

PROCESO DE PIRÓLISIS RÁPIDA DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS DE NARANJA. INFLUENCIA DE FACTORES EN EL PROCESO

FAST PYROLYSIS PROCESS OF ORANGE SOLID WASTE. FACTORS INFLUENCE IN THE PROCESS

Leonardo Aguiar Trujillo^{1}, Boris A. Ramos Robaina¹, Francisco Márquez Montesinos¹, Alberto Gonzalo Callejo², Jesús Arauzo Pérez²*

¹ Centro de Estudio de Energía y Tecnologías Sostenibles "CETES", Universidad de Pinar del Río, Cuba

² IQTMA, Universidad de Zaragoza, España

Recibido: Febrero 3, 2015; Revisado: Febrero 11, 2015; Aceptado: Marzo 19, 2015

RESUMEN

La industria procesadora de la naranja genera elevados volúmenes de residuos sólidos. Este residuo se ha utilizado en la alimentación animal y en procesos bioquímicos. Una variante de aprovechamiento energética del residuo lo puede constituir el proceso termoquímico de pirólisis rápida.

El objetivo del trabajo fue determinar la influencia de la velocidad de calentamiento y temperatura, en el proceso de pirólisis rápida de los residuos sólidos de naranja. En el proceso se utilizó un diseño de experimento factorial completo de 2^k , valorando la influencia de las variables independientes y sus interacciones en las respuestas, con un grado significación del 95 %.

Se obtuvo que la temperatura es el parámetro que más incide en las respuestas, teniendo influencia significativa en el rendimiento a gas, a carbón, alquitrán y en el poder calórico del gas y la velocidad de calentamiento no influye en las respuestas. Por último la interacción incide en el rendimiento a gas.

Los resultados obtenidos en el estudio son: Rgas (19 – 38) %, Rchar (25 – 42) %, Ralq (6 – 12) %, PCIgas (140 – 1050) kJ/m³N.

Palabras clave: Residuos de naranja, pirólisis rápida, velocidad de calentamiento, temperatura, productos.

ABSTRACT

The orange processing industry generates high volumes of solid residue. This residue has been used in animal feeding and biochemical processes. A possible energy use of the waste can be thermochemical fast pyrolysis process. The objective was to determine the influence of the heating rate and temperature in the process of rapid pyrolysis of orange solid residue. In the process a design, 2^k full factorial experiment was used, evaluating the influence of the independent variables and its interactions on the answers, using a 95 % significance level.

We found that temperature is the most significant influence on the responses parameter having significant influence on the yields to: gas, coal, tar and the calorific value of the gas and the heating rate does not influence the answers. Finally, the interaction affects the gas yield.

The results obtained in this study are: R_{gas} (19 – 38) %, R_{char} (25 – 42) %, R_{alq} (6 – 12) %, PCI_{gas} entre (140 – 1050) $\text{kJ/m}^3\text{N}$.

Key words: Orange residue, pyrolysis, heating velocity, temperature, product.

1. INTRODUCCIÓN

El mundo de hoy se enfrenta a serias dificultades energéticas, sobre todo porque la solución de estos problemas está relacionado con el medio ambiente y con otros factores de tipo social; estas dificultades se agudizan constantemente. Estudios recientes plantean la necesidad de tomar conciencia sobre la urgencia de encontrar fuentes de materias primas renovables y tecnologías más racionales desde el punto de vista ecológico, y Cuba no está exenta de esta temática (Suárez y col. 2012), para los procesos de termoconversión dada la catástrofe que se nos avecina en caso de que se continuara con la contaminación indiscriminada actual del medio ambiente.

Los procesos térmicos a partir de biomasa son objetivo de investigación de gran parte del mundo científico, pero sobre todo del Mundo Desarrollado, que tratan de adquirir estas tecnologías amenazadas por la crisis energética actual y por los problemas de contaminación ambiental.

Cuba cuenta con grandes volúmenes de biomasa producida por sus fundamentales industrias, las cuales se utilizan para la producción de energías como ejemplo, el bagazo, la cascarilla de arroz, la paja de caña, el aserrín, la madera, etc., sin embargo las tecnologías con que disponemos no son lo suficientemente eficientes como lo exigen la competencia con otras fuentes tradicionales de energía.

