precalentador, reactor de pirólisis, ciclón, reactor secundario y filtro), 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, fue necesario añadir una serie de componentes auxiliares que se describen a continuación:

g) Controladores de caudal másico (*mass flow controller, MFC*): Se utilizan dos unidades distintas: una para controlar el caudal de gas de nitrógeno (en un rango 0,4–20 L min⁻¹ en CN), y otra para medir los caudales de los gases que se van generando durante el experimento con el mismo rango de medición.

h) 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.

i) Sistema de limpieza del gas: Los gases a la salida del reactor circulan por una trampa de condensados (con hielo depositado en un recipiente Dewar donde se retiene el agua y la fracción líquida condensable o alquitranes). El gas a la salida de la trampa atraviesa un filtro de algodón para retener los aerosoles. A la salida de este filtro el gas es evacuado al exterior del edificio por acción de una campana extractora.

j) Analizador de CO: Como elemento de seguridad se ha instalado un detector de monóxido de carbono MSA Ultima XE con un rango de medición de 0–100 ppmv de CO. El detector está colocado en la pared del laboratorio y funciona las 24 horas del día.

En el anexo 1 se encuentran disponibles figuras de los componentes individuales nombrados.

4.2.3 Procedimiento experimental

En este apartado se describe la sistemática llevada a cabo para la realización de todos los experimentos, tanto en termobalanza como en el reactor de pirólisis.

4.2.3.1 Procedimiento experimental en termobalanza

Los experimentos se han llevado a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno, que se alimentó por la entrada de inertización de la termobalanza con un caudal de 200 mL min⁻¹ y por la entrada de reactantes con un caudal de 200 mL min⁻¹.

Se han estudiado cuatro valores de temperatura final: 400, 500, 600 y 650 °C para analizar el efecto de esta variable en el rendimiento y la estabilidad potencial del biochar obtenido. También se ha analizado

el posible efecto de la masa inicial de muestra en la velocidad de transferencia de calor y materia. Los experimentos realizados con las condiciones correspondientes se representan en la tabla 4.5:

Tabla 4.5 Experimentos en termobalanza

Réplicas	Masa muestra (mg)	Temperatura final (°C)	Rampa de calentamiento (°C min ⁻¹)	Flujos N ₂ (ml min ⁻¹)
2	40	400	5	200
2	40	500	5	200
2	40	600	5	200
2	40	650	5	200
1	100	Mejor temperatura	5	200
1	150	Mejor temperatura	5	200

4.2.3.2 Procedimiento experimental en reactor de pirólisis

El procedimiento experimental consiste en los siguientes pasos:

- Se pesa la cestilla donde se introduce la muestra, así como la cantidad de la misma introducida. Los valores de biomasa introducidos rondan los 250 g, en el anexo 2 se pueden ver los valores exactos. Se coloca la cestilla dentro del reactor.
- Se coloca el sistema de condensadores, incluyendo un borboteador y el filtro de algodón.
- Se conecta el micro cromatógrafo de gases descrito en el punto 4.3.1.
- Se cierra el reactor y se conectan las conexiones de entrada y salida de gases.
- Se realiza una prueba de estanqueidad.
- Se colocan los 4 termopares a las distintas alturas del lecho correspondientes.

- Se procede a calentar el reactor según la rampa de calentamiento y se presuriza el sistema a la presión de trabajo.
- Cuando la temperatura en el interior de la cestilla alcanza los 180 °C, se procede a analizar los gases de salida, a intervalos aproximados de 3 min. Una vez alcanzada la temperatura final, se detiene el programa de calentamiento. Dado que el sistema tiene una elevada inercia térmica, la temperatura final de pirólisis se mantiene alrededor de 30 min.

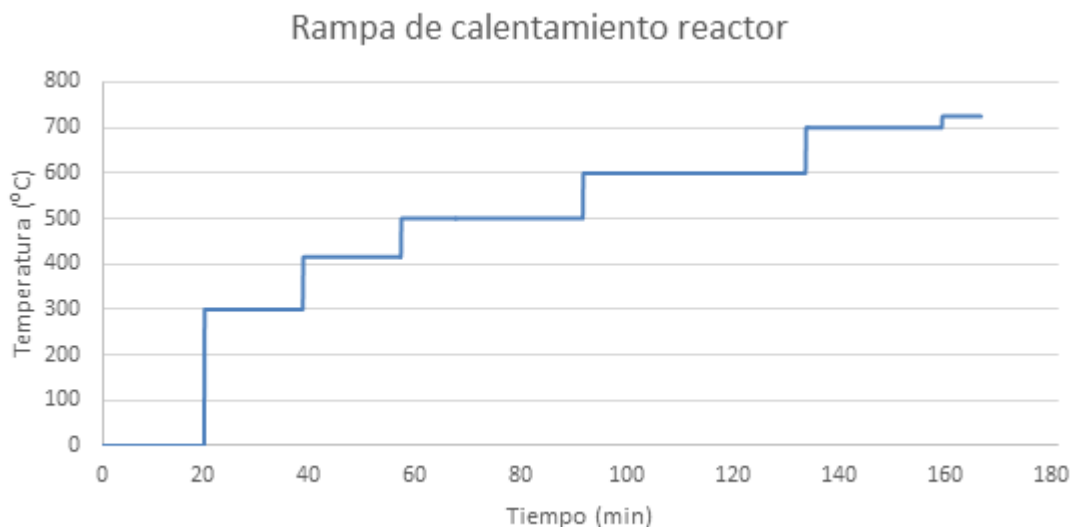


Figura 4.7 Rampa de calentamiento procedimiento experimental en reactor de pirólisis

4.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS

En este apartado se describen los métodos utilizados para analizar la fracción gaseosa, la fracción líquida y de char producidos en el proceso de pirólisis.

4.3.1 Análisis del gas

La fracción gaseosa recogida durante los experimentos realizados en la planta de pirólisis se hace ha analizado mediante un micro cromatógrafo de gases (μ -GC) Varian CP-4900 conectado en línea. El equipo cuenta con dos canales en paralelo dotados de sendos detectores de conductividad térmica (TCD). Se muestra en la figura de a continuación un esquema del equipo:

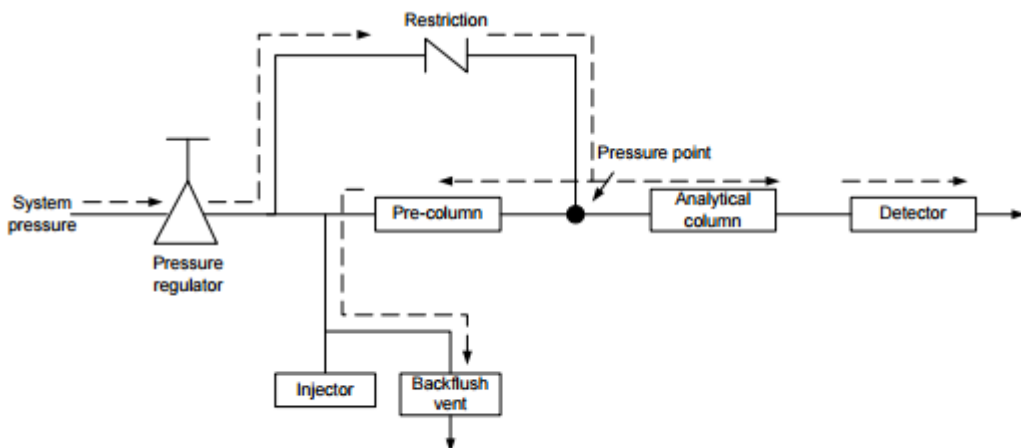


Figura 4.8. Esquema Micro CG

El primer canal, que usa helio como gas portador, incorpora una columna PPQ 10, que es indicada para la separación de los siguientes gases: dióxido de carbono (CO_2), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6) y acetileno (C_2H_2). En el segundo canal, donde circula argón como gas portador, se halla una columna de tamices moleculares (molsieve 5 A), donde se separa: hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO).

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 de ser inerte, es decir que no reaccione con las sustancias que van a ser introducidas al cromatógrafo, por lo que se suele emplear nitrógeno, helio y argón, en nuestro caso, helio y argón tal y como se ha comentado. El cromatógrafo absorbe gas 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 calentará la muestra de gas hasta la temperatura deseada.

Antes de comenzar con el análisis del gas, se realizó una calibración del equipo con un gas patrón con diferentes concentraciones de los gases que se desean cuantificar. Con los resultados obtenidos en la calibración de los patrones se pueden obtener la concentración de los gases en la muestra a analizar. Además, el calibrado permite conocer el tiempo de retención de cada gas en la columna y facilita su detección en las muestras de gas. Las concentraciones del gas patrón se muestran en la tabla 4.8.

Se realizaron distintos pinchazos hasta que el área de los picos de los distintos gases se mantuvo estable (disminuyendo la desviación estándar entre los distintos datos). A continuación se realizaron pruebas en

condiciones de backflush⁶, demostrándose que las variaciones entre las distintas áreas de los picos eran menores, por lo que se estableció este sistema.

Más detalles sobre el calibrado del cromatógrafo se encuentran disponibles en el Anexo 3.

Tabla 4.6 Calibrado del cromatograma.

Gas	Concentración (%volumen)	Gas portador	Tiempo retención (min)	Factor respuesta	Factor respuesta 2 ⁷
CO ₂	5	Helio	0,544	8,53E-07	8,10E-07
C ₂ H ₂	0,5	Helio	0,631	8,66E-07	8,59E-07
C ₂ H ₄	0,5	Helio	0,638	9,42E-07	8,56E-07
C ₂ H ₆	0,5	Helio	0,685	7,43E-07	7,06E-07
H ₂	10	Argón	0,438	1,34E-07	1,30E-06
N ₂	60	Argón	0,666	1,49E-05	1,46E-05
CH ₄	10	Argón	1,018	6,59E-06	6,48E-06

4.3.2 Análisis del biochar

La caracterización de una muestra de carbón vegetal es un proceso complejo, ya que existen muchas propiedades físicas y químicas a caracterizar. Una caracterización completa puede ser muy costosa, ya que se requieren multitud de técnicas analíticas, la mayoría de ellas de gran complejidad. Es por ello, que solamente se han realizado los análisis para dar respuesta a los requerimientos establecidos para este trabajo, es decir, aquellos que nos aportan información acerca de la estabilidad y el rendimiento de carbono fijo.

⁶ 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 fueron detectados, el sistema backflush elimina las sustancias residuales de la columna revirtiendo el flujo del gas portador y haciéndolo salir del puerto de inyección. Esto mejora la productividad al reducir el tiempo de análisis. Asimismo, reduce el nivel de contaminación en la columna por cuanto elimina de manera eficiente las sustancias de alto punto de ebullición, las cuales son causa de contaminación de la columna.

⁷ El segundo factor de respuesta, calculado con un segundo calibrado se aplica a los 3 últimos experimentos realizados (Punto central 3, 400°C 1,5 MPa y 650°C 1,5 MPa).

Estos análisis son los siguientes:

1. Análisis inmediato
2. Análisis elemental (según el mismo procedimiento seguido en el punto 4.1.3)

Se detallan a continuación los procedimientos no explicados con anterioridad:

Análisis inmediato

Para la realización del análisis inmediato de las muestras de biochar obtenidas en termobalanza, se ha seguido un método que se describe a continuación. Dado que la masa de biochar es muy reducida, no es aplicable el análisis inmediato según el método descrito en el punto 4.1.2. Para los biochars obtenidos en el reactor de pirólisis, sí se ha seguido la metodología convencional.

Para determinar la cantidad de cenizas, materia volátil y carbono fijo presentes en la muestra de biochar obtenida en la termobalanza, se ha utilizado la misma termobalanza. La muestra de biochar se ha calentado en atmósfera inerte de N_2 hasta una temperatura $750^{\circ}C$. Una vez estabilizada la masa (cuyo valor determinará la cantidad de volátiles), se cambia la atmósfera de reacción a aire sintético. Estabilizada la masa final en aire, este valor nos dará el contenido de cenizas. Finalmente, el carbono fijo se cuantifica por diferencia.

Asimismo, fue necesario realizar una prueba blanco para contrarrestar lo que se conoce como “efecto boya”. El caudal del gas introducido de nitrógeno es constante durante todo el experimento (200 mL min^{-1}), sin embargo 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 ya que el empuje provoca que se registre un aumento de masa en el termograma. Para solventar este efecto, se realizó un experimento en las mismas condiciones que para realizar el análisis de carbono fijo pero sin masa de muestra en la cestilla (prueba blanco).

Se muestran los resultados de la variación de masa respecto al aumento de temperatura:

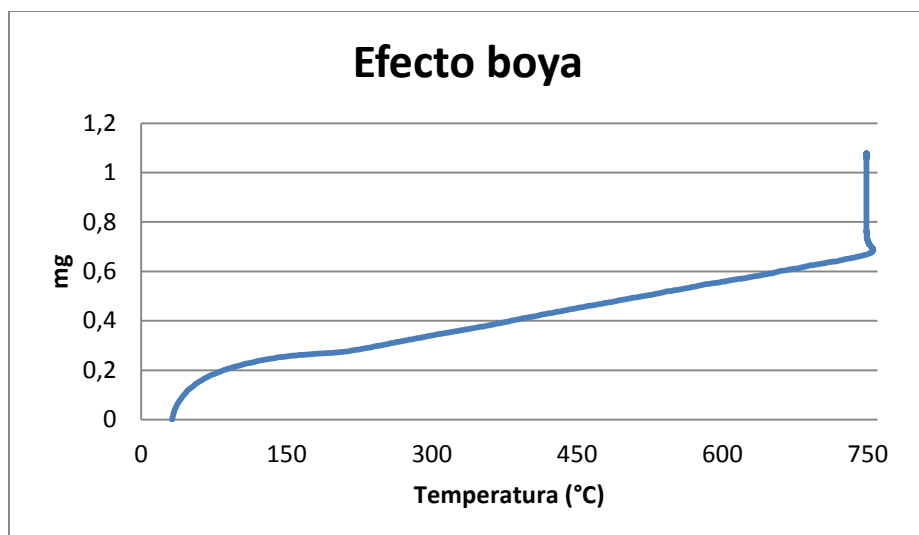


Figura 4.9. Termograma efecto boya

Tal y como se observa, este efecto provoca un aumento en el registro de masa en 1,070 mg en el termograma. Este valor será aplicado para la corrección de los datos de los análisis inmediatos de las muestras de biochar obtenidos.

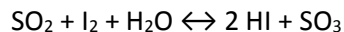
Para la determinación del rendimiento de carbono fijo para las muestras de biochar obtenidas en la planta de pirolisis, se utiliza el método descrito en el punto 4.1.2.

Tanto los resultados del análisis inmediato como los del análisis elemental se han calculado en base seca.

4.3.3 Análisis del líquido

Para el análisis de los condensados se ha llevado a cabo la técnica de titración Karl Fischer. Los líquidos recogidos en la trampa de condensador explicada en el apartado 4.2.2 se depositan en un vial y se refrigeran a 4 °C para su conservación.

El método de Karl-Fischer se basa en la reacción estequiométrica entre el SO₂ y el I₂ en presencia de agua:



El reactivo utilizado ha sido HYDRANAL-COMPOSITE 5. Este reactivo tiene una titulación de 5 mg H₂O mL⁻¹ y es muy estable, teniendo una vida útil de 3 años.

Otro componente utilizado en la valoración Karl Fischer es el medio de trabajo. El medio de trabajo es un disolvente o una mezcla de disolventes en el que se disuelve la muestra y se lleva a cabo la titulación Karl

Fischer. El medio de trabajo 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 metanol es la elección preferida como medio de trabajo y es el que hemos usado en nuestros experimentos. El metanol permite un proceso rápido y estequiométrico de la reacción Karl Fischer.

Un aspecto muy importante en la titulación KF es el pH. En el rango de pH ideal 5-7 la reacción KF tiene lugar de forma rápida y estequiométrica. A valores de pH alto, se produce una reacción secundaria que consume yodo (se puede observar por una reversión en el punto final).

En condiciones extremadamente ácidas, la constante de reacción disminuye y el transcurso de la titulación es más lento. 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 es el siguiente:

Se preparan los materiales para comenzar con la prueba Karl Fischer. Se vierten 25 mL de metanol dentro del matraz redondo y lentamente se va añadiendo reactivo Karl-Fischer hasta viraje (color amarillo-naranja). Se considera que llega al punto de viraje cuando mantiene el color amarillo durante 10 segundos. Esta situación la consideramos como punto cero.

Una vez que tenemos el denominado punto cero, se añaden 20 µL de agua (patrón) y dejamos caer lentamente reactivo hasta viraje. Anotamos los ml de reactivo gastado.

Repetimos los mismos pasos para la muestras procedentes de la pirólisis de cañote de maíz, es decir, se introducen 20 µL de muestra y se añade reactivo hasta viraje (se anota el volumen de reactivo gastado).

Una vez terminado, y antes de analizar la siguiente muestra, se debe desechar el contenido del matraz redondo y volver a repetir el procedimiento desde el inicio.

Para calcular el contenido de agua presente en la muestra se aplica la siguiente fórmula:

$$\%H_2O = \frac{\text{Volumen reactivo gastado muestra}}{\text{Volumen reactivo gastado agua}} \cdot 100 \quad (7)$$

4.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Los experimentos de pirólisis en el reactor de lecho fijo se programaron mediante un diseño factorial para analizar los efectos estadísticamente representativos y ajustar un modelo (lineal con inclusión del término de interacción) para la estimación de las variables respuesta. Los factores son la temperatura final (factor 1) y la presión absoluta (factor 2), mientras que, como variables respuesta, se analizarán el rendimiento de char (y_{char}) el rendimiento en carbono fijo (y_{FC}), el carbono fijo de la muestra de char (%FC), los ratios molares H/C y O/C, y los rendimientos de CO₂, CO, H₂ y CH₄. Para la estimación del error experimental y, al mismo tiempo, la estimación del término asociado a la curvatura, se han añadido tres réplicas en el punto central. La Tabla 4.9 muestra la matriz del diseño, el orden en el que los experimentos fueron realizados. Se ha utilizado una versión de prueba de Minitab v. 16.1 para el diseño de experimentos, así como para los posteriores análisis estadísticos.

Los valores analizados para la presión han sido: presión atmosférica (nivel bajo codificado como -1) y una presión absoluta de 1,5 MPa (nivel alto codificado como +1). Para la temperatura, el nivel bajo se ha impuesto en 400 °C, mientras que el nivel alto ha correspondido a 650 °C, que como se justifica en el capítulo de resultados, ha sido la temperatura de trabajo óptima determinada a partir de los resultados en termobalanza.

Tabla 4.7 Condiciones experimentos reactor de pirólisis

Experimento	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Tiempo de residencia N ₂ en el interior del reactor (s)	Caudal N ₂ (L min ⁻¹ CN)
1 (0,0)	525	0,75	174	4,7
2 (-1,1)	400	1,5	174	11,1
3 (1,1)	650	1,5	174	8
4 (0,0)	525	0,75	174	4,7
5 (0,0)	525	0,75	174	4,7
6 (-1,-1)	400	0,1	174	0,6
7 (1,-1)	650	0,1	174	0,7

5 RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados más relevantes obtenidos según la metodología explicada en el capítulo 4.

5.1 RESULTADOS DE LA TERMOBALANZA

En la tabla 5.1 se muestran los resultados de las variables estudiadas en termobalanza (y_{char} , y_{FC} , H/C, O/C y %FC) a las distintas temperaturas estudiadas.

Tabla 5.1 Resultados y_{char} , y_{FC} , H/C, O/C y %FC a distintas temperaturas

Tª	400(°C)	500(°C)	600(°C)	650(°C)
y_{char}	28,07 ±0,74	22,18 ± 1,46	21,86 ±0,56	22,35 ± 1,57
y_{FC}	13,21	13,47	14,07	15,01
H/C	0,68	0,40	0,34	0,24
O/C	0,20	0,10	0,08	0,05
%FC	45,89	60,75	62,75	65,47

Asimismo, en la figura 5.1 se pueden ver las distintas curvas de pérdida de masa respecto al tiempo, y las curvas de diferenciales para las 4 temperaturas estudiadas. Se puede comprobar en la figura que conforme aumenta la temperatura del experimento, se pierda mayor cantidad de masa, lo que concuerda con lo nombrado en el apartado 2.1 de este mismo trabajo. Sin embargo, en la tabla 5.1 se observa una disminución paulatina en los valores, pero un aumento a 650°C. Este hecho puede deberse al incremento de las reacciones secundarias de producción de char en el mecanismo de pirólisis, las cuales aumentan con la temperatura, que han sido comentadas en el capítulo 2.

