

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la carbonización hidrotermal de alperujo
húmedo y caracterización de los productos
generados bajo diferentes condiciones de
operación

Autor/es

Miguel Bona Otal

Director/es

Manuel Azuara Medel
Joan J. Manyà Cervelló

Escuela Politécnica Superior de Huesca

2016

Agradecimientos a:

Manuel Azuara Medel y Joan J. Manyà Cervelló por su labor como directores de este Trabajo de Fin de Grado y también por su profesionalidad, colaboración, atención y ayuda durante la elaboración del mismo.

La empresa ECOSTEAN por el suministro de alperujo fresco necesario para la realización de este estudio.

Resumen

El alperujo es un residuo agrícola obtenido en la producción del aceite de oliva, del cual se generan alrededor de 4 millones de toneladas anuales en España. La gestión de este residuo plantea problemas debido a su fitotoxicidad y elevado contenido de humedad. Una posible alternativa para su gestión y posterior aprovechamiento podría ser someter el alperujo fresco a procesos de transformación termoquímica, como la carbonización hidrotermal (HTC). Este proceso trabaja a temperaturas relativamente bajas (180 – 350 °C) y a presiones autogeneradas que mantienen el agua en condiciones subcríticas. Como resultado se obtiene un producto sólido, además de una fase líquida y gaseosa, similar al carbón llamado *hidrochar*. Este sólido posee ciertas propiedades interesantes, ya que aplicado al suelo, puede mejorar su capacidad de retención y disponibilidad de agua y nutrientes. Además, al estar formado por carbono mayoritariamente, actúa como un sumidero de CO₂ atmosférico. Sin embargo, existe escaso trabajo científico sobre el proceso HTC y el hidrochar que necesitan ser investigados más a fondo. En el presente trabajo se ha estudiado la carbonización hidrotermal de alperujo fresco bajo diferentes condiciones de temperatura final, contenido de humedad y tiempo de residencia a la temperatura final con el objetivo de estudiar su influencia en el rendimiento del proceso y en las propiedades del hidrochar generado. En el proceso experimental se han llevado a cabo 20 experimentos de HTC siguiendo un diseño de experimentos factorial 2³, además de análisis inmediatos y elementales del alperujo fresco y del hidrochar, de análisis del líquido y gas y análisis BET del hidrochar. Los resultados obtenidos han mostrado que el rendimiento a hidrochar disminuye con la temperatura y el tiempo de residencia. Por el contrario, la cantidad de carbono fijo del hidrochar aumenta, por lo que el hidrochar es de mejor calidad aunque su producción sea menor. Por otro lado, el área superficial del hidrochar es demasiado baja para usarlo como carbón activo a no ser que sea sometido a un proceso de activación. Por último, la conclusión que se obtiene es que el tiempo de residencia ejerce una mayor influencia sobre el rendimiento a hidrochar y a carbono fijo que la temperatura. El hidrochar puede ser utilizado para la mejora de las características del suelo y además, permite reducir los gases de efecto invernadero, concretamente de CO₂ debido a que retiene más de la mitad del carbono de la biomasa. Futuros estudios podrían ampliar el rango de estudio de los factores, optimizar el proceso para una mayor estabilidad del hidrochar o estudiar su activación física o química.

Palabras clave: Carbonización hidrotermal, alperujo fresco, hidrochar, carbono fijo, temperatura, tiempo de residencia, contenido de humedad.

Abstract

Two-phase olive mill waste or “alperujo” is an agricultural residue widely produced in Spain. In this country, around 4 million tons are produced during olive oil production. The management of this residue poses some troubles related to his phytotoxicity and high wet content. An alternative of its management could be the use of “alperujo” as feedstock at a thermochemical conversion process, as hydrothermal carbonization (HTC). This process works at relatively low temperatures (180 – 350 °C) and autogenous pressures which keep water in subcritical conditions. As a result, it is obtained a carbon solid product called *hydrochar*, as well as a liquid and gaseous phase. This solid has some interesting properties because if it is applied to soil, it could enhance the soil water and nutrient retention capacity and their availability. In addition, it is mainly formed by carbon thus it works as atmospheric CO₂ sink. Nevertheless, there is not too much scientific research about HTC and hydrochar, therefore they need to be studied in depth. In the current research, the hydrothermal carbonization of wet “alperujo” has been studied under different conditions of final temperature, wet content and residence time at the final temperature in order to study their influence in the product yields and hydrochar properties. At the experimental process, it have been carried out 20 HTC experiments following a 2³ factorial design, as well as immediate and elemental analysis of wet “alperujo” and hydrochar, analysis of liquid and gaseous phases and BET analysis of hydrochar. The obtained results show that the hydrochar yield decreases with the temperature and residence time. To the contrary, the fixed carbon content increases, thus the result hydrochar has better quality. On the other hand, its surface area is too much low to use it as activated carbon unless it will be subjected to an activation process. Finally, the obtained conclusion is that residence time exerts bigger influence over the hydrochar and fixed carbon yield than temperature. Hydrochar can be used to enhance the soil properties and it helps to reduce greenhouse gases, in particular CO₂, due to it retains more than half of biomass carbon content. Future studies could widen the study level of factors, optimise the process in order to reach bigger stability of hydrochar or study its physical or chemical activation.

Keywords: Hydrothermal carbonization, two-phase olive mil waste, hydrochar, fixed carbon, temperature, residence time, wet content.

Índice

1	Introducción	14
1.1	Biomasa	14
1.2	Alperujo	15
1.3	Procesos de conversión termoquímica de la biomasa.....	18
1.3.1	Combustión directa de la biomasa.....	18
1.3.2	Pirólisis	19
1.3.3	Gasificación	20
1.3.4	Licuefacción.....	21
1.3.5	Procesos hidrotermales.....	21
1.4	Hidrochar.....	23
2	Antecedentes	27
2.1	Rendimiento a hidrochar	27
2.2	Producción de líquido y gas.....	29
2.3	Estabilidad del hidrochar y área superficial	30
2.3.1	Carbono fijo y ratios H:C y O:C	30
2.3.2	Área superficial específica de las partículas.....	33
3	Objetivos	35
4	Material y métodos	36
4.1	Micro reactor Parr	36
4.2	Caracterización de la muestra de alperujo	38
4.2.1	Determinación de la humedad.....	38
4.2.2	Análisis inmediato	39
4.2.3	Análisis elemental	40
4.3	Diseño experimental	41
4.4	Carbonización hidrotermal.....	43
4.5	Caracterización de los productos	45
4.5.1	Hidrochar.....	45
4.5.2	Fase líquida.....	46
4.5.3	Fase gaseosa.....	48
5	Resultados	51
5.1	Resultados experimentales	51

5.2	Análisis estadístico de los productos del HTC	51
5.3	Análisis estadístico de las propiedades del hidrochar	56
6	Conclusiones.....	63
7	Bibliografía	65
8	Nomenclatura.....	72
8.1	Variables.....	72
8.2	Acrónimos	73
	Anexo I. Instrumentos y equipos utilizados durante el estudio.....	76
	Sección I. Componentes del micro reactor Parr.....	76
	Sección II. Instrumentos y equipos utilizados para el tratamiento de los productos	77
	Anexo II. Resultados.....	78
	Sección I. Productos	78
	Sección II. Gráficas detalladas del cromatógrafo de gases	79
	Sección III. Gráficas de la evolución de la presión en función de la temperatura	81
	Sección IV. Tablas de los experimentos	83

Índice de figuras

Figura 1.1. Generación de biomasa (IDAE, 2007).....	15
Figura 1.2. Esquema de los procesos de extracción de aceite de oliva y subproductos (Alburquerque, J.A. et al., 2004)	17
Figura 1.3. Alperujo fresco procedente de la almazara ECOSTEAN	18
Figura 1.4. Representación del proceso de pirólisis (Brown, R., 2009).....	19
Figura 1.5. Procesos de conversión hidrotermal de la biomasa (Peterson, A.A. et al., 2008; Poerschmann, J. et al., 2013)	23
Figura 1.6. Hidrochar formado en HTC de alperujo fresco.	24
Figura 1.7. Ciclo del Carbono entre la geosfera, biosfera y atmósfera (Sohi, S. et al., 2009)	25
Figura 1.8. Descripción del proceso de formación y valorización del hidrochar (Hitzl, M. et al., 2015)	26
Figura 2.1. Producción de sólido, líquido y gas referido a la biomasa inicial seca en función de diferentes temperaturas y tiempos de residencia (Basso, D. et al., 2015)	30
Figura 4.1. Micro reactor Parr (parte anterior y posterior)	36
Figura 4.2. Controlador y horno Parr	36
Figura 4.3. Esquema del micro reactor	37
Figura 4.4. Evolución de la presión conforme el aumento de la temperatura en el reactor durante el HTC.....	44
Figura 4.5. Distribución de picos del calibrado (canal A)	49
Figura 4.6. Distribución de picos del calibrado (canal B)	49
Figura 4.7. Distribución de los picos del canal A (exp_4 - 200 °C, 12,5 horas, 82,8 %).....	49
Figura 4.8. Distribución de los picos del canal B (exp_4 - 200 °C, 12,5 horas, 82,8 %).....	50
Figura 5.1. Rendimiento a hidrochar en función de la temperatura y el tiempo de residencia .	53
Figura 5.2. Rendimiento a líquido en función del contenido de humedad y el tiempo de residencia	54
Figura 5.3. Rendimiento a gas en función del contenido de humedad y la temperatura	55

Figura 5.4. Porcentaje volumétrico del CO ₂ en base libre de N ₂ en función de la temperatura y tiempo de residencia.....	56
Figura 5.5. Rendimiento a carbono fijo en función de la temperatura y el tiempo de residencia	58
Figura 5.6. Ratio H:C en función de la temperatura y del tiempo de residencia	59
Figura 5.7. Diagrama de Van Krevelen del hidrochar en función de las condiciones de operación	59
Figura 5.8. Porcentaje de cenizas en función de la temperatura y tiempo de residencia	60

Índice de tablas

Tabla 1.I. Producción de aceite de oliva por temporada en miles de toneladas (AICA, 2015) ...	16
Tabla 2.I. Contenido de energía y porcentaje de hidrochar producido a diferentes temperaturas a partir de madera de pino de Jeffrey (<i>Pinus jeffreyi</i>) y abeto del Colorado (<i>Abies concolor</i>) (Hoekman, S.K. et al., 2011)	27
Tabla 2.II. Contenido de energía y porcentaje de hidrochar producido a 255 °C bajo diferentes tiempos de operación a partir de madera de pino de Jeffrey (<i>Pinus jeffreyi</i>) y abeto del Colorado (<i>Abies concolor</i>) (Hoekman, S.K. et al., 2011).....	28
Tabla 2.III. Porcentaje en masa seca de hidrochar producido por HTC a 250°C durante 20 horas a partir de diferentes tipos de biomasa (Berge, N.D. et al., 2011)	28
Tabla 2.IV. Rendimiento a hidrochar (γ_{HC}) a diferentes temperaturas con diferentes materias primas (Fang, J. et al., 2015).....	28
Tabla 2.V. Características químicas de las muestras de hidrochar (Xiao, L.-P. et al., 2012)	31
Tabla 2.VI. Análisis elemental del hidrochar (porcentajes en base libre de cenizas y humedad) producido a diferentes temperaturas a partir de bagazo de caña de azúcar (Fang, J. et al., 2015)	31
Tabla 2.VII. Comparación entre las características químicas del hidrochar y el biochar producido a partir de rastrojo de maíz (Fuentes, A. et al., 2010).....	32
Tabla 2.VIII. Área superficial de hidrochares en función de la temperatura de operación y de la biomasa de partida (Fang, J. et al., 2015)	33
Tabla 4.I. Contenido en humedad del alperujo fresco y contenido en volátiles, carbono fijo y cenizas en base seca.....	40
Tabla 4.II. Análisis elemental del alperujo en base seca.	40
Tabla 4.III. Matriz del diseño factorial adoptado para analizar el HTC de alperujo fresco	42
Tabla 4.IV. Calibrado	50
Tabla 5.I. Resultados del análisis estadístico de los rendimientos del HTC	52
Tabla 5.II. Resultados del análisis estadístico de las propiedades del hidrochar.....	57
Tabla 5.III. Resultados del análisis BET	61

1 Introducción

1.1 Biomasa

En la actualidad, la cada vez más creciente demanda energética ha provocado un aumento de la generación de residuos y de la emisión de gases de efecto invernadero. Estos últimos son considerados uno de los actores principales en el cambio climático.

Por ello, es cada vez más necesario establecer un desarrollo sostenible en la sociedad actual, sustituyendo los hábitos actuales de generación de energía y consumo de recursos. El uso de energías renovables por ejemplo, ha ido incrementando desde que se popularizó su uso hasta alcanzar una contribución del 11,3 % al balance nacional de energía primaria¹ en 2010 en España (IDAE, 2011). No obstante, este aporte a la producción eléctrica debe continuar creciendo, por ello el Plan de Energías Renovables 2011 – 2020 establece que la aportación de las energías renovables para el final de dicho periodo debe ser del 20 %, como viene dictaminado a su vez en la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables.

Dentro de las energías renovables se incluye la biomasa que, según la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 sobre combustibles sólidos, engloba a “todo el material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido integrados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización” (CEN/TS-14588, 2003). Esta biomasa proviene de diferentes fuentes como la madera y residuos forestales, cultivos energéticos y residuos agrícolas, residuos sólidos urbanos (RSU), residuos ganaderos, subproductos del procesamiento de alimentos y plantas acuáticas y algas (Demirbaş, A., 2001a). La composición de la biomasa depende de su origen, sin embargo su composición elemental general suele ser la siguiente (ordenados de mayor a menor prevalencia): C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg y Al (Vassilev, S.V. et al., 2013).

La biomasa ha sido la principal fuente de energía del ser humano hasta la irrupción de los combustibles fósiles y se estima que su contribución actual a la energía primaria mundial es de 50 EJ², lo que representa entre un 10 % y un 14 % del consumo mundial de energía (Gadonneix, P. et al., 2010; McKendry, P., 2002a). Para el año 2050 el consumo de biomasa para la obtención de energía habrá aumentado, sin embargo esto no influirá en la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera (CO_2) debido al denominado “balance neutro de la biomasa”. La energía que contiene la materia orgánica es energía solar almacenada por las

¹ Energía bruta disponible en la naturaleza antes de ser transformada (Galdos Urrutia, R. et al., 2009)

² Exajulios (10^{18} J)

plantas a través de la fotosíntesis (ver Figura 1.1), proceso en el cual toman CO₂ del aire para formar los compuestos orgánicos que necesitan para crecer y desarrollarse. De esta manera, el CO₂ liberado a través de un proceso de conversión térmica como la combustión no contribuye al aumento de éste ya que forma parte de la atmósfera actual al haber sido tomado por las plantas (IDAE, 2007).

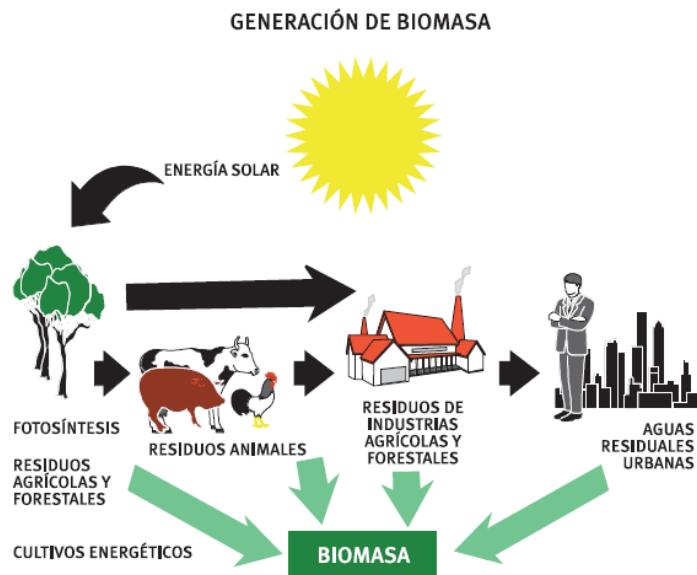


Figura 1.1. Generación de biomasa (IDAE, 2007)

1.2 Alperujo

El aceite de oliva es producido mayoritariamente en el sur de Europa, Oriente Próximo y el norte de África, principalmente en países como España, Italia, Grecia, Túnez, Turquía y Marruecos (Alburquerque, J.A. et al., 2004; Cegarra, J. et al., 2006). De entre todos ellos cabe destacar España al ser el mayor productor mundial de este producto (Alburquerque, J.A. et al., 2004), cuya producción suele alcanzar el millón de toneladas (ver Tabla 1.I).

Tabla 1.I. Producción de aceite de oliva por temporada en miles de toneladas (AICA, 2015)

Mes	2011/2012	2012/2013	2013/2014	2014/2015	2015/2016
Octubre	18,6	6,6	8,8	30,5	22,4
Noviembre	170,2	87,7	169,7	157,6	257,0
Diciembre	655,4	296,3	592,2	427,5	599,0
Enero	577,8	158,9	483,0	160,2	357,3
Febrero	149,4	49,1	300,1	37,8	0
Marzo	33,9	10,3	207,9	19,5	0
Abril	4,4	5,1	14,5	3,2	0
Mayo	5,3	4,2	5,3	5,9	0
Junio	0	0	0	0	0
Julio	0	0	0	0	0
Agosto	0	0	0	0	0
Septiembre	0	0	0	0	0
TOTAL	1615,0	618,2	1781,5	842,2	1235,7

La producción de aceite de oliva, realizada cuando se cosecha la oliva entre los meses de noviembre y febrero, se puede realizar mediante el método tradicional o por un proceso de centrifugación en continuo. Ambos procesos separan el aceite del agua y del fruto, generando como subproducto un orujo que está compuesto por la pulpa y el hueso. Este orujo puede ser reutilizado en la industria orujera (Cabrera, F., 1995).

En España, el método tradicional utilizado hasta el comienzo de los años setenta era el sistema de prensa en discontinuo que producía un orujo con escasa humedad, alrededor de un 25 – 30 % (Cabrera, F., 1995). Sin embargo, debido a la modernización del sector, este proceso fue cayendo en desuso por la aparición del sistema de centrifugación en tres fases ya que permitía la separación del aceite, del licor acuoso y del orujo en un proceso continuo (Alburquerque, J.A. et al., 2004). No obstante, en este sistema se introduce agua caliente en la fase de centrifugado lo que incrementa la humedad del orujo (45 – 50 %) y el efluente de agua residual con respecto al método tradicional (Cabrera, F., 1995). Esta agua residual se denomina *alpechín* y está compuesto por el agua procedente del fruto y por el agua introducida en el proceso de centrifugado. La producción de alpechín supone un problema medioambiental debido a su alto poder contaminante, ya que posee gran cantidad de compuestos orgánicos y de sólidos disueltos y en suspensión, muy por encima de lo que permite la legislación y también porque se genera una gran cantidad del mismo en un periodo muy corto de tiempo (Alburquerque, J.A. et al., 2004; Cabrera, F., 1995; Fiestas Ros de Ursinos, J. et al., 1992).

A principios de los años noventa se introdujo en España un nuevo sistema de extracción del aceite de oliva para reducir el impacto ambiental que el sistema de tres fases

producía. Este sistema consiste en una centrifugación en dos fases a la que no se añade agua caliente como en el anterior, lo que elimina la producción de alpechín (ver Figura 1.2). Por otro lado, su desventaja radica en que se genera un residuo lignocelulósico, denominado *alperujo* (ver Figura 1.3), que posee una alta cantidad de humedad que dificulta su manejo (Alburquerque, J.A. et al., 2004; Ordóñez, R. et al., 1999).

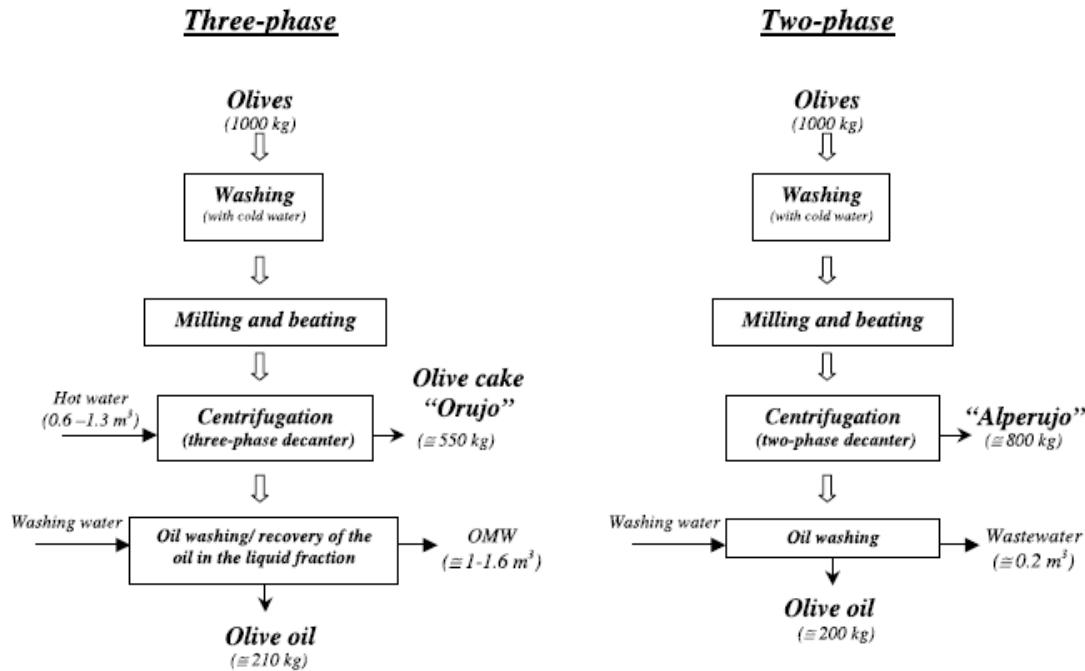


Figura 1.2. Esquema de los procesos de extracción de aceite de oliva y subproductos (Alburquerque, J.A. et al., 2004)

Actualmente el sistema de centrifugación en dos fases es usado en el 90 % de las almazaras de toda España (Roig, A. et al., 2006), por lo que se genera una gran cantidad de alperujo, lo que sumado a su difícil gestión y transporte hace que sea necesario buscar nuevas formas de valorización de este residuo. Diversos estudios han puesto de manifiesto su poder como fertilizante mediante su aplicación directa a los cultivos (Ordóñez, R. et al., 1999). Sin embargo, el alperujo posee los mismos efectos fitotóxicos y antimicrobianos que el alpechín (Alburquerque, J.A. et al., 2004), además de afectar negativamente a la estabilidad estructural del suelo (Tejada, M. et al., 1997). Otros autores como Roig et al (2006) proponen otros tipos de valorización del alperujo, como, por ejemplo, el secado y extracción de aceite, obtención de energía, digestión anaerobia, fermentación en estado sólido y la extracción de productos útiles.