Los Combinados industriales en Cuba donde se procesan los cítricos con el fin de obtener jugos concentrados y aceites esenciales de esta materia prima generan alrededor del 50 % de residuos húmedos de naranja (corteza, semilla y hollejos o bagazo), de los cuales el 50 % lo compone la materia orgánica (<http://faostat.fao.org/faostat/notes/citation.htm>).

Los usos que se le brindan a estos residuos es la alimentación animal de las empresas ganaderas las cuales se encuentran a grandes distancias de los combinados, o secado natural de los excedentes.

El aprovechamiento termoquímico de los residuos sólidos de naranja (RSN), se ha basado en estudios experimentales, vía pirólisis (Aguiar y col. 2008, 2009) y Li (1999) y de gasificación (Aguiar y col. 2013). El proceso de pirólisis rápida de estos residuos puede ser una vía para la obtención de combustibles alternativos en la industria, los cuales pueden reemplazar en alguna manera a los combustibles tradicionales, al aumentar el rendimiento de los productos líquidos (biodiesel o alquitrán) y gaseosos, además del residuo sólido (carbón).

En el proceso de pirólisis, con ausencia de oxígeno, la biomasa es destilada térmicamente con temperaturas superiores a los 250 °C. Mediante este proceso resultan tres tipos diferentes de residuos: El residuo sólido o carbón vegetal, el residuo líquido denominado comúnmente como ácidos piroleñosos o alquitrán y agua, y el residuo gaseoso que constituye precisamente una mezcla de gases (incluyendo Monóxido de Carbono, Hidrógeno, Hidrocarburos Ligeros y Nitrógeno, etc.). La proporción de cada uno de estos productos es dependiente de las condiciones de operación y fundamentalmente de la composición química del tipo de biomasa. La proporción de cada uno de los subproductos depende de la temperatura, del proceso, de la materia prima, velocidades de calentamiento y de la metodología empleada.

El gas producto de la pirólisis es de baja densidad de energía (3,5 – 8,9) MJ/m³N, con lo cual constituye un producto no económico para transportar a través de redes de tuberías, prefiriéndose su uso en el lugar donde este es producido, por lo cual el gas se debe envasar para el consumo fuera del lugar de generación. Si el gas se pretende utilizar en motores de combustión interna, debe ser sometido a un proceso previo de tratamiento, incluyendo limpieza para la remoción de vapores ácidos y partículas de suciedad así como un procedimiento de limpieza. Además la baja densidad energética aumentaría el tamaño de los motores.

En el trabajo fue desarrollado el proceso de pirólisis rápida, con velocidad de calentamiento de 50 °C/min y fast por contar con instalaciones que garantizan ambos procesos y contribuyen a aumentar los rendimientos de combustibles alternativos alquitrán y gases respectivamente, con alimentación fija de residuos sólidos de naranja y flujo de gas inerte (nitrógeno) en continuo, variando la temperatura del procesos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La materia prima utilizada son los residuos sólidos de naranja del proceso industrial de obtención de jugos concentrados y se compone principalmente de corteza, hollejos o bagazo y semillas. Los procesos de tratamiento utilizados en la investigación han sido el secado y la trituración de los residuos.

2.1. Análisis elemental e inmediato de la muestra

El análisis inmediato, el análisis elemental y análisis para la obtención del Poder Calórico de la muestra se realizó en el Instituto de Carboquímica (CSIC) de Zaragoza, mostrado en la tabla 1.

Para la realización de estos experimentos los residuos sólidos del proceso de obtención de jugos de naranja, se han triturado y tamizado a un tamaño de partícula menor a 300 µm.