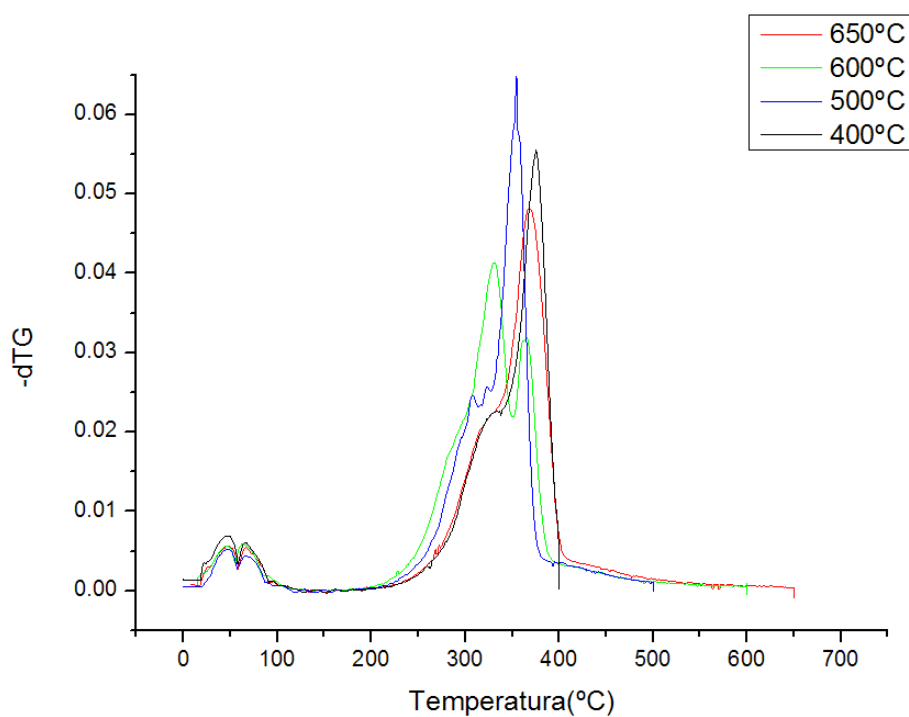
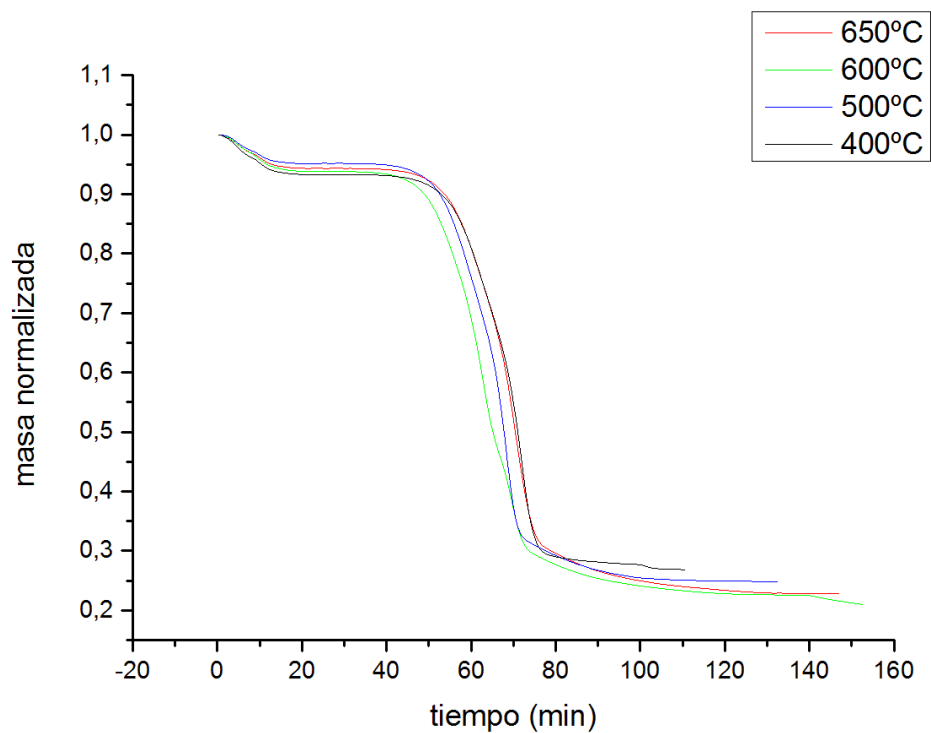


Figura 5.1 Pérdida de masa respecto al tiempo⁸ y reactividad a distintas temperaturas⁹

⁸ Masa normalizada corresponde al valor de masa resultante con respecto a la masa de biomasa introducida.

⁹ -dTG corresponde al valor de la derivada con respecto al tiempo de la masa normalizada

Destacar por otra parte, que tal y como también se observa en la tabla 5.1, ha existido una gran variabilidad entre las dos réplicas de los experimentos realizados a cada temperatura, sobre todo para el caso de 500 y 650°C. Esta gran variabilidad se atribuye por una parte a la muestra, ya que 40 mg es una masa muy pequeña para un material tan heterogéneo (a pesar del proceso de preparación realizado), y por otra parte a la falta de repetitividad de la termobalanza, cuyos errores intrínsecos en el programa de calentamiento se han comprobado durante la realización de los experimentos.

Con respecto a los valores de y_{FC} y los ratios H/C y O/C, se ha comprobado que a mayor temperatura los valores de y_{FC} se incrementan, lo que también concuerda con los estudios nombrados anteriormente. Asimismo, los ratios H/C y O/C disminuyen conforme aumenta la temperatura final. Tal y como se ha comentado en el apartado 2.2.1 valores de H/C por debajo de 0,4 y valores de O/C por debajo de 0,2 determinan buena estabilidad del biochar producido. Además, el % de carbono fijo también aumenta conforme la temperatura, lo que también es un buen indicador de estabilidad. Es por ello, que se considera 650°C como la temperatura óptima para realizar el proceso de pirólisis.

Por otro lado, en la figura 5.1 también se observan las curvas de reactividad (-dTG) a las distintas temperaturas. Al no cambiar las condiciones experimentales de la termobalanza, salvo la temperatura final aplicada, las curvas deberían ser similares. La variabilidad comentada en el párrafo anterior ha provocado las discrepancias que se observan en las curvas.

Por último, comentar los resultados obtenidos a 650°C cambiando la masa de muestra inicial. A continuación, en la figura 5.2, se observan las curvas de pérdida de masa y reactividad a 650°C, a distintas masas de muestra inicial. Además, en la figura 5.3 se observan los valores de y_{char} e y_{FC} para las mismas muestras.

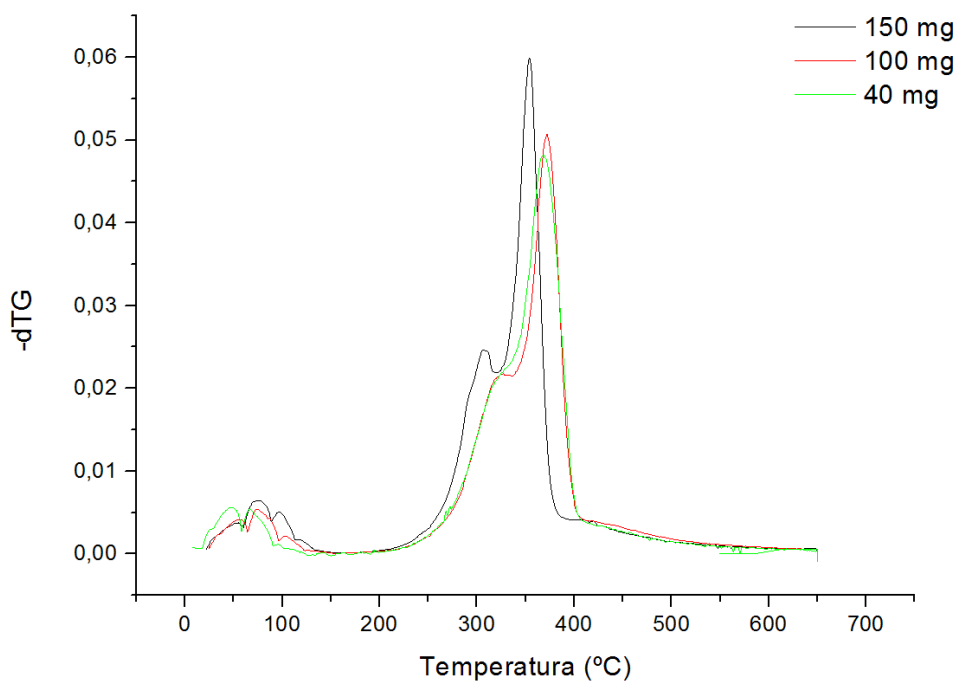
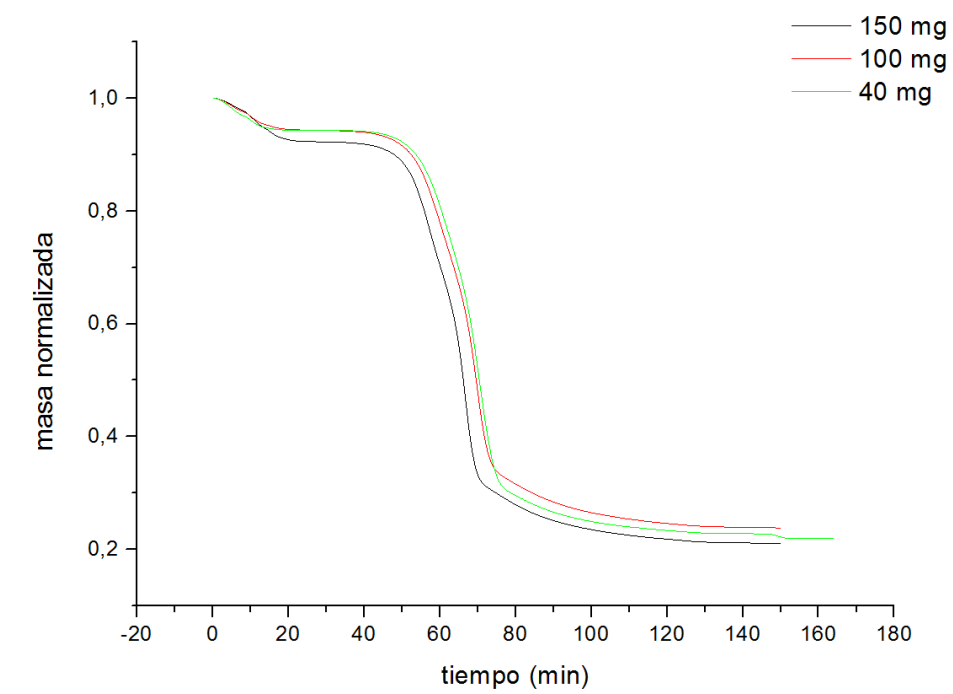


Figura 5.2. Pérdida de masa a 650°C y reactividad a distintas masas de muestra inicial

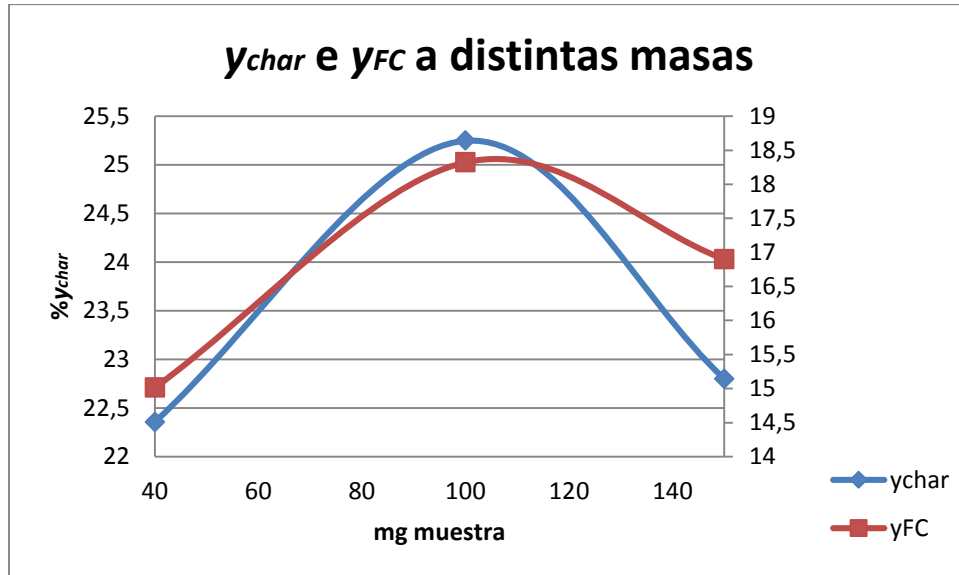


Figura 5.3 y_{char} e y_{FC} a distintas masas de muestra

Se observa que los valores de y_{char} e y_{FC} en la muestra de 100 mg son mayores que para las demás muestras. Una mayor masa influye en el mecanismo de pirólisis, dificultando la difusión de calor y favoreciendo las reacciones secundarias, sin embargo, los valores vuelven a disminuir al aumentar la masa a 150 mg. Destacar de nuevo el error de la termobalanza y la heterogeneidad de la muestra, lo cual se ha determinado que influye de manera más significativa que el cambio de condiciones experimentales al haberse realizado solo una réplica.

En la figura 5.2 se puede comprobar que la muestra de 150 mg piroliza a temperaturas anteriores que las otras dos muestras, pero la desviación entre las curvas no se considera significativa en comparación al error experimental.

Por todo ello, se considera necesario realizar más réplicas de cada experimento con el objetivo de solventar los errores experimentales que se han comprobado.

El resto de resultados obtenidos se muestran en el anexo 2 sección 1.

5.2 RESULTADOS DE LA PLANTA DE PIRÓLISIS

En la tabla 5.2 se pueden observar los resultados obtenidos para los distintos experimentos realizados en el reactor de pirólisis. La designación de los experimentos es de acuerdo a la tabla 4.7.

Tabla 5.2. Resultados y_{char} , y_{FC} , ratios molares y %FC experimentos planta de pirólisis

Experimento	y_{char}	y_{FC}	H/C	O/C	%FC
6 (-1,-1)	38,89	28,91	0,59	0,15	72,46
7 (1,-1)	30,07	26,13	0,244	0,128	84,45
1 (0,0)	33,61	28,62	0,388	0,059	83,02
4 (0,0)	31,65	27,24	0,40	0,061	83,92
5 (0,0)	32,77	28,36	0,39	0,062	84,37
2 (-1,1)	37,53	29,02	0,58	0,15	75,39
3 (1,1)	30,81	27,14	0,25	0,047	85,81

A la hora de realizar una comparación con los resultados obtenidos en la termobalanza, solamente se pueden comparar los 2 experimentos realizados sin presión. Se puede observar comparando los resultados de la tabla 5.1 y 5.2 que tanto para la temperatura de 400°C como para la de 650°C se dan resultados más altos para las variables y_{char} e y_{FC} , valores más bajos para los ratios molares H/C y O/C (salvo en el caso de O/C a 650°C), y valores más altos para el %FC.

Por un lado, los resultados mayores de y_{char} e y_{FC} se pueden atribuir a un aumento de las reacciones secundarias. En la planta de pirólisis se ha utilizado mucha mayor masa de muestra que en la termobalanza, y tal y como se ha ido comentado, esto influye en el mecanismo de pirólisis, limitando la difusión de volátiles, y aumentando así las reacciones secundarias de producción de char. Por otra parte, se ha utilizado también un mayor tamaño de partícula de muestra, y como se ha introducido en el apartado 2.1 a tamaños más grandes se obtienen mejores resultados en el rendimiento de char. Con respecto a los ratios molares y el %FC, se demuestra que la planta de pirólisis obtiene mejores resultados de estabilidad de biochar, debido a estas razones comentadas. Destacar que se demuestra así que la configuración del reactor ofrece mejores resultados que la termobalanza en términos generales.

Más detalles sobre los experimentos realizados se encuentran disponibles en el anexo 2, sección 2.

5.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En la tabla 5.3 se muestran los resultados del análisis estadístico para la variable respuesta y_{char} . Por otra parte, en la figura 5.4 se puede ver el efecto de la temperatura y la presión para esta misma variable.

En sombreado para todas las tablas, se reflejan las variables que han resultado con una influencia significativa en el modelo, a un nivel de significancia de 0,05.

Tabla 5.3 Análisis estadístico para la variable y_{char}

Término	Efecto	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	P valor
Constante		0,3433	0,0049	69,87	0
Temperatura	-0,0777	-0,038	0,0049	-7,91	0,016
Presión	-0,0030	-0,0015	0,0049	-0,31	0,783
Temperatura*Presión	0,010	0,0052	0,0049	1,07	0,397
Curvatura		-0,016	0,0075	-2,20	0,159

$S=0,0098$ $R^2_{adj} = 97,17\%$

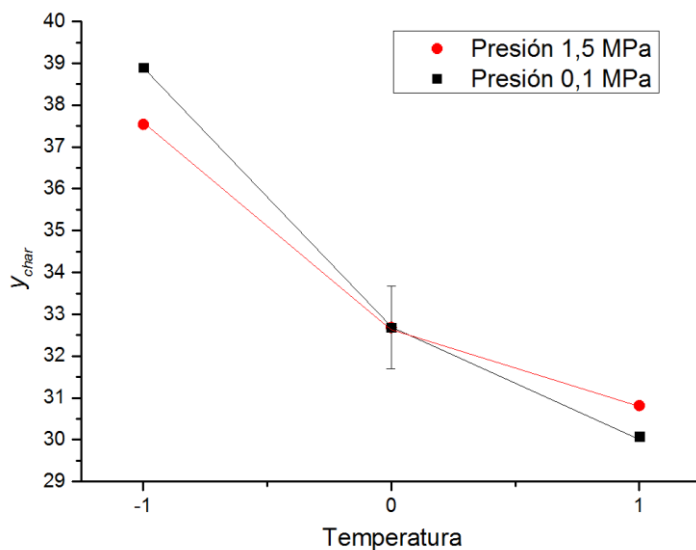


Figura 5.4 Efecto temperatura y presión para la variable y_{char}

A un nivel de confianza del 95%, se puede observar que solo la temperatura muestra una influencia significativa ($p\text{valor} < 0,05$). Además, el valor del coeficiente negativo (-0,038) muestra que con el incremento de temperatura, el y_{char} disminuye. Este hecho se confirma con los estudios realizados por otros autores (ver apartado 2.1 de este trabajo). Por otra parte, la presión no muestra una influencia significativa para esta variable respuesta. Sin embargo, tal y como se observa en la figura 5.4, las líneas que representan el efecto de la temperatura y la presión se cruzan ligeramente, lo que significa que existe una leve interacción entre ambas variables (Montgomery, 2004).

El pvalor asociado a la curvatura muestra que no existe una curvatura significativa en el modelo para esta variable respuesta.

A continuación, se muestran los resultados para la variable respuesta y_{FC} , tanto en la tabla 5.4 como en la figura 5.5.

Tabla 5.4 Análisis estadístico para la variable y_{FC}

Término	Efecto	Coeficiente	Error estándar	Valor de t	P valor
Constante		0,2780	0,0036	76,08	0
Temperatura	-0,0232	-0,0116	0,0036	-3,18	0,086
Presión	0,0056	0,0028	0,0036	0,77	0,521
Temperatura*Presión	0,0446	0,0022	0,0036	0,61	0,604
Curvatura		0,0027	0,0055	0,48	0,676

S=0,0073 $R^2_{adj} = 84,99\%$

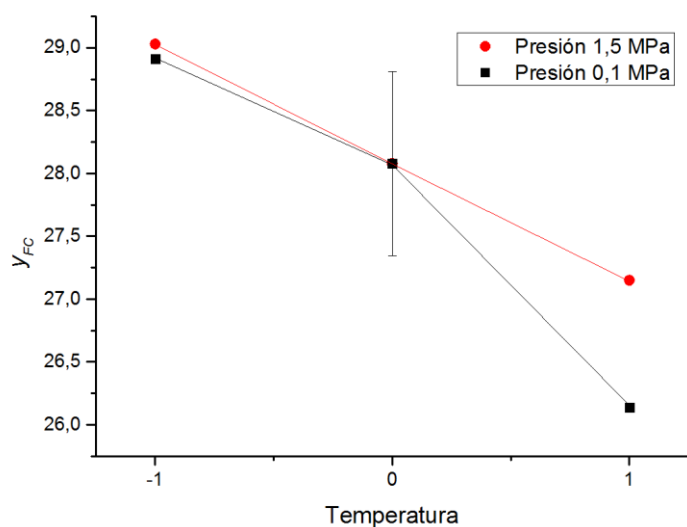


Figura 5.5 Efecto temperatura y presión para la variable y_{FC}

La variable respuesta y_{FC} , ya se ha comentado con anterioridad que muestra una idea más certera de la eficiencia del proceso de carbonización. Para este caso, ninguna de las dos variables estudiadas (temperatura final y presión) muestra una influencia significativa en el diseño.

Al igual que para el caso de la variable respuesta y_{char} la curvatura tampoco presenta influencia significativa. Asimismo, la figura 5.5 muestra que no existe interacción entre las dos variables estudiadas.

La no influencia en este caso de la presión para ambas variables respuesta va en contra de los estudios nombrados anteriormente en los apartados 2.1 y 2.2. 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. Sin embargo, tal y como se ha dicho, en estos estudios se trabajó a caudal de gas inerte constante y no a tiempos de residencia de la fase gas constantes. En otras palabras, es razonable pensar que la variable que repercute favorablemente en el incremento en la producción de carbón es el tiempo de residencia, y no la presión, que como se observa en el presente estudio no ha presentado influencia significativa.

Por otra parte, destacar el valor de R^2_{adj} para el caso de y_{FC} , el cual es bastante bajo en comparación con el valor para y_{char} , lo que sugiere que sería necesario realizar más experimentos para intentar incrementarlo y mejorar el ajuste del modelo.

A continuación, se exponen los resultados de las variables que indican la estabilidad del biochar obtenido. En la tabla 5.5 y la figura 5.6 se muestran los resultados para la variable respuesta %FC.

Tabla 5.5 Análisis estadístico para la variable %FC

Término	Efecto	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	P valor
Constante		79,6025	0,3437	231,61	0
Temperatura	11,3550	5,6775	0,3437	16,2	0,004
Presión	1,9950	0,9975	0,3437	2,90	0,101
Temperatura*Presión	-0,9350	-0,4675	0,3437	-1,36	0,307
Curvatura		4,1675	0,0055	7,94	0,016

S=0,6873 $R^2_{adj} = 99,43\%$

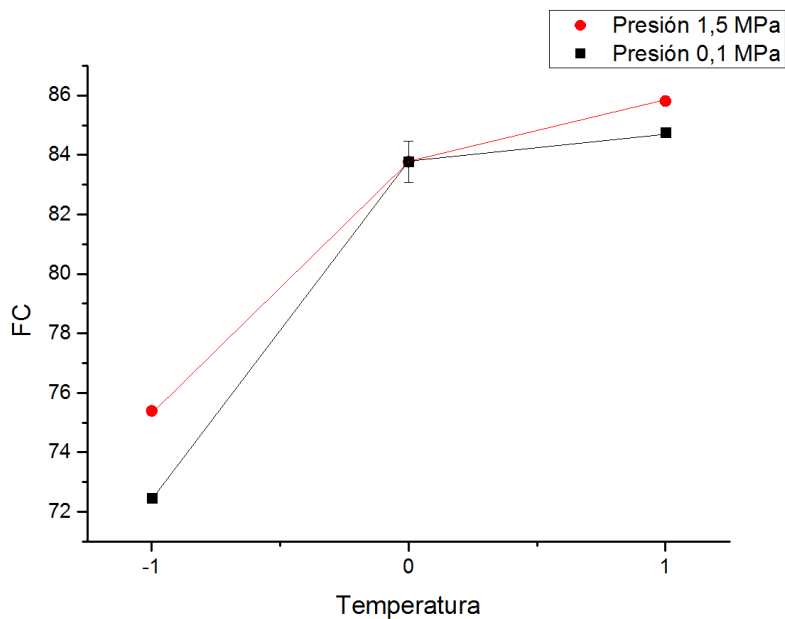


Figura 5.6 Efecto temperatura y presión para la variable %FC

Para este caso, la temperatura ha mostrado una influencia significativa en el modelo, con un coeficiente positivo. Por lo tanto, a mayores valores de temperatura, el %FC aumenta, lo que favorece la estabilidad del biochar. Por otra parte, la presión no ha mostrado una influencia significativa. Tal y como puede verse en la figura 5.6, tampoco existe interacción entre ambas variables.