Figura 1.3. Alperujo fresco procedente de la almazara ECOSTEAN

Dentro de estos últimos métodos, la utilización del alperujo para la obtención de energía a través de procesos termoquímicos es una opción a considerar puesto que es una fuente de biomasa abundante que proporcionaría energía renovable y más económica (Caputo, A.C. et al., 2003; Masghouni, M. et al., 2000).

1.3 Procesos de conversión termoquímica de la biomasa

Los procesos de conversión termoquímica de la biomasa han sido utilizados por la sociedad desde hace miles de años y consisten en el uso de calor y catalizadores para la transformación de la materia en biocombustibles, compuestos químicos o energía eléctrica (Stevens, C. et al., 2011). En la actualidad existen diversos tipos de procesos, siendo los más destacados la combustión directa, la pirólisis, la gasificación, la licuefacción y los procesos hidrotermales (Demirbaş, A., 2001a; Kambo, H.S. et al., 2015; Manyà, J.J., 2012; McKendry, P., 2002b; Tekin, K. et al., 2014).

1.3.1 Combustión directa de la biomasa

La combustión de la biomasa tiene un amplio rango de usos en los que se aprovecha la energía química contenida en los compuestos orgánicos para la producción de calor y/o energía eléctrica a través de vapor en calderas, generadores y plantas energéticas (Demirbaş, A., 2001a; McKendry, P., 2002b).

El calor generado durante la combustión depende del poder calorífico y del contenido de carbono, cenizas y humedad de la biomasa. El poder calorífico superior (PCS) de un material es la energía total liberada cuando se quema en presencia de oxígeno incluyendo el calor

latente contenido en el vapor de agua. Sin embargo, este valor puede variar dependiendo de la cantidad de humedad de la biomasa, pues afecta a la cantidad de calor generado de manera que al aumentar ésta, se reduce la energía liberada. Por otro lado los enlaces C – C contienen más energía que los enlaces C – H ó C – O, por lo tanto al incrementar el contenido de carbono el poder calorífico aumenta también (McKendry, P., 2002a; Tekin, K. et al., 2014).

Aunque la combustión sea el proceso más utilizado para la conversión de la biomasa, su aplicación a pequeña escala en cocinas domésticas o calderas puede ser muy ineficiente con pérdidas de energía entre el 30 y 90 %. En sistemas de generación de energía a gran escala, los rendimientos se pueden comparar con los sistemas que utilizan combustibles fósiles aunque su coste es mayor debido al contenido de humedad de la biomasa. Con una elevada humedad presente en la biomasa (alrededor del 90 %), la energía requerida para secar la materia prima es mayor que su poder calorífico. Por ello, para reducir los costes de producción se puede utilizar el sistema de cogeneración en el que se produce calor y electricidad al mismo tiempo. A parte de la cogeneración existen otras formas de aprovechar la biomasa con elevada humedad, incluyendo la mezcla de la biomasa con gas natural u otros combustibles (Demirbaş, A., 2001a; Jenkins, B.M. et al., 2011).

1.3.2 Pirólisis

La pirólisis es un proceso de descomposición térmica de la biomasa seca a unas temperaturas relativamente bajas (en torno a unos 400 – 650 °C) y en ausencia de oxígeno o, en su defecto, con una concentración de oxígeno inferior a la requerida para llevar a cabo una combustión completa (Mohan, D. et al., 2006; Sohi, S. et al., 2009).

Tras la pirólisis se forma un residuo sólido que recibe varios nombres como *char*, *charcoal* o *biochar*. Este residuo es un sólido con alto contenido en carbono. Además del char, se generan compuestos volátiles que son parcialmente condensados formando una fase líquida y, a su vez, una fracción gaseosa compuesta por aquellos gases no condensables (ver Figura 1.4) (Brownsort, P.A., 2009).

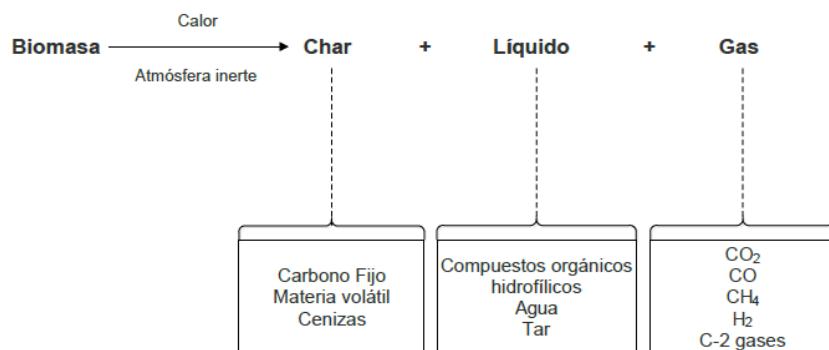


Figura 1.4. Representación del proceso de pirólisis (Brown, R., 2009)

La transferencia de calor a la biomasa es un parámetro que determina en gran medida la producción y características de los productos generados durante la pirólisis, por ello se pueden diferenciar varios tipos de pirólisis en función de ésta (Brownsort, P.A., 2009; Garcia-Perez, M. et al., 2010; Manyà, J.J., 2012; Mohan, D. et al., 2006; Peacocke, C. et al., 2014; Sohi, S. et al., 2009):

- **Pirólisis lenta o pirólisis convencional:** El ratio de transferencia de calor es muy bajo, entre 5 y 7 °C/min, aunque algunos autores (Onay, O. et al., 2003) han utilizado un ratio mayor (30 °C/min). Por otro lado, dependiendo del autor se suelen alcanzar temperaturas entre 300 y 700 °C, aunque se ha establecido que el tiempo de residencia sea superior a 5 s para que los gases no condensables salgan del reactor y puede variar entre algunos minutos, horas e incluso días. Esto conlleva una producción de char superior a cualquier otra forma de pirólisis (25 – 35 %) y una menor producción de líquido de pirólisis (30 – 50 %).
- **Pirólisis rápida:** En este caso el ratio de transferencia es muy elevado, alrededor de 200 ó 300 °C/min, aunque cabe destacar que las Notas de Terminología y Tecnología en Conversión Termal del IBI (International Biochar Initiative) proponen un ratio superior a 1000 °C/s e incluso a 10000 °C/s. La biomasa utilizada debe estar formada por partículas de pequeño tamaño debido a la baja conductividad térmica de la biomasa. El tiempo de residencia de la fase vapor debe ser de 2 s o menos. El objetivo de esta técnica no es la producción de char (15 – 25 %) sino la obtención de líquido de pirólisis o *bio-oil* (60 – 75 %).

1.3.3 Gasificación

La gasificación es un proceso que consiste en la combustión parcial de la biomasa mediante un flujo controlado de oxígeno a temperaturas entre 500 y 800 °C (Brown, R., 2009), o entre 800 y 900 °C (McKendry, P., 2002b), según el autor. Este proceso tiene como fin la maximización de la producción de gas, formado por CO, H₂, CO₂ y CH₄ (Peacocke, C. et al., 2014). Además, se genera una cantidad pequeña de char cuya gestión es problemática debido a su alta concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y metales alcalinos y alcalinotérreos formados como consecuencia de la temperatura a la que se trabaja en la gasificación (Ippolito, J.A. et al., 2012). Esta mezcla de gases se puede quemar para producir calor y vapor para mover turbinas y generar electricidad, o también para la obtención de

biocombustibles y otros compuestos químicos (Brown, R., 2009; Demirbaş, A., 2001a; McKendry, P., 2002b).

1.3.4 Licuefacción

Este proceso de conversión termoquímica trabaja con biomasa a bajas temperaturas (250 – 350 °C), altas presiones (50 - 200 atm) y con el uso de un catalizador e hidrógeno. Aunque produce un líquido de alto valor añadido, su uso es escaso debido a que los sistemas de producción son complejos y los costes de producción son mayores que los de la pirólisis (Agency, E., 2013; Peacocke, C. et al., 2014).

1.3.5 Procesos hidrotermales

Los procesos hidrotermales de conversión de la biomasa son aquellos que tienen lugar en presencia de agua en condiciones sub- o supercríticas. Esta situación viene determinada por el punto crítico del agua que está establecido en 374 °C y 22 MPa. Por debajo de dicha temperatura y hasta los 100 °C se habla de condiciones subcríticas y por encima, de condiciones supercríticas (Peterson, A.A. et al., 2008). Cuando el agua se encuentra a condiciones cercanas a las del punto crítico sus características cambian rápidamente. La constante dieléctrica disminuye de manera pronunciada cambiando su capacidad de disolución. En estas condiciones, el agua actúa como un compuesto no polar lo que lo convierte en un buen solvente para los compuestos orgánicos no polares. El incremento de la temperatura también afecta a su viscosidad y densidad, que se ven reducidas en gran medida, lo que aumenta su coeficiente de difusión, mejorándose las condiciones de reacción para un ratio de reacción superior (Guo, Y. et al., 2010).

Este procesamiento de la biomasa trae consigo una serie de ventajas con respecto al resto de tipos de conversión termoquímica. Permite el uso de biomasa húmeda por lo que no es necesario un pretratamiento de secado reduciéndose de esta manera la energía utilizada. Los compuestos de los que está compuesta la biomasa como lignocelulosa, ácidos grasos y proteínas son transformados en un amplio abanico de combustibles líquidos y gaseosos debido a las reacciones en las que el agua actúa como agente catalizador. Por último, se mejoran los ratios de reacción y la eficiencia de separación de los productos y los desechos generados debido a las variaciones físicas del agua, lo que reduce el consumo de energía global del proceso (Libra, J.A. et al., 2011; Peterson, A.A. et al., 2008).

Se distinguen diferentes tipos de procesos hidrotermales (ver Figura 1.5), dependiendo del rango de temperaturas y presiones a los que somete a la materia prima y a su finalidad (Peterson, A.A. et al., 2008):

- **Licuefacción hidrotermal:** Este proceso tiene lugar por debajo del punto crítico en un rango de temperaturas entre 200 y 350 °C y de presiones entre 4 y 20 MPa. Los tiempos de residencia suelen variar según el autor, por ejemplo Andrew A. Peterson et al. (2008) establecen unos tiempos de residencia de 10 a 60 minutos. La finalidad de este proceso es la obtención de un líquido orgánico (bio-oil).
- **Gasificación hidrotermal:** Este proceso empieza a tener lugar a condiciones muy cercanas al punto crítico, pudiéndose dar tanto en agua subcrítica como supercrítica, con el fin de incrementar la producción de la fase gaseosa formada por H₂, CO₂, CH₄, CO e hidrocarburos ligeros (Modell, M., 1985). Hasta los 500 °C, el proceso se denomina gasificación catalítica debido a que requiere de la acción de un agente catalizador para alcanzar unos ratios de reacción y selectividad razonables. Por otro lado, si la temperatura sobrepasa los 500 °C la gasificación es homogénea y la termólisis tiene lugar sin problemas, por lo que se pasa a denominar gasificación a alta temperatura (Peterson, A.A. et al., 2008).
- **Carbonización hidrotermal:** La carbonización hidrotermal o HTC (por sus siglas en inglés) es un proceso novedoso aunque ya empezó a ser estudiado para la obtención de char en 1913. Este sistema trabaja a bajas temperaturas (180 – 350 °C) y a una presión lo suficientemente alta como para mantener el agua en estado líquido. La presión de operación depende de los productos que se quieran obtener, por lo que puede variar desde los 0,9 MPa (Poerschmann, J. et al., 2013), hasta los 20,68 MPa (Singh, K. et al., 2014). Permite la transformación de la biomasa lignocelulósica en char, denominado hidrochar, además de una fase líquida y gaseosa (Libra, J.A. et al., 2011; Poerschmann, J. et al., 2013; Reza, M.T., 2011; Titirici, M.-M. et al., 2007). En el apartado de antecedentes se tratará más a fondo este proceso.

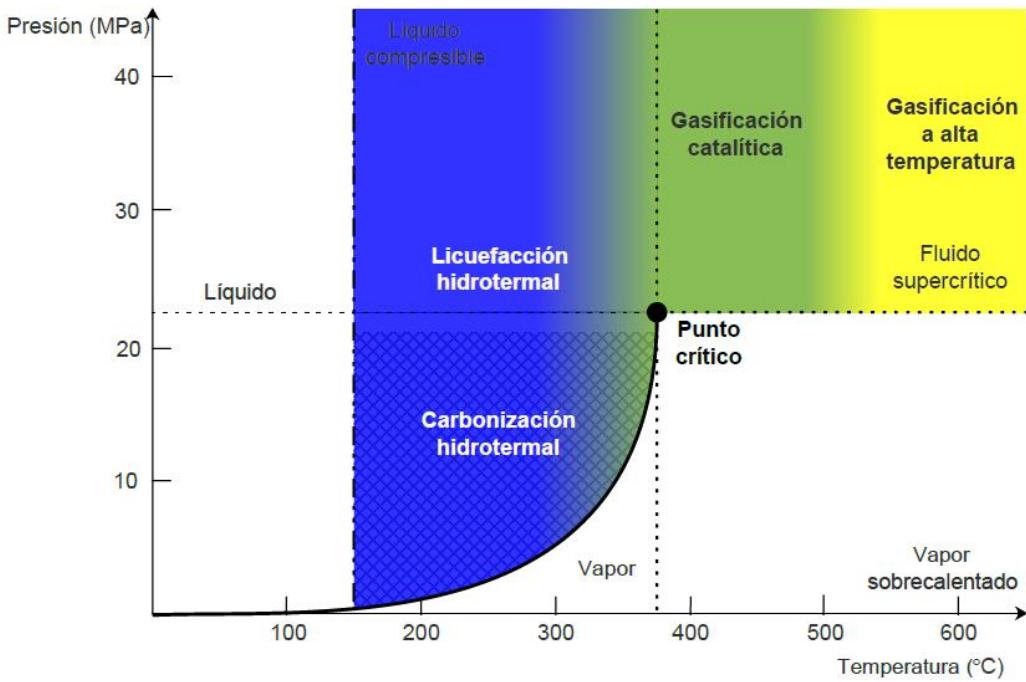


Figura 1.5. Procesos de conversión hidrotermal de la biomasa (Peterson, A.A. et al., 2008; Poerschmann, J. et al., 2013)

1.4 Hidrochar

El char es el producto sólido rico en carbono originado en los diferentes procesos de conversión termoquímica de la biomasa (Joseph, S. et al., 2009). De entre todos estos métodos explicados anteriormente, dos de ellos se centran en maximizar la producción de char principalmente: la pirólisis seca y la carbonización hidrotermal (Antal, M.J. et al., 2003; Libra, J.A. et al., 2011).

El char puede ser aplicado a los suelos como método de almacenaje de carbono a largo plazo, además de incrementar la producción de los campos de cultivo y la capacidad de retención y disponibilidad de nutrientes para las plantas (Antal, M.J. et al., 2003; Glaser, B. et al., 2002). Es en este contexto cuando se usa el término “biochar”. Cuando el biochar es obtenido mediante un proceso de HTC, a éste también se le designa como *hidrochar* (Ver Figura 1.6). En el presente trabajo, el término “biochar” hace referencia al char obtenido exclusivamente mediante pirólisis convencional. A pesar de tener un uso y aspecto similar (Kambo, H.S. et al., 2015), el biochar y el hidrochar difieren en sus características físicas y químicas debido a las condiciones de operación en las que se forman (Kambo, H.S. et al., 2015; Wiedner, K. et al., 2013).

El presente trabajo se centra en el estudio del hidrochar o char producido mediante HTC. Sin embargo, debido a la escasa información acerca del hidrochar, para conocer qué propiedades son las que hacen a un char una buena enmienda al suelo, es necesario explicar

que es el biochar y que lo hace un recurso tan interesante. No obstante, sus propiedades no son siempre las mismas y pueden variar principalmente por el tipo de biomasa utilizada y de las condiciones de pirólisis (Liu, Y. et al., 2011; Sohi, S. et al., 2009).



Figura 1.6. Hidrochar formado en HTC de alperujo fresco.

El biochar se obtiene por la pirólisis lenta de biomasa seca en atmósfera libre de oxígeno para evitar la combustión. El IBI especifica en su definición el hecho de que el material debe ser aplicado como enmienda a los suelos con el fin de mejorar sus características. Una de las características que hacen al biochar una enmienda interesante para el suelo es su elevada porosidad estructural y capacidad de adsorción. Estas cualidades del biochar aportan a los suelos un incremento de su capacidad de retención de agua y de su área superficial, por lo que se reduce el consumo de agua por parte de los campos de cultivo (Sohi, S. et al., 2009). Además resulta ser una buena materia prima para la elaboración de carbono activo (Libra, J.A. et al., 2011).

Otro aspecto importante que debe ser mencionado es el aumento de la capacidad de absorción de nutrientes por parte de las plantas y debido a los procesos físico-químicos que facilita al suelo, a parte de los propios nutrientes que aporta el biochar (Sohi, S. et al., 2009).

Como resultado de las condiciones en las que se da la pirólisis, el biochar tiene una estructura aromática con escasos grupos funcionales que le aporta estabilidad y resistencia a la descomposición. Por ello, al aplicarlo a los suelos se crea un sumidero de CO₂ en forma de carbono a largo plazo (Dai, X. et al., 2005; Sohi, S. et al., 2009), como se muestra en la Figura 1.7.

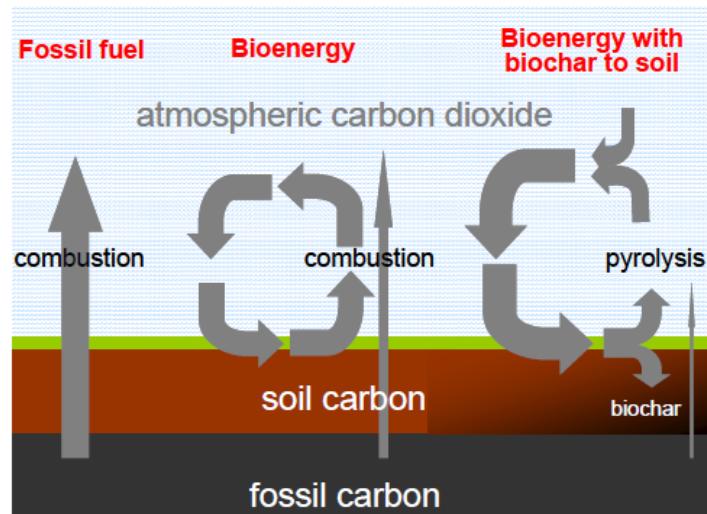


Figura 1.7. Ciclo del Carbono entre la geosfera, biosfera y atmósfera (Sohi, S. et al., 2009)

Otros gases de efecto invernadero ven reducida su emisión además del CO₂ debido a los cambios de las propiedades físicas del suelo. El N₂O se forma en condiciones anaerobias a través de la denitrificación (Manyà, J.J., 2012), por lo que al aumentar la aireación del suelo este proceso se ve afectado negativamente (Van Zwieten, L. et al., 2010). La producción de metano (CH₄) también disminuye debido a una reducción de la metanogénesis por parte de los microorganismos (Spokas, K.A. et al., 2009), aunque este hecho aún no está del todo claro (Manyà, J.J., 2012).

El rendimiento a hidrochar y sus propiedades también pueden variar en función de la biomasa y de las condiciones del proceso HTC. La principal ventaja que presenta el hidrochar sobre el biochar es que se produce a partir de la conversión de biomasa húmeda y no requiere una temperatura de operación tan elevada como la de la pirólisis seca, por lo que se reduce la energía consumida a lo largo del proceso. Anteriormente, la pirólisis seca había estado restringida a biomassas con escasa humedad inicial (Libra, J.A. et al., 2011).

Aunque la producción de hidrochar es ventajosa en los aspectos mencionados, el hidrochar no presenta las mismas cualidades que el biochar, como ya ha sido mencionado anteriormente. Algunos estudios establecen que el hidrochar presenta una menor área superficial y porosidad (Fuertes, A. et al., 2010). Por ejemplo, en un estudio realizado por Fuertes et al (2010) con rastrojos de maíz se obtuvieron unas áreas superficiales de 12 y 4 m²/g para el biochar y el hidrochar producido, respectivamente.

Otros inconvenientes que ciertos autores han encontrado en el uso del hidrochar como producto de mejora de las características del suelo es su menor estabilidad estructural y, por tanto su menor resistencia a la degradación en comparación con el biochar (Kambo, H.S. et al., 2015). Esto permite a los procesos de descomposición de la materia del suelo degradar el

hidrochar de forma más sencilla y por lo tanto se liberan más gases de efecto invernadero como CO₂, N₂O y CH₄ que en el caso del biochar (Malghani, S. et al., 2013). No obstante, durante el proceso de HTC se liberan muchos menos gases peligrosos que durante la pirólisis y el producto final no es propenso a la autocombustión por la alta concentración de grupos oxigenados en su superficie (Kambo, H.S. et al., 2015).