Tabla 1. Análisis Inmediato, elemental y poder calórico de los residuos sólidos de naranja

<i>Parámetro</i>	<i>Norma Analítica</i>	<i>Recibida</i>	<i>Seca</i>
Humedad	ISO-589-1981	7,05	0
Cenizas	ISO-1171-1976	4,23	4,55
Volátiles	ISO-5623-1974	71,67	77,11
Carbono Fijo	Por diferencia	17,05	18,34
Carbono (%)	Carlo Erba-1108	42,85	46,10
Hidrógeno*(%)	Carlo Erba-1108	5,90	5,50
Nitrógeno (%)	Carlo Erba-1108	1,62	1,74
Azufre (%)	Carlo Erba-1108	0,05	0,05
Oxígeno (%)	Por diferencia	49,58	46,61
Poder calórico superior (PCS _{mar} kJ/kg)	ASTM D-3286-96	16962	18247
Poder calórico inferior (PCI _{mar} kJ/kg)	-	15509	17056

2.2. Procedimiento experimental.

- *Diseño de experimento utilizado.*

Para el diseño y análisis de todos los resultados alcanzados, fue utilizado el software *Design-Expert*®, a través de un diseño factorial completo de 2^k con el que se obtuvo el mínimo de experimentos a realizar para valorar la influencia de las variables independientes en las respuestas analizadas y como salida un estudio estadístico de análisis de varianza (Anova), un grado de significación del 95 % ($\alpha = 0,05$), (Aguiar y col. 2008, 2009, 2013) y (Manyá y col. 2006), para el cual se considera:

- ✓ La distribución “F” de Fischer-Snedecor. $F_{(término)} > F_{tabulada}$. Prueba de significación.
- ✓ A partir del nivel de significación fijado ($\alpha = 0,05$), se valora la Probabilidad (P) de que el valor de la distribución “F” sea verdadero, $P < 0,05$ (si la fuente de variación ejerce un cambio significativo en la respuesta o no).
- ✓ Para la toma de decisión de las condiciones en que se deben efectuar los procesos en la región estudiada, se fundamenta en el criterio (Maximizar el resultado, minimizarlo, no tenerlo en cuenta o que se mantenga en el rango alcanzado) y en la importancia que se le brinda a cada respuesta alcanzada.

- *Condiciones experimentales del proceso de pirólisis.*

Las condiciones generales de operación de los distintos experimentos de pirólisis, de residuos sólidos de naranja del proceso de obtención de jugos

- Peso inicial de residuos sólidos de naranja: 3 g.
- Flujo de gas inerte (nitrógeno): 800 ml/min.

Las variables independientes son:

- Velocidad de calentamiento: 50 °C/min y fast (considerada como variable categórica). Favorecen la formación de alquitrán y gases.
- Temperaturas finales de pirólisis: 300, 450, 600 °C, producto que la mayor descomposición del residuo ocurre en el intervalo (Aguiar y col. 2008), (analizada como variable numérica).

Los experimentos se efectuaron calentando las muestras a la velocidad de calentamiento hasta la temperatura final de pirólisis y al alcanzar esta temperatura se mantiene fija

durante una hora y atmósfera inerte, y registrando datos de tiempo, temperatura y análisis de gases durante todo el periodo, como se muestra en la figura 1.