En la tabla 5.6 y la figura 5.7 se observan los resultados para la variable H/C.

Tabla 5.6 Análisis estadístico para la variable H/C

Término	Efecto	Coeficiente	Error estándar	Valor de t	P valor
Constante		0,4156	0,0048	86,3	0
Temperatura	-0,3364	-0,1682	0,0048	-34,93	0,001
Presión	-0,0011	-0,0006	0,0048	0,12	0,918
Temperatura*Presión	0,0064	0,0032	0,0048	0,66	0,576
Curvatura		0,0232	0,0073	-3,94	0,075

S=0,0096 $R^2_{adj} = 99,84\%$

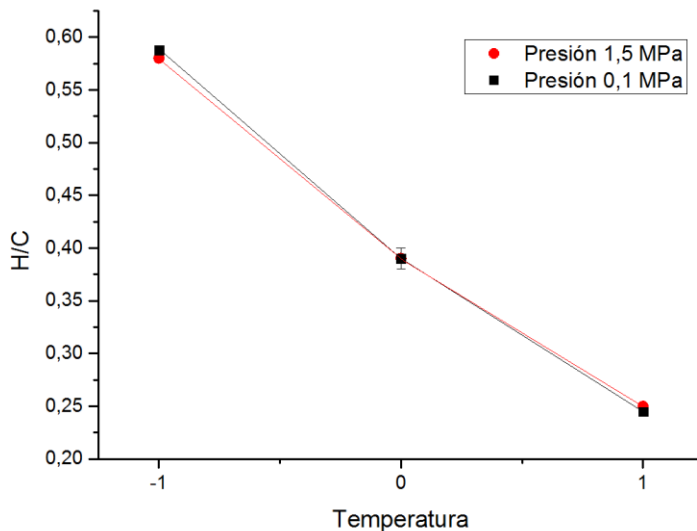


Figura 5.7 Efecto temperatura y presión para la variable H/C

Para esta variable, la temperatura muestra influencia negativa significativa, lo que concuerda con los estudios que se han ido comentando a lo largo de este trabajo. Sin embargo, ni la presión, ni la curvatura muestran una influencia significativa, además de no verse interacción entre ambas variables en la figura 5.7.

Para terminar con las variables en relación a la estabilidad, en la tabla 5.7 y figura 5.8 se ven los resultados para la variable O/C

Tabla 5.7 Análisis estadístico para la variable O/C

Término	Efecto	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	P valor
Constante		0,1199	0,0036	76,08	0
Temperatura	-0,0649	-0,0323	0,0036	-3,18	0,001
Presión	-0,0042	-0,0214	0,0036	0,77	0,001
Temperatura*Presión	-0,0383	-0,0192	0,0036	0,61	0,001
Curvatura		-0,0592	0,0010	-57,36	0,001

S=0,0013 $R^2_{adj} = 99,97\%$

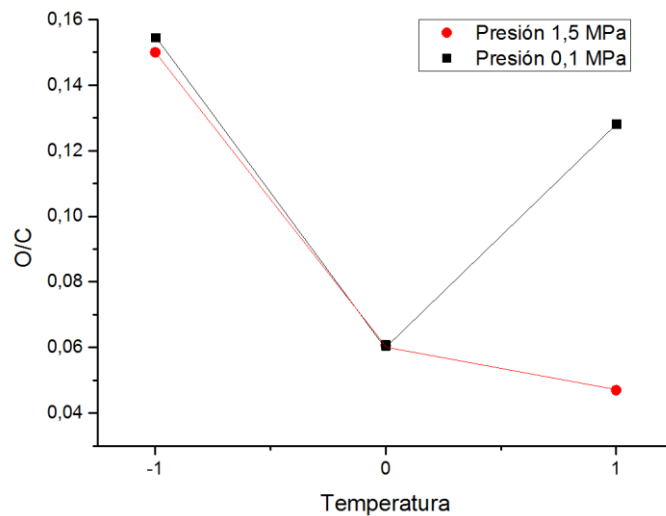


Figura 5.8 Efecto temperatura y presión para la variable O/C

Para este caso, tanto la presión como la temperatura muestran una influencia significativa. Además, el coeficiente temperatura por presión y la curvatura también la muestran. Los valores negativos de los coeficientes determinan que a mayores temperaturas y presiones disminuye el valor del ratio O/C, lo que mejora la estabilidad. Este dato concuerda con lo nombrado con anterioridad. Por otra parte, la figura 5.8 confirma la interacción entre los dos factores analizados.

Tanto para la variable H/C como para la variable O/C se dan altos valores de R^2_{adj} , al igual que para el caso de la variable %FC.

5.3.1 Análisis del gas

En este apartado se exponen los resultados obtenidos para la fracción gaseosa. En la tabla 5.8 se pueden observar los valores de los rendimientos de gas (expresado como el porcentaje de la masa inicial de biomasa convertida en gas a lo largo del experimento) de los distintos experimentos realizados.

Tabla 5.8 Resultados % masa biomasa inicial convertida a gas

Experimento	6.(-1,-1)	7.(1,-1)	1 (0,0)	4 (0,0)	5 (0,0)	2 (-1,1)	3 (1,1)
Rendimiento gas (% másico)	21,76	27,19	28,68	29,11	29,81	29,7	35,66

En primer lugar, con respecto a un aumento de la temperatura de 400 a 650°C a presión atmosférica, se produce un incremento del rendimiento del gas en casi un 25%. Por otra parte, un aumento de la presión de 0,1 a 1,5 MPa, tanto a la temperatura de 400°C como de 650°C, muestra un incremento de los rendimientos. Estos hechos confirman lo expuesto en el apartado 2.3, ya que mayores temperaturas y presiones favorecen el proceso de gasificación, correspondiendo por tanto el resultado con el mayor rendimiento a 650°C y 1,5 MPa.

Asimismo, un aumento de la presión disminuye los rendimientos de la fracción líquida, y el aumento de la temperatura favorece la formación de agua respecto a la formación de líquidos orgánicos (ver anexo 2, sección 2).

En la tabla 5.9 se observan por otro lado, los resultados de los rendimientos de cada gas producido en cada experimento. Se han calculado en milimoles por gramo de biomasa ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

Tabla 5.9 Resultados milimoles por gramo de biomasa de cada gas

Experimento/ Rendimiento gas (mmol·g ⁻¹)	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
6 (-1,-1)	4,15	3,19	0,08	0,21	0,09	0,09
7 (1,-1)	3,72	4,85	0,24	0,41	0,27	0,27
1 (0,0)	4,87	0,99	0,40	1,40	0,17	0,17
4 (0,0)	5,36	1,17	0,65	1,17	0,30	0,30
5 (0,0)	5,33	1,15	0,51	1,42	0,18	0,18
2 (-1,1)	3,72	4,85	0,24	0,41	0,08	0,08
3 (1,1)	4,75	2,66	1,63	2,23	0,27	0,27

Comparando los experimentos a 6 y 7, se puede ver como un aumento de temperatura a presión atmosférica reduce significativamente la producción de CO₂, y se aumenta la producción de CO. Esto puede deberse al hecho de que a que un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio de las reacciones de intercambio en el sentido de la reacción endotérmica, disminuyendo la producción de CO₂ en favor de producción de CO (ver tabla 2.1).

Asimismo, se ve ligeramente aumentada la producción de H₂, debido a que como se ha comentado temperaturas más altas favorecen los procesos de craqueo térmico, y por tanto la producción de este gas.

Con respecto a la comparación entre los experimentos 6 y 7 (presión atmosférica) y 2 y 3 (1,5 MPa), se puede observar como aumenta la producción de metano, debido al desplazamiento del equilibrio de las reacciones de metanización que se muestran en la tabla 2.1. De la misma manera, la producción de hidrógeno también se ve incrementada, además de reducirse notablemente la producción de CO. El aumento de la producción de H₂ con la presión puede deberse a la promoción de la reacción de intercambio debido a un exceso de vapor de agua generado en las reacciones de metanización. Comparando los experimentos 2 y 3 se comprueba como un aumento de la temperatura incrementa la producción de H₂, al igual que ocurre a presión atmosférica.

A continuación, se muestran los resultados del diseño de experimentos realizados a los rendimientos de gas de CO₂, CO, H₂ y CH₄.

En primer lugar, se observa en la tabla 5.10 y la figura 5.9 los resultados para el rendimiento de CO₂.

Tabla 5.10 Análisis estadístico para la variable rendimiento CO₂

Término	Efecto	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	P valor
Constante		4,0850	0,1373	29,75	0
Temperatura	0,300	0,1500	0,1373	1,09	0,389
Presión	0,300	0,1500	0,1373	1,09	0,389
Temperatura*Presión	0,7300	0,3650	0,1373	2,66	0,117
Curvatura		1,1017	0,2098	5,25	0,034

S=0,2746 R²adj = 94,88%

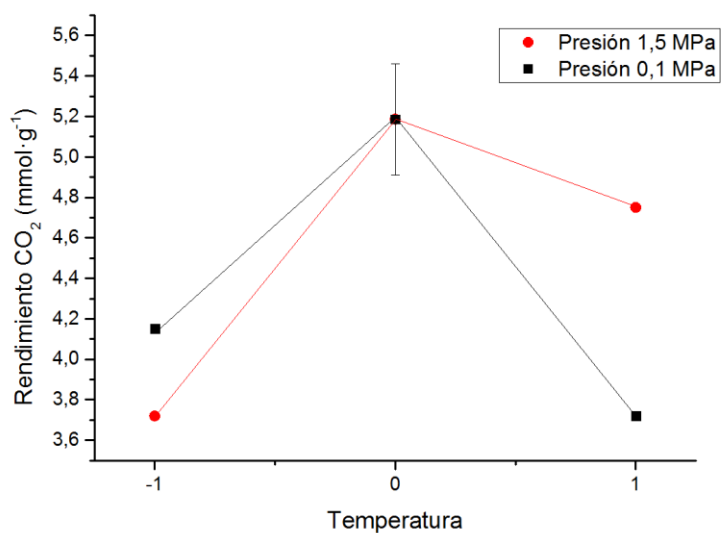


Figura 5.9 Efecto temperatura y presión para la variable rendimiento CO₂

Para el caso del rendimiento de CO₂, ninguno de los factores estudiados muestra una influencia significativa. Sin embargo, la curvatura sí lo hace. Además, en la figura 5.13 se observa una aparente interacción entre ambas variables.

En la tabla 5.11 y figura 5.10 se pueden ver los resultados para el rendimiento de CO.

Tabla 5.11 Análisis estadístico para la variable rendimiento CO

Término	Efecto	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	P valor
Constante		3,888	0,0493	78,81	0
Temperatura	-0,265	-0,132	0,0493	-2,69	0,115
Presión	-0,265	-0,132	0,0493	-2,69	0,115
Temperatura*Presión	-1,925	-0,962	0,0493	-19,51	0,003
Curvatura		-2,784	0,0735	-36,95	0,001

S=0,0988 R²adj = 99,66%

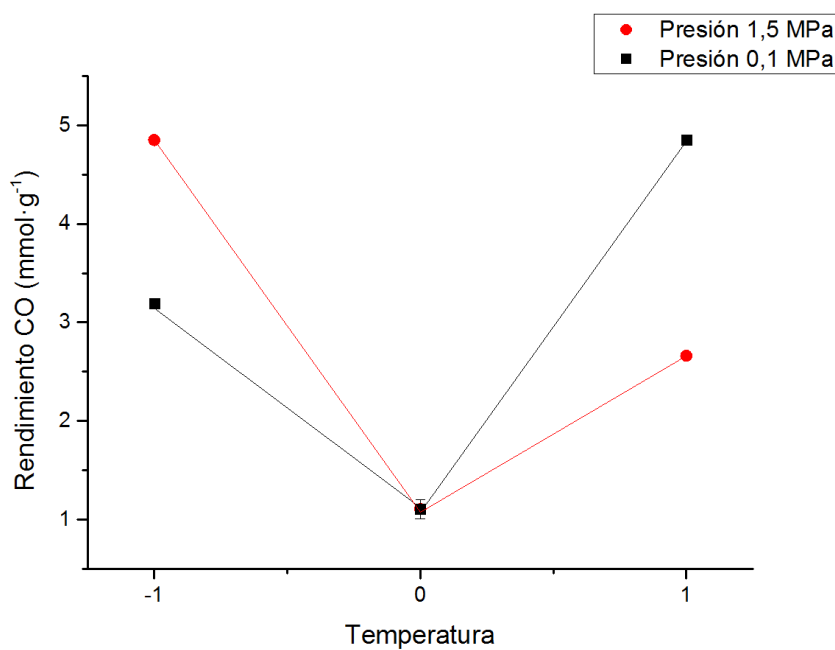


Figura 5.10 Efecto temperatura y presión para la variable rendimiento CO

Al igual que para el caso del CO₂, ninguno de las factores estudiados influye de manera significativa. Por otra parte, se observa una influencia significativa del término de interacción (ver figura 5.10).

Los resultados para el rendimiento de H₂ se muestran en la tabla 5.12 y figura 5.11.

Tabla 5.12 Análisis estadístico para la variable rendimiento H₂

Término	Efecto	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	P valor
Constante		0,5475	0,06265	8,74	0
Temperatura	0,7550	0,3875	0,06265	6,19	0,025
Presión	0,7550	0,3875	0,06265	6,19	0,025
Temperatura*Presión	0,6150	0,3075	0,06265	4,91	0,039
Curvatura		-0,027	0,09570	-0,29	0,801

S=0,1253 R²adj = 94,16%

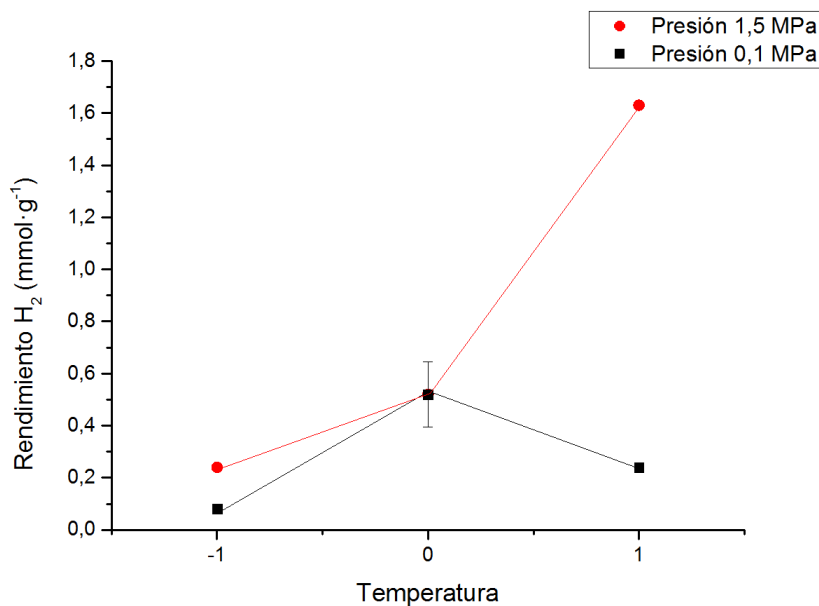


Figura 5.11 Efecto temperatura y presión para la variable rendimiento H₂

Para este caso, ambas variables y el coeficiente de la temperatura por presión muestran una influencia significativa. Para los tres casos, se trata de una influencia positiva, lo que concuerda con lo comentado

anteriormente en este mismo apartado. La figura 5.15 no muestra una interacción entre las variables, y además en este caso la curvatura no es significativa.

Por último, los resultados para el rendimiento de CH₄ en la tabla 5.13 y figura 5.12.

Tabla 5.13 Análisis estadístico para la variable rendimiento CH₄

Término	Efecto	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	P valor
Constante		0,8150	0,06946	11,73	0
Temperatura	1,01	0,5050	0,06946	7,27	0,018
Presión	1,01	0,5050	0,06946	7,27	0,018
Temperatura*Presión	0,81	0,4050	0,06946	5,83	0,028
Curvatura		0,5150	0,10611	4,85	0,040

S=0,1389 R²adj = 96,37%

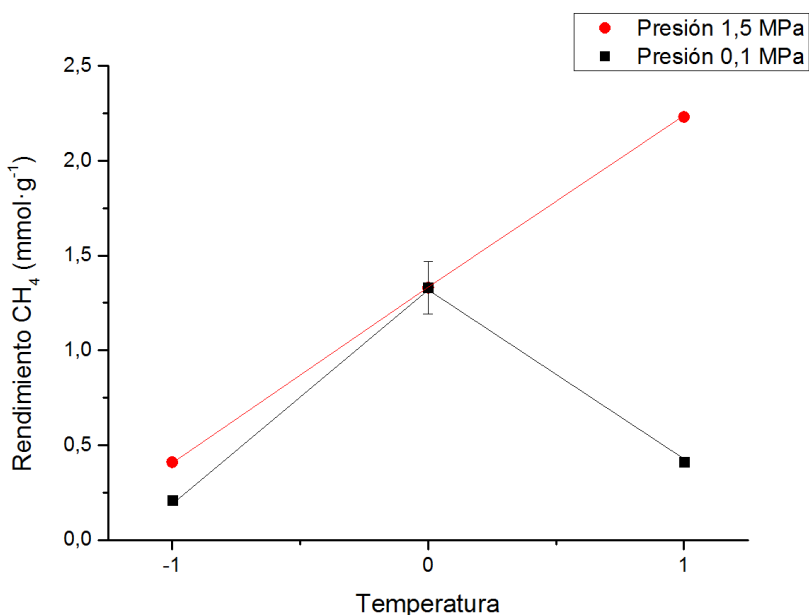


Figura 5.12 Efecto temperatura y presión para la variable rendimiento CH₄

Al igual que para el H₂, la temperatura, la presión y el coeficiente de temperatura por presión muestran una influencia positiva significativa en el modelo, lo que también está de acuerdo con lo comentado

anteriormente. La figura tampoco muestra interacción entre las variables, y la curvatura no es significativa.

Se destacan los valores de R^2_{adj} de todas las variables de los rendimientos, los cuales son indicadores de un buen grado de ajuste del modelo de regresión.

Más detalles sobre todo el análisis estadístico en el anexo 2 sección 3.

6 CONCLUSIONES

Tras la realización de los experimentos y, una vez obtenidos los resultados de los mismos, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

1. Los resultados obtenidos en la termobalanza han determinado que 650°C es la temperatura de trabajo óptima, al haberse obtenido los mejores resultados de la variable y_{FC} , que tal y como se ha ido comentando, es un mejor indicador de la eficiencia de la carbonización del proceso. Asimismo, también se han obtenido los mejores resultados para los ratios H/C y O/C y %FC, lo que indica buena estabilidad del biochar producido. Por otra parte, se ha determinado la no influencia significativa del aumento de masa de muestra en termobalanza con respecto al error experimental que se ha detectado.
2. Los resultados en el reactor de pirólisis muestran que la configuración del reactor obtiene mejores resultados para todas las variables estudiadas que la termobalanza. Además, un tamaño de partícula más grande y mayor cantidad de muestra han demostrado una influencia positiva tanto para los índices y_{char} e y_{FC} , como para los ratios molares H/C y O/C y %FC. Por lo tanto, la configuración del reactor (sumado a la posibilidad de introducir mayores tamaños de partícula y cantidad de muestra) se considera más óptima que la configuración de la termobalanza.
3. El análisis estadístico ha demostrado una influencia negativa de la temperatura final para la variable respuesta y_{char} . También se ha observado una no influencia significativa de los factores estudiados para la variable respuesta y_{FC} . Para el caso de las variables relacionadas con la estabilidad, el %FC muestra una influencia positiva de la temperatura. Para el caso de los ratios molares H/C y O/C la temperatura muestra una influencia negativa significativa, al igual que la presión para la variable O/C. Debido a que el objetivo es obtener un biochar con alta estabilidad, las condiciones más favorables son trabajar a temperaturas y presiones altas.
4. El análisis del gas indica que se obtienen mayores rendimientos de la fracción gaseosa a mayores temperaturas y altas presiones, siendo por tanto resultante el valor más alto a 650°C y 1,5 MPa.

Con respecto a la composición del gas, un aumento de la temperatura a presión atmosférica, favorece la formación de CO y H₂, reduciéndose la formación de CO₂. Un aumento de la presión por otra parte, favorece la formación de CH₄ y de H₂. En el análisis estadístico se ha comprobado la influencia positiva de la temperatura y la presión en los valores de rendimiento de H₂ y CH₄. Las condiciones más favorables son por lo tanto también trabajar a altas temperaturas y presiones.

Como **trabajos futuros** se debería contemplar:

1. Realización de un diseño de experimentos de modelo cuadrático, con el objetivo de observar el efecto de las curvaturas individuales de cada factor, y por la necesidad de combinar las medias cuadráticas de los factores para estimar el error.
2. Aumento del número de réplicas en termobalanza, con el objetivo de intentar solventar el error experimental detectado.
3. Estudio del efecto de otras variables como el tiempo de residencia, ya que como se ha comentado en el capítulo 2, estudios previos han determinado la influencia conjunta de la presión y el tiempo de residencia tanto en los rendimientos como que la estabilidad del biochar obtenido. Asimismo, el estudio de otras variables respuesta tales como la presencia de carbono aromático o el pH en el biochar obtenido. La presencia de carbono aromático se ha relacionado con la estabilidad del biochar (ver apartado 2.2.1), y el valor de pH es un parámetro importante a la hora de aplicar el biochar al suelo para dinamizar la agricultura (ver apartado 2.2.2). Considerar la posibilidad de añadir aditivos de metales alcalinos o alcalinotérreos, los cuales pueden catalizar la formación de char secundario, tal y como se ha comentado en el apartado 2.1.
4. Estudio estadístico de la fracción líquida obtenida durante el proceso de pirólisis, determinando además la composición de la misma.