A pesar de estas desventajas que presenta el hidrochar frente al biochar, también se aprecian ciertos aspectos que lo hacen un producto bastante interesante. Por ello es necesaria una investigación más a fondo para definir las aplicaciones prioritarias del hidrochar y así poder optimizar el proceso HTC mejorando la estabilidad del hidrochar y sus efectos positivos en la productividad agrícola (Glaser, B. et al., 2002; Kambo, H.S. et al., 2015; Mumme, J. et al., 2011).

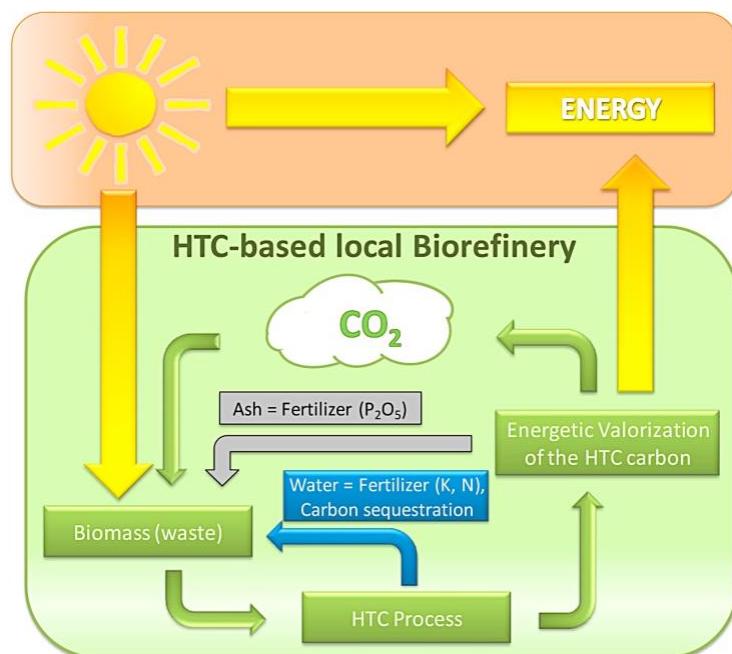


Figura 1.8. Descripción del proceso de formación y valorización del hidrochar (Hitzl, M. et al., 2015)

Tanto la valorización energética como la mejora de la calidad del suelo (ver Figura 1.8) son las dos principales funciones del hidrochar (Hitzl, M. et al., 2015).

El presente trabajo se centra en el estudio experimental del proceso de HTC aplicado a alperujo fresco. El objetivo es conocer bajo qué condiciones de operación (temperatura final, humedad y tiempo de residencia) se obtiene una mayor producción de hidrochar y con unas propiedades más favorables desde una perspectiva de futura aplicación a suelos.

2 Antecedentes

2.1 Rendimiento a hidrochar

El rendimiento a hidrochar (γ_{HC}) indica la cantidad de biomasa que se transforma en char a través de un proceso de HTC. Este se obtiene calculando el ratio entre la masa inicial de materia prima (m_{bio}) en base seca y la masa de hidrochar seco producido (m_{HC}) siguiendo la siguiente ecuación (Antal, M.J. et al., 2000):

$$2.1) \quad \gamma_{HC} = \frac{m_{HC}}{m_{bio}}$$

Este rendimiento depende de varios factores como la temperatura, el tiempo de residencia y la concentración y tipo de biomasa (Li, L. et al., 2015). Uno de los que más afecta a la producción del char es la temperatura final (Libra, J.A. et al., 2011; Zhang, L. et al., 2015). Según los datos de algunos estudios realizados se puede apreciar que al aumentar la temperatura, la producción de hidrochar disminuye, sobre todo entre los 190 y los 270 °C seguido de un descenso más suave a temperaturas mayores (Berge, N.D. et al., 2011; Hoekman, S.K. et al., 2011; Libra, J.A. et al., 2011; Zhang, L. et al., 2015). Este detrimento de la producción es debido al aumento de la descomposición de la materia orgánica con la temperatura (Sun, Y. et al., 2014). En estudios como el de Hoekman et al. (2011), que analizan más aspectos del hidrochar producido, se aprecia que la energía contenida en el hidrochar aumenta con la temperatura al contrario que el rendimiento a hidrochar (ver Tabla 2.I).

Tabla 2.I. Contenido de energía y porcentaje de hidrochar producido a diferentes temperaturas a partir de madera de pino de Jeffrey (*Pinus jeffreyi*) y abeto del Colorado (*Abies concolor*)³ (Hoekman, S.K. et al., 2011)

Biomasa	215°C	235°C	255°C	275°C	295°C	
Contenido de energía (MJ/kg)	20,32	22,58	24,27	28,26 ± 0,28	29,02	29,52
Rendimiento Hidrochar (% masa)	-	69,1	63,7	50,3 ± 0,5	50,9	50,1

Otro factor que interviene en el rendimiento del proceso y al contenido de energía es el tiempo de residencia a la temperatura final, el cual afecta de la misma manera que la temperatura como se observa en la Tabla 2.II (Hoekman, S.K. et al., 2011). La materia sufre una mayor descomposición cuanto más tiempo se encuentre dentro del reactor.

³ El tiempo de residencia fue de 30 minutos en todos los experimentos

Tabla 2.II. Contenido de energía y porcentaje de hidrochar producido a 255 °C bajo diferentes tiempos de operación a partir de madera de pino de Jeffrey (*Pinus jeffreyi*) y abeto del Colorado (*Abies concolor*) (Hoekman, S.K. et al., 2011)

Biomasa inicial	5 min	10 min	30 min	60 min
Contenido energético (MJ/kg)	20,32	25,10	26,04	28,26 ± 0,28
Rendimiento Hidrochar (%)	-	57,7	55,5	50,3 ± 0,5
				52,1

El tipo de biomasa utilizada en HTC afecta también al rendimiento del proceso según la Tabla 2.III (Berge, N.D. et al., 2011):

Tabla 2.III. Porcentaje en masa seca de hidrochar producido por HTC a 250°C durante 20 horas a partir de diferentes tipos de biomasa (Berge, N.D. et al., 2011)

	Papel	Alimentos	RSU	Residuos de digestión anaerobia
Hidrochar (% bs)	29,2 ± 0,24	43,8 ± 3,2	63,2 ± 5,0	47,1 ± 13

En el estudio de Fang et al. (2015) también muestra la influencia de la biomasa. En él se utilizan como materias primas bagazo de la caña de azúcar, madera de nogal americano (*Juglans nigra*) y cáscaras de cacahuete para el proceso de HTC a 200, 250 y 300 °C. Según sus resultados (ver Tabla 2.IV), la producción de hidrochar a partir del bagazo de la caña de azúcar fue menor que la del resto de biomasas a cualquier temperatura. Este menor rendimiento es debido a una mayor cantidad de celulosa, la cual resiste menos la degradación (Fang, J. et al., 2015). La madera y las cáscaras tienen mayor cantidad de lignina, que está relacionada con una mayor productividad de hidrochar (Demirbaş, A., 2001b; Fang, J. et al., 2015). La lignina posee una estructura poli-fenólica estable que le permite resistir más tiempo las reacciones de degradación que se dan en el proceso HTC (Kang, S. et al., 2012).

Tabla 2.IV. Rendimiento a hidrochar (γ_{HC}) a diferentes temperaturas con diferentes materias primas (Fang, J. et al., 2015)

Materia prima	200°C	250°C	300°C
Bagazo de caña de azúcar	47,75	33,50	26,75
Madera de nogal americano	54,60	49,60	27,80
Cáscaras de cacahuete	50,55	44,91	36,91

Por otro lado la concentración de la biomasa de partida o contenido de humedad también parece afectar al rendimiento. El estudio de Danso-Boateng et al. (2013) sobre carbonización hidrotermal de biomasa fecal determinó que la producción de hidrochar es mayor en las muestras de biomasa con un mayor contenido de sólidos.

El rendimiento a hidrochar (γ_{HC}) disminuyó conforme la cantidad de agua de la biomasa aumentó. Con un 75 % de humedad el rendimiento fue de 53 – 62 %, al 85 % se redujo hasta el 50 – 58 % y finalmente con 95 % de humedad alcanzó un valor de 46 – 56 % (Danso-Boateng, E. et al., 2013).

Debido a las condiciones a las que se lleva a cabo la HTC, el rendimiento a char de este proceso ha demostrado ser algo mayor que la pirólisis seca. En ciertos estudios se han realizado comparaciones de ambos procesos obteniéndose un rendimiento del 36 % en el HTC y del 28 % en la pirólisis (Fuentes, A. et al., 2010).

La pirólisis, al someter la biomasa a mayor temperatura que en el HTC, se producen más gases y una mayor cantidad de líquidos debido a aumento de las reacciones de descomposición.

2.2 Producción de líquido y gas

Para el rango de temperaturas 215 – 295 °C, Hoekman et al., (2011) obtuvieron un rendimiento de conversión de la biomasa a gas de entre el 5 y 12 % y un rendimiento a líquido de entre 12 y 15 %. Dentro de los gases destaca la presencia de CO₂ que constituye el 90 – 95 % del volumen total, seguido del CO con un 5 – 10 % y trazas de CH₄, H₂ e hidrocarburos ligeros (Basso, D. et al., 2015; Hoekman, S.K. et al., 2011). No se apreció variación de la composición de los gases según la materia prima utilizada. Esta predominancia del CO₂ indica la presencia de reacciones de descarboxilación (Basso, D. et al., 2015; Berge, N.D. et al., 2011).

Las condiciones de operación claramente afectan al proceso de conversión de la biomasa. Si bien ya ha sido mencionado anteriormente, la temperatura y el tiempo de residencia juegan un papel importante en la productividad, pues a mayor temperatura la biomasa sufre más reacciones de degradación que producen una mayor cantidad de gas y de líquido llegando a constituir casi el 10 y el 50 % en masa de la producción a 250 °C, respectivamente. Por otra parte, el tiempo que está operando la HTC acelera este proceso aunque no es tan determinante como el otro. El porcentaje de cada fase varía poco entre 1 h y 8 h, aunque sí que hace disminuir la producción de sólidos (ver Figura 2.1) (Basso, D. et al., 2015).

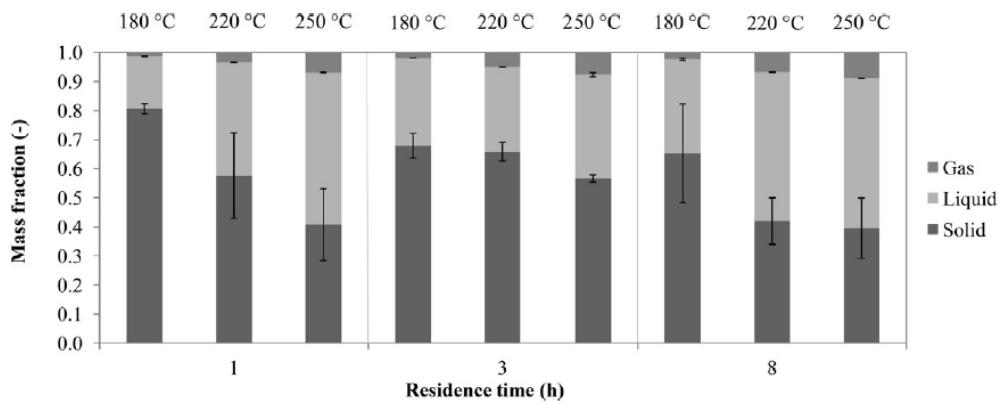


Figura 2.1. Producción de sólido, líquido y gas referido a la biomasa inicial seca en función de diferentes temperaturas y tiempos de residencia (Basso, D. et al., 2015)

Estos factores no sólo afectan a la producción sino también a la composición de los gases. El CO₂ es el gas predominante a cualquier temperatura, sin embargo conforme se aumentan los valores de temperatura y tiempo de residencia del proceso otros gases empiezan a formarse. A elevadas temperaturas y tiempos de residencia el CO comienza a ser importante en la composición de los gases de HTC debido a que se favorece la descarbonilación de los compuestos orgánicos con grupos carbonilos liberando este gas.

Por su parte la fase líquida está compuesta por productos derivados de los azúcares y la lignina presente en la materia prima y que puede ser utilizada para la producción de productos químicos de valor añadido (Xiao, L.-P. et al., 2012). Estos compuestos retienen el 27 – 48 % del carbono presente en la biomasa de partida (Basso, D. et al., 2015). La hidrólisis durante la HTC transforma la celulosa y la hemicelulosa en compuestos como furfural, 2-etil-5-metil-furano y 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, los cuales varían según la materia prima (Xiao, L.-P. et al., 2012). Por otro lado, la descomposición de la lignina da lugar a la formación de compuestos fenólicos (Xiao, L.-P. et al., 2012).

2.3 Estabilidad del hidrochar y área superficial

2.3.1 Carbono fijo y ratios H:C y O:C

Durante la HTC se dan reacciones de deshidratación, condensación y descarboxilación que resultan en una pérdida de carbono, hidrógeno y oxígeno. Con el incremento de la temperatura y tiempo de residencia, el hidrochar obtenido aumenta su concentración de carbono y reduce la de hidrógeno y oxígeno (Basso, D. et al., 2013; Hoekman, S.K. et al., 2011).

Más de la mitad del carbono procedente de la biomasa lignocelulósica se queda en el hidrochar (ver Tabla 2.V), en concreto alrededor de un 54,2 – 58,6 % según el estudio de Xiao et al. (2012) en el que utilizan tallos de maíz (CS) y *Tamarix ramosissima* (TR) como materia prima en HTC a 250 °C durante 4 horas. El resto del carbono va a parar a la fracción líquida y

gaseosa. Además, este hidrochar posee un alto contenido en lignina lo que sugiere que las reacciones de hidrólisis descomponen casi totalmente la celulosa y la hemicelulosa durante el proceso (Xiao, L.-P. et al., 2012).

El rendimiento a carbono fijo (γ_{FC}) se puede calcular siguiendo la siguiente ecuación a partir del rendimiento a hidrochar (calculado como se muestra en la ecuación 2.1), del porcentaje de carbono fijo del hidrochar y del porcentaje de cenizas de la biomasa de partida (Antal, M.J. et al., 2000):

$$2.2) \quad \gamma_{FC} = \left(\frac{m_{HC}}{m_{bio}} \right) \left(\frac{\% FC}{100 - \% Cenizas} \right)$$

La HTC produce un char menos condensado (mayores ratios H:C y O:C) que el biochar producido por pirólisis (Sun, Y. et al., 2014; Xiao, L.-P. et al., 2012).

Tabla 2.V. Características químicas de las muestras de hidrochar (Xiao, L.-P. et al., 2012)

	γ_{HC} (%)	% C	% H	% O	H:C	O:C	γ_{FC} (%)
CS	-	46.84	6.26	40.70	1.591	0.652	-
CS (250 °C)	35,48	71.36	5.60	16.27	0.935	0.171	54.21
TR	-	47.95	6.62	43.37	1.646	0.679	-
TR (250 °C)	38,10	72.08	5.42	20.87	0.896	0.217	58.55

En la Tabla 2.V se puede observar la disminución de los ratios molares H:C y O:C con la temperatura y un aumento de la concentración de C y la disminución del O a partir de una misma biomasa. La disminución de los ratios molares H:C y O:C viene determinado por las reacciones de deshidratación y descarboxilación que se ven favorecidas por el incremento de la temperatura y que tienden a eliminar los grupos hidroxilos y los grupos carboxilos y carbonilo de la biomasa, respectivamente (Basso, D. et al., 2013).

Tabla 2.VI. Análisis elemental del hidrochar (porcentajes en base libre de cenizas y humedad) producido a diferentes temperaturas a partir de bagazo de caña de azúcar (Fang, J. et al., 2015)

	% C	% H	% O	H:C	O:C
Bagazo de caña de azúcar (200 °C)	69,15	5,11	25,74	0,07	0,37
Bagazo de caña de azúcar (250 °C)	75,05	5,64	19,28	0,08	0,26
Bagazo de caña de azúcar (300 °C)	79,31	5,34	15,35	0,07	0,19

La reducción del H y O también es debida a que se encuentran entre fracciones químicas más solubles que, por lo tanto, se disuelven más fácilmente con el incremento de la temperatura y presión (Fang, J. et al., 2015).

Según sugieren algunos autores, los ratios H:C y O:C están relacionados con los niveles de aromaticidad y por lo tanto con la estabilidad del char. A temperaturas más elevadas, el hidrochar adquiere mayores niveles de aromaticidad lo que le aporta más estabilidad contra la degradación (Bai, M. et al., 2014).

A bajas temperaturas se obtiene un hidrochar con mayor ratio O:C (ver Tabla 2.VI) lo que indica gran cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie del char, tales como grupos hidroxilo, carboxílicos y carbonilos (Joseph, S. et al., 2009). Estos grupos oxigenados aportan al hidrochar una gran capacidad de intercambio catiónico por lo que aplicado a los suelos puede mejorar su capacidad de retención de nutrientes y adsorción de contaminantes como metales pesados (Uchimiya, M. et al., 2011). Los grupos carboxilos e hidroxilos son más abundantes en el hidrochar que en el biochar aunque menores que en la biomasa, por lo que el hidrochar es menos hidrofílico que la biomasa aunque más que el biochar (Basso, D. et al., 2013; Fuertes, A. et al., 2010).

No obstante, otros autores sugieren que la explicación por la que el ratio O:C es mayor en el hidrochar que en el biochar es debido a una presencia de grupos estables como grupos éter, pirona o quinona en lugar de los grupos oxigenados mencionados (Fuertes, A. et al., 2010).

Tabla 2.VII. Comparación entre las características químicas del hidrochar y el biochar producido a partir de rastrojo de maíz (Fuertes, A. et al., 2010)

Muestra	Composición química (bs %)			H:C	O:C	Carbono recuperado (%)
	C	H	O			
Rastrojo de maíz	42,9	5,8	41,7	1,62	0,84	-
Hidrochar ⁴	67,8	5,3	16,2	0,94	0,27	57
Biochar ⁵	74,3	2,7	8,0	0,44	0,12	46

Fuertes et al. (2010) realizaron una comparación de los productos sólidos obtenido por pirólisis y por HTC a partir de rastrojos de maíz. En él se puede apreciar diferencias en las

⁴ Hidrochar obtenido por HTC a 250 °C durante 4 horas.

⁵ Biochar obtenido por pirólisis a 550 °C durante 15 minutos.

características químicas de los productos finales (ver Tabla 2.VII). El biochar obtenido por pirólisis posee una mayor concentración de carbono y una menor concentración de hidrógeno y oxígeno debido a que la temperatura de operación es más elevada, lo que favorece las reacciones de degradación mencionadas anteriormente. Esto, además, deriva en unos ratios H:C y O:C menores. Por su parte, el hidrochar, aunque no supera en estos valores al biochar, el estudio indica que este producto retiene más carbono de la biomasa que el biochar por lo que el HTC consigue mejores resultados en la retención de carbono (Fuentes, A. et al., 2010).

2.3.2 Área superficial específica de las partículas

El área superficial de las partículas de hidrochar suele ser bastante bajo, similar al área de la biomasa de partida. En la Tabla 2.VIII se muestra cómo influye la temperatura en el área específica del hidrochar (el área disminuye levemente con un aumento de la temperatura de la HTC) (Fang, J. et al., 2015).

Tabla 2.VIII. Área superficial de hidrochares en función de la temperatura de operación y de la biomasa de partida (Fang, J. et al., 2015)

	Área superficial (m ² /g)
Bagazo de caña de azúcar (200°C)	10,7
Bagazo de caña de azúcar (250°C)	3,9
Bagazo de caña de azúcar (300°C)	4,9
Madera de nogal americano (200°C)	7,8
Madera de nogal americano (250°C)	8,9
Madera de nogal americano (300°C)	1,8
Cáscaras de cacahuete (200°C)	7,1
Cáscaras de cacahuete (250°C)	1,1
Cáscaras de cacahuete (300°C)	-

La pirólisis, por su parte, produce biochar con una mayor área superficial debido al valor más elevado de la temperatura final, lo que facilita una mayor producción de volátiles. En el estudio de Liu et al. (2010) se realizó esta comparación al someter madera de pino un proceso de pirólisis a 700 °C y de HTC a 300 °C. Mediante un análisis Brunauer – Emmet – Teller (BET) obtuvieron un hidrochar y un biochar con un área superficial de 21 m²/g y 29 m²/g, respectivamente (Liu, Z. et al., 2010). Por su lado, en otro estudio se obtuvieron a 250 °C durante 4 horas, unos hidrochares con un área superficial de 30 m²/g, mayor que Liu et al. (2010), a partir de biomasa celulósica (Sevilla, M. et al., 2009).

La pirólisis produce char con mayor área superficial y además el aumento de la temperatura durante el proceso favorece el incremento de esta área superficial en char

producido (Sun, Y. et al., 2014). Diversos autores han detectado que existe una temperatura óptima a la que se obtiene la máxima área superficial en biochar, a partir de la cual este valor comienza a decrecer (Sharma, R.K. et al., 2001). A partir de ciertas temperaturas que suelen rondar entre los 700 y los 800 °C se encuentra este punto de inflexión a partir del cual el incremento de la temperatura comienza a ser contraproducente.

Este declive es debido al cierre de los poros del char a elevadas temperaturas (Brown, R.A. et al., 2006), aunque otros autores lo achacan a un colapso y fusión de los poros (Wagner, W., 1973). Como se ha visto en la Tabla 2.VIII, esta tendencia no es seguida por el hidrochar ya que el incremento de la presión generada durante el HTC como consecuencia del aumento de la temperatura podría bloquear los poros sin necesidad de alcanzar las mismas temperaturas que en la pirólisis (Fang, J. et al., 2015; Wagner, W., 1973).

Otros estudios sobre char obtenido mediante pirólisis han analizado la influencia del tiempo de retención de la biomasa en el área superficial del producto sólido final. Generalmente, el aumento del tiempo mejora la porosidad del char como ocurre con la temperatura. Sin embargo, a partir de los 900 °C esta tendencia cambia y el tiempo de residencia comienza a ser un factor contraproducente (Guo, J. et al., 1998).