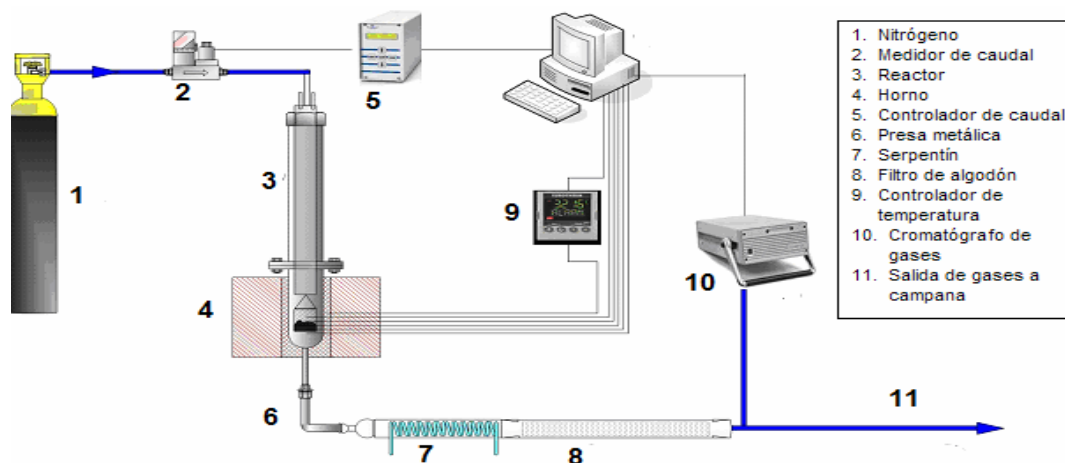


Figura 1. Esquema del sistema experimental para la pirolisis rápida y fast

El número total de experimentos realizados se muestran en la tabla 2, ejecutados de manera aleatoria.

Tabla 2. Experimentos realizados en pirólisis rápida de los residuos sólidos de naranja

<i>Experimento</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Velocidad de calentamiento (°C/min)</i>
1	450	Vfast
2	450	50
3	450	Vfast
4	300	50
5	450	Vfast
6	600	50
7	450	50
8	600	Vfast
9	300	Vfast
10	450	50

• *Respuestas analizadas.*

Como resultado del trabajo las respuestas valoradas en el proceso de pirólisis rápida son: Rendimiento: a gas (R_{gas}), de alquitrán (R_{alq}), a carbón (R_{char}), de agua (R_{agua}) en % respecto a la alimentación realizada; Poder calórico inferior del gas obtenido: PCI_{gas} (kJ/m^3N).

En los experimentos se determinaron los datos:

- ✓ Masa de condensables (agua y alquitranes): producto a la diferencia de pesada, antes y después del experimento, del equipo utilizado para la recogida de condensables y limpieza de gases. La masa del agua se determina utilizando el método de Karl-Fischer *titration*, (Aho y col. 2008) y (Oasma y Meier, 2005) y el resto es considerado alquitrán.
- ✓ Masa de carbón (cenizas + residuo carbonoso): Se conoce por la diferencia entre la masa de la cesta con el carbón obtenido al finalizar el experimento y la masa de la cesta vacía.
- ✓ PCI_{gas} : a través de los gases que se obtienen en el proceso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en los productos del proceso de pirólisis rápida al variar la temperatura, y la velocidad de calentamiento se muestran en la **tabla 3**. Además el efecto provocado por los factores antes mencionados y sus interacciones sobre los productos del proceso de pirólisis rápida, según el análisis de varianza (Anova) y el grado de confianza del 95 %, se muestra en la tabla 4.

Tabla 3. Rendimiento sobre lo alimentado al variar la temperatura y la velocidad de calentamiento

<i>T (°C)</i>	<i>Vcal (°C/min)</i>	<i>Rgas (%)</i>	<i>Ralq (%)</i>	<i>Rchar (%)</i>	<i>Ragua (%)</i>	<i>PCI (kJ/m³N)</i>
300	50	26,67	6,33	42,00	25,00	140,98
450	50	25,67	10,33	28,00	36,00	430,26
450	50	24,12	9,17	28,15	39,00	444,54
450	50	22,33	8,00	29,67	40,00	443,20
600	50	31,67	10,79	25,33	32,21	1051,59
300	Fast	21,00	7,33	44,67	27,00	175,69
450	Fast	18,33	9,67	28,67	43,33	464,42
450	Fast	20,33	12,00	26,67	41,00	443,87
450	Fast	19,56	11,12	27,91	41,37	450,26
600	Fast	38,00	10,67	25,33	26,00	1018,38

Tabla 4. Efecto e influencia de los factores temperatura de pirólisis (T), velocidad de calentamiento (Vcal) y sus interacciones, en los productos de la pirólisis rápida

<i>Producto \</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Vcal</i>	<i>T-Vcal</i>
Rgas (%)	+ (Si)	+ (No)	+ (Si)
Ralq (%)	- (Si)	+ (No)	+ (No)
Rchar (%)	- (Si)	+ (No)	- (No)
Ragua (%)	+ (No)	- (No)	- (No)
PCIgas(kJ/m³N)	+ (Si)	+ (No)	- (No)

+: Significa que el aumento del parámetro provoca un efecto positivo en el producto.
 -: Significa que el aumento del parámetro provoca un efecto negativo en el producto.
 Si: Significa que la variable influye significativamente en el producto.
 No: Significa que la variable no influye en el producto.