7 BIBLIOGRAFÍA

870 KF Titrino Plus, Manual Metrohm

Antal, M. J.; Allen, S. G.; Dai, X.; Shimizu, B.; Tam, M. S.; Gronli, M. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4024–403.

Antal, M. J.; Croiset, E.; Dai, X.; DeAlmeida, C.; Mok, W. S.; Norberg, N. High-yield biomass charcoal. *Energy Fuels*, **1996**, 10, 652–658.

Antal, M. J.; Gronli, M. The art, science, and technology of charcoal production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 1619–1640.

Antal, M.; Friedman, H.R.; Rogers F.E. Kinetics of cellulose pyrolysis in nitrogen and steam. *Combustion Science And Technology*, **1980**, 21, 141-152.

CIRCE. Evaluación del potencial de biomasa residual en los ecosistemas forestales y los medios agrícolas en la provincia de Huesca. Informe final Beca de Investigación Félix de Azara. *Centro de Investigación de recursos y consumos energéticos*. Universidad de Zaragoza, **2006**.

Cuadrat, S. Huella de carbono de la industria vitivinícola. Escuela de organización industrial, **2011**. Disponible en: http://api.eoi.es/api_v1_dev.php/fedora/asset/eoi:67287/componente67285.pdf

Demirbas, A. Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products. *Energy Convers. Manage.* **2001**, 42, 1229–1238.

Di Blasi, C.; Tanzi, V.; Lanzetta, M. A study on the production of agricultural residues in Italy. *Biomass and Bioenergy* 12 (5), **1997**; 321-331.

Díaz, M.C. Análisis del potencial de biomasa residual del cultivo del maíz y del impacto ambiental en emisiones de CO₂ asociado a su aprovechamiento. Proyecto final de Máster en *Ecoeficiencia, Ahorro y Alternativas Energéticas*. Universidad de Zaragoza. Zaragoza. España, **2005**.

Domínguez, J.; Ciria, P.; Esteban, L.S.; Sánchez, D.; Lasry, P. Evaluación de la biomasa potencial como recurso energético en la región de Navarra (España). *Geofocus (Informes y comentarios)*. **2003**, 3, 1-10.

Efika C.E. et al. / *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 95, **2012**, 87–94.

Enders A. et al. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, **2012**, 114, 644–653.

Fowles, M. Black carbon sequestration as an alternative to bioenergy. *Biomass and Bioenergy*, **2007**, 31, 426-432

Fuertes, A.B.; Camps, M.; Sevilla, M.; Maciá, J.A.; Fiol, S.; López, R.; Smernik, R.J.; Aintkenhead, W.P.; Arce, F.; Macias, F. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Soil Research*, **2010**, 48(7), 618-626.

Gaskin, J. W., R. A. Speir, K. R. Harris, R. D. Lee, L. M. Morris, and K. C. Das. Effect of low temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, **2008**, 51(6), 2061-2069.

Glasser, B.; Balashov, E.; Haumaier, L.; Guggenberger, G.; Zech, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Organic Geochemistry*, **2000**, 31, 669-678.

Glasser, B.; Lehman, J.; Zech, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal- a review. *Biology and Fertility of Soils*, **2002**, 35, 219-230.

Guo, Y., and A. D. Rockstraw. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresource Tech.* **2007a**, 98(8), 513-1521.

Hossain, M: et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92, 223-228

IBI (International Biochar Initiative). What is biochar? (2012) [en línea]. [Fecha de consulta: 11 de febrero de 2015]. Disponible en: <http://www.biochar-international.org/>

IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía). Energía de la biomasa (2007) [en línea]. [Fecha de consulta: 11 de febrero de 2015]. Disponible en: <http://www.idae.es>

International Energy Agency. Bioenergy (2013). [en línea]. [Fecha de consulta: 25 de febrero de 2015]. Disponible en: <https://www.iea.org/topics/renewables/subtopics/bioenergy/>

Johansen, J.M.; Jakobsen, J.G.; Frandsen, F.J.; Peter Glarborg. Release of K, Cl, and S during Pyrolysis and Combustion of High-Chlorine Biomass. *Energy Fuels*, **2011**, 25, 4961–497.

Krull, E.S.; Skjemstad, J.O.; Baldock, J.A. Functions of soil organic matter and the effect on soil properties. In *Grain Research and Development Corporation*, **2009**; pp. 129.

Lehmann, J.; Joseph, S. Biochar for environmental management: an introduction. In *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*; Lehmann, J.; Joseph, S.; Eds.; Earthscan: London, **2009**; pp 1–10.

Lei, H.; Ren, S.; Julson, J. The Effects of Reaction Temperature and Time and Particle Size of Corn Stover on Microwave Pyrolysis. *Energy Fuels*, **2009**, 23(6), 3254-3261.

Mackay, D. M.; Roberts, P. V. The influence of pyrolysis conditions on yield and microporosity of lignocellulosic chars. *Carbon*, **1982**, 20, 95–104.

Major, J.; Rondon, M.; Molina, D.; Riha, S. J.; Lehmann, J. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant Soil*, **2010**, 333, 117–128.

Manyà, J. Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46, 7939-7954.

Manyà, J.; Ortigosa, M.A.; Laguarda, S.; Manso, J.A. Experimental study on the effect of pyrolysis pressure, peak temperature, and particle size on the potential stability of vine shoots-derived biochar. *Fuel*, **2014**, 133, 163-172.

Melligan, F.; Auccaise, R.; Novotny, E. H.; Leahy, J. J.; Hayes, M. H. B.; Kwapinski, W. Pressurised pyrolysis of Miscanthus using a fixed bed reactor. *Bioresour. Technol*, **2011**, 102, 3466–3470.

Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. España. Anuario Estadística agraria (2011) [en línea] [Fecha de consulta: 18 de febrero de 2015]. Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/biotecnologia/organismos-modificados-geneticamente-omg-/consejo-interministerial-de-ogms/superficie.aspx>

Montgomery, D.C. Diseño y análisis de experimentos. 2ª ed. México: Limusa-Wiley, **2004**.

Nguyen, B. T.; Lehmann, J.; Hockaday, W. C.; Joseph, S.; Masiello, C. A. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. *Environ. Sci. Technol*, **2010**, 44, 3324–3331.

Paco, D. Evaluación de efectos de varios tipos de biochar en suelo y planta. Universitat Autònoma de Barcelona, España, **2011**.

Pordesimoa, L.O.; Edens, W.C.; Sokhansanj, S. Distribution of aboveground biomass in corn stover. *Biomass and Bioenergy* 26, **2004**; 337–343.

Sensoz, S. Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. and product compositions. *Bioresource Tech.* 2003, 89(3), 307-311.

Shafizadeh, F., Introduction to Pyrolysis of Biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3, **1982**, 283-305.

Sohi, S.; Loez-Capel, E.; Krull, E.; Bol, R. *Biochar's roles in soil and climate change: A review of research needs*. CSIRO Land and Water Science Report 05/09, 1-56, **2009**.

Sullivan, D.M.; Miller, R.O. Compost quality attributes, measurements and variability. In *Compost utilization in Horticultural Cropping Systems*. Peter; J. Stoffella, B.; Kahn, A. Lewis Publiserhs, **2001**; pp 95-115.

Ubalde, J.M.; Crivillés, E.; Payán, E.; Rosas, J.G.; Gómez, N.; Cara, J., Martínez, O.; Sánchez, M.E.; Morán, A.; Martínez, A.; López, O.; Camps, M. Producción de biochar para la reducir la huella de carbono del vino. Universidad de León, **2014**. Disponible en: http://www.researchgate.net/profile/Josep_Ubalde/publication/262794891_Produccion_de_biochar_para_a_reducir_la_huella_de_carbono_del_vino/links/54195b920cf2218008bf6ebb.pdf

Van Loon, R. C1-C3 Hydrocarbon analysis using the agilent 490 Micro CG- Separation characteristics for PoraPLOT U and PoraPLOT Q columns channels. *Agilent Technologies*, **2012**.

Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K.Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., Cowie, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant Soil* **2010a**, 327, 235–246.

Varhegyi, G.; Szabo, P.; Till, F.; Zelei, B.; Antal, M. J.; Dai, X. TG, TG-MS, and FTIR characterization of high-yield biomass charcoals. *Energy Fuels*, **1998**, 12, 969–974.

Woolf, D.; Amonette, J.E.; Street-Perrott, F. A.; Lehmann, J.; Joseph, S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature communications*, **2010**, 1, 56. doi:10.1038/ncomms1053

Zhang, L.; Chunbao, X.; Champagne, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Convers. Manage.* **2010**, 51, 969–982.

8 NOMENCLATURA

%cenizas= porcentaje de cenizas en la biomasa inicial

%FC= porcentaje de carbono fijo en el char

Bio-oil= fracción líquida obtenida durante la pirólisis

BPR= válvula reguladora de presión aguas arriba

C:N= ratio molar carbono frente a nitrógeno

CIC= capacidad de intercambio catiónico

daf= dry ash free, base libre de cenizas

- dTG = Reactividad en termobalanza, calculada con la derivada de la pérdida de masa normalizada respecto al tiempo.

H/C= ratio molar de hidrógeno frente a carbono en el char

IR = índice de residuo

Kg eq CO_2 = Es la unidad de medición usada para indicar el potencial de calentamiento global de cada uno de los gases de efecto invernadero, en comparación con el dióxido de carbono. Los gases de efecto invernadero distintos del dióxido de carbono son convertidos a su valor de dióxido de carbono equivalente (CO_2eq) multiplicando la masa del gas en cuestión por su potencial de calentamiento global.

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

Masa normalizada= Curvas termogravimétricas. Pérdida de masa en los experimentos de pirólisis en termobalanza, en función de la masa de muestra inicial y respecto al tiempo.

mbio= masa seca de biomasa utilizada como muestra inicial

mchar= masa seca de char obtenida

MFC= controlador de flujo

O/C= ratio molar de oxígeno frente a carbono en el char

P = presión absoluta

PI= indicador de presión

Rf-RD= válvula de seguridad

S = superficie cultivada

TC= termopar (termocontrolador)

TI= termopar (termoindicador)

T_{peak} = temperatura final

y_{char} = rendimiento final de char (obtenido según ecuación 2)

y_{FC} = rendimiento a carbono fijo (obteido según ecuación 3)

η = rendimiento

ANEXOS

ANEXO 1: COMPONENTES PLANTA DE PIROLISIS

Se muestran a continuación los componentes individuales de la planta de pirolisis, que han sido descritos en el apartado 4.2.2.



Figura A1.1 Reactor de alta presión y temperatura



Figura A1.2 Horno radiante de alta temperatura



Figura A1.3. Back preassure y mass flow



Figura A1.4 Sistema limpieza del gas



Figura A1.5 Analizador CO

ANEXO 2: RESULTADOS

En este anexo se comentan los resultados obtenidos, divididos por secciones.

SECCIÓN 1: TERMOBALANZA

Tabla A2.1 Resultados análisis inmediato, y_{char} e y_{FC} experimentos termobalanza

Temperatura (°C)	400		500		600		650			
Masa muestra (mg)	43,1	41,2	40,8	41,4	45,8	45,2	44,6	48,1	106,5	149,9
y_{char}	28,6	27,55	23,22	21,14	22,27	21,46	21,24	23,47	25,24	22,8
y_{FC}	13,21		13,47		14,07		15,01		18,32	16,89
%volátiles	43,92		22,38		19,11		15,58		18,99	12,70
%cenizas	10,18		16,86		18,13		18,94		10,25	13,17
%Cfijo	45,89		60,75		62,75		65,47		70,25	74,11

Tabla A2.2 Resultados análisis elemental y ratios H/C y O/C experimentos termobalanza

Temperatura (°C)	400	500	600	650	650 (100 mg)	650 (150 mg)
C	67,04	73,69	76,11	79,03	76,91	78,3
N	0,93	0,71	0,57	0,55	0,76	0,73
S	0,51	1,02	0,67	0,53	0,51	0,53
H	3,78	2,46	2,16	1,57	2,02	1,90
O	18,20	10,15	8,59	5,73	9,55	5,37
H/C	0,676	0,399	0,339	0,238	0,31	0,29
O/C	0,203	0,103	0,084	0,054	0,093	0,051

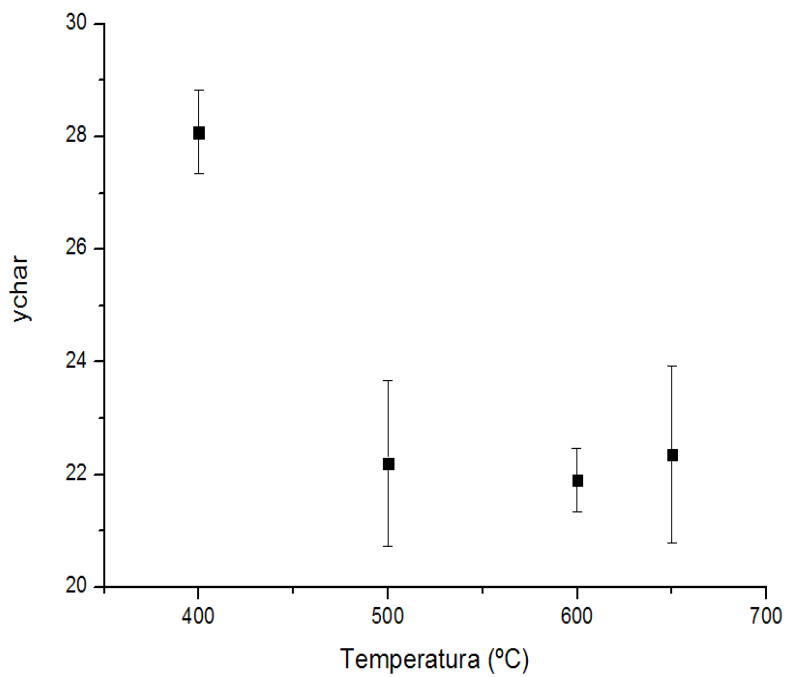


Figura A2.1 y_{char} y desviaciones a distintas temperaturas

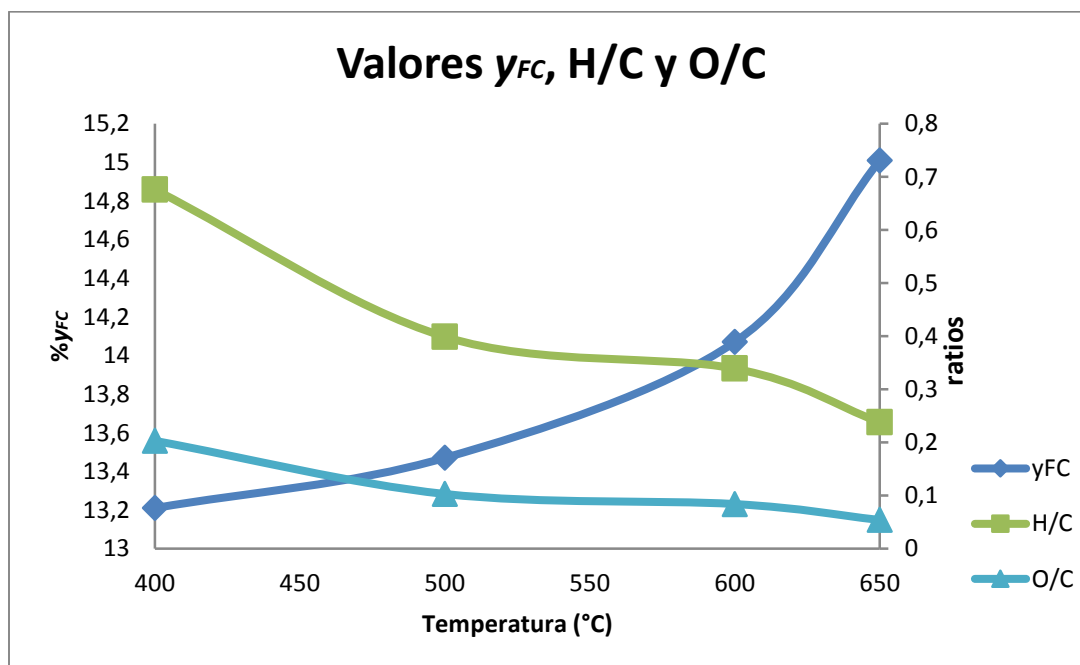


Figura A2.2 Valores y_{FC} y ratios H/C y O/C a distintas temperaturas.

SECCIÓN 2: PLANTA DE PIRÓLISIS

Tabla A2.3 Experimento 6 (-1,-1)

Presión absoluta (MPa)	0,1		Masa inicial: 255,9 g			
Temperatura final (°C)	400					
Distribución %másico						
Char		36,06	y_{char} 38,89			
Líquido	Agua	25,6	y_{FC} 28,91			
	Orgánicos	15,06	H/C 0,59			
Gas		21,76	O/C 0,15			
Total		98,48				
Análisis inmediato (% másico)						
	volátiles	Cenizas	Carbono fijo			
	21,45±3,14	6,08±0,07	72,46±3,06			
Análisis elemental (% másico)						
	C	H	N	S	O (por diferencia)	
	73,94	3,62	0,67	0,45	15,23	
Composición gas (% base libre de N ₂)						
	CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
	53,34	0,70	1,17	1,01	2,7	41,06

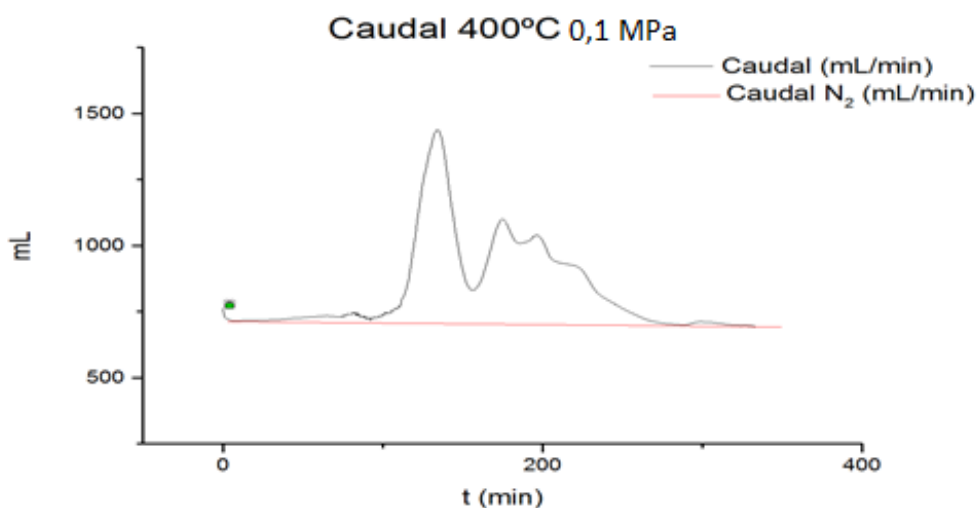


Figura A2.3 Caudal de gas experimento 400°C 0,1 MPa

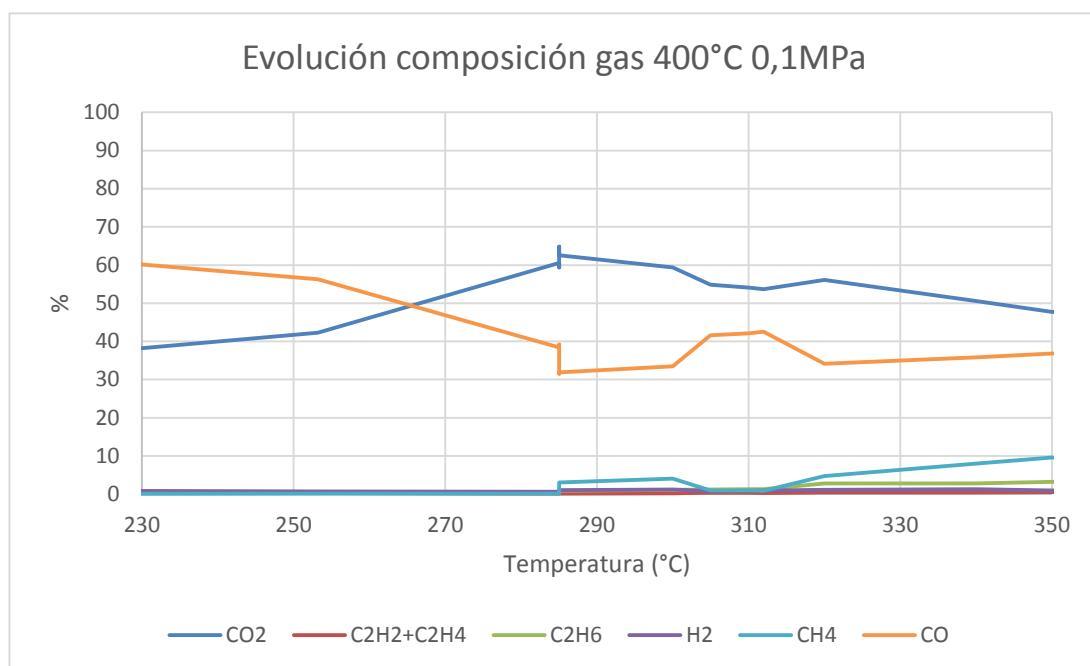


Figura A2.4. Evolución composición del gas 400°C 0,1 MPa

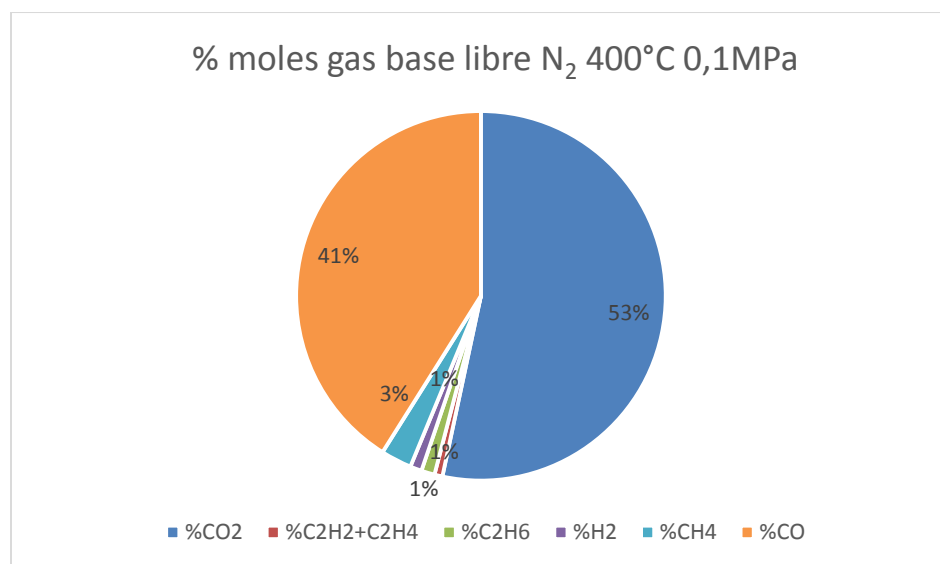


Figura A2.5 Composición gas 400°C 0,1MPa

Tabla A2.4 Experimento 7 (1,-1)