3 Objetivos

El objetivo general de este trabajo de fin de grado consiste en el estudio de la influencia de diferentes condiciones de operación sobre los productos obtenidos en la carbonización hidrotermal de alperujo fresco. Para ello se contemplan los siguientes objetivos específicos:

- Analizar la influencia de los tres factores de estudio seleccionados (temperatura final, contenido en agua y tiempo de residencia) sobre los rendimientos a hidrochar, líquido y gas.
- Realizar una caracterización del hidrochar obtenido en cada experimento para conocer su composición elemental, el porcentaje a carbono fijo ($\%FC$), el rendimiento a carbono fijo del proceso (γ_{FC}), su área superficial y su estabilidad (ratios H:C y O:C).
- Analizar el contenido de agua de las muestras de líquido y la composición de los gases.

4 Material y métodos

4.1 Micro reactor Parr

El proceso de carbonización hidrotermal se ha llevado a cabo en un micro-reactor Parr de la serie 4590 de 100 mL de acero inoxidable, que puede soportar una presión máxima de 350 bar y una temperatura máxima de 350 °C (ver Figura 4.1). La temperatura de consigna y el tiempo de residencia son controlados mediante un controlador Parr 4858 conectado al termopar y al horno (ver Figura 4.2).

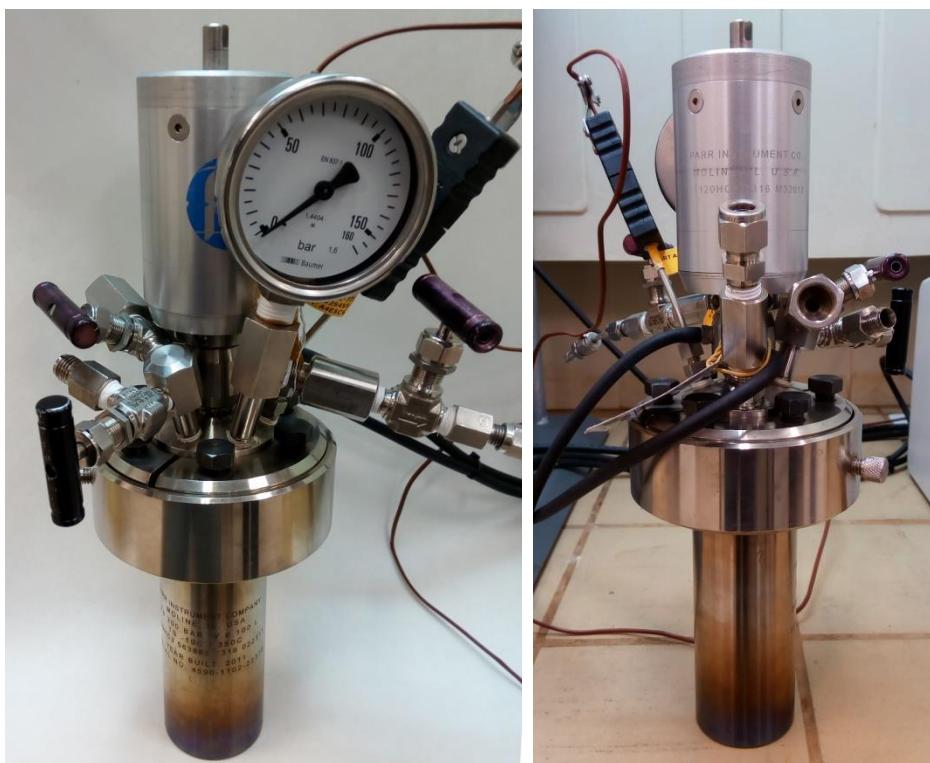


Figura 4.1. Micro reactor Parr (parte anterior y posterior)



Figura 4.2. Controlador y horno Parr

Como se puede apreciar en la Figura 4.3, el micro reactor está compuesto por las siguientes partes:

- Horno cilíndrico [1]
- Vasija del reactor de acero inoxidable [2]
- Cabeza del reactor
 - Válvula de entrada de gas [3]
 - Válvula de salida de gases [4]
 - Válvula de toma de muestras de líquido [5]
 - Disco de ruptura de seguridad. Este dispositivo está diseñado para romperse y liberar presión del reactor antes de que éste alcance niveles peligrosos de presión [6]
 - Termopar [7]
 - Manómetro para el control de la presión dentro del reactor [8]
 - Motor de agitación magnético [9]
 - Agitador [10]
- Controlador Parr 4858 al que está conectado el termopar [11]

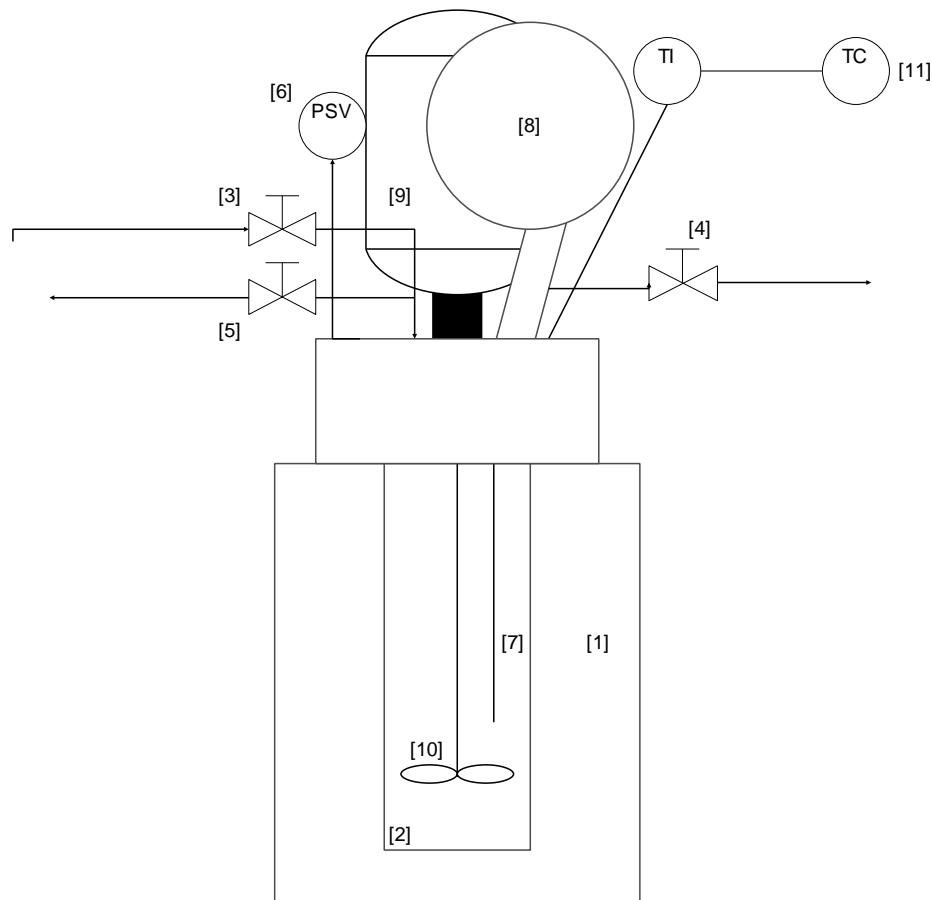


Figura 4.3. Esquema del micro reactor

4.2 Caracterización de la muestra de alperujo

El alperujo utilizado proviene de la almazara ecológica ECOSTEAN, situada en el municipio de Costean cerca de Barbastro, Huesca. El aceite de oliva es producido mediante el sistema de centrifugación en dos fases. Tras el lavado y molienda de las olivas se forma una pasta que es batida y posteriormente sometida a una primera centrifugación en la que se separan la fase oleosa de la sólida. Esta fase oleosa es sometida posteriormente a una segunda centrifugación donde se inyecta agua para separar el agua del aceite de oliva virgen. Por su parte la fase sólida es el residuo resultante de este proceso y lo que se denomina alperujo (Espínola Lozano, F., 1996).

El alperujo que va a ser utilizado en la elaboración de los experimentos del presente trabajo no ha sido sometido a ningún tratamiento de secado por lo que su contenido de agua es elevado y ha de cuantificarse.

Por otro lado, el contenido de carbono fijo y la composición elemental del hidrochar resultante del proceso de HTC son variables respuesta que se obtienen tras un análisis inmediato y elemental, respectivamente. Conocer estos valores en la muestra de alperujo inicial es necesario para observar cómo afecta la HTC a la estabilidad y composición del hidrochar resultante.

4.2.1 Determinación de la humedad

Para determinar la humedad de la biomasa se ha llevado a cabo el siguiente proceso experimental:

- Primero se pesan tres crisoles cerámicos y una bandeja de vidrio y se anota su masa (m_c).
- Se toman tres muestras de alperujo húmedo de aproximadamente 3 gramos y una de 245 gramos (m_{alp}).
- Las muestras de alperujo se introducen en una estufa a 100 °C durante 24 horas.
- Tras las 24 horas en la estufa, se pesan las muestras ($m_{alp.seco}$) para obtener la diferencia de masa y así calcular la cantidad de agua del alperujo.

Conociendo la masa total húmeda (m_T) y seca ($m_{alp.seco}$) de los recipientes más la biomasa se puede calcular el porcentaje en masa de agua según la ecuación 4.2:

$$4.1) m_T = m_c + m_{alp}$$

$$4.2) \% \text{ Humedad} = \frac{m_T - m_{alp.seco}}{m_{alp}} \cdot 100$$

Finalmente, el promedio de la humedad de las cuatro muestras de alperujo húmedo se muestra en la Tabla 4.I.

4.2.2 Análisis inmediato

El procedimiento llevado a cabo para obtener el contenido de volátiles, cenizas y carbono fijo ha sido el siguiente:

- Se pesan cuatro crisoles cerámicos (m_c) a los que se les añade aproximadamente 2,5 gramos ($m_{alp.seco}$) de alperujo seco que ha sido obtenido en el procedimiento de determinación de humedad.
- Posteriormente, se cubren los crisoles con una tapa cerámica y se introducen en la mufla a 750 °C durante 7 minutos.
- Tras los 7 minutos y dejar que se enfrién los crisoles, se vuelven a pesar los crisoles para poder obtener la diferencia de masa.
- Una vez anotadas las masas de las muestras sin los volátiles (m_f), se meten a la mufla de nuevo a 750°C durante 2 horas.
- Despues de dos horas, todo el carbono ha sido eliminado y sólo quedan las cenizas cuya masa es determinada (m_{ash}).

Con las siguientes ecuaciones se puede calcular el contenido de volátiles, cenizas y carbono fijo en base seca de la biomasa:

$$4.3) m_{T1} = m_c + m_{alp.seco}$$

$$4.4) \% \text{ Volátiles} = \frac{m_{T1} - m_f}{m_{alp.seco}} \cdot 100$$

$$4.5) \% FC = \frac{m_f - m_{ash}}{m_{alp.seco}} \cdot 100$$

$$4.6) \% \text{ Cenizas} = \frac{m_{ash} - m_c}{m_{alp.seco}} \cdot 100$$

Los resultados de la humedad y del análisis inmediato (estos últimos en base seca) se muestran en la Tabla 4.I. Los valores del contenido en volátiles, cenizas y carbono fijo han sido hallados en base seca, tomando la masa de alperujo seco para realizar los cálculos:

Tabla 4.I. Contenido en humedad del alperujo fresco y contenido en volátiles, carbono fijo y cenizas en base seca.

	Humedad	Volátiles	Carbono fijo	Cenizas
Media (% masa)	77,80	76,63	19,52	3,84
Desv. estándar	0,008	0,002	0,003	0,002

4.2.3 Análisis elemental

El análisis elemental se llevó a cabo en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) mediante un microanalizador elemental CHNS LECO. La técnica se basa en la oxidación completa de la muestra a través de la combustión con oxígeno puro a una temperatura de 1000°C. En esta combustión se produce CO₂, H₂O y N₂ que son transportados a través de un tubo de reducción mediante el gas portador He. Luego son separados en columnas específicas para más tarde ser desorbidos térmicamente y pasar separadamente por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de los gases individualmente.

El oxígeno se ha calculado mediante diferencia de porcentajes teniendo en cuenta el contenido de cenizas de la biomasa inicial en base seca:

$$4.7) \% O = \% C - \% H - \% N - \% S - \% \text{Cenizas}$$

En la Tabla 4.II se muestran los resultados del análisis elemental en base seca o libre de humedad ya que han sido calculados con alperujo seco:

Tabla 4.II. Análisis elemental del alperujo en base seca.

	C	N	H	S	O
Media (% masa)	56,17	1,408	7,409	0,115	31,059
Desv. estándar	0,063	0,3521	0,1096	0,0016	0,0041

Una vez obtenidos los componentes elementales de la biomasa de partida es posible calcular los ratios molares H:C y O:C utilizando las siguientes ecuaciones:

$$4.8) H : C = \frac{\% H}{\% C / PM_c}$$

$$4.9) O : C = \frac{\% O / PM_o}{\% C / PM_c}$$

Aplicando las ecuaciones 4.8 y 4.9 se obtienen los ratios H:C y O:C del alperujo fresco los cuales son 1,58 y 0,41; respectivamente.

4.3 Diseño experimental

Para el diseño experimental de este proyecto se ha optado por un diseño factorial de experimentos 2^3 , es decir, tres factores de estudio a dos niveles, con dos réplicas por tratamiento. Esto da lugar a 16 experimentos realizados a los que se deben añadir cuatro más que corresponden a cuatro réplicas en el punto central (valores medios de cada uno de los factores de estudio). En total, se han realizado 20 experimentos en los que se han evaluado los rendimientos y las propiedades de los productos obtenidos.

Los factores de estudio seleccionados han sido la temperatura final, el tiempo de residencia a esa temperatura y el contenido de humedad inicial. Los niveles de temperatura fueron elegidos a partir la bibliografía existente acerca de la carbonización hidrotermal. Ésta indica que dicho proceso tiene lugar alrededor de temperaturas en torno a los 180 – 350 °C. Por ello el nivel inferior seleccionado es de 180 y el superior de 220 °C. Para los tiempos de residencia se ha elegido entre 1 hora y 24 horas para ver con claridad la influencia de este factor durante el proceso. Los niveles de humedad fueron establecidos una vez se halló la humedad de la biomasa de partida, cuyo valor fue considerado como nivel inferior dentro del diseño factorial. Para el nivel superior se ha optado por añadirle un 10 % más de agua (agua destilada) a la masa de alperujo tomada para realizar cada experimento (87,8014 %). En cuanto a los puntos centrales, estos se componen de los valores medios de los niveles de cada factor, por consiguiente se realizaron cuatro experimentos a 200 °C durante 12,5 horas y con un 5 % más de agua (82,8014 %).

En la Tabla 4.III se muestran los factores de estudio junto con sus niveles inferiores, centrales y superiores además de la nomenclatura utilizada para nombrarlos durante el presente trabajo. Además se presenta el orden en el que se han realizado los 20 ensayos de HTC de alperujo fresco con el micro reactor y los niveles de los factores.

Tabla 4.III. Matriz del diseño factorial adoptado para analizar el HTC de alperujo fresco

Nivel	Factores		
	β_1 Temperatura (°C)	β_2 Humedad (%)	β_3 Tiempo de residencia (h)
Inferior (-1)	180	77,8014	1
Medio (0)	200	82,8014	12,5
Superior (+1)	220	87,8014	24
Experimentos	Factores		
	β_1	β_2	β_3
1	-1	-1	+1
2	0	0	0
3	-1	-1	-1
4	0	0	0
5	-1	+1	+1
6	-1	+1	-1
7	0	0	0
8	-1	-1	-1
9	-1	-1	+1
10	-1	+1	-1
11	0	0	0
12	-1	+1	+1
13	+1	-1	-1
14	+1	-1	-1
15	+1	-1	+1
16	+1	+1	+1
17	+1	+1	-1
18	+1	-1	+1
19	+1	+1	+1
20	+1	+1	-1

Los resultados obtenidos se han analizado estadísticamente utilizando el programa Minitab 16. En este programa informático se introduce la matriz factorial deseada (en este caso 2^3) junto con los factores de estudio y sus valores representados como -1, 0 y +1 (estos valores representan los niveles inferior, medio y superior de los factores como se muestra en la Tabla 4.III). En cada columna se añade una variable respuesta y sus valores obtenidos en cada experimento. De esta forma, el software calcula la influencia de los factores sobre las variables y permite estimar como es su comportamiento al variar las condiciones.

Para ello se debe prestar atención a diferentes datos que muestra el programa. Entre ellos se encuentra el signo del coeficiente de cada factor que determina si es el incremento de este produce un incremento de la variable en cuestión (el coeficiente será positivo) o por el contrario provoca su detrimiento (el coeficiente será negativo). Por otro lado, el P-valor indica si ese factor es significativo o no siempre y cuando sea inferior a 0,05 ya que el nivel de confianza ha sido fijado en el 95 %. La curvatura puede ser significativa también si se encuentra por debajo de este nivel de confianza lo que supondrá que el modelo de regresión lineal no sea el más apropiado, ya que la variación del factor no será proporcional a la de la variable.

4.4 Carbonización hidrotermal

En la elaboración de los experimentos se ha seguido un protocolo de actuación para asegurar la repetitividad de los experimentos:

- Se pesan 25 gramos de alperujo fresco, que luego se introducen en un inserto de teflón, con el fin de que la cantidad de biomasa seca sea la misma en todos los experimentos independientemente del contenido de humedad de la muestra.
- Como acaba de ser mencionado, dependiendo del experimento se le añade a los 25 gramos de alperujo agua destilada para alcanzar el nivel de humedad requerido (si el experimento en cuestión es al nivel inferior de humedad no se le añade nada).

$$4.10) \quad m_{\text{agua}} = \frac{m_0 (M s_0 - 1 + H_1)}{1 - H_1}$$

- El inserto con la biomasa se introduce dentro del reactor de acero y se cierra herméticamente con la parte superior asegurándose de que el agitador y el termopar entran correctamente.
- Se crea una atmósfera inerte dentro del reactor. Para ello se abren las válvulas de entrada y salida de gases y se deja circular una corriente de N₂ conectada a la válvula de entrada durante unos minutos para purgar el aire que ha quedado dentro. Luego se cierra la corriente de N₂ y las válvulas para garantizar la estanqueidad del reactor, se introduce éste en el horno, se conecta el agitador al agitador magnético y se abre la corriente de agua de refrigeración que va conectada a la parte superior del reactor.

- Una vez lista la biomasa en las condiciones requeridas se selecciona en el controlador el tiempo de residencia de la biomasa a la temperatura de consigna y el tiempo que necesita el horno para alcanzar dicha temperatura.
- Finalizado el proceso, se saca el reactor del horno y se introduce en un dewar con agua y hielos para que se enfrie.
- Cuando ha alcanzado unos 30 °C de temperatura, ya se puede continuar con el proceso de extracción y separación de las fases sólida, líquida y gas que se han formado durante el HTC.

Como control de la realización de los experimentos se ha ido anotando el aumento de la temperatura y de la presión en función del tiempo, con la intención de conocer el ritmo de calentamiento del micro reactor y la influencia de la temperatura en el aumento de la presión generada en el propio proceso.

En la Figura 4.4 se muestra a modo de ejemplo cómo ha ido evolucionando la presión conforme aumentaba la temperatura. Además, se observa la velocidad de calentamiento del reactor.

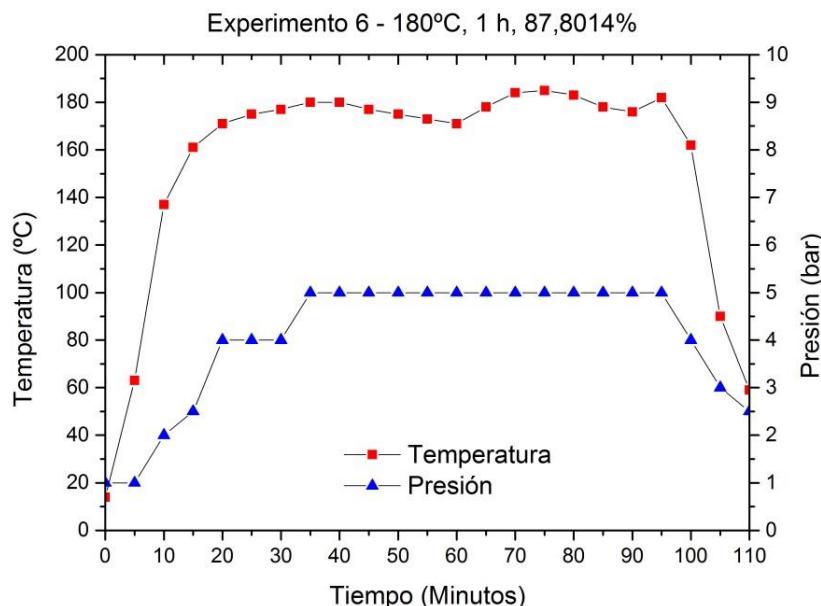


Figura 4.4. Evolución de la presión conforme el aumento de la temperatura en el reactor durante el HTC

Durante el proceso de calentamiento de la biomasa, la presión aumenta a la par que la temperatura hasta alcanzar los 5 bares cuando la temperatura es de 180 °C, para luego disminuir de la misma forma que la temperatura una vez ha acabado el experimento hasta casi la presión atmosférica. Una gráfica de cada temperatura empleada se puede ver en la sección III del Anexo 2.

Los siguientes pasos del proceso experimental viene explicados en el siguiente apartado de caracterización de los productos.