3.1. Influencia de la temperatura y la velocidad de calentamiento en los productos de la pirólisis rápida y fast, en lecho fijo

- El rendimiento a gas aumenta con el aumento de la temperatura para las dos velocidades de calentamiento seleccionadas. De los 300 a los 450 °C el aumento es menor que de los 450 a los 600 °C, producto a que el aumento de la temperatura favorece a las reacciones de descomposiciones primarias y secundarias de la biomasa, siendo estas últimas predominantes a las altas temperaturas. Respecto a la velocidad de calentamiento en el intervalo de 300 a 450 °C este rendimiento es mayor para la Vcal = 50 °C/min. que para la Vcal = fast y cuando se alcanza los 600 °C este perfil se invierte obteniéndose los mayores rendimientos a las Vcal = Fast, producto a que el aumento de la velocidad de calentamiento favorece la ruptura de los enlaces de la biomasa. Resultado similar de variación de Rgas vs. T lo obtienen (Iguanzo y col. 2002), (Zabatiniotou y col. 2003 y 2007), (Chen y col. 2003), (Pütün y col., 2007) y (Onay 2007).
- El rendimiento de alquitrán aumenta con el aumento de la temperatura para las dos velocidades de calentamiento seleccionadas, de los 300 a los 450 °C el aumento es

mayor que de los 450 a los 600 °C producto a que a medida que aumenta la temperatura se favorece la descomposición de la biomasa (reacciones primarias y secundarias) obteniendo como resultado líquidos y gases y a partir de los 450 °C se favorecen las reacciones secundarias descomponiéndose fracciones de alquitranes en gases. Respecto a la velocidad de calentamiento en el intervalo de 300 a 450 °C este rendimiento es menor para la $V_{cal} = 50$ °C/min. que para la $V_{cal} = fast$ y cuando se alcanza los 600 °C este perfil se invierte ligeramente, obteniéndose los mayores rendimientos a las $V_{cal} = 50$ °C/min. Resultados similares lo obtienen (Iguanzo y col. 2002), (Zabatiniotou y col. 2003 y 2007), (Chen y col. 2003), (Pütün y col. 2007), (Onay 2007) y (Tsai y col. 2006).

- El rendimiento a carbón disminuye con el aumento de la temperatura para las dos velocidades estudiadas. Al variar la velocidad de calentamiento se obtiene mayores valores en el R_{char} , para las $V_{cal} = fast$ en comparación con las $V_{cal} = 50$ °C/min. Esto es producto a un aumento en las descomposiciones primarias y a la aparición de las reacciones secundarias de descomposición del char, provocado por el aumento de la temperatura. Resultados similares de variación de R_{char} vs. T lo obtienen (Iguanzo y col. 2002) y (Guerrero y col. 2005).
- El PCI_{gas} aumenta con el aumento de la temperatura, producto a que a las altas temperaturas el gas es más rico en hidrógeno y carbono. Con respecto a las velocidades de calentamiento estas no tiene influencia sobre el PCI_{gas} . Resultados similar lo obtiene (Zabatiniotou y col. 2007).

4. CONCLUSIONES

1. Se obtuvo que la temperatura es el parámetro que más incide en las respuestas, teniendo influencia significativa en el rendimiento a gas, a carbón, alquitrán y en el poder calórico del gas y la velocidad de calentamiento no influye en las respuestas. Por último la interacción solo incide en el rendimiento a gas.
2. Los resultados obtenidos en el procesos de pirólisis rápida para valores de temperatura entre los 300 y 600 °C y con velocidades de calentamiento de 50 °C/min y fast son: R_{gas} entre (19 y 38) %, R_{char} entre (25 - 42) %, R_{alq} entre (6 - 12) %, PCI_{gas} entre (140 – 1050) kJ/m^3N .
3. Para elevar el rendimiento a gas del proceso de pirólisis, en la región analizada, se debe trabajar a una temperatura de 600 °C y una velocidad de calentamiento de $V_{cal} = fast$, obteniendo un resultado de $R_{gas} = 38$ % y un $PCI_{gas} = 1018$ kJ/m^3N , sobre lo alimentado.
4. Para elevar el rendimiento de alquitrán del proceso de pirólisis, en la región analizada, se debe trabajar a una temperatura de 600 °C y una velocidad de calentamiento de $V_{cal} = 50$ °C/min, obteniendo un resultado de $R_{alq} = 10,79$ %, sobre lo alimentado.