Presión absoluta (MPa)	0,1		Masa inicial: 251,4 g			
Temperatura final (°C)	650					
Distribución %másico						
Char		27,88	y_{char} 30,07			
Líquido	Agua	27,23	y_{FC} 26,13			
	Orgánicos	15,68	H/C 0,244			
Gas		27,19	O/C 0,128			
Total		97,98				
Análisis inmediato (%másico)						
	volátiles	Cenizas	Carbono fijo			
	12,79±1,69	2,45±0,61	84,75±1,95			
Análisis elemental (%másico)						
	C	H	N	S	O (por diferencia)	
	80,9	1,65	0,64	0,52	13,82	
Composición gas (% base libre de N ₂)						
	CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
	38,73	2,78	2,78	2,49	4,26	50,43

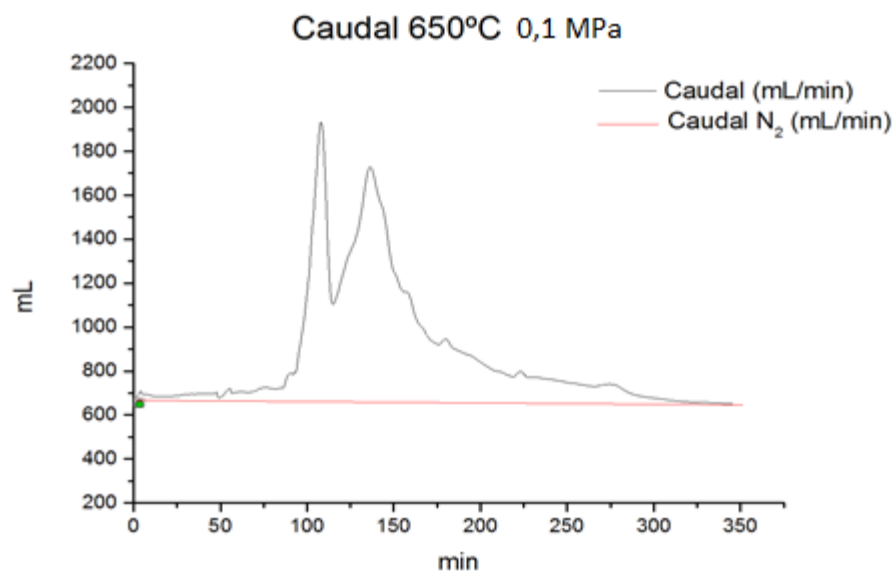


Figura A2.6 Caudal de gas experimento 650°C 0,1 MPa

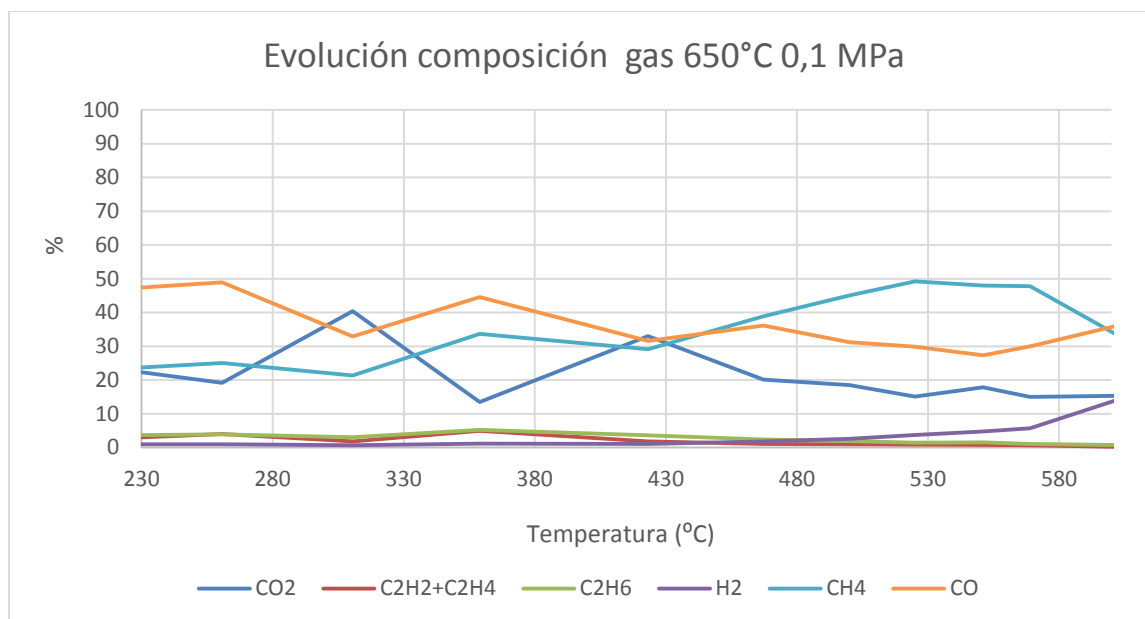


Figura A2.7. Evolución composición del gas 650°C 0,1 MPa

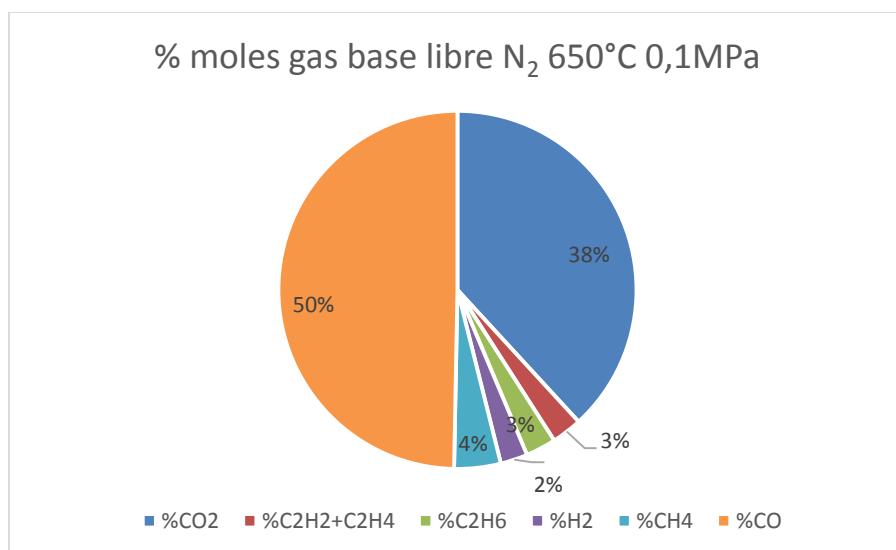


Figura A2.8 Composición gas 650°C 0,1 MPa

Tabla A2.5 Experimento 1 (0,0)

Presión absoluta (atm)		0,75		Masa inicial: 244,8 g		
Temperatura final (°C)		525				
Distribución %másico						
Char		31,11		y_{char}	33,61	
Líquido	Agua	20,17		y_{FC}	28,62	
	Orgánicos	16,91		H/C	0,388	
Gas		28,68		O/C	0,059	
Total		96,87				
Análisis inmediato (%másico)						
	volátiles		Cenizas		Carbono fijo	
	9,64±1,64		7,32±0,17		83,02±1,61	
Análisis elemental (%másico)						
	C	H	N	S	O (por diferencia)	
	82,26	2,61	0,83	0,47	6,5	
Composición gas (% base libre de N ₂)						
	CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
	61,11	2,2	2,2	5,03	17,55	12,52

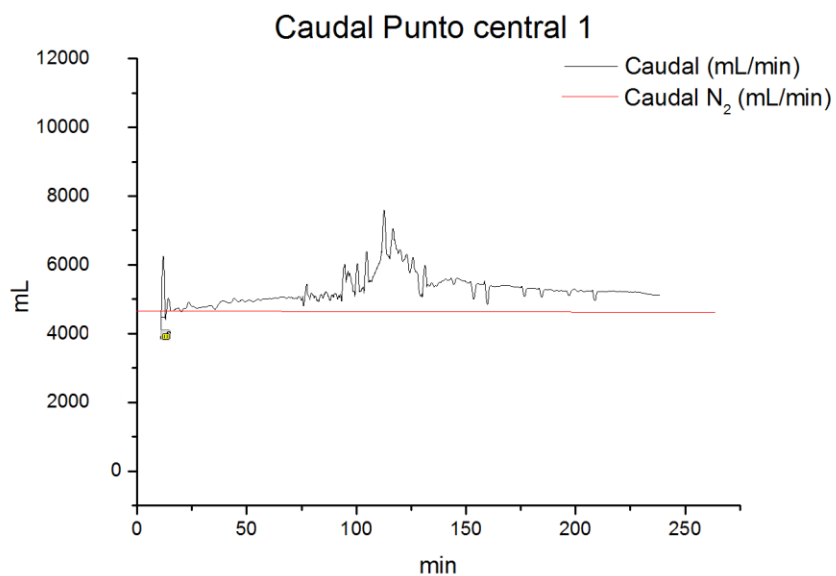


Figura A2.9 Caudal de gas experimento Punto central 1

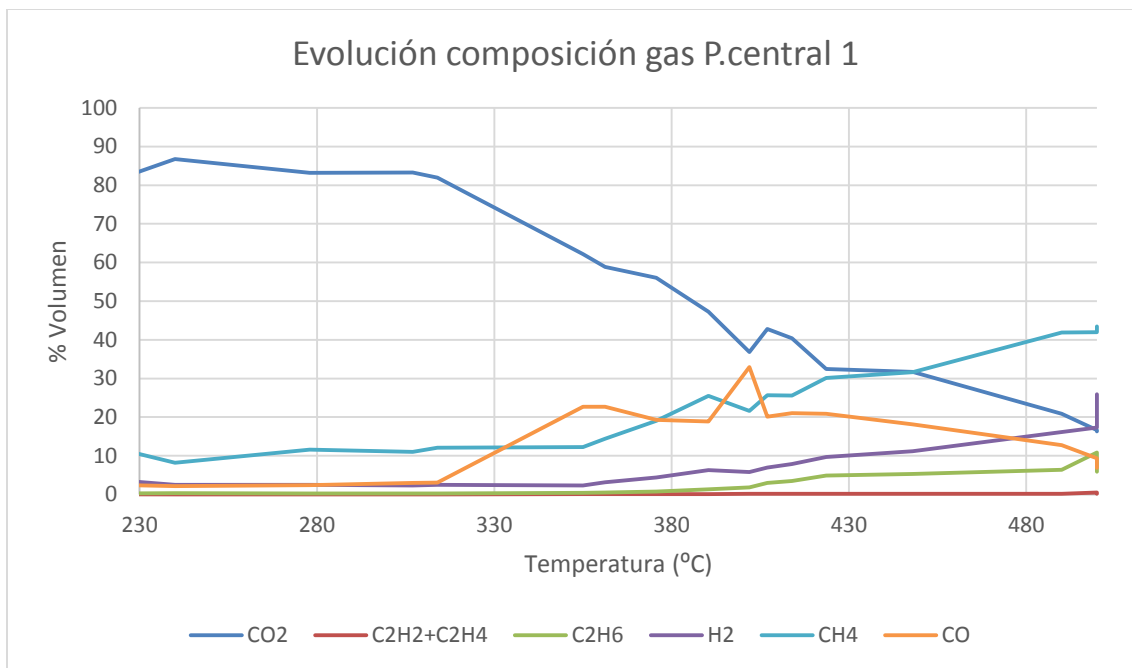


Figura A2.10. Evolución composición del gas Punto central 1

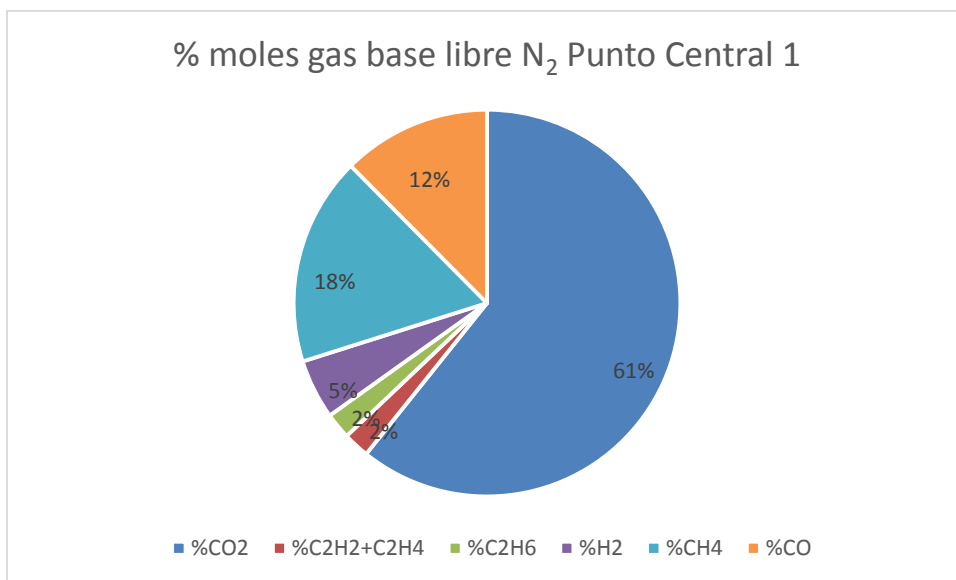


Figura A2.11 Composición gas Punto central 1

Tabla A2.6 Experimento 4 (0,0)

Presión absoluta (MPa)		0,75		Masa inicial: 237,8 g		
Temperatura final (°C)		525				
Distribución %másico						
Char		29,35		y_{char}	31,65	
Líquido	Agua	23,11		y_{FC}	27,24	
	Orgánicos	14,44		H/C	0,40	
Gas		29,11		O/C	0,061	
Total		96,01				
Análisis inmediato (%másico)						
	volátiles		Cenizas		Carbono fijo	
	8,19±1,31		7,88±0,31		83,92±1,15	
Análisis elemental (%másico)						
	C	H	N	S	O (por diferencia)	
	80,98	2,71	1,28	0,48	6,66	
Composición gas (% base libre de N ₂)						
	CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
	57,31	3,19	3,19	6,94	18,94	12,49

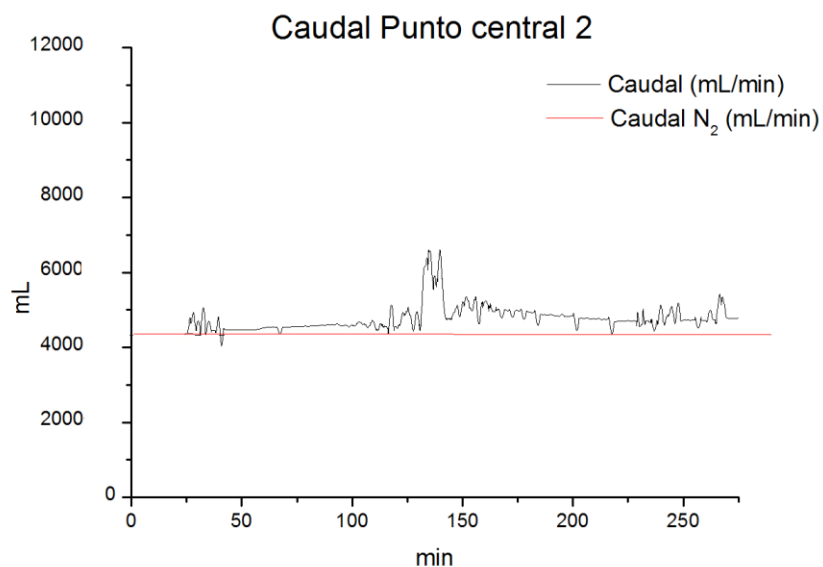


Figura A2.12 Caudal de gas experimento Punto central 2

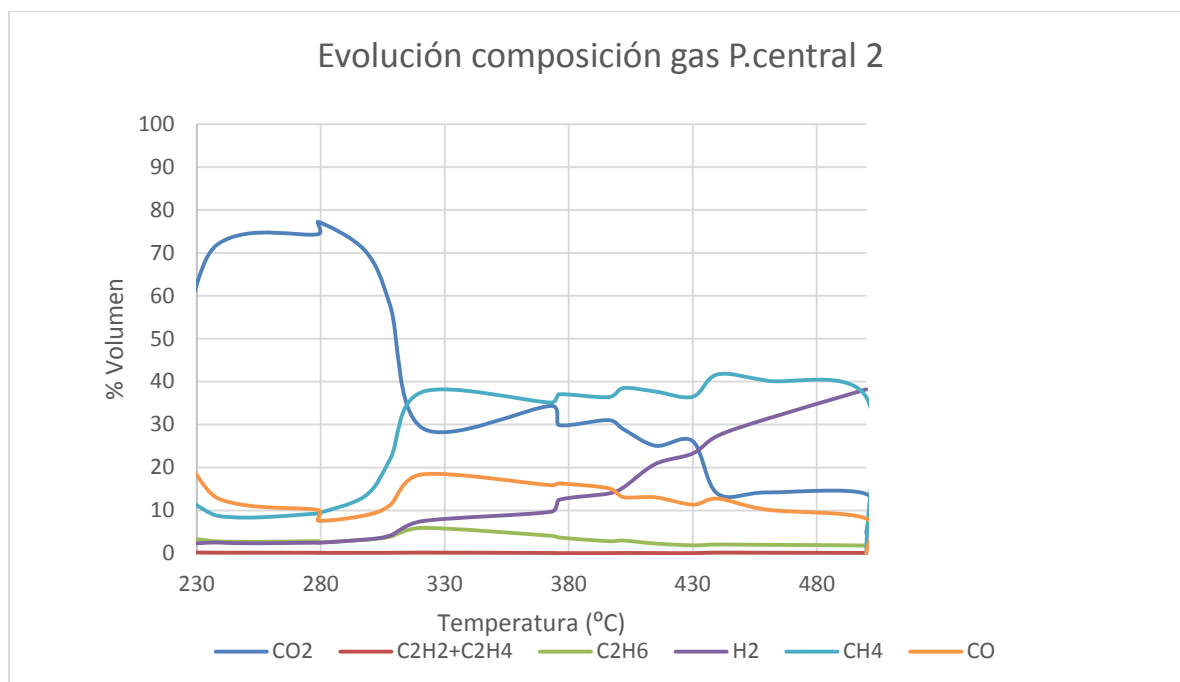


Figura A2.13. Evolución composición del gas Punto central 2

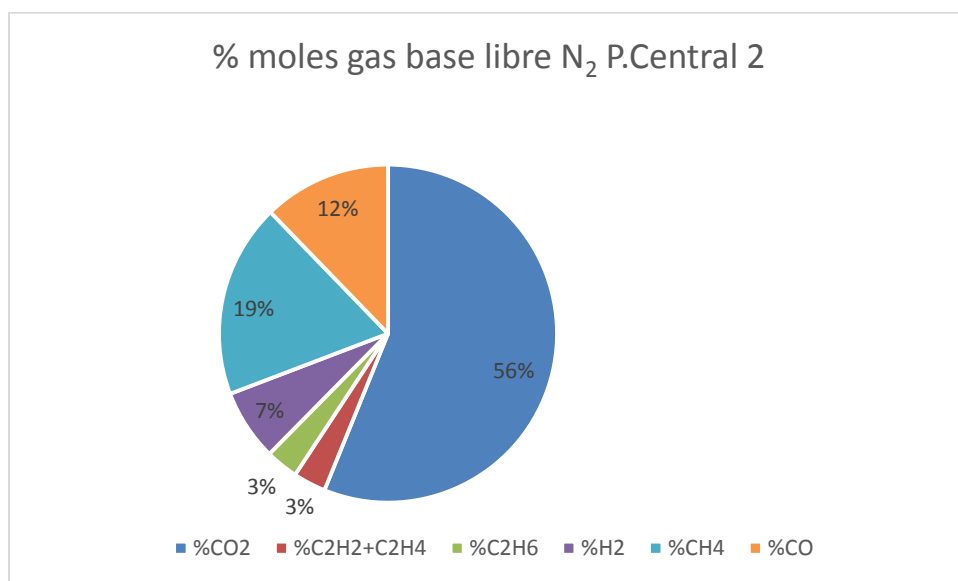


Figura A2.14 Composición gas Punto central 2

Tabla A2.7 Experimento 5 (0,0)

Presión absoluta (atm)		0,75		Masa inicial: 239,2 g		
Temperatura final (°C)		525				
Distribución %másico						
Char		30,39		y_{char}	31,65	
Líquido	Agua	20,89		y_{Fc}	27,24	
	Orgánicos	16,22		H/C	0,39	
Gas		29,81		O/C	0,062	
Total		97,31				
Análisis inmediato (%másico)						
	volátiles		Cenizas		Carbono fijo	
	7,11±1,86		8,51±0,55		84,37±2,19	
Análisis elemental (%másico)						
	C	H	N	S	O (por diferencia)	
	80,01	2,63	1,76	0,47	6,61	
Composición gas (% base libre de N ₂)						
	CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
	60,82	2,0	2,0	5,79	16,18	13,21