4.5 Caracterización de los productos

Tras el proceso de carbonización hidrotermal explicado anteriormente, se producen una serie de productos que pueden ser clasificados en función de su estado físico. Por una parte se obtiene una fracción sólida que se denomina hidrochar, la cual se encuentra mezclada con la fase líquida que está compuesta mayoritariamente por agua y por compuestos orgánicos. La fase gaseosa está formada por una mezcla de gases originados durante el proceso de HTC y por N₂. Estos productos se caracterizan siguiendo diferentes procedimientos explicados a continuación.

4.5.1 Hidrochar

El sólido generado en el proceso es el hidrochar que, como ya ha sido explicado en otro apartado anterior, es el fruto de la conversión térmica de la biomasa a temperaturas que rondan los 180 y los 220 °C y en una atmósfera saturada de agua en estado subcrítico.

Las técnicas de caracterización del sólido son prácticamente las mismas que para la biomasa de partida. Estas constan de un análisis inmediato para conocer el contenido de volátiles, carbono fijo, cenizas y el rendimiento a carbono fijo (γ_{FC}) y de un análisis elemental con el objetivo de calcular los ratios H:C y O:C. Además de las ya mencionadas, se ha incluido un estudio BET de las muestras de hidrochar procedentes de experimentos que se encontrasen en los niveles inferior y superior del diseño experimental y una muestra de hidrochar de un experimento del punto central, y que además poseyeran unos ratios H:C y O:C extremos.

Sin embargo, primero se ha de separar el producto sólido del líquido generado siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 4.5.2. Una vez obtenido el hidrochar se procede a su secado en la estufa a 100 °C durante 24 horas. Tras el secado, se pesa el hidrochar para calcular el rendimiento a hidrochar (γ_{HC}) del proceso utilizando la ecuación 2.1 (ver apartado 2.1)

El procedimiento llevado a cabo para realizar el análisis inmediato ha sido el mismo que el realizado con el alperujo. La única diferencia radica en que para cada uno de los experimentos se utilizaron tres crisoles cerámicos a los que se les añadió 0,5 gramos de hidrochar. La temperatura de operación es de 750 °C y el tiempo de residencia de las muestras en la mufla es de 7 minutos para calcular volátiles y dos horas para cenizas y carbono fijo. Conocido el carbono fijo se puede calcular el γ_{FC} mediante la ecuación 2.2 (ver apartado 2.3.1).

El análisis elemental de cada una de las muestras de hidrochar de cada experimento ha sido realizado en el I3A. El equipo utilizado y el procedimiento adoptado ha sido el mismo que en el caso de la caracterización del alperujo.

Por último, se ha llevado a cabo el análisis del área de superficie (S_{BET}) del hidrochar en los laboratorios del grupo de investigación de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) perteneciente a la Universidad de Zaragoza. Se han seleccionado las muestras de hidrochar en función de su ratio H:C, O:C y porcentaje de carbono fijo.

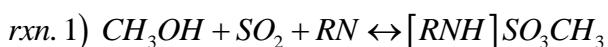
El proceso tiene lugar por medio de adsorción física de N₂ a -196 °C, en un analizador de adsorción de gas TriStar 3000 (Micromeritics, EE.UU.), usando el modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET), a partir de datos obtenidos de adsorción a bajas presiones relativas (0,05-0,02). El volumen total de poros (V_t) se determinó a partir de la adsorción específica de N₂ a $p/p_0 = 0,99$. Por otro lado, el diámetro medio de poro (d_{avg}) se calculó a partir de los parámetros V_t y S_{BET} .

4.5.2 Fase líquida

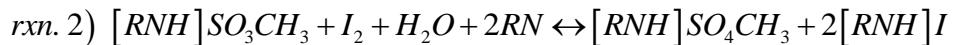
El líquido generado después de cada experimento se separa del hidrochar mediante filtrado con bomba de vacío a través de un embudo con un papel filtrante. El sólido húmedo queda entonces retenido por el filtro y el líquido pasa a un Erlenmeyer sobre el cual se aplica el vacío a través de una boquilla a la que se conecta el tubo de la bomba. Se anota la masa del líquido y se recoge para ser analizado posteriormente. Para completar el balance de materia, se ha pesado la muestra de hidrochar antes y después del secado con el objetivo de calcular el líquido que queda retenido por el mismo y añadirlo al total de masa de fase acuosa obtenida.

El porcentaje de agua y de compuestos orgánicos del líquido formado se obtiene mediante titulación Karl-Fischer, utilizando un instrumento Metrohm 870 Titrino Plus. Este método utiliza HYDRANAL®-Composite como agente reactante durante la valoración, el cual está compuesto por yodo, dióxido de azufre e imidazol disueltos en éter monoetílico de dietilenglicol (DEGEE). Anteriormente se utilizaba piridina en lugar del imidazol como base en la reacción, pero fue sustituida debido a su olor desagradable y a su toxicidad.

Durante el proceso de titulación se dan lugar dos reacciones. En la primera, un alcohol (que puede ser metanol o etanol) reacciona con el dióxido de azufre y la base (RN), que en este caso es el imidazol, para dar un sulfato de aquilo:



A continuación, en la segunda reacción se produce la neutralización del agua al reaccionar ésta con el sulfato de aquilo y con el yodo (I_2):



El agente reactante reacciona con el agua contenida en la muestra hasta neutralizarla, por lo tanto en función de la cantidad de HYDRANAL®-Composite utilizado es posible conocer la cantidad de agua del líquido analizado.

El proceso experimental llevado a cabo para realizar la titulación KF fue el siguiente:

- Se limpia y se llena el vaso de vidrio donde se realiza la titulación con metanol hasta alcanzar poco menos de 25 mL y se introduce el imán para la agitación.
- Se coloca el vaso en su posición encima del agitador magnético y se enciende el aparato.
- Una vez seleccionado el método KFT Ipol con el controlador se procede a realizar el blanco:
 - Para ello se toma una cantidad pequeña de agua destilada con una jeringa y se pesa.
 - Se introduce una gota de agua destilada en el vaso de reacción y se aprieta el botón OK para que la máquina empiece con la titulación.
 - Se vuelve a pesar la jeringuilla para anotar la cantidad de masa de agua introducida en el vaso.
 - De esta manera se puede conocer la cantidad de reactivo necesario para neutralizar una muestra con un contenido en agua conocido (100 %) y poder sacar una relación para calcular el contenido en agua de la muestras de líquido HTC.
- Obtenido el blanco, se procede con las muestras de líquido siguiendo el mismo procedimiento. Se toma una muestra pequeña de líquido con una jeringuilla y se pesa, luego se introduce una gota en el vaso y se vuelve a pesar para anotar la masa introducida.
- Este experimento se realiza por triplicado (en algunos casos más de tres replicas debido a errores en los datos obtenidos) para cada uno de los experimentos de HTC realizados.

Conociendo la masa de muestra introducida y el reactivo necesario para neutralizar el agua tanto de la muestra de líquido como del blanco, se puede calcular el porcentaje de agua de las muestra de líquido de HTC mediante la siguiente ecuación 4.11:

$$4.11) \% H_2O = \frac{CC_{reactivo-blanco} / masa_{blanco}}{CC_{reactivo-líquido} / masa_{líquido}}$$

Se calcula el porcentaje promedio entre las réplicas de cada experimento y se obtiene el porcentaje de tar por diferencia:

$$4.12) \% C.org = 1 - \% H_2O$$

4.5.3 Fase gaseosa

El gas formado en cada experimento se toma una vez se ha enfriado el reactor dentro de un dewar con agua y hielo. Cuando la temperatura se ha reducido al menos hasta los 30 °C, se procede a su extracción a través de la válvula de salida de gases, indicada en la Figura 4.3, utilizando una bolsa Tedlar de 1 L de capacidad cuya boquilla se adapta a la salida de gas lo que permite extraerlo reduciendo al máximo la pérdida de materia.

Los gases se han analizado con un micro cromatógrafo de gases (μ -GC) Varian CP-4900. Este equipo está conectado a un detector de conductividad térmica (TCD) a través de dos canales colocados en paralelo.

Estos canales usan un gas inerte como gas portador (fase móvil) para arrastrar la muestra de gas a través de la columna de separación de gases (fase estacionaria). Las columnas se diferencian en función de la afinidad que tienen con los gases, por lo que dependiendo de éstos se utilizan unas columnas u otras. El canal A utiliza helio como gas portador y cuenta con una columna PPQ 10 para la separación de los gases dióxido de carbono (CO_2), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6) y acetileno (C_2H_2). Tanto el etileno como el acetileno se contabilizan juntos como hidrocarburos ligeros. El canal B en su lugar, utiliza argón para arrastrar los gases y una columna de tamices moleculares (molsieve 5A) para separar el hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), monóxido de carbono (CO) y metano (CH_4).

Para poder determinar la concentración de los gases en las muestras de gas de cada experimento es necesario realizar un calibrado. Para ello se utiliza una mezcla de los gases a analizar con una concentración conocida de cada uno de ellos con el fin de hallar sus factores de respuesta. El microcromatógrafo detecta el orden en que van saliendo los gases de la columna mostrando los picos en una gráfica (ver Figura 4.5 y 4.6) y el tiempo de retención de cada gas permite conocer cuál es cada uno.

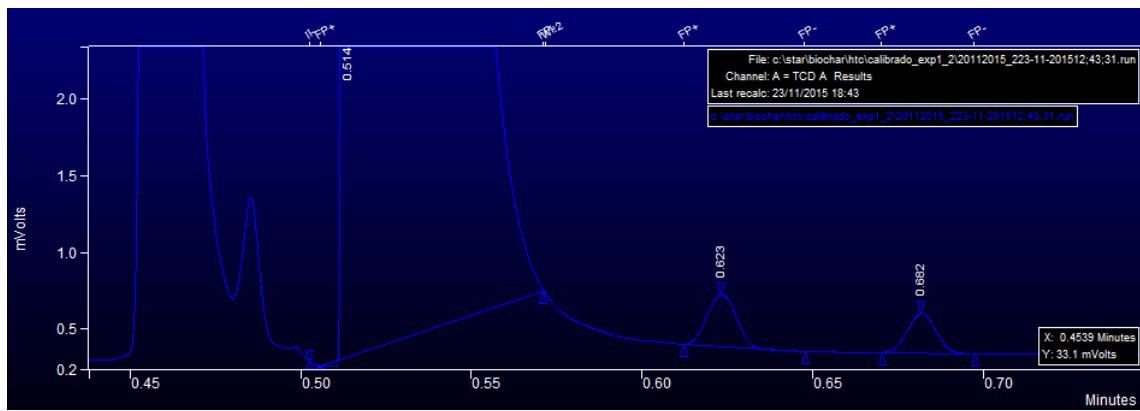


Figura 4.5. Distribución de picos del calibrado (canal A)

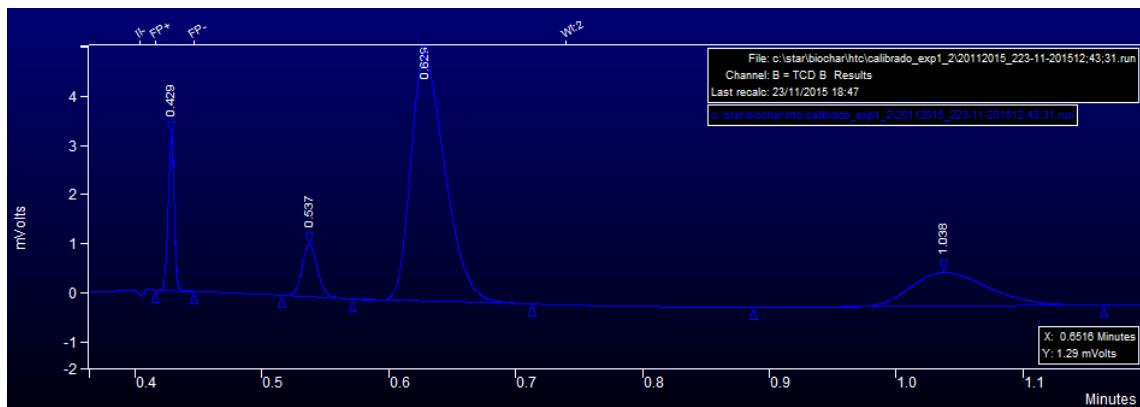


Figura 4.6. Distribución de picos del calibrado (canal B)

Con ayuda de la concentración de cada gas que hay en la botella y el área de cada pico es posible calcular el factor respuesta a través de la fórmula 4.13:

$$4.13) \text{ Factor respuesta} = \frac{\text{Concentración del gas (\%)}}{\text{Área del pico}}$$

Conocido el factor respuesta de cada gas se puede calcular la concentración de estos gases en las muestras tomadas después de cada experimento. El área de cada pico es obtenida mediante el cromatógrafo como se observa en las Figuras 4.7 y 4.8 correspondientes al experimento número 4 (200 °C, 12,5 horas, 82,8 %).

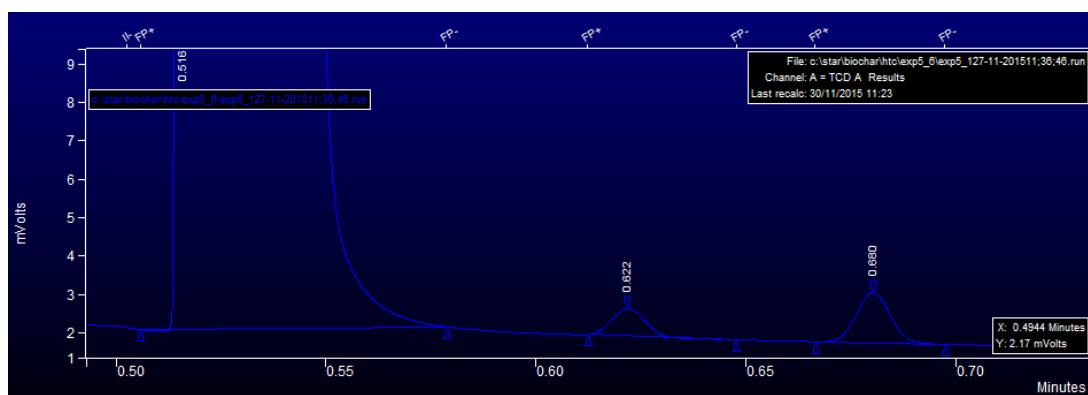


Figura 4.7. Distribución de los picos del canal A (exp_4 - 200 °C, 12,5 horas, 82,8 %)

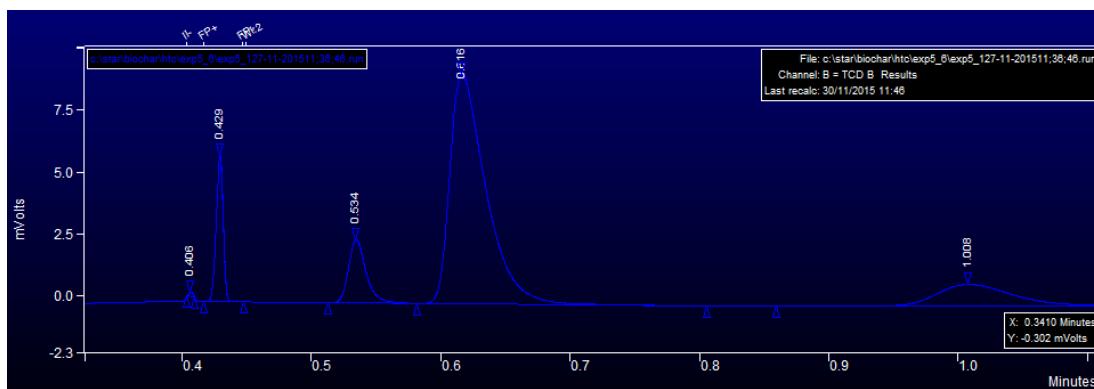


Figura 4.8. Distribución de los picos del canal B (exp_4 - 200 °C, 12,5 horas, 82,8 %)

Finalmente, se calcula la concentración usando la misma ecuación:

$$4.14) \text{ Concentración del gas (\%)} = \text{Factor respuesta} * \text{Área del pico}$$

Tabla 4.IV. Calibrado

Especie	Concentración (%)	Tiempo de retención	Área media	Factor de respuesta
CO ₂	5	0,544	7330843	6,8205*10 ⁻⁷
C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄	1	0,631	1372957	7,28355*10 ⁻⁷
C ₂ H ₆	0,5	0,685	812640,333	6,15278*10 ⁻⁷
H ₂	5	0,438	4038334,33	1,23813*10 ⁻⁶
N ₂	78,5	0,666	5898474,33	1,33085*10 ⁻⁵
CH ₄	5	1.018	747897,667	6,68541*10 ⁻⁶
CO	5	1.291	433124,667	1,1544*10 ⁻⁵

En la Tabla 4.IV se muestra un ejemplo de calibración de los gases del Micro GC. De esta manera se pueden conocer las concentraciones de los gases predominantes formados durante el proceso de HTC y cómo varía su cantidad en función de las condiciones de operación. Se ha trabajado con porcentajes volumétricos para determinar la composición del gas, por lo tanto no representan la cantidad en masa de cada gas en la mezcla.

Como aclaración se añade que en el trabajo, la masa de gas ha sido obtenida por balance.

5 Resultados

5.1 Resultados experimentales

Los resultados obtenidos en los experimentos revelan una notoria influencia de las condiciones de operación en los productos generados.

La temperatura afecta de forma negativa al rendimiento a hidrochar del HTC ya que a mayor temperatura se produce menos producto sólido y más líquido y gas. Esto es debido a un incremento de las reacciones que descomponen el alperujo fresco dentro del reactor. Por otro lado, se observa que con el incremento de la temperatura de consigna, se incrementa también el %FC del hidrochar resultante además del rendimiento a carbono fijo.

El tiempo de residencia de la biomasa en el reactor también ejerce influencia en el resultado del proceso. Como otros estudios han revelado, a mayor tiempo de retención de la biomasa, menos rendimiento a hidrochar pero mayores a carbono fijo, líquido y gas. Sin embargo, el contenido de humedad apenas afecta al proceso, únicamente a la producción de líquido y gas. Los resultados de los experimentos donde se pueden encontrar los valores de estas variables en función de los factores de estudio se pueden ver en la Tabla II XXI de la sección IV del anexo II.

5.2 Análisis estadístico de los productos del HTC

En este apartado se van a analizar los resultados del análisis estadístico de los rendimientos a hidrochar, líquido y gas obtenidos tras la carbonización hidrotermal del alperujo bajo las condiciones de operación comentadas en el apartado 4.3.

Como ha sido mencionado anteriormente, el nivel de confianza ha sido fijado en el 95% y además cabe esperar cierta relación entre la variación de los factores de estudio y el rendimiento de los diferentes productos.

Se ha visto en otros estudios como la temperatura y el tiempo de residencia de la biomasa afecta al proceso. Un aumento de ambos factores implica un incremento de las reacciones que en la HTC se dan, reduciéndose la cantidad de char formado y maximizando la producción de compuestos volátiles y líquidos.

La Tabla 5.II muestra estos resultados y como intervienen dichos factores en la variables mencionadas. Los factores de estudio temperatura, contenido de humedad y tiempo de residencia han sido representadas como β_1 , β_2 y β_3 , respectivamente. β_0 corresponde al valor de la constante de la ecuación de regresión elaborada por el programa informático de

análisis estadístico de datos. Por otro lado, β_{1*2} , β_{2*3} y β_{1*3} representan las interacciones entre los factores de estudio y cómo afectan a las diferentes variables su acción conjunta. Finalmente el término Ct Pt representa la curvatura global.

Tabla 5.I. Resultados del análisis estadístico de los rendimientos del HTC

	β_0	β_1	β_2	β_3	β_{1*2}	β_{1*3}	β_{2*3}	Ct Pt	$R^2_{(adj)}$
γ_{HC}	0,677	-0,037 (0,002)	-0,008 (0,376)	-0,061 (0,000)	-0,012 (0,208)	0,030 (0,008)	0,002 (0,777)	-0,043 (0,063)	0,782
$\gamma_{líq}$	0,788	0,011 (0,074)	0,059 (0,000)	0,014 (0,032)	0,009 (0,123)	0,001 (0,875)	-0,006 (0,266)	-0,009 (0,477)	0,857
%agua	0,851	0,018 (0,030)	0,006 (0,441)	-0,008 (0,271)	-0,022 (0,015)	-0,018 (0,031)	0,012 (0,125)	0,008 (0,611)	0,585
%C.org	0,149	-0,018 (0,030)	-0,006 (0,441)	0,008 (0,271)	0,022 (0,015)	0,018 (0,031)	-0,012 (0,125)	-0,008 (0,614)	0,585
γ_{gas}	0,095	-0,005 (0,273)	-0,024 (0,000)	-0,003 (0,489)	-0,009 (0,085)	-0,006 (0,241)	0,003 (0,524)	0,017 (0,147)	0,607
%CO ₂ ⁶	0,682	0,024 (0,029)	0,017 (0,107)	0,062 (0,000)	0,029 (0,011)	-0,005 (0,609)	-0,012 (0,217)	-2E-5 (0,999)	0,758

En el análisis estadístico se ha comprobado como el rendimiento a hidrochar en base seca (γ_{HC}) ha disminuido al incrementar la temperatura debido a que se intensifican las reacciones que degradan la biomasa en compuestos líquidos y gaseosos. Al igual que la temperatura, el tiempo de residencia influye negativamente en γ_{HC} debido a que al aumentar el tiempo de operación, las reacciones degradan más la biomasa. Por otro lado no existe curvatura y la ecuación de regresión es lineal.

En la siguiente Figura 5.1 se muestra cómo interactúan estos dos factores y cómo afectan al rendimiento a hidrochar de la HTC en función de su variación.