REFERENCIAS

- Aho, A.; Kumar, N.; Eränen, K.; et al. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. *Fuel* 87, 2008, pp. 2493–2501.

- Chen, G.; Andries, J.; Luo, Z.; Spliethoff, H. Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects. *Energy Conversion and Management* 44, 2003, pp. 1875–1884.
- Guerrero, M.; Ruiz, M.P.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R.; Millera, A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 2005, pp. 307–314.
<http://faostat.fao.org/faostat/notes/citation.htm>.
- Inguanzo, M.; Domínguez, A.; Menéndez, J.A.; Blanco, C.G.; Pis, J.J. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. *Thermochimica Acta*, 63, 2002, pp. 209-222.
- L. Aguiar, F. Márquez-Montesinos, J. Arauzo. Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Sep. Vol. 83, No 1, 2008, pp. 124–130.
- L. Aguiar-Trujillo, F. Marques-Montesino, B. A. Ramos-Robaina, et al. Rendimiento de los productos del proceso de pirólisis en lecho fijo de los residuos de naranja del proceso de obtención de jugos concentrados en la provincia de Pinar del Río, Cuba. *Revista Ingeniería Mecánica en la CUJAE*. Vol. 12. No.3, septiembre-diciembre de 2009, pp. 67-74, Disponible en: <http://www.ingenieriamecanica.cujae.edu.cu/index.php/revistaim/article/view/80/403>
- L. Aguiar-Trujillo, F. Márquez-Montesino, B.A. Ramos-Robaina, J. Arauzo-Pérez, A.

Gonzalo-Callejo, J.L. Sánchez-Cebrian. Gasificación con aire en lecho fluidizado de

los residuos sólidos del proceso industrial de la naranja. *Revista Ingeniería Mecánica en la CUJAE*. Vol. 16. No. 1, enero-abril, 2013, pp. 41-51. Disponible en: <http://www.ingenieriamecanica.cujae.edu.cu/index.php/revistaim/article/view/440/797>.

- Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Experimental studies on municipal solid waste pyrolysis in a laboratory-scale rotary kiln. *Energy*, Vol 24, pp. 209–218, 1999. PII: S03 60-5442(98)00095-4.
- Manyà, J.J., Sanchez, J.L., Arauzo, J., Influence of gas residence time and air ratio on the air gasification of dried sewage sludge in a bubbling fluidised bed. *Fuel* 85, pp. 2027–2033, 2006.
- Oasmaa, A. and Meier D.J. Norms and standards for fast pyrolysis liquids 1. Round robin test. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 73, pp. 323-334, 2005.
- Onay, O., Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, 2007, pp. 523–531.

- Pütün, A.E., Onal, E., Uzun, B.B., Ozbay, N., Comparison between the slow and fast pyrolysis of tobacco residue. *Industrial Crops and Products an international Journal*, Vol. 26, No. 3, 2007, pp. 307-314.
- Suárez, J.A., Beatón, P.A., Faxas, R, Energy, environment and development in Cuba., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, 2012, pp. 2724–2731.
- Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M., Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 76, 2006, pp. 230–237.
- Zabaniotou, A.A., Stavropoulos, G., Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 70, 2003, pp. 711-722.
- Zabaniotou, A., Ioannidou, O., Evaluation of utilization of corn stalks for energy and carbon material production by using rapid pyrolysis at high temperature. *Fuel*, Vol. 87, No. 6, May 2008, pp. 834–843.