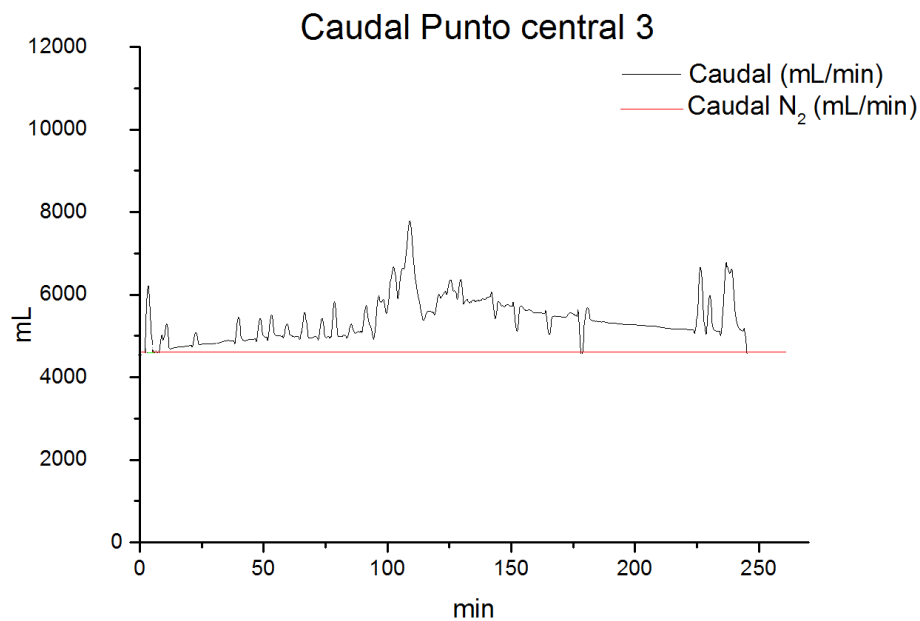


Figura A2.15 Caudal de gas experimento Punto central 3

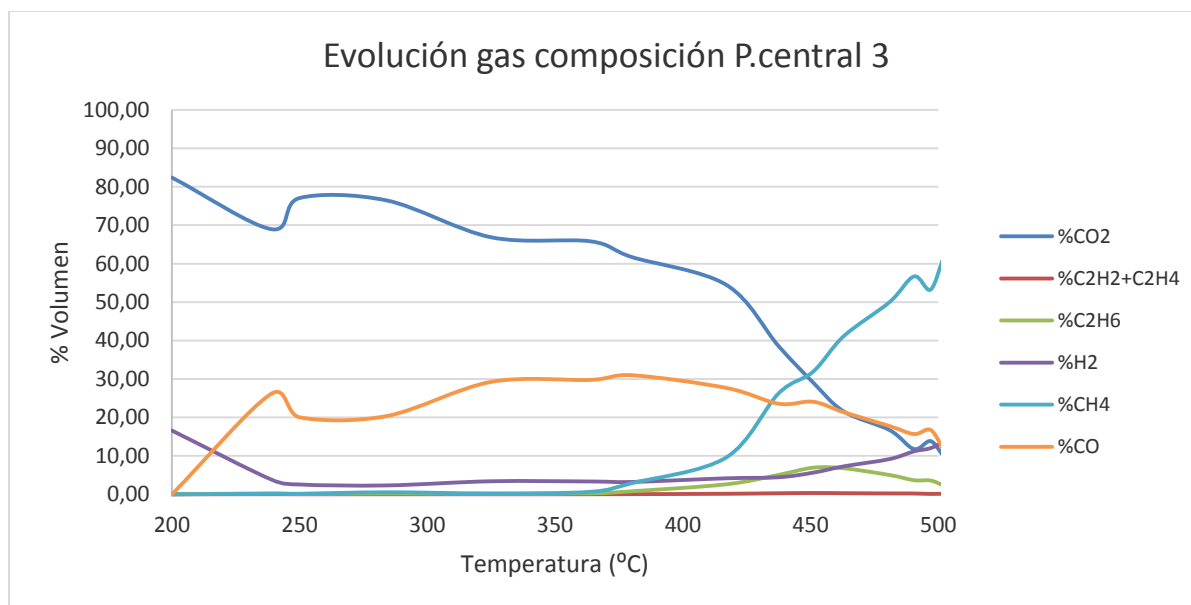


Figura A2.16. Evolución composición del gas Punto central 3

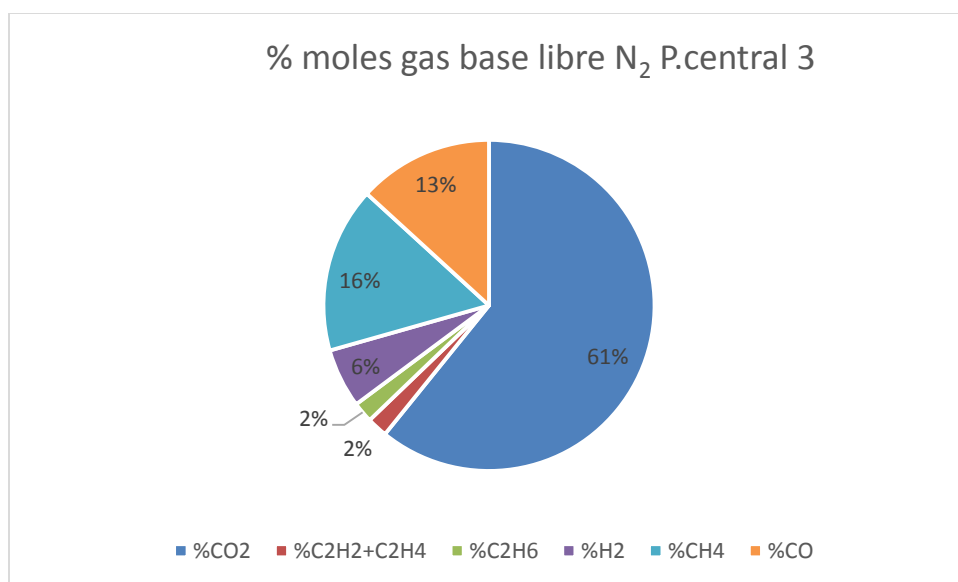


Figura A2.17 Composición gas Punto central 3

Tabla A2.8 Experimento 2 (-1,1)

Presión absoluta (MPa)		1,5		Masa inicial: 241,9g		
Temperatura final (°C)		400				
Distribución %másico						
Char		34,8		y_{char}	37,53	
Líquido	Agua	16,91		y_{Fc}	29,02	
	Orgánicos	13,8		H/C	0,58	
Gas		29,7		O/C	0,15	
Total		95,21				
Análisis inmediato (%másico)						
	volátiles		Cenizas		Carbono fijo	
	18,09±4,17		6,50±0,47		75,39±4,64	
Análisis elemental (%másico)						
	C	H	N	S	O (por diferencia)	
	75,87	3,66	1,35	0,52	12,09	
Composición gas (% base libre de N ₂)						
	CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
	45,51	2,2	2,2	12,34	20,88	19,88

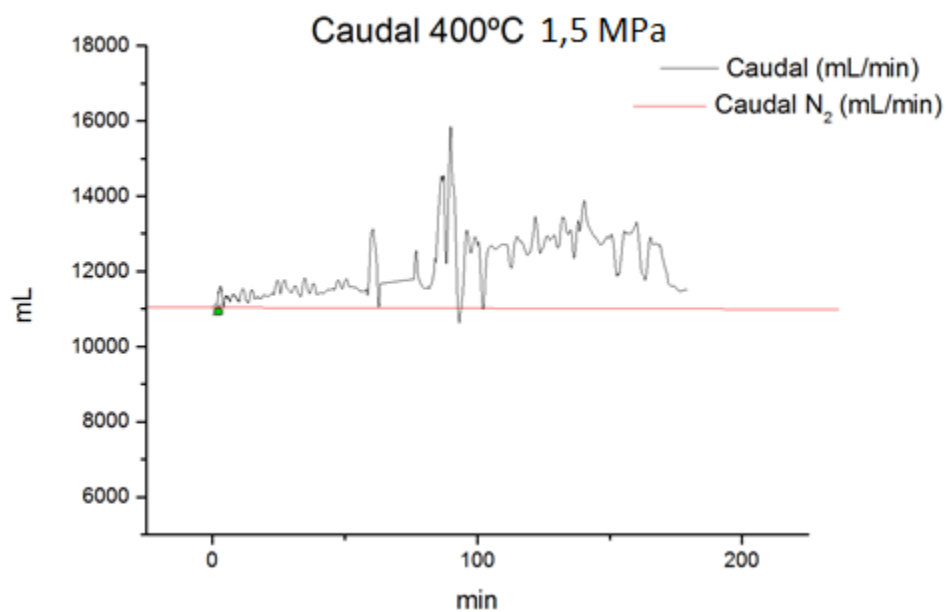


Figura A2.18 Caudal de gas experimento 400°C 1,5 MPa

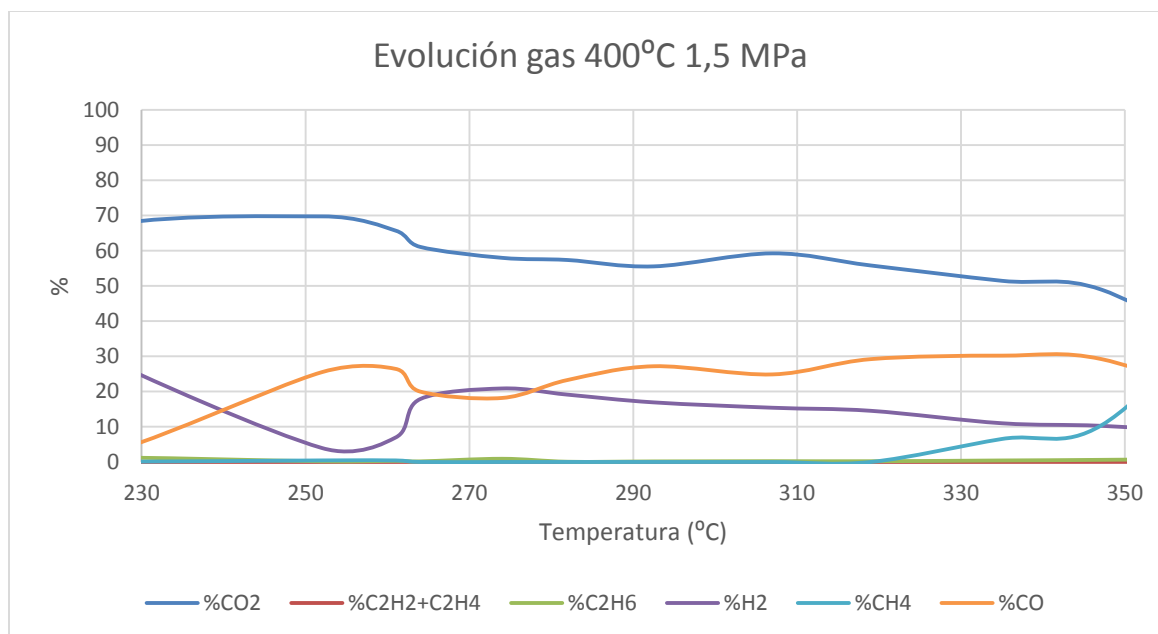


Figura A2.19. Evolución composición del gas 400°C 1,5 MPa

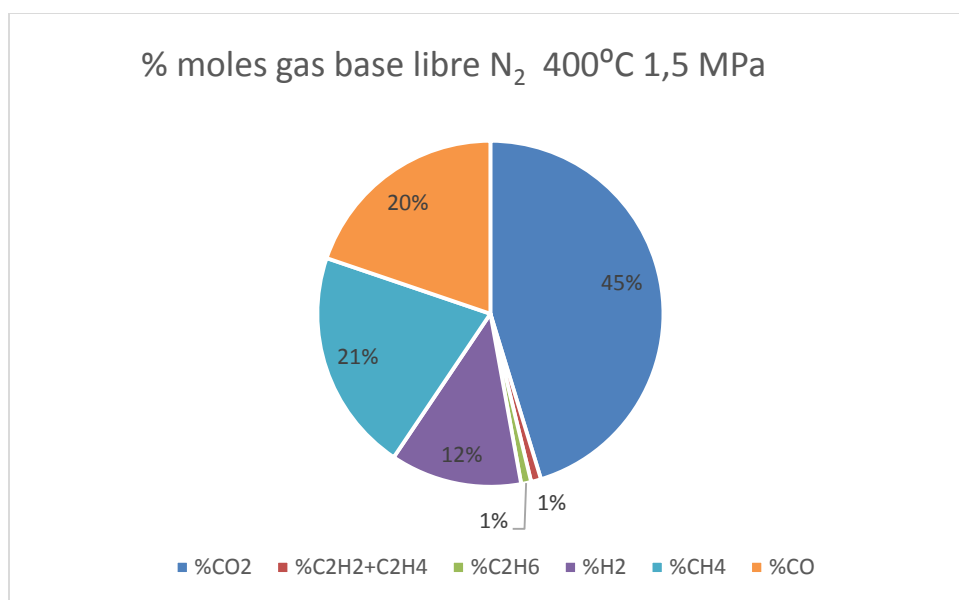


Figura A2.20 Composición gas 400°C 1,5 MPa

Tabla A2.9 Experimento 3 (1,1)

Presión absoluta (MPa)		1,5		Masa inicial: 242,2g		
Temperatura final (°C)		650				
Distribución %másico						
Char		28,57		y_{char}	30,81	
Líquido	Agua	17,96		y_{FC}	27,14	
	Orgánicos	14,4		H/C	0,25	
Gas		35,66		O/C	0,047	
Total		96,59				
Análisis inmediato (%másico)						
	volátiles		Cenizas		Carbono fijo	
	3,74±0,09		10,44±0,11		85,81±0,18	
Análisis elemental (%másico)						
	C	H	N	S	O	
	80,98	1,72	1,22	0,51	5,12	
Composición gas (base libre de N ₂)						
	CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
	40,73	2,37	2,37	14,01	19,13	22,82

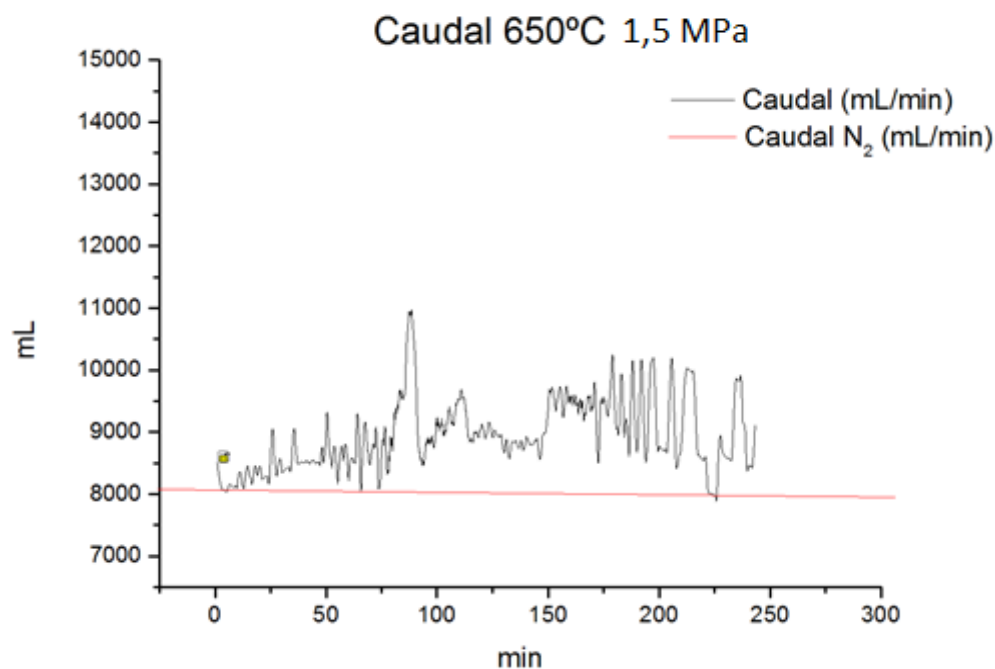


Figura A2.21 Caudal de gas experimento 650°C 1,5 MPa

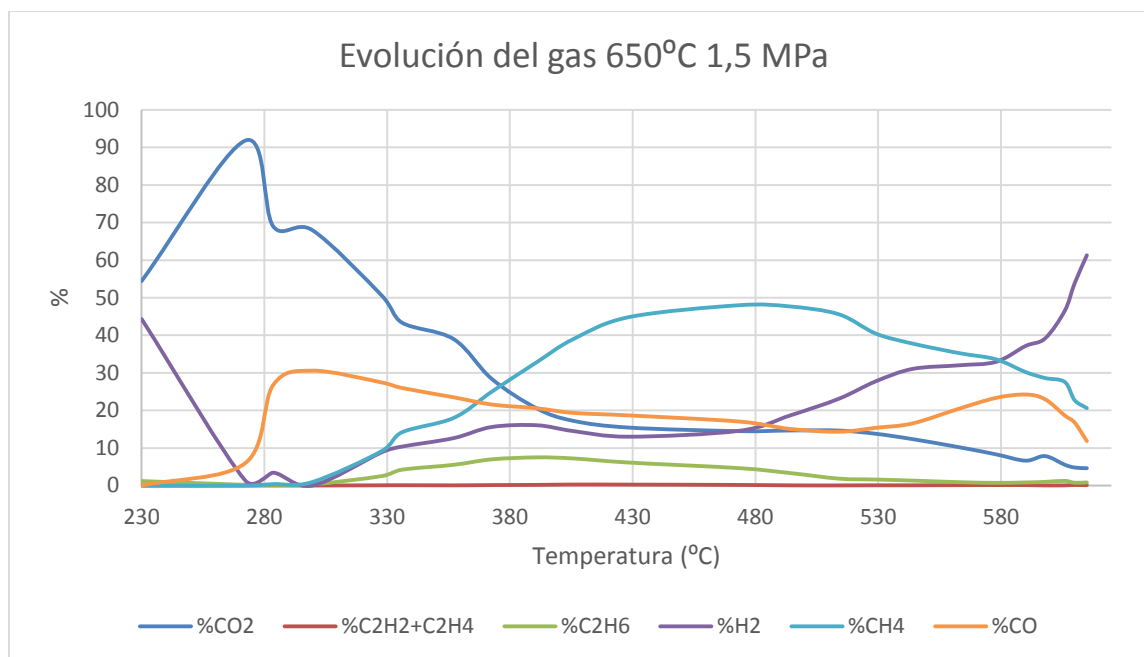


Figura A2.22 Evolución composición gas 650°C 1,5 MPa

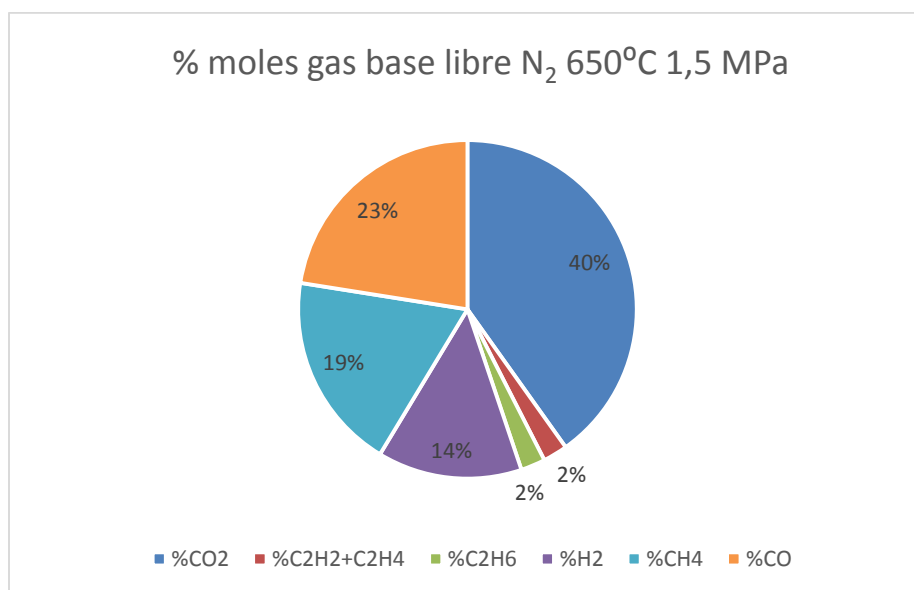


Figura A2.23 Composición gas 650°C 1,5 MPa

SECCIÓN 3: DISEÑO DE EXPERIMENTOS

VARIABLE RESPUESTA Y_{CHAR}

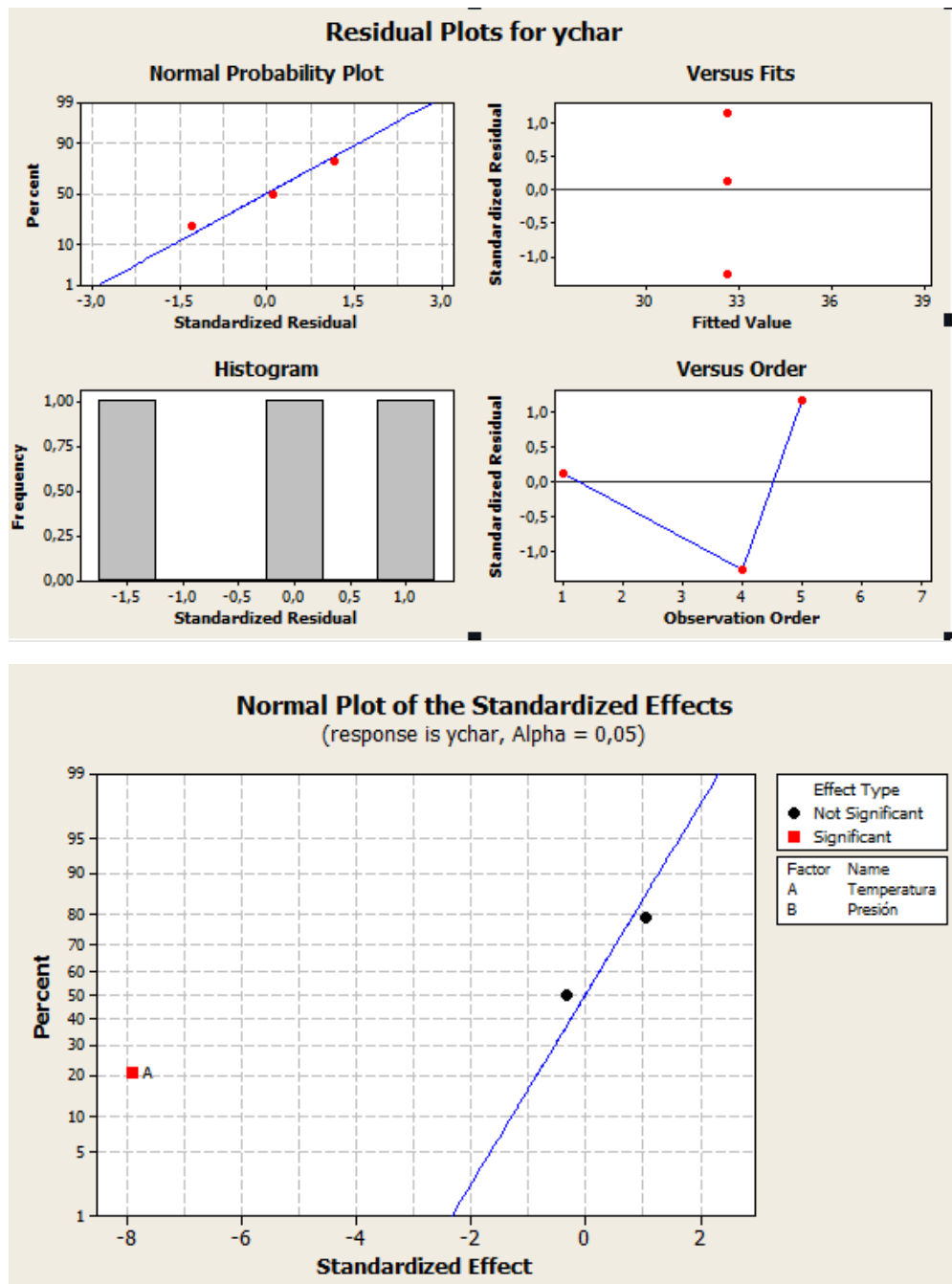


Figura A2.24 Análisis de los residuos y_{char}

Tabla A2.10 Análisis ANOVA para la variable y_{char}

Fuente	Grados libertad	Seq-SS	Adj-SS	Adj-MS	Valor F	P valor
Efecto principal	2	0,0060	0,0060	0,0030	31,36	0,031
Temperatura	1	0,0060	0,0060	0,0060	62,62	0,016
Presión	1	9,56E-6	9,56E-6	9,56E-6	0,10	0,783
Interacciones	1	0,0001	0,0001	0,0001	1,14	0,397
Temperatura*Presión	1	0,0001	0,0001	0,0001	1,14	0,397
Curvatura	1	0,0004	0,0004	0,0004	4,82	0,159
Error residual	2	0,0001	0,0001	9,56E-5		
Error puro	2	0,0001	0,0001	9,56E-5		
Total	6	0,0068				