⁶ Porcentaje volumétrico de CO₂ en base libre de N₂

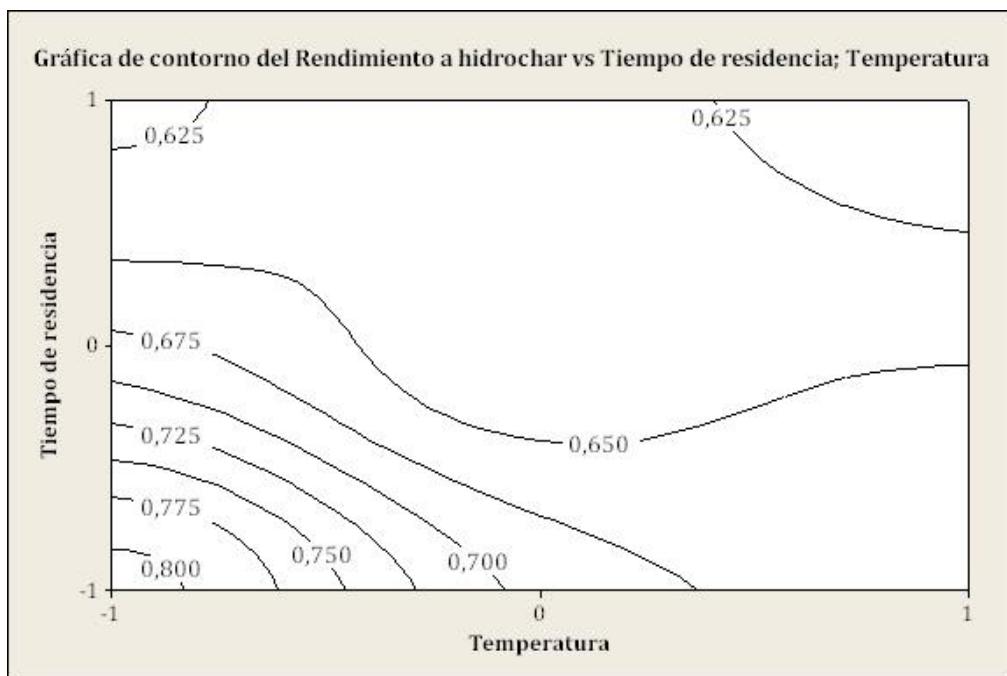


Figura 5.1. Rendimiento a hidrochar en función de la temperatura y el tiempo de residencia

Si se analiza la Figura 5.1, a la menor temperatura el tiempo de residencia ejerce un papel más importante en la variación de esta variable. Otro aspecto observado en la Figura 5.1 con referencia a la temperatura es que conforme ésta va aumentando, el rendimiento va disminuyendo cada vez más lentamente. Con un tiempo de residencia de 1 h (-1) se reduce de 0,8 a 0,675 entre 180 (-1) y 200 °C (0), sin embargo para el mismo tiempo entre 200 (0) y 220 °C ($+1$) apenas disminuye un 0,05. Por otro lado a 24 h ($+1$), el aumento de la temperatura no altera el rendimiento a hidrochar apenas, sin embargo a 220 °C existe una diferencia de rendimiento entre 1 hora y 24 horas de 0,675 a 0,625. Se puede afirmar que el tiempo de residencia es más influyente, ya que su variación afecta más al rendimiento a hidrochar de la HTC que la temperatura. Esto se ratifica al observar los coeficientes de la temperatura y del tiempo de residencia para la variable γ_{HC} en la Tabla 5.I, los cuales son $-0,037$ y $-0,061$ respectivamente. El valor absoluto del coeficiente del tiempo de residencia es mayor que el de la temperatura lo que significa que ejerce una mayor influencia.

Durante el HTC, las reacciones de hidrolisis, descarboxilación, descarbonilación y deshidratación van transformando el alperujo en compuestos más simples y estables. A su vez, el hidrochar también sufre la acción de estas reacciones y se va degradando en compuestos que pasan a formar parte de la fase líquida y gaseosa.

Como se muestra en la Tabla 5.I, el γ_{liq} aumenta con el contenido de humedad y el tiempo de retención, pues sus P valores son significativos. La temperatura por su parte no

ejerce demasiada influencia pues su P valor es superior al nivel de confianza establecido. Además no se aprecia curvatura en la ecuación de regresión.

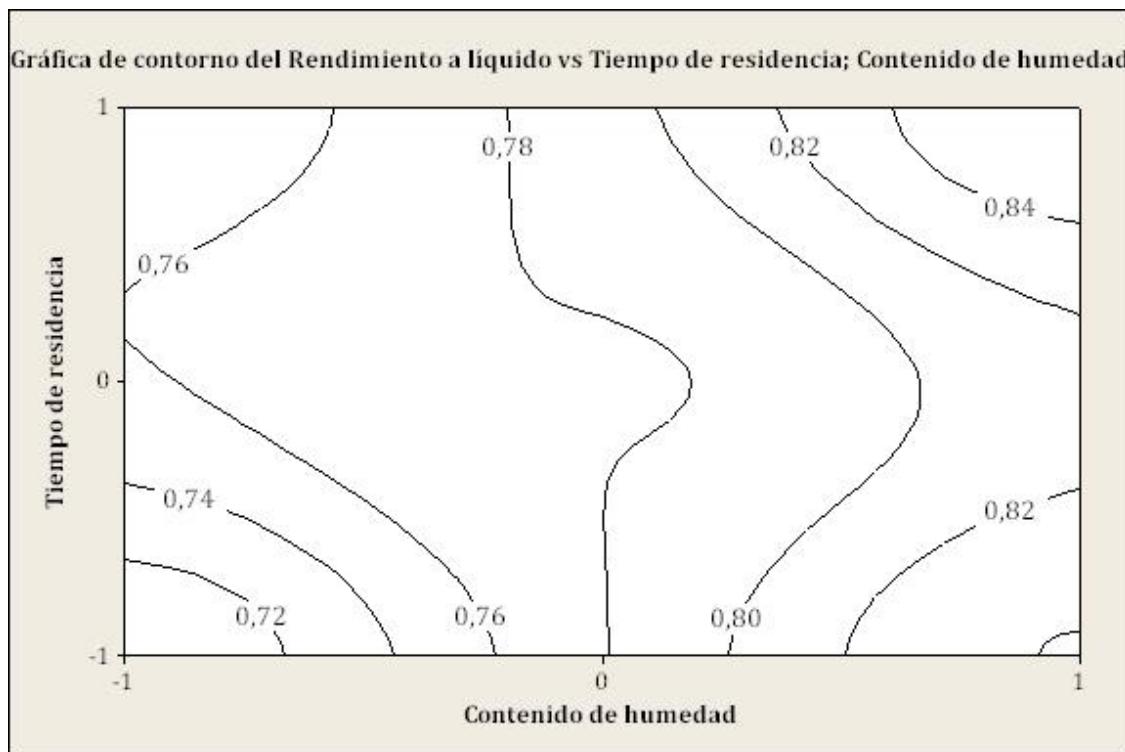


Figura 5.2. Rendimiento a líquido en función del contenido de humedad y el tiempo de residencia

El tiempo de residencia solo varía el y_{liq} en los niveles extremos del diseño factorial (ver Figura 5.2). Con un contenido de humedad del 77,8 %, la variación entre 1 y 24 h provoca un aumento del rendimiento a líquido de 0,72 a 0,76. Al 87,8 % el aumento es algo menor. Para esta variable, el contenido de humedad de la muestra de alperujo fresco es el factor más influyente debido a que entre los niveles inferior y superior se produce un aumento mayor del rendimiento a líquido que la que produce el tiempo de residencia. Además su coeficiente es mayor.

El líquido que se forma por la degradación de la materia está compuesto por el agua formada en el HTC, el agua que formaba parte de la humedad del alperujo y una mezcla de compuestos orgánicos denominada tar. La mayor parte consiste en agua (ver Tabla II XXI de la sección IV del anexo II) cuyo porcentaje se incrementa con la temperatura de carbonización hidrotermal. Por otro lado, el aumento de este factor deriva en una reducción de los compuestos orgánicos en el líquido generado.

La fase gaseosa está formada por los compuestos volátiles no condensables que después del enfriamiento del reactor no pasan a la fase líquida. Sólo ha sido posible analizar los resultados del CO₂ debido a que las concentraciones de CH₄, H₂ y C₂H_x han estado por debajo del nivel de detección del cromatógrafo, por lo que no se ha podido establecer su

concentración. En el caso del CO, no se ha realizado el análisis estadístico porque faltan los resultados de algunos experimentos debido a fallos en la columna del cromatógrafo. Sin embargo, los datos conseguidos en base libre de N₂ se muestran en la Tabla II XXI del Anexo II.

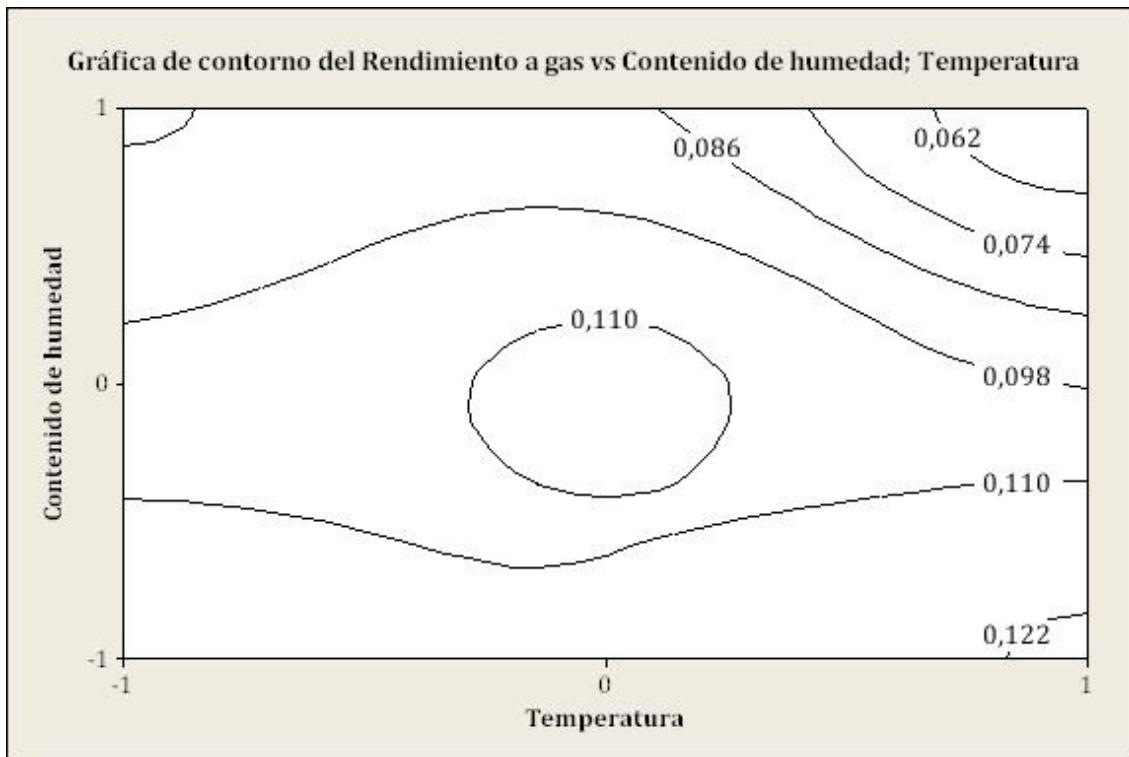


Figura 5.3. Rendimiento a gas en función del contenido de humedad y la temperatura

Como se observa en la Figura 5.3, al nivel superior de temperatura se produce una mayor disminución del rendimiento a gas al incrementar el contenido de agua del alperujo fresco. Sin embargo para esta variable, solamente es significativo el contenido de humedad, aunque este ejerce su mayor influencia a 220 °C. En definición, el γ_{gas} disminuye al aumentar el contenido de humedad de la muestra inicial de alperujo. Esto es debido probablemente a que se produce una mayor cantidad de líquidos.

La producción de CO₂ se ha visto favorecida por el tiempo de residencia, ya que a mayores períodos de tiempo, más reacciones de descarboxilación se producen (Basso, D. et al., 2015; Berge, N.D. et al., 2011). Este factor influye de manera significativa según los datos estadísticos obtenidos. Al aumentar el tiempo que reside el alperujo en el reactor, más volumen de dióxido de carbono se forma. Aunque ciertos artículos indiquen que existe un aumento de las reacciones de descarbonilación al incrementarse tanto la temperatura como el tiempo de residencia, en este estudio no se ha podido determinar cómo influyen dichas condiciones, ya que no se ha podido detectar CO en todos los experimentos.

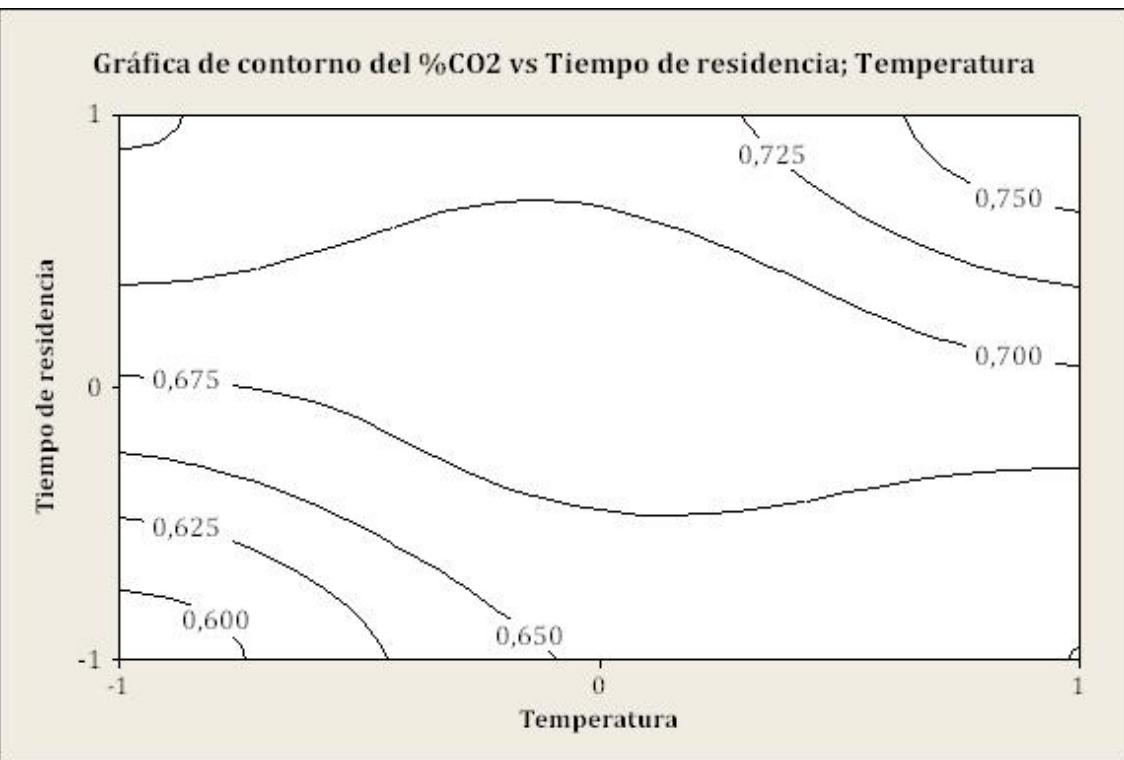


Figura 5.4. Porcentaje volumétrico del CO₂ en base libre de N₂ en función de la temperatura y tiempo de residencia

Tanto el incremento del tiempo de residencia como de la temperatura provocan un aumento de la producción de CO₂, como se aprecia tanto en la Tabla 5.I como en la Figura 5.4. En dicha Figura 5.4 se aprecia como el incremento del tiempo de operación provoca un aumento del %CO₂ de 0,600 a 0,725 a 180 °C y de 0,650 a 0,750 a 220 °C. Por lo tanto, el tiempo de residencia produce una mayor variación de esta variable al nivel inferior de temperatura. Por otro lado, el tiempo de residencia vuelve a ser el factor más importante en esta variable ya que su coeficiente es mayor que el de la temperatura y provoca una mayor variación de dicha variable.

5.3 Análisis estadístico de las propiedades del hidrochar

En este apartado se van a analizar los datos obtenidos del análisis estadístico de las variables respuesta correspondientes a las propiedades del hidrochar. Estas variables son el porcentaje a carbono fijo (%FC), el rendimiento a carbono fijo (γ_{FC}), los ratios H:C y O:C y el porcentaje de cenizas en base seca. En cuanto al ratio O:C, se han analizado sus resultados, sin embargo no han sido desarrollados en el presente trabajo.

Los datos obtenidos han sido resumidos en la Tabla 5.II que se muestra a continuación junto con las gráficas elaboradas.

Tabla 5.II. Resultados del análisis estadístico de las propiedades del hidrochar

	β_0	β_1	β_2	β_3	β_{1*2}	β_{1*3}	β_{2*3}	Ct Pt	$R^2_{(adj)}$
%FC	0,225	0,021 (0,000)	0,006 (0,031)	0,034 (0,000)	0,004 (0,180)	0,012 (0,001)	-0,002 (0,362)	0,022 (0,002)	0,937
γ_{FC}	0,154	0,004 (0,094)	0,003 (0,168)	0,008 (0,007)	0,001 (0,701)	0,011 (0,001)	-4E-5 (0,989)	0,009 (0,134)	0,611
H:C	1,455	-0,060 (0,000)	0,009 (0,420)	-0,085 (0,000)	-0,003 (0,768)	0,017 (0,163)	-0,001 (0,895)	-0,023 (0,365)	0,812
O:C	0,293	-0,037 (0,059)	0,006 (0,728)	-0,048 (0,021)	-0,012 (0,498)	0,015 (0,416)	0,003 (0,838)	-0,053 (0,213)	0,264
%Ash	0,015	-0,003 (0,007)	-0,002 (0,097)	-0,003 (0,010)	-0,001 (0,336)	0,003 (0,021)	2E-4 (0,848)	-6E-4 (0,787)	0,566

Como se observa en los datos de la Tabla 5.II, el porcentaje de carbono fijo del hidrochar (%FC) aumenta con la temperatura, contenido de humedad y tiempo de residencia. Por otro lado, la ecuación de regresión no es lineal porque existe curvatura significativa en el modelo. Por consiguiente, no se ha podido elaborar una gráfica de contorno. Para solventar el problema de la curvatura, se deberían realizar más experimentos aumentando el rango de valores de los factores de estudio (experimentos a menor y menor temperatura, tiempo de residencia y contenido de humedad).

El incremento de la temperatura, tiempo de residencia del proceso de HTC provoca la concentración de carbono en forma de hidrochar (Basso, D. et al., 2013; Hoekman, S.K. et al., 2011). Si se comparan los resultados de %FC en la Tabla II XXI se aprecia que cuanto menor es el valor de la temperatura y tiempo de residencia, el %FC del hidrochar obtenido es más cercano al del alperujo fresco.

Según los resultados obtenidos, el tiempo de residencia es el factor más importante para la variable respuesta %FC pues su coeficiente es mayor que los coeficientes de la temperatura y contenido de humedad.

El rendimiento a carbono fijo (γ_{FC}) por su parte también muestra signos de aumentar conforme lo hacen los valores de las condiciones de operación. Así pues, el P valor de β_3 es significativo al igual que la interacción entre β_1 y β_3 , además no existe curvatura por lo que la

ecuación de regresión se considera lineal. Esto se traduce en que la temperatura y el tiempo de residencia de la biomasa en el proceso de HTC son directamente proporcionales al γ_{FC} .

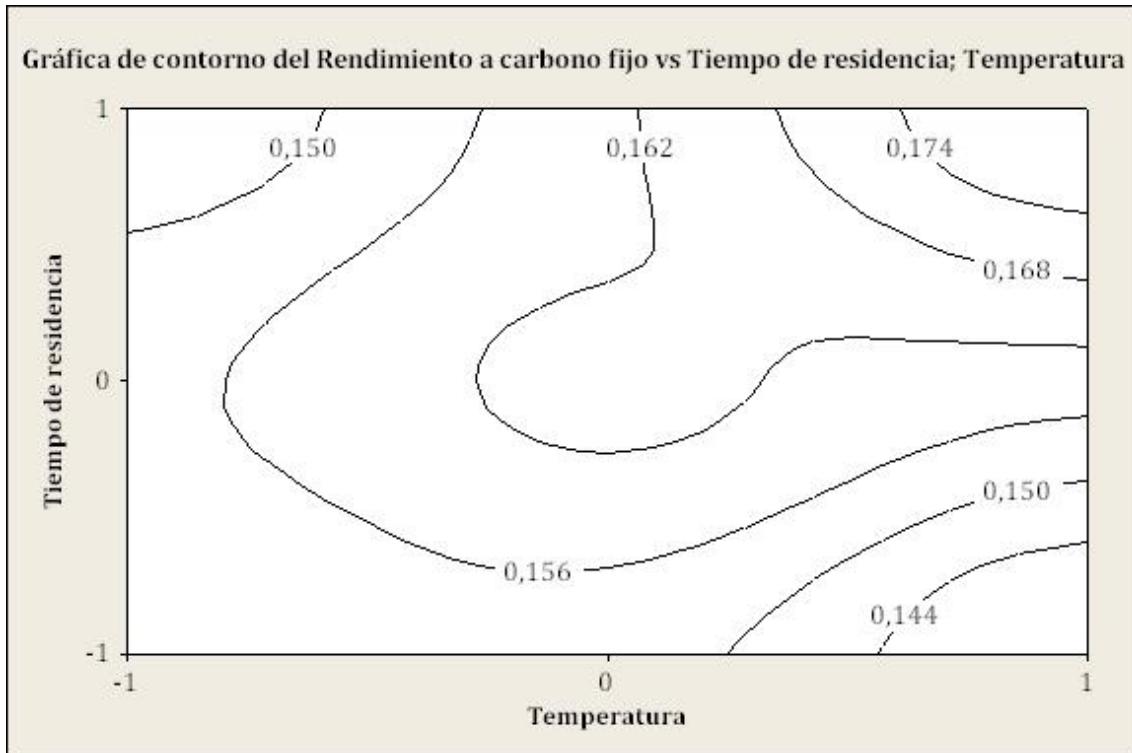


Figura 5.5. Rendimiento a carbono fijo en función de la temperatura y el tiempo de residencia

En la Figura 5.5 se observa como el tiempo de residencia es más significativo a mayores temperaturas de operación y que la temperatura depende del tiempo de operación porque con tiempos de residencia de 1 hora, la temperatura no ejerce apenas influencia en la variación del γ_{FC} y sin embargo a 24 h el incremento de temperatura de 180 a 220 °C provoca un incremento de esta variable de 0,15 a 0,174.