VARIABLE RESPUESTA y_{FC}

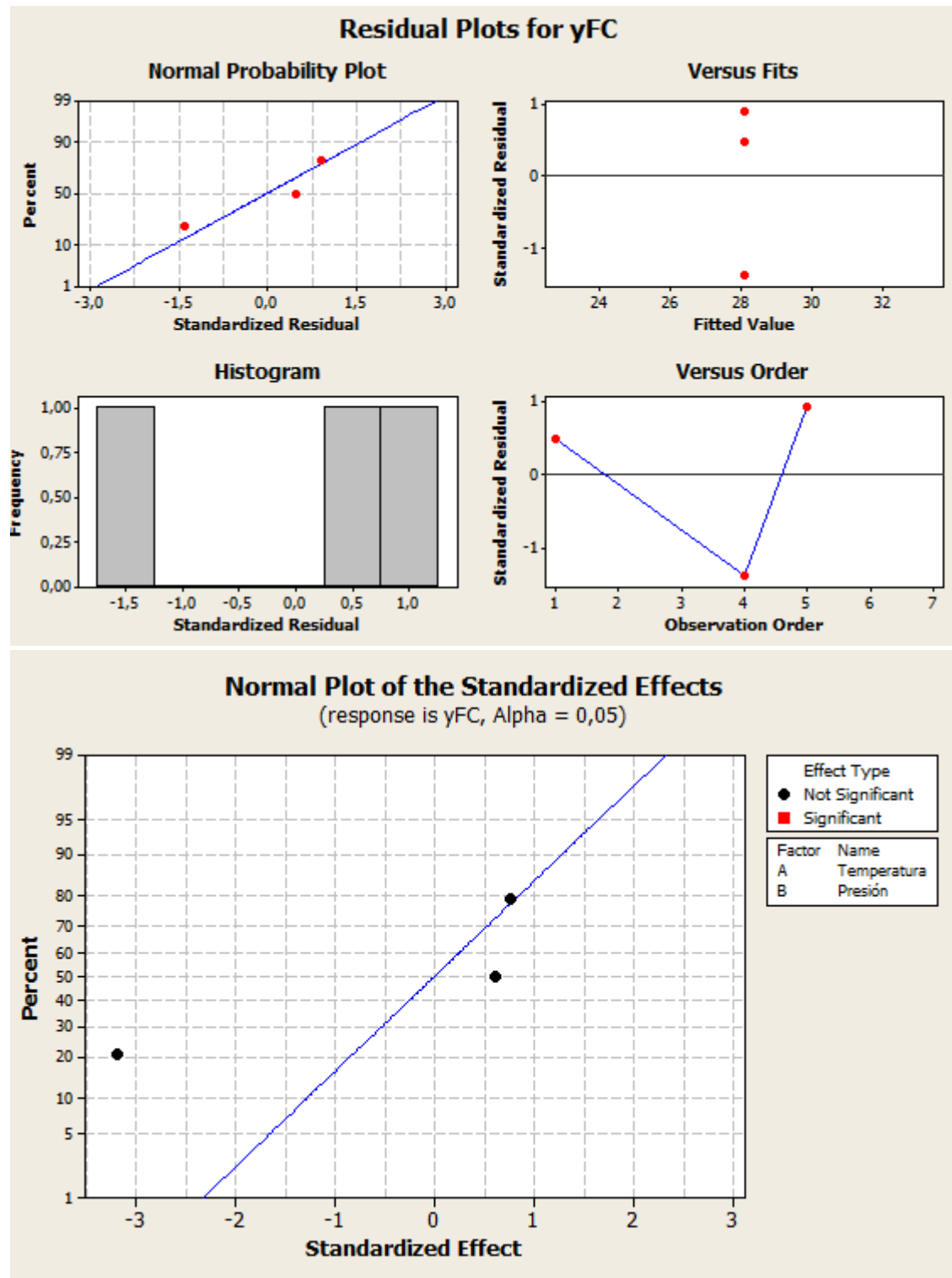


Figura A2.25. Análisis de los residuos y_{FC}

Tabla A2.11 Análisis ANOVA para la variable y_{FC}

Fuente	Grados libertad	Seq-SS	Adj-SS	Adj-MS	Valor F	P valor
Efecto principal	2	0,0005	0,0005	0,0003	5,36	0,157
Temperatura	1	0,0005	0,0005	0,0005	10,12	0,086
Presión	1	3,18E-5	3,18E-5	3,18E-5	0,60	0,521
Interacciones	1	1,98E-5	1,98E-5	1,98E-5	0,37	0,604
Temperatura*Presión	1	1,98E-5	1,98E-5	1,98E-5	0,37	0,604
Curvatura	1	1,25E-5	1,25E-5	1,25E-5	0,23	0,676
Error residual	2	0,0001	0,0001	0,0005		
Error puro	2	0,0001	0,0001	0,005		
Total	6	0,0007				

VARIABLE RESPUESTA %FC

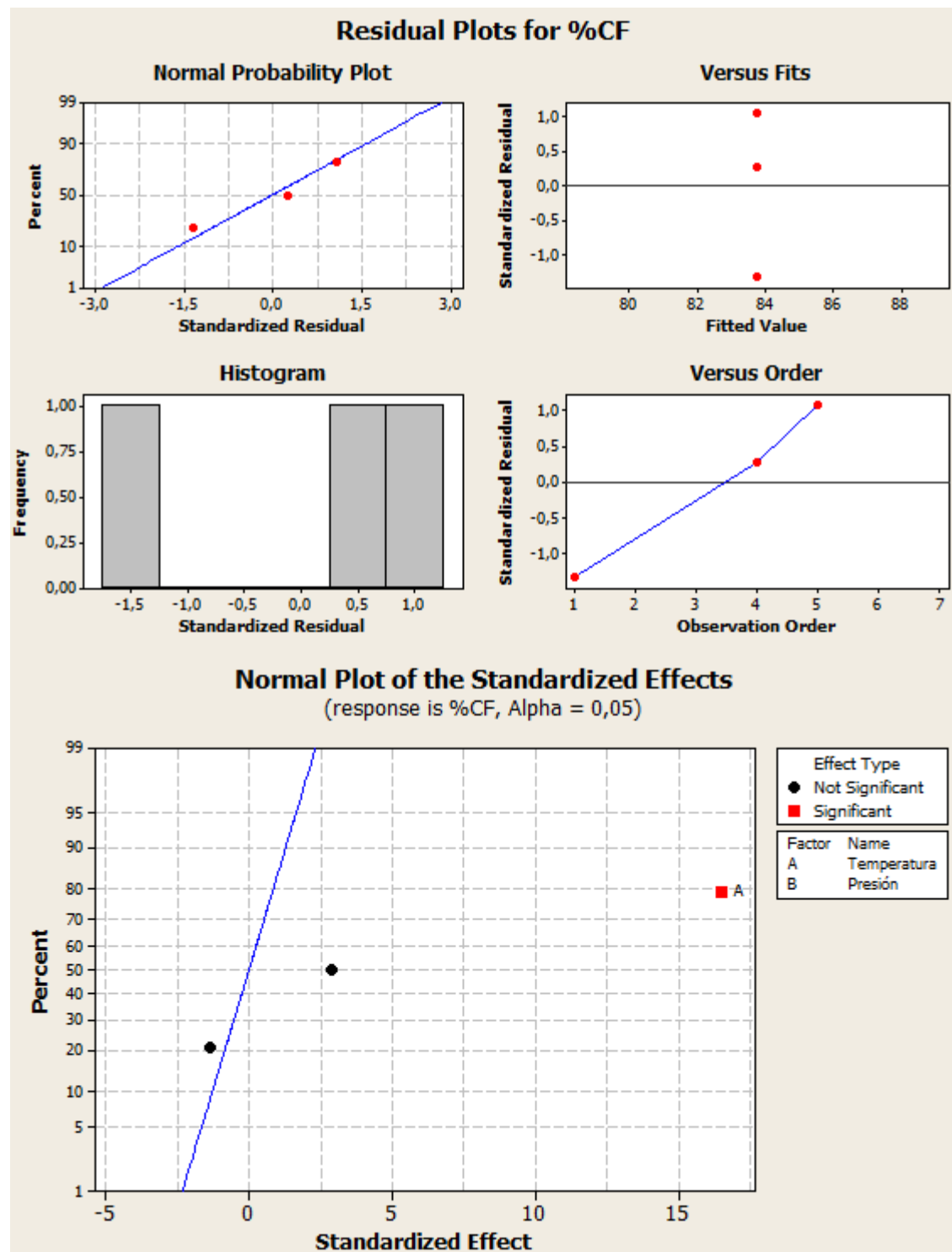


Figura A2.26. Análisis de los residuos %FC

Tabla A2.12 Análisis ANOVA para la variable %FC

Fuente	Grados libertad	Seq-SS	Adj-SS	Adj-MS	Valor F	P valor
Efecto principal	2	132,916	132,916	0,0003	5,36	0,157
Temperatura	1	128,936	128,936	128,936	10,12	0,086
Presión	1	3,98	3,98	3,98	8,42	0,101
Interacciones	1	0,874	0,874	0,874	1,85	0,307
Temperatura*Presión	1	0,874	0,874	0,874	1,85	0,307
Curvatura	1	29,774	29,774	29,774	63,01	0,016
Error residual	2	0,945	0,945	0,473		
Error puro	2	0,945	0,945	0,473		
Total	6	164,509				

VARIABLE RESPUESTA H/C

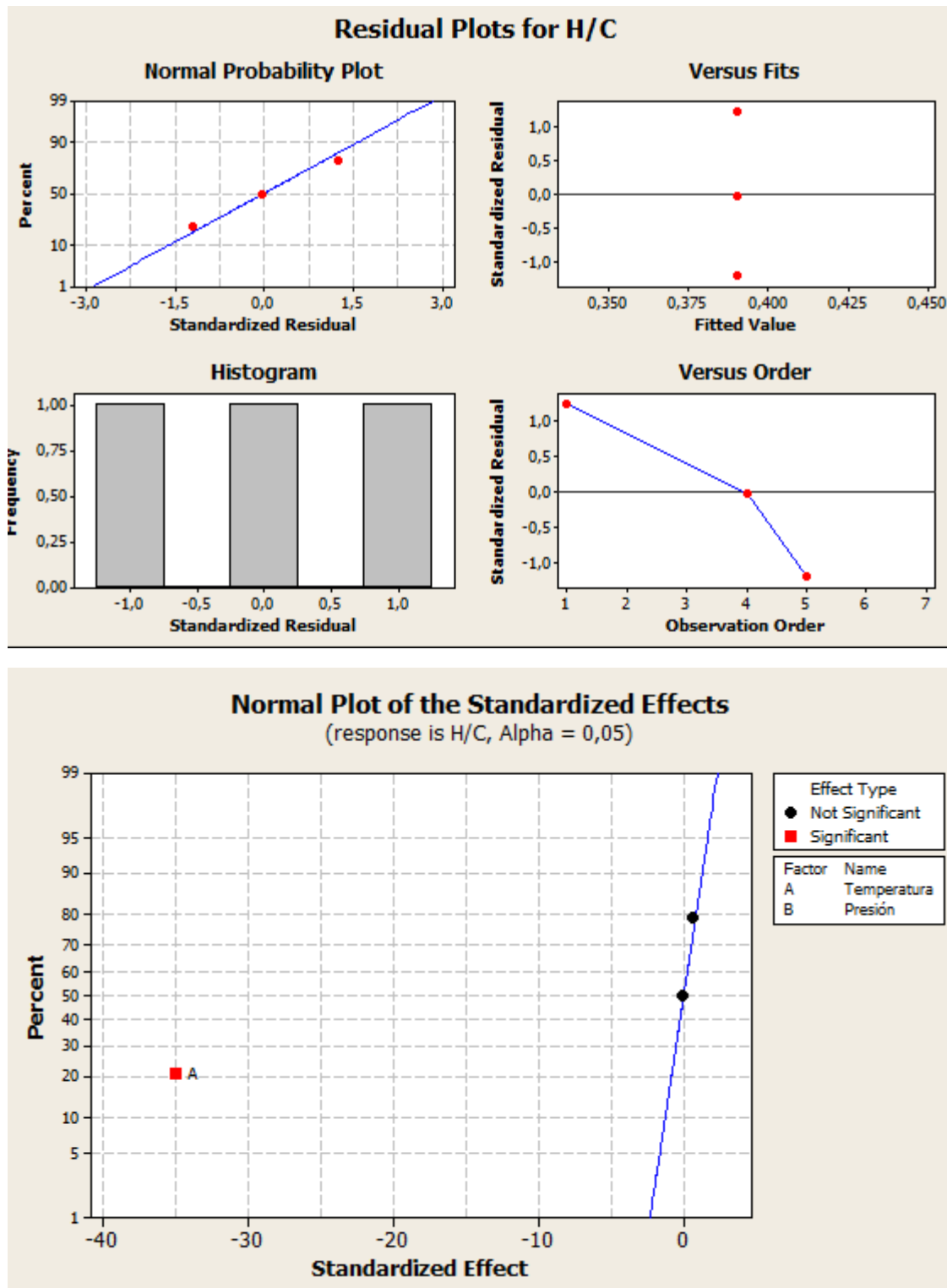


Figura A2.27. Análisis de los residuos H/C

Tabla A2.13 Análisis ANOVA para la variable H/C

Fuente	Grados libertad	Seq-SS	Adj-SS	Adj-MS	Valor F	P valor
Efecto principal	2	0,1131	0,1131	0,0567	610,02	0,002
Temperatura	1	0,1131	0,1131	0,1131	1220,02	0,001
Presión	1	0,00001	0,00001	0,00001	0,01	0,918
Interacciones	1	0,00004	0,00004	0,00004	0,44	0,576
Temperatura*Presión	1	0,00004	0,00004	0,00004	0,44	0,576
Curvatura	1	0,0010	0,0010	0,0010	11,84	0,075
Error residual	2	0,00018	0,00018	0,00009		
Error puro	2	0,00018	0,00018	0,00009		
Total	6	164,509				

VARIABLE RESPUESTA O/C

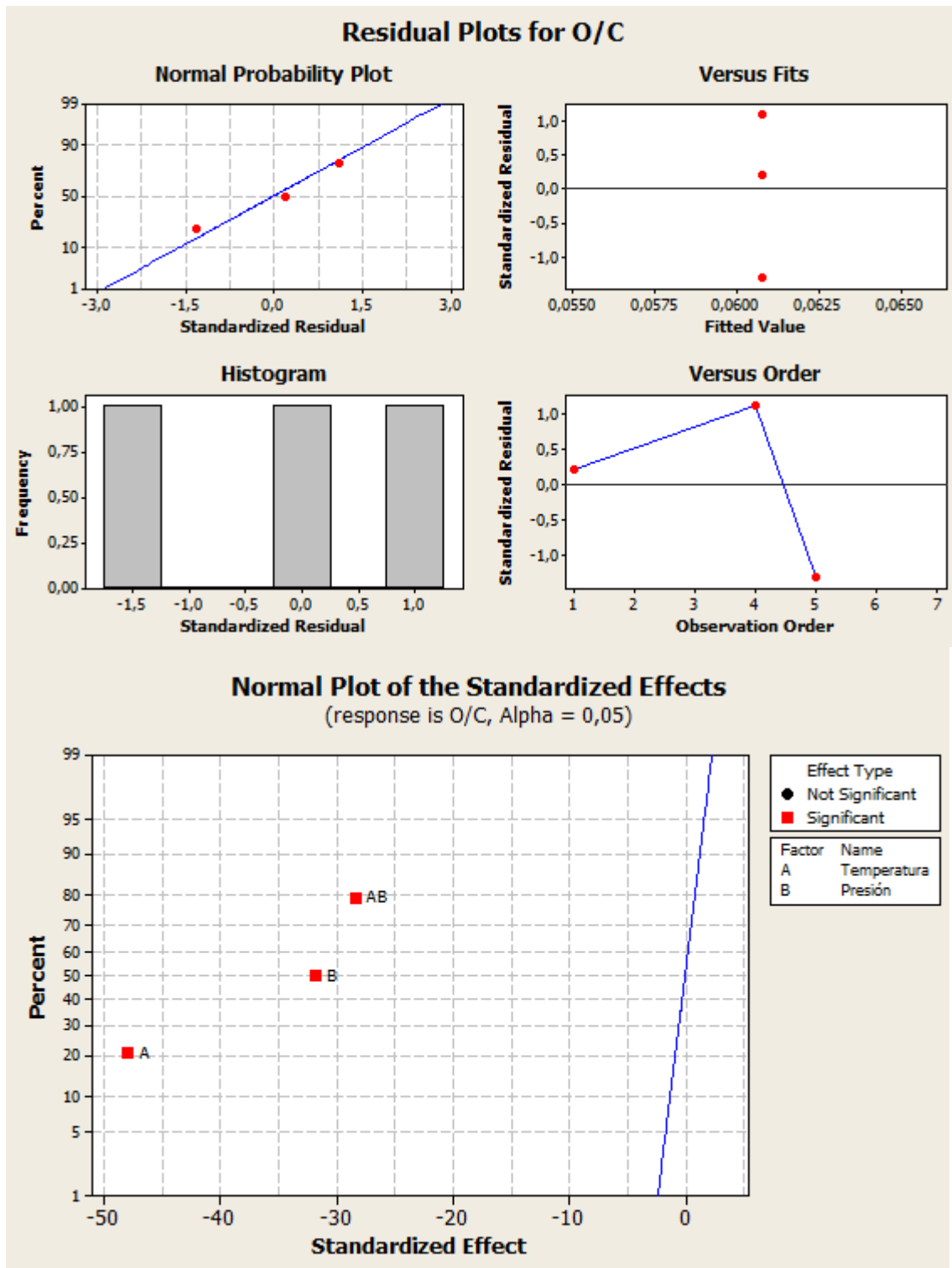


Figura A2.28. Análisis de los residuos O/C

Tabla A2.14 Análisis ANOVA para la variable O/C

Fuente	Grados libertad	Seq-SS	Adj-SS	Adj-MS	Valor F	P valor
Efecto principal	2	0,0060	0,0060	0,0030	1651,77	0,001
Temperatura	1	0,0041	0,0041	0,0041	2296,35	0,001
Presión	1	0,0018	0,0018	0,0018	1007,19	0,001
Interacciones	1	0,0014	0,0014	0,0014	805,36	0,001
Temperatura*Presión	1	0,0014	0,0014	0,0014	805,36	0,001
Curvatura	1	0,0059	0,0059	0,0059	3290,69	0,001
Error residual	2	3,6E-05	3,6E-05	1,82E-05		
Error puro	2	3,6E-05	3,6E-05	1,82E-05		
Total	6	0,0134				