Este incremento del carbono presente en el hidrochar con la temperatura y el tiempo de residencia deriva en una reducción del ratio H:C. El P valor de esta variable con respecto a los factores antes mencionados es menor al nivel de confianza y el valor de sus coeficientes negativo. Observando la Tabla II XXI del anexo II, el %H se mantiene prácticamente inalterado como ya se ha visto en otros estudios (Fang, J. et al., 2015), y su proporción es prácticamente igual en el hidrochar que el alperujo. Sin embargo el %C si se ve afectado por los factores de estudio como ya ha sido explicado, por lo tanto el ratio H:C disminuye con el incremento de ambos.

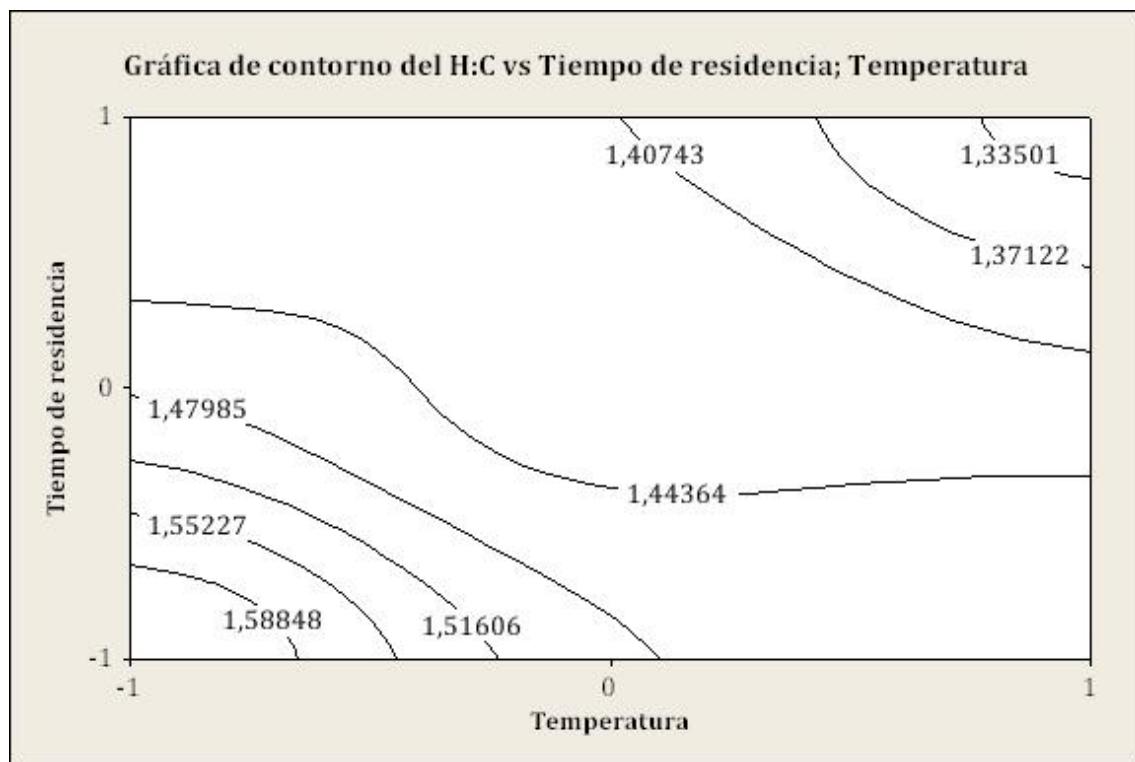


Figura 5.6. Ratio H:C en función de la temperatura y del tiempo de residencia

A menores temperaturas y tiempos de residencia se produce una mayor variación del H:C (1,58 a 1,47), sin embargo en el otro extremo también se aprecian cambios (1,40 a 1,33). Con el incremento del valor de los factores de estudio se observa un detrimiento del ratio H:C (ver Figura 5.6). El tiempo de residencia es más influyente que la temperatura porque el valor absoluto de su coeficiente es mayor.

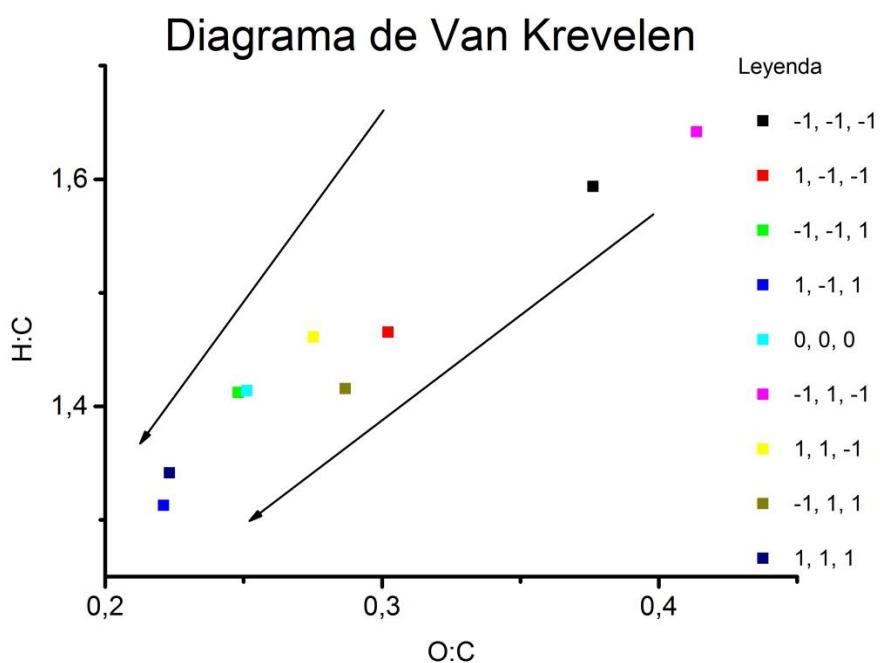


Figura 5.7. Diagrama de Van Krevelen del hidrochar en función de las condiciones de operación

La Figura 5.7 muestra el diagrama de Van Krevelen que sirve para comparar los ratios H:C y O:C de los hidrocharas obtenidos. Como indican las flechas, conforme más pequeños son ambos ratios, el hidrochar posee una mayor estabilidad. Los hidrocharas de los experimentos obtenidos a 220 °C y 24 h son los que poseen menores ratios H:C y O:C y se encuentran en la esquina inferior izquierda del diagrama. Por otro lado, los experimentos a 180 °C y 1 h poseen ratios mayores y se sitúan en la esquina opuesta. Además se puede observar que la media de los experimentos del punto central se encuentra más o menos en el medio del diagrama. Este significa que al aumentar las condiciones de operación se incrementa la estabilidad del hidrochar producido.

Para el ratio O:C, el grado de ajuste (R^2_{adj}) del modelo de regresión ha sido muy bajo (ver Tabla 5.II), hecho que impide sacar conclusiones acerca del efecto de los parámetros. Una posible explicación es el error asociado al cálculo del contenido de oxígeno elemental de las muestras de hidrochar, el cual se obtiene por diferencia.

En el caso del porcentaje de cenizas del hidrochar, tanto la temperatura como el tiempo de residencia provocan una reducción significativa de su producción. Esto es debido a que parte de las cenizas son solubles, por lo que durante la HTC la materia inorgánica de disuelve en el líquido generado. Este hecho puede resultar de especial interés en el caso de que la materia de partida presente metales contaminantes en su composición inicial.

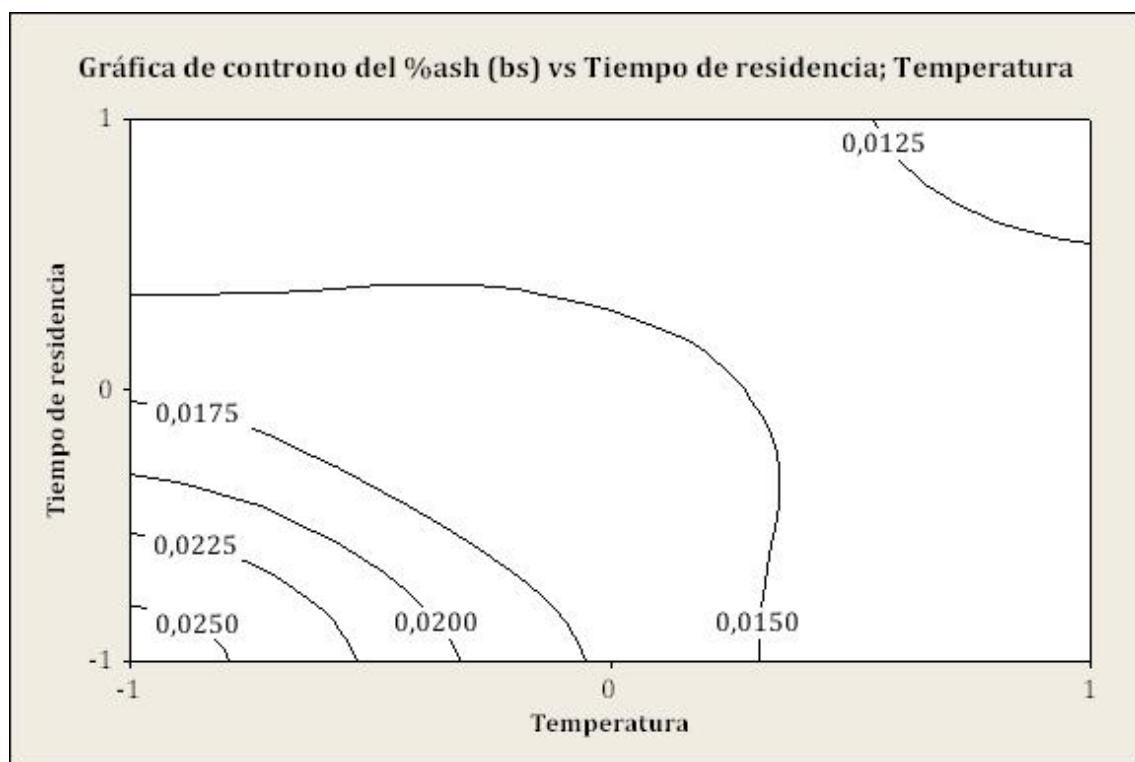


Figura 5.8. Porcentaje de cenizas en función de la temperatura y tiempo de residencia

Conforme aumentan la temperatura y tiempo de residencia, el contenido de cenizas del hidrochar se reduce cada vez más lentamente. Por lo que se produce más variación de esta variable a temperaturas y tiempos de residencia bajos. Por otro lado no se puede establecer cuál de los dos factores es más significativo o actúa por encima del otro ya que posee coeficientes idénticos y el ajuste R^2_{adj} es bastante reducido (no supera el 60 %).

Se ha llevado a cabo el análisis BET de muestras representativas del conjunto de los hidrochares obtenidos en los experimentos de este estudio. Estas muestras se han seleccionado en función de sus ratios H:C y O:C y de las condiciones de operación en las que se han formado (deben situarse en los extremos del diseño experimental). El área superficial, volumen del poro y tamaño del poro de estos hidrochares se muestran a continuación.

Tabla 5.III. Resultados del análisis BET

Experimento	Área superficial (m ² /g)	Volumen del poro (cm ³ /g)	Tamaño medio del poro (nm)
6 (-1, 1, -1)	0,43	0,0008	5,41
10 (-1, 1, -1)	0,37	0,0007	5,75
11 (0, 0, 0)	1,37	0,0032	7,93
16 (1, 1, 1)	1,76	0,0046	7,76
18 (1, -1, 1)	0,91	0,0024	9,33

El hidrochar producido por HTC a partir de alperujo posee una escasa área superficial comparada con el biochar y con el hidrochar proveniente de otros tipos de biomasa. Uno de los factores que determina la porosidad del hidrochar es la biomasa de partida. El alperujo es un residuo con un elevado contenido en lignina. Por ello, el hidrochar producido tiene escasa área superficial, ya que la mayor parte de la lignina no se descompone durante la HTC.

Por otro lado, en anteriores estudios se ha determinado que el efecto de la temperatura y tiempo de residencia durante el HTC es negativo sobre el área superficial de las partículas, pues a mayores temperaturas y periodos de operación se genera un hidrochar con menor área, justo lo contrario que lo que ocurre con el biochar de pirólisis. Sin embargo en las muestras analizadas en este estudio, la tendencia es opuesta. A menor temperatura y tiempo de residencia del proceso, como en el experimento 6 (180 °C, 1 h y 77,8 %), se obtiene un área de 0,4359 m²/g, un resultado menor que el obtenido en el experimento 16 (220 °C, 24 h y 87,8

%) de 1,7617 m²/g. A pesar de que el área superficial haya aumentado, sigue teniendo un valor muy pequeño para el uso de este producto como carbón activo, aunque cabe la posibilidad de someterlo a un proceso de activación que aumentaría su porosidad. No obstante, no se han realizado los suficientes análisis BET en este trabajo para concluir con una conclusión clara y precisa del efecto de las condiciones de operación sobre el área superficial, por lo que se deberían llevar a cabo más estudios de porosidad a diferentes condiciones para hallar más respuestas.

6 Conclusiones

Tras el análisis de los resultados obtenidos en los experimentos las principales conclusiones de este estudio se muestran a continuación:

1. Una mayor temperatura de carbonización y tiempo de residencia ha supuesto el consiguiente descenso de rendimiento a hidrochar a costa de una mayor producción de líquido y gas. El rendimiento a hidrochar es mayor a 180 °C y 1 h que a 220 °C y 24 h. Además, en este trabajo se concluye que el tiempo de residencia posee una influencia mayor en el rendimiento a hidrochar que la temperatura, para el rango estudiado de los factores. Por otro lado, el rendimiento a líquido está muy relacionado con el contenido de humedad ya que al aumentar este factor, la variable respuesta aumenta también. A su vez, un aumento del tiempo de residencia y, en menor medida, de la temperatura final se ha traducido en un aumento de la carbonización: aumento del $\%FC$ e γ_{FC} y un descenso del ratio H:C.
2. El hidrochar no posee tanta área superficial como el biochar. No obstante, algunos estudios han confirmado que, tras una activación del hidrochar, éste podría ser utilizado como carbono activo también (Jain, A. et al., 2015).
3. En el proceso HTC se utiliza biomasa húmeda eliminando los costes de secado y se opera a temperaturas relativamente bajas y con presiones autogeneradas. Todo ello reduce la demanda energética del proceso por lo que la producción de hidrochar es un proceso más acorde con la necesidad de encontrar sistemas más eficientes y más respetuosos con el medio ambiente.

En resumen, el hidrochar producido tras la carbonización hidrotermal de alperujo húmedo posee unas características que propician su uso como producto potencial de mejora de las características del suelo. Además, como añadidura, su producción y uso permitiría reducir los efectos del cambio climático debido a un menor consumo energético del proceso y a la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero, concretamente de CO₂ por el papel que desempeña como sumidero de carbono en el suelo.

Finalmente, trabajos futuros deberían contemplar los siguientes aspectos:

1. Ampliar el rango de estudio de los factores utilizados para encontrar un modelo más adecuado para aquellas variables respuesta en la cuales ha salido significativa la curvatura.

2. Optimizar el proceso de HTC en función de las características de la biomasa de partida y los factores de estudio elegidos para la obtención de hidrochar con una mayor estabilidad.
3. Estudiar posibles modificaciones del hidrochar ya sea por activación física o química de cara a su aplicación como soporte catalítico o adsorbente.
4. Realizar una comparación entre la estabilidad del hidrochar y la del biochar.
5. Determinación de los compuestos orgánicos que forman el líquido de la HTC y la materia inorgánica de las cenizas para cuantificar los metales pesados del hidrochar.
6. Estudiar el balance global de energía de la carbonización hidrotermal y de la pirólisis, contemplando la energía consumida y la que se genera mediante la combustión de los productos generados.

7 Bibliografía

- Agency, E. (2013). *The Future for Renewable Energy 2: Prospects and Directions*: Routledge.
- AICA. (2015). Producción de aceite de oliva Retrieved 22/03, 2015, from http://aplicaciones.magrama.es/pwAgenciaAO/InfMercadosAceite.aao?dato_de=PRODUCCION&opcion_seleccionada=4120&control_acceso=S&idioma=ESP
- Alburquerque, J. A., González, J., García, D., & Cegarra, J. (2004). Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology*, 91(2), 195-200. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00177-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00177-9)
- Antal, M. J., Allen, S. G., Dai, X., Shimizu, B., Tam, M. S., & Grønli, M. (2000). Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(11), 4024-4031.
- Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640.
- Bai, M., Wilske, B., Buegger, F., Bruun, E. W., Bach, M., Frede, H. G., & Breuer, L. (2014). Biodegradation measurements confirm the predictive value of the O: C-ratio for biochar recalcitrance. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177(4), 633-637.
- Basso, D., Castello, D., Baratieri, M., & Fiori, L. (2013). *Hydrothermal carbonization of waste biomass: Progress report and prospects*. Paper presented at the Proceedings of the 21th European Biomass Conference and Exhibition, Copenhagen.
- Basso, D., Weiss-Hortala, E., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., & Fiori, L. (2015). Hydrothermal carbonization of off-specification compost: A byproduct of the organic municipal solid waste treatment. *Bioresource Technology*, 182, 217-224. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.118>
- Berge, N. D., Ro, K. S., Mao, J., Flora, J. R., Chappell, M. A., & Bae, S. (2011). Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental science & technology*, 45(13), 5696-5703.
- Brown, R. (2009). Biochar production technology. *Biochar for environmental management: Science and technology*, 127-146.
- Brown, R. A., Kercher, A. K., Nguyen, T. H., Nagle, D. C., & Ball, W. P. (2006). Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents.

Organic Geochemistry, 37(3), 321-333. doi:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.10.008>

Brownsort, P. A. (2009). Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits.

Cabrera, F. (1995). Características y tratamiento de las aguas residuales industriales por sectores: Molturado de aceituna para la obtención de Aceite de Oliva Virgen.

Caputo, A. C., Scacchia, F., & Pelagagge, P. M. (2003). Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions. *Applied Thermal Engineering*, 23(2), 197-214. doi:
[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00173-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00173-4)

Cegarra, J., Alburquerque, J. A., González, J., Tortosa, G., & Chaw, D. (2006). Effects of the forced ventilation on composting of a solid olive-mill by-product ("alperujo") managed by mechanical turning. *Waste Management*, 26(12), 1377-1383. doi:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2005.11.021>

CEN/TS-14588. (2003). Solid biofuels - Terminology, definitions and descriptions. *European Committee for Standardization*.

Dai, X., Boutton, T., Glaser, B., Ansley, R., & Zech, W. (2005). Black carbon in a temperate mixed-grass savanna. *Soil Biology and Biochemistry*, 37(10), 1879-1881.

Danso-Boateng, E., Holdich, R. G., Shama, G., Wheatley, A. D., Sohail, M., & Martin, S. J. (2013). Kinetics of faecal biomass hydrothermal carbonisation for hydrochar production. *Applied Energy*, 111, 351-357. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.090>

Demirbaş, A. (2001a). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy conversion and Management*, 42(11), 1357-1378.

Demirbaş, A. (2001b). Relationships between lignin contents and heating values of biomass. *Energy conversion and Management*, 42(2), 183-188. doi:
[http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00050-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00050-9)

Espínola Lozano, F. (1996). Cambios tecnológicos en la extracción del aceite de oliva virgen. *ALIMENTACION EQUIPOS Y TECHNOLOGIA*, 15, 51-58.

Fang, J., Gao, B., Chen, J., & Zimmerman, A. R. (2015). Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. *Chemical engineering journal*, 267, 253-259. doi:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.026>

- Fiestas Ros de Ursinos, J., & Borja Padilla, R. (1992). Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain. *Grasas y aceites*, 43(2), 101-106.
- Fuertes, A., Arbestain, M. C., Sevilla, M., Macia-Agullo, J., Fiol, S., López, R., . . . Macias, F. (2010). Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Soil Research*, 48(7), 618-626.
- Gadonneix, P., de Castro, F. B., de Medeiros, N. F., Drouin, R., Jain, C., Kim, Y. D., . . . Teyssen, J. (2010). 2010 Survey of Energy Resources. *World Energy Council*.
- Galdos Urrutia, R., & Madrid Ruiz, F. J. (2009). La energía eólica en España y su contribución al desarrollo rural.
- Garcia-Perez, M., Lewis, T., & Kruger, C. (2010). Methods for producing biochar and advanced biofuels in Washington State. *Washington State University, Pullman, WA*, 137.
- Glaser, B., Lehmann, J., & Zech, W. (2002). Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a review. *Biology and fertility of soils*, 35(4), 219-230.
- Guo, J., & Chong Lua, A. (1998). Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 46(2), 113-125. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00074-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00074-6)
- Guo, Y., Wang, S. Z., Xu, D. H., Gong, Y. M., Ma, H. H., & Tang, X. Y. (2010). Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 334-343. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.08.012>
- Hitzl, M., Corma, A., Pomares, F., & Renz, M. (2015). The hydrothermal carbonization (HTC) plant as a decentral biorefinery for wet biomass. *Catalysis Today*, 257, Part 2, 154-159. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.024>
- Hoekman, S. K., Broch, A., & Robbins, C. (2011). Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy & fuels*, 25(4), 1802-1810.
- IDAE. (2007). Energía de la Biomasa. *Manuales de Energías Renovables*, 2, 134.
- IDAE. (2011). Plan de Energías Renovables 2011-2020. *Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, Madrid*.
- Ippolito, J. A., Laird, D. A., & Busscher, W. J. (2012). Environmental benefits of biochar. *Journal of environmental quality*, 41(4), 967-972.