VARIABLE RESPUESTA RENDIMIENTO CO₂

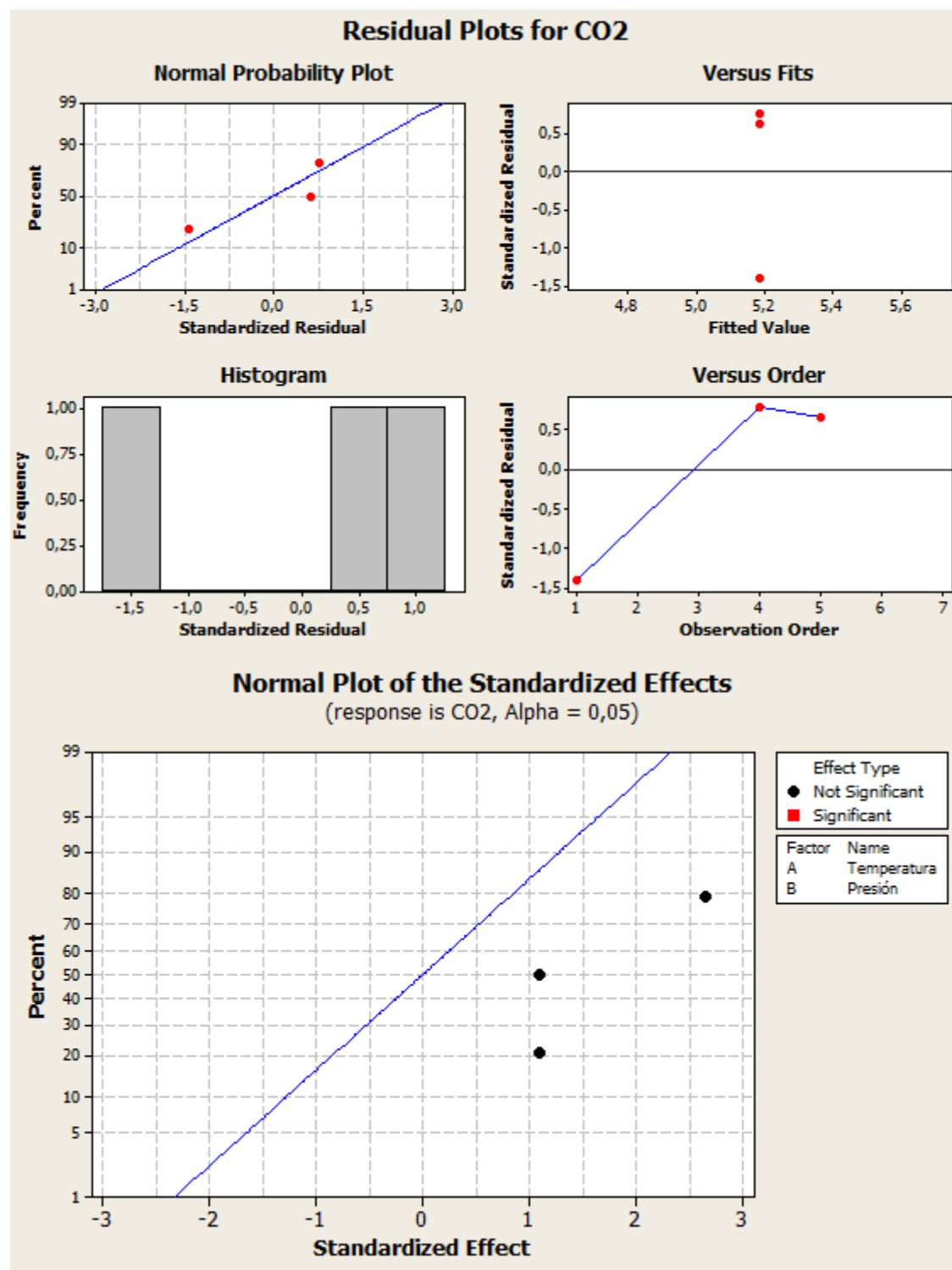


Figura A2.29 Análisis de los residuos rendimiento CO₂

Tabla A2.15 Análisis ANOVA para la variable CO₂

Fuente	Grados libertad	Seq-SS	Adj-SS	Adj-MS	Valor F	P valor
Efecto principal	2	0,1800	132,916	0,0003	1,19	0,456
Temperatura	1	0,0900	128,936	128,936	1,19	0,389
Presión	1	0,0900	3,98	3,98	1,19	0,389
Interacciones	1	0,5329	0,5329	0,5329	7,06	0,117
Temperatura*Presión	1	0,5329	0,5329	0,5329	7,06	0,117
Curvatura	1	2,0805	2,0805	2,0805	27,58	0,034
Error residual	2	0,1508	0,1508	0,075		
Error puro	2	0,1508	0,1508	0,075		
Total	6	2,9443				

VARIABLE RESPUESTA RENDIMIENTO CO

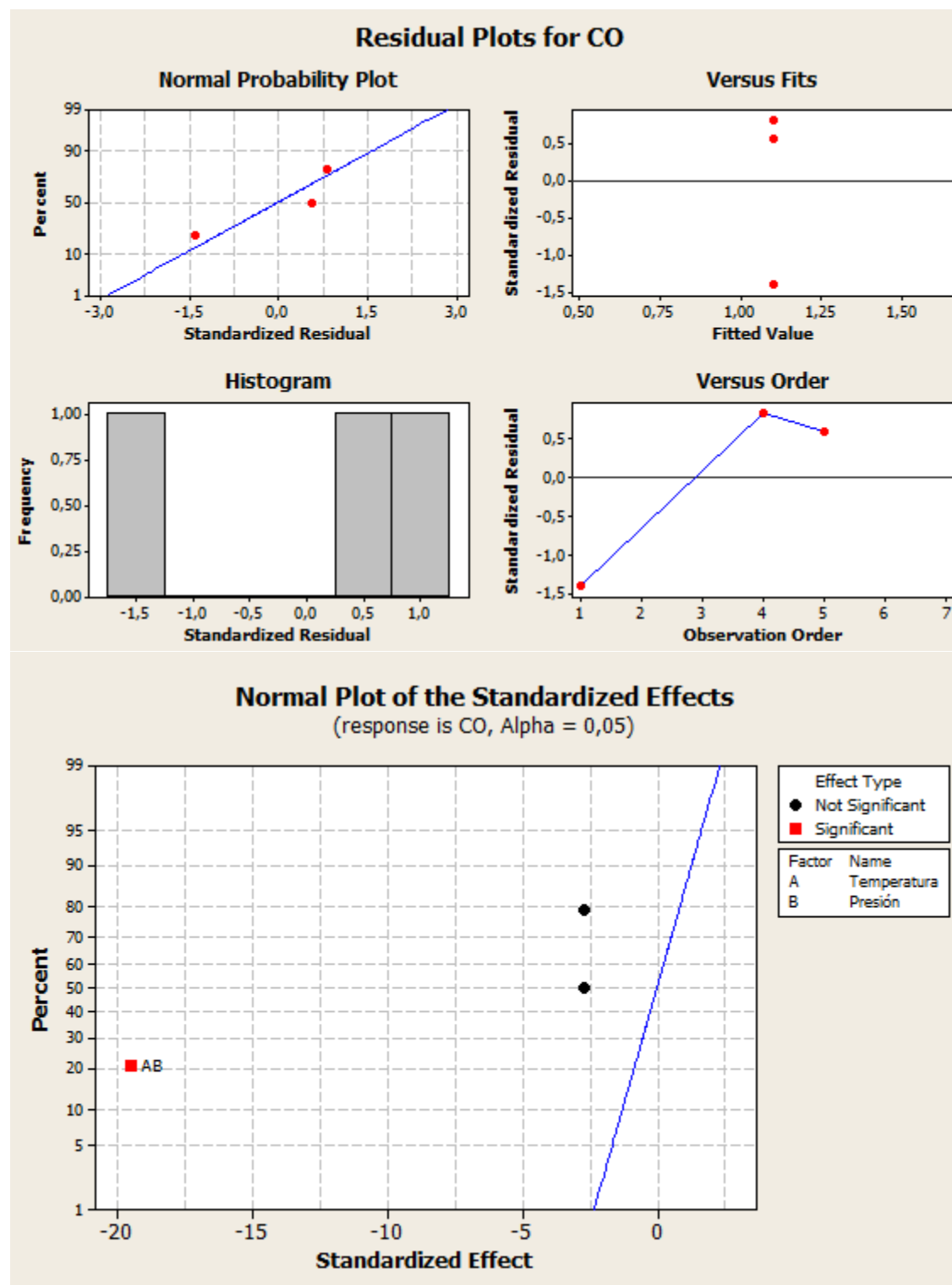


Figura A2.30 Análisis de los residuos rendimiento CO

Tabla A2.16 Análisis ANOVA para la variable CO

Fuente	Grados libertad	Seq-SS	Adj-SS	Adj-MS	Valor F	P valor
Efecto principal	2	0,1405	0,1405	0,0702	7,21	0,122
Temperatura	1	0,0702	0,0702	0,0702	7,21	0,115
Presión	1	0,0702	0,0702	0,0702	7,21	0,115
Interacciones	1	3,7056	3,7056	3,7056	380,71	0,003
Temperatura*Presión	1	3,7056	3,7056	3,7056	380,71	0,003
Curvatura	1	13,2884	13,2884	13,2884	1365,25	0,001
Error residual	2	0,0195	0,0195	0,0097		
Error puro	2	0,0195	0,0195	0,0097		
Total	6	17,1540				

VARIABLE RESPUESTA RENDIMIENTO H_2

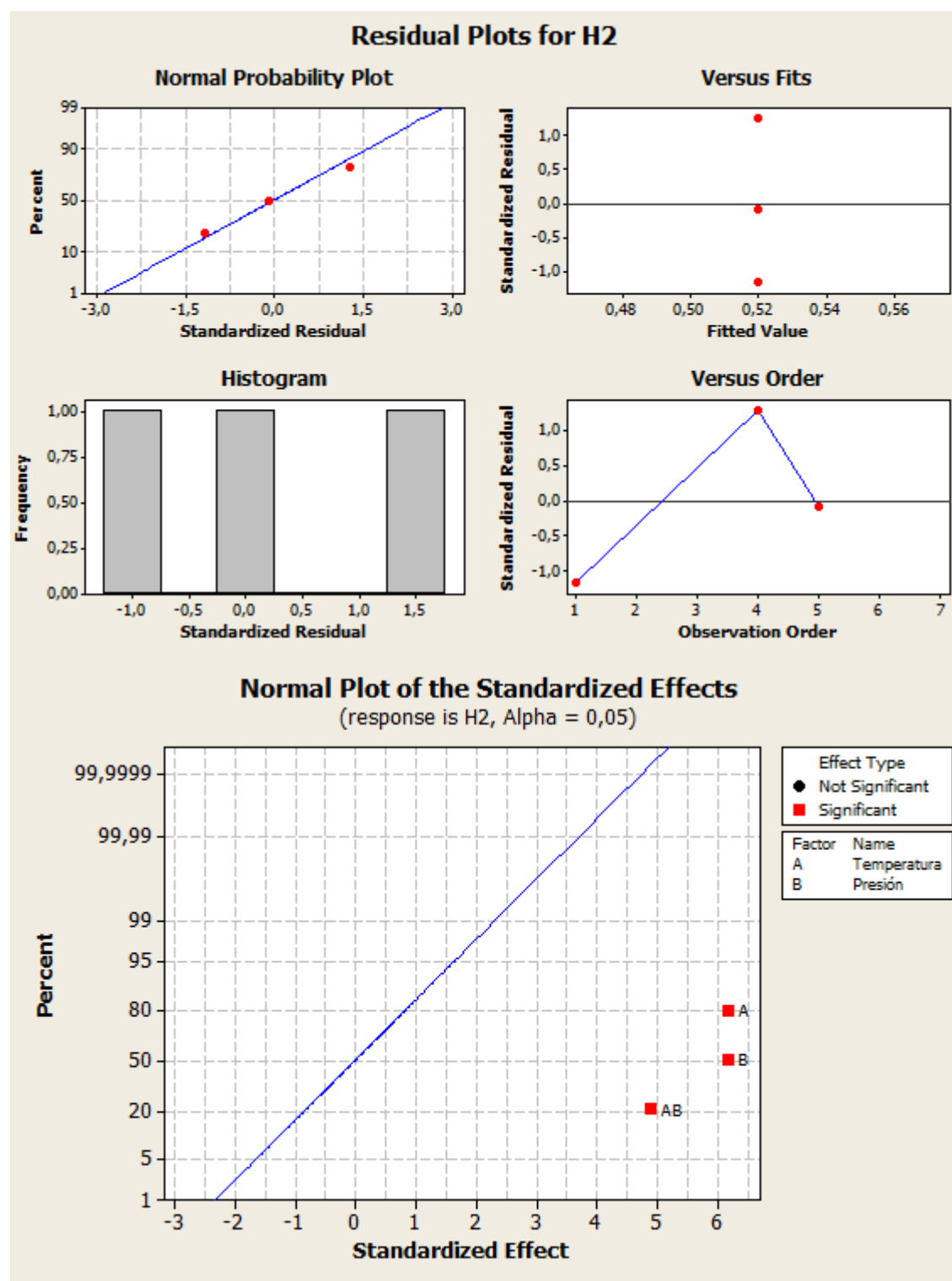


Figura A2.31 Análisis de los residuos rendimiento H_2

Tabla A2.17 Análisis ANOVA para la variable H₂

Fuente	Grados libertad	Seq-SS	Adj-SS	Adj-MS	Valor F	P valor
Efecto principal	2	1,2025	1,2025	0,0702	38,26	0,025
Temperatura	1	0,6006	0,6006	0,6006	38,26	0,025
Presión	1	0,6006	0,6006	0,6006	38,26	0,025
Interacciones	1	0,3782	0,3782	0,3782	24,09	0,039
Temperatura*Presión	1	0,3782	0,3782	0,3782	24,09	0,039
Curvatura	1	0,0013	0,0013	0,0013	0,008	0,801
Error residual	2	0,0314	0,0314	0,0157		
Error puro	2	0,0314	0,0314	0,0157		
Total	6	1,6121				

VARIABLE RESPUESTA RENDIMIENTO CH₄

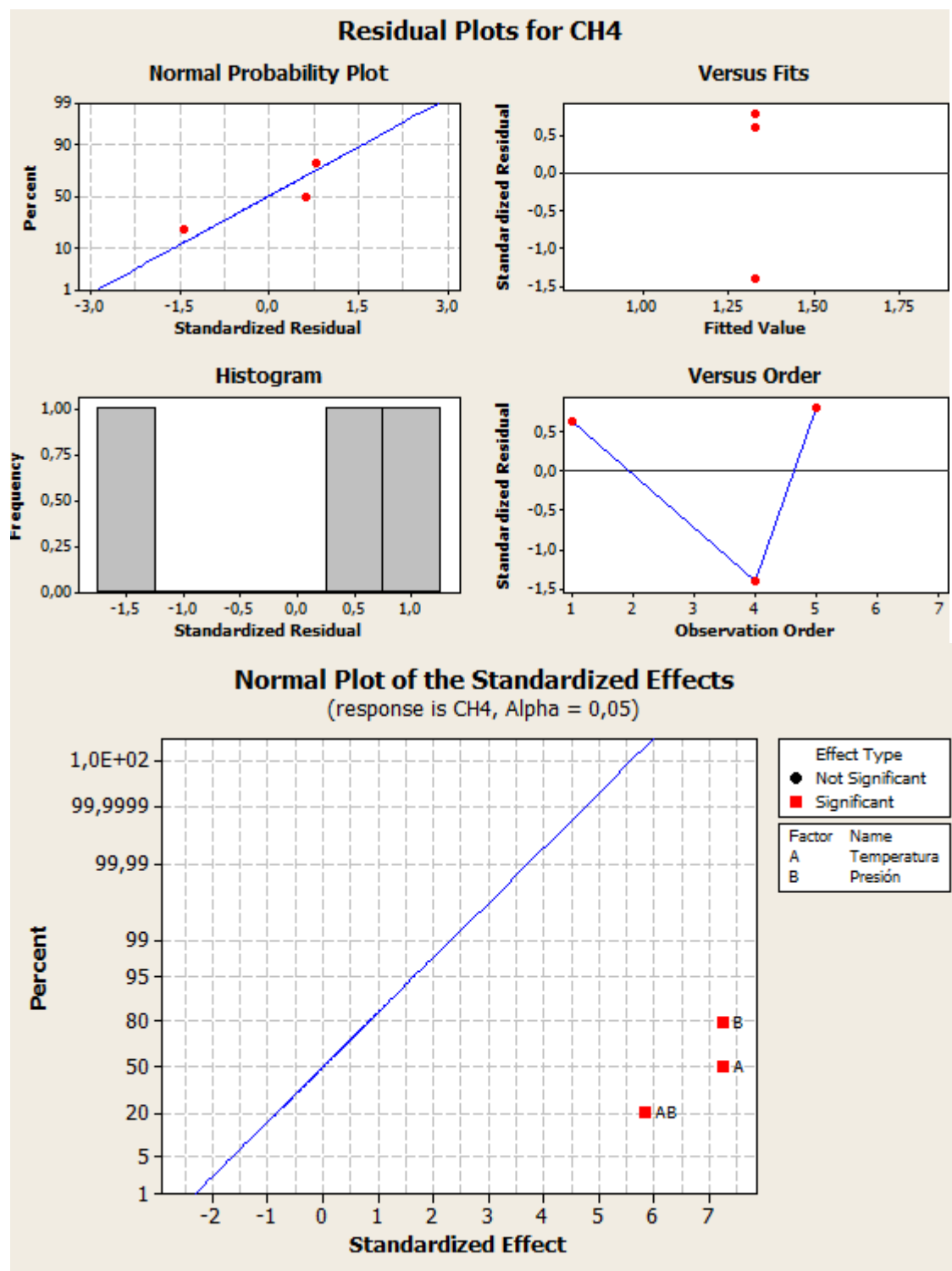


Figura A2.32 Análisis de los residuos rendimiento CH₄

Tabla A2.18 Análisis ANOVA para la variable CH₄

Fuente	Grados libertad	Seq-SS	Adj-SS	Adj-MS	Valor F	P valor
Efecto principal	2	2,0402	2,0402	1,0201	52,85	0,019
Temperatura	1	1,0201	1,0201	1,0201	52,85	0,018
Presión	1	1,0201	1,0201	1,0201	52,85	0,018
Interacciones	1	0,6561	0,6561	0,6561	33,99	0,028
Temperatura*Presión	1	0,6561	0,6561	0,6561	33,99	0,028
Curvatura	1	0,4546	0,4546	0,4546	23,56	0,040
Error residual	2	0,0386	0,0386	0,0193		
Error puro	2	0,0386	0,0386	0,0193		
Total	6	3,1891				

ANEXO 3: CROMATÓGRAFO DE GASES

En este anexo se amplían las condiciones del cromatógrafo explicado en el apartado 4.3.1.

En la tabla A3.1 se pueden ver las condiciones del micro CG.

En las figuras A3.1 y A3.2 se observan el orden de los picos de los dos canales del microCG, lo que ha ayudado a determinar los tiempos de retención de cada gas. Los detalles para calcular el factor respuesta se encuentran a continuación, en las tablas A3.2 y A3.3.

Tabla A3.1 Condiciones del microCG

Columna	Tª columna(°C)	Tª inyector (°C)	Presión (kPa)
Helio	80	110	150
Argón	110	110	150

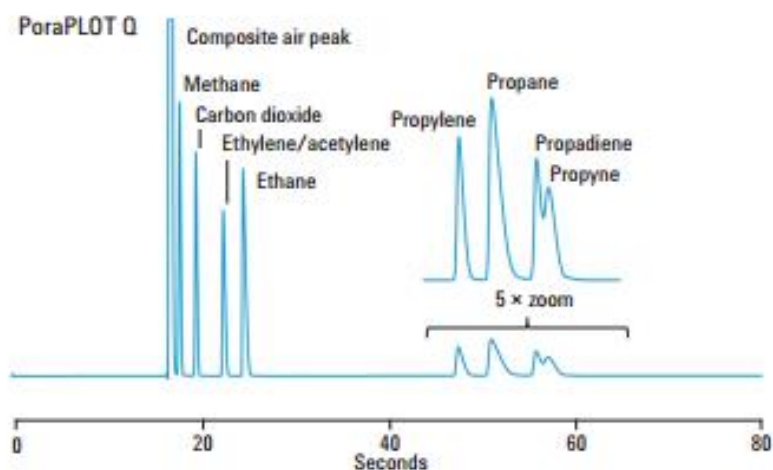


Figura A3.1 Picos columna PoraPLOTQ Fuente: Agilent Technologies

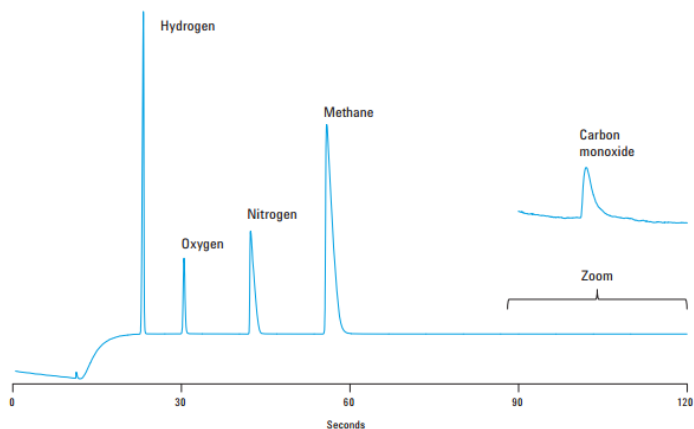


Figura A3.2 Picos columna canal B. Fuente: Agilent Technologies

Tabla A3.2 Pruebas realizadas calibrado 1 del cromatógrafo

ESPECIE	CONCENTRACIÓN (%)	Área 1	Área 2	Área 3	Area media	factor ¹⁰
CO ₂	5	5863354	5851522	5874049	5862975	8,52809E-07
C ₂ H ₂	0,5	582574	572319	577385	577426	8,65912E-07
C ₂ H ₄	0,5	525496	533593	532628	530572,333	9,42379E-07
C ₂ H ₆	0,5	672480	671316	673818	672538	7,43452E-07
H ₂	5	3687402	3696264	3813894	3732520	1,33958E-06
N ₂	78,5	5292793	5273627	5275102	5280507,33	1,4866E-05
CH ₄	5	759894	756609	758804	758435,667	6,59252E-06
CO	5	320640	319731	322073	320814,667	1,55853E-05

¹⁰ El factor respuesta se ha calculado con el cociente entre la concentración en % de volumen y la media de las áreas de los picos obtenidos

Tabla A3.3 Pruebas realizadas calibrado 2 del cromatógrafo

ESPECIE	CONCENTRACIÓN (%)	Área 1	Área 2	Área 3	Area 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