- Jain, A., Xu, C., Jayaraman, S., Balasubramanian, R., Lee, J., & Srinivasan, M. (2015). Mesoporous activated carbons with enhanced porosity by optimal hydrothermal pre-treatment of biomass for supercapacitor applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 55-61.
- Jenkins, B. M., Baxter, L. L., & Koppejan, J. (2011). Biomass combustion. *Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power*, 12, 13.
- Joseph, S., & Lehmann, J. (2009). *Biochar for environmental management: science and technology*: London, GB: Earthscan.
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- Kang, S., Li, X., Fan, J., & Chang, J. (2012). Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26), 9023-9031.
- Li, L., Flora, J. R. V., Caicedo, J. M., & Berge, N. D. (2015). Investigating the role of feedstock properties and process conditions on products formed during the hydrothermal carbonization of organics using regression techniques. *Bioresource Technology*, 187, 263-274. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.054>
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., . . . Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71-106.
- Liu, Y., Yang, M., Wu, Y., Wang, H., Chen, Y., & Wu, W. (2011). Reducing CH₄ and CO₂ emissions from waterlogged paddy soil with biochar. *Journal of Soils and Sediments*, 11(6), 930-939.
- Liu, Z., Zhang, F.-S., & Wu, J. (2010). Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, 89(2), 510-514. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.042>
- Malghani, S., Gleixner, G., & Trumbore, S. E. (2013). Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emissions. *Soil Biology and Biochemistry*, 62, 137-146. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.03.013>

- Manyà, J. J. (2012). Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. *Environmental science & technology*, 46(15), 7939-7954.
- Masghouni, M., & Hassairi, M. (2000). Energy applications of olive-oil industry by-products: — I. The exhaust foot cake. *Biomass and Bioenergy*, 18(3), 257-262. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00100-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00100-2)
- McKendry, P. (2002a). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- McKendry, P. (2002b). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83(1), 47-54. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5)
- Modell, M. (1985). Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water *Fundamentals of thermochemical biomass conversion* (pp. 95-119): Springer.
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20(3), 848-889.
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., & Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology*, 102(19), 9255-9260. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.099>
- Onay, O., & Kockar, O. M. (2003). Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renewable Energy*, 28(15), 2417-2433. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-1481\(03\)00137-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-1481(03)00137-X)
- Ordóñez, R., González, P., Giráldez, J., & García-Ortiz, A. (1999). Efecto de la enmienda con alperujo sobre los principales nutrientes de un suelo agrícola. *Estudios de la zona no saturada. R. Muñoz-Carpena, A. Ritter & C. Tascón (eds.) ICIA*, 123-126.
- Peacocke, C., & Joseph, S. (2014). Notes on Terminology and Technology in Thermal Conversion. *IBI Information papers*.
- Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal Jr, M. J., & Tester, J. W. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub-and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, 1(1), 32-65.
- Poerschmann, J., Baskyr, I., Weiner, B., Koehler, R., Wedwitschka, H., & Kopinke, F. D. (2013). Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, 133, 581-588. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.154>

Reza, M. T. (2011). *Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass*. University of Nevada, Reno.

Roig, A., Cayuela, M. L., & Sánchez-Monedero, M. A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26(9), 960-969. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.024>

Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281-2289. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>

Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., & Hajaligol, M. R. (2001). Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars. *Fuel*, 80(12), 1825-1836. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00066-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00066-7)

Singh, K., & Sivanandan, L. (2014). Hydrothermal Carbonization of Spent Osmotic Solution (SOS) Generated from Osmotic Dehydration of Blueberries. *Agriculture*, 4(3), 239-259.

Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E., & Bol, R. (2009). *Biochar, climate change and soil: A review to guide future research*: CSIRO Glen Osmond, Australia.

Spokas, K. A., & Reicosky, D. C. (2009). Impacts of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Ann. Environ. Sci*, 3(1), 4.

Stevens, C., & Brown, R. C. (2011). *Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power*: John Wiley & Sons.

Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., . . . Yang, L. (2014). Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical engineering journal*, 240, 574-578.

Tejada, M., Ruiz, J., Dobao, M., Benítez, C., & González, J. (1997). Evolución de parámetros físicos de un suelo tras la adición de distintos tipos de orujos de aceituna. *Actas de Horticultura*, 18, 514-518.

Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673-687. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>

Titirici, M.-M., Thomas, A., & Antonietti, M. (2007). Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem? *New Journal of Chemistry*, 31(6), 787-789.

- Uchimiya, M., Chang, S., & Klasson, K. T. (2011). Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1–3), 432-441. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.063>
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Downie, A., Berger, E., Rust, J., & Scheer, C. (2010). Influence of biochars on flux of N₂O and CO₂ from Ferrosol. *Soil Research*, 48(7), 555-568.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40-76. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>
- Wagner, W. (1973). New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations. *Cryogenics*, 13(8), 470-482. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0011-2275\(73\)90003-9](http://dx.doi.org/10.1016/0011-2275(73)90003-9)
- Wiedner, K., Rumpel, C., Steiner, C., Pozzi, A., Maas, R., & Glaser, B. (2013). Chemical evaluation of chars produced by thermochemical conversion (gasification, pyrolysis and hydrothermal carbonization) of agro-industrial biomass on a commercial scale. *Biomass and Bioenergy*, 59, 264-278. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.08.026>
- Xiao, L.-P., Shi, Z.-J., Xu, F., & Sun, R.-C. (2012). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 118, 619-623. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.060>
- Zhang, L., Wang, Q., Wang, B., Yang, G., Lucia, L. A., & Chen, J. (2015). Hydrothermal carbonization of corncob residues for hydrochar production. *Energy & fuels*, 29(2), 872-876.

8 Nomenclatura

8.1 Variables

β_0	Constante
β_1	Temperatura
β_2	Contenido de agua
β_3	Tiempo de residencia
%Volátiles	Porcentaje de compuestos volátiles
%FC	Porcentaje de carbono fijo
%Cenizas	Porcentaje de cenizas
%Ash	Porcentaje de cenizas en el análisis estadístico
%O	Porcentaje de oxígeno elemental
%N	Porcentaje de nitrógeno elemental
%C	Porcentaje de carbono elemental
%H	Porcentaje de hidrógeno elemental
%S	Porcentaje de azufre elemental
%Humedad	Porcentaje de humedad de la muestra de alperujo húmedo
%Sólidos	Porcentaje de sólidos de la muestra de alperujo húmedo
%H ₂ O	Porcentaje de agua contenido en la fase líquida
%C.org	Porcentaje de compuestos orgánicos contenido en la fase líquida
H ₁	Porcentaje de humedad del alperujo húmedo que se quiere obtener
M _{s0}	Porcentaje inicial de biomasa seca del alperujo húmedo
m _c	Masa crisol
m _{alp}	Masa muestra de alperujo húmedo
m _{alp.seco}	Masa muestra de alperujo tras el secado
m _T	Masa crisol más la muestra de alperujo húmedo
m _{T1}	Masa crisol más la muestra de alperujo seco
m _f	Masa crisol más la muestra de alperujo tras eliminar los compuestos volátiles

m_{ash}	Masa crisol más las cenizas
PM_c	Masa atómica del carbono
PM_o	Masa atómica del oxígeno
m_{agua}	Masa de agua a añadir a la muestra tomada de alperujo en cada experimento
m_0	Masa de alperujo inicial tomada en cada experimento
m_{blanco}	Masa de agua introducida en la titulación KF para obtener el blanco
$m_{líquido}$	Masa de líquido introducida en la titulación KF
H:C	Relación entre la cantidad de hidrógeno y carbono de la muestra de alperujo
O:C	Relación entre la cantidad de oxígeno y carbono de la muestra de alperujo
$CC_{reactivo-blanco}$	Concentración de reactivo utilizado en el blanco
$CC_{reactivo-líquido}$	Concentración de reactivo utilizado para neutralizar la humedad del líquido
mt	Masa total de productos generada en el proceso de conversión termoquímica
γ_{HC}	Rendimiento a hidrochar
m_{HC}	Masa hidrochar seco
m_{HC+w}	Masa hidrochar húmedo
m_{bio}	Masa biomasa seca
γ_{FC}	Rendimiento a carbono fijo
$m_{líquido}$	Masa líquido obtenido
m_{gas}	Masa gas obtenido

8.2 Acrónimos

Alp	Alperujo húmedo
bs	Base seca
bh	Base húmeda
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
PCS	Poder Calorífico Superior
IBI	International Biochar Initiative

Anexos

Anexo I. Instrumentos y equipos utilizados durante el estudio

En este anexo se muestra la instrumentación y equipos analíticos utilizados en la elaboración de este trabajo.

Sección I. Componentes del micro reactor Parr



Figura I 1. Micro reactor Parr montado dentro del horno



Figura I 2. Inserto de teflón



Figura I 3. Reactor de acero inoxidable

Sección II. Instrumentos y equipos utilizados para el tratamiento de los productos



Figura I 4. Mufla



Figura I 5. Instrumento de titulación Karl-Fischer



Figura I 6. Estufa de secado



Figura I 7. Micro reactor Parr dentro de la campana de extracción de gases



Figura I 8. Micro cromatógrafo de gases (μ -GC) Varian CP-4900

Anexo II. Resultados

Sección I. Productos



Figura II 1. Hidrochar (Exp_3 – 180 °C, 1 h, 77,8 %)



Figura II 2. Hidrochar (Exp_19 – 220 °C, 24 h, 87,8 %)



Figura II 3. Muestra de cenizas



Figura II 4. Líquido HTC (Experimentos 16, 8, 11)



Figura II 5. Garrafa llena de alperujo húmedo utilizado en los experimentos de HTC

Sección II. Gráficas detalladas del cromatógrafo de gases

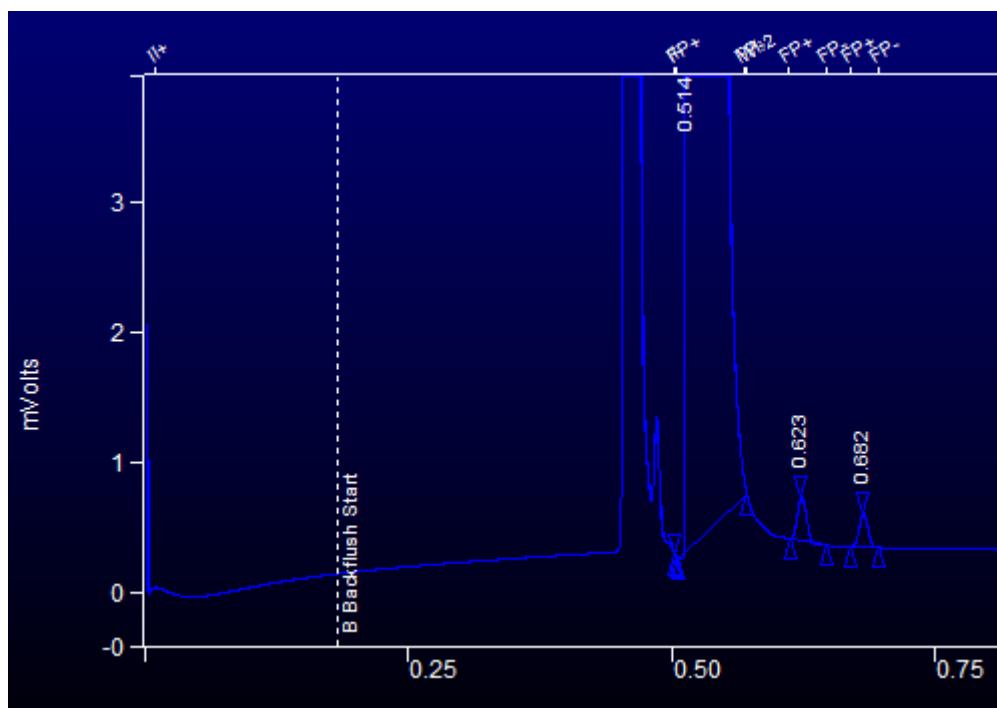


Figura II 6. Calibrado del canal A del micro cromatógrafo de gases

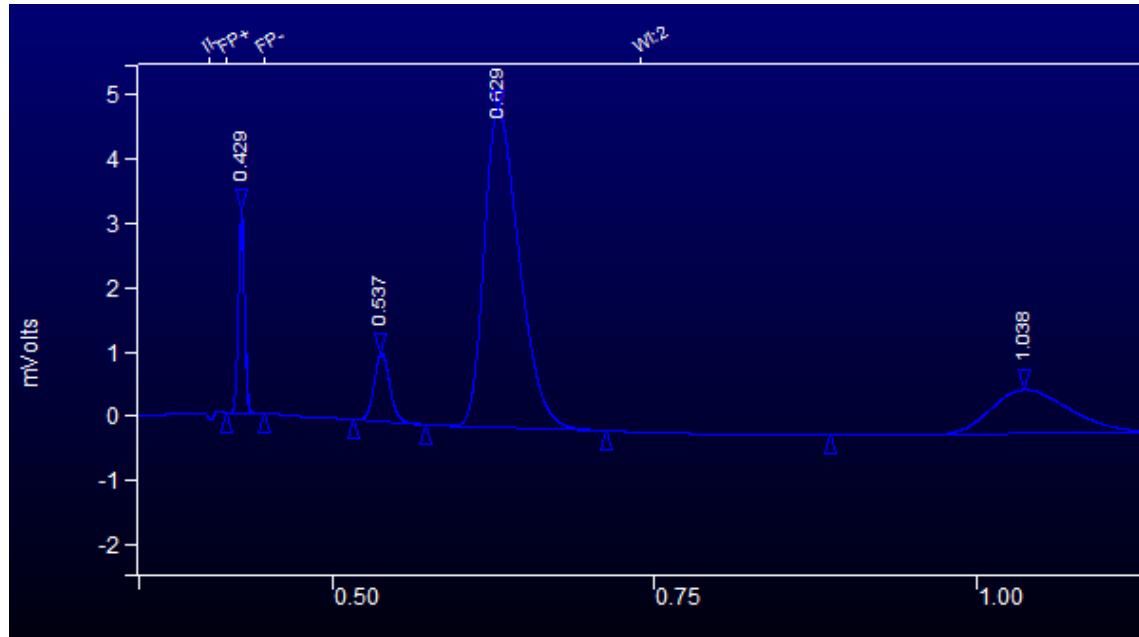


Figura II 7. Calibrado del canal B del micro cromatógrafo de gases

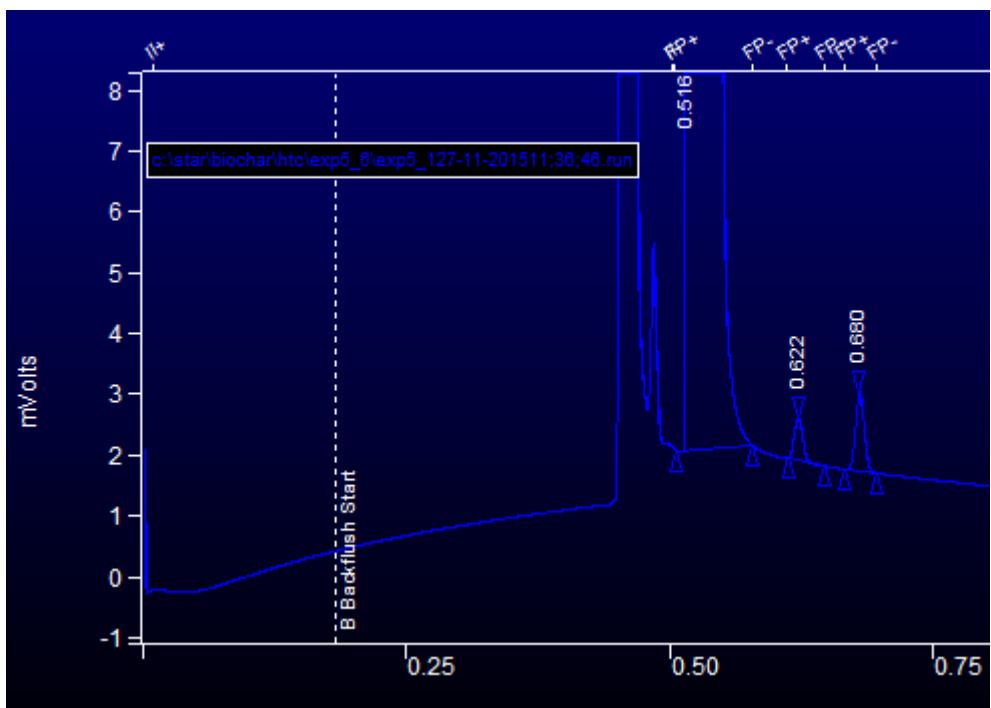


Figura II 8. Canal A del micro cromatógrafo de gases (experimento 4 – 200 °C, 12,5 h, 82,8 %)

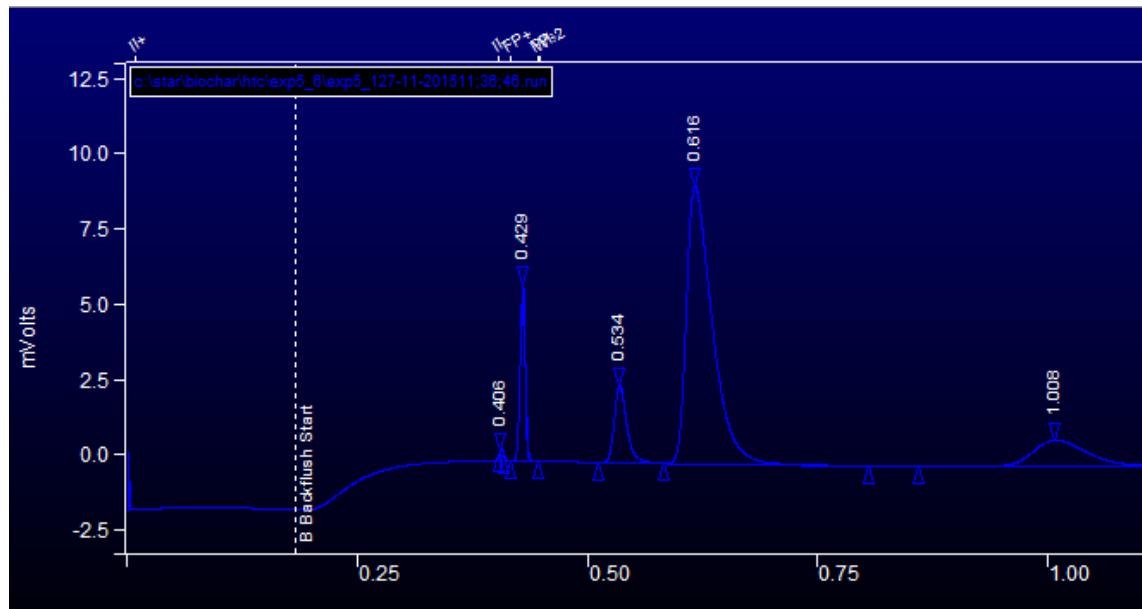


Figura II 9. Canal B del micro cromatógrafo de gases (experimento 4 – 200 °C, 12,5 h, 82,8 %)

Sección III. Gráficas de la evolución de la presión en función de la temperatura

Gráficas complementarias del apartado 4.4

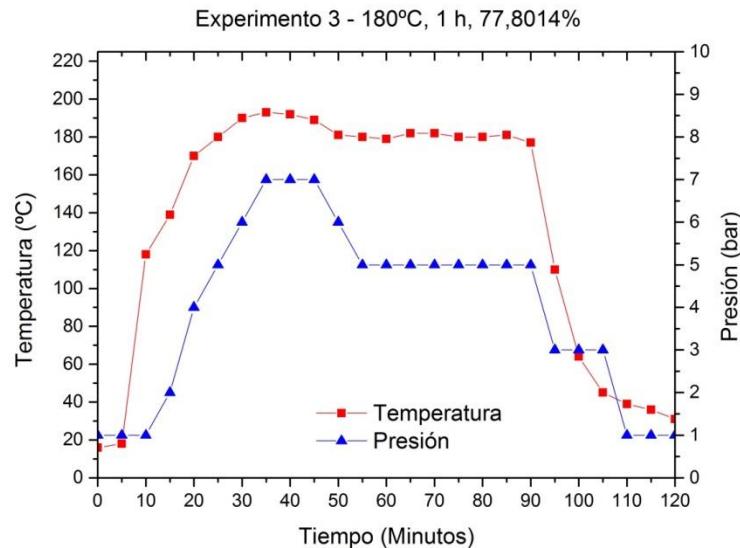


Figura II 10. Evolución de la presión en función de la temperatura del experimento 3

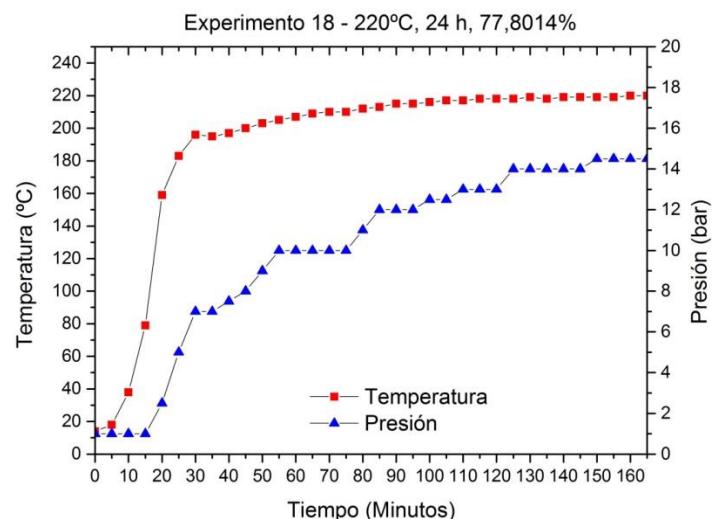


Figura II 11. Evolución de la presión en función de la temperatura del experimento 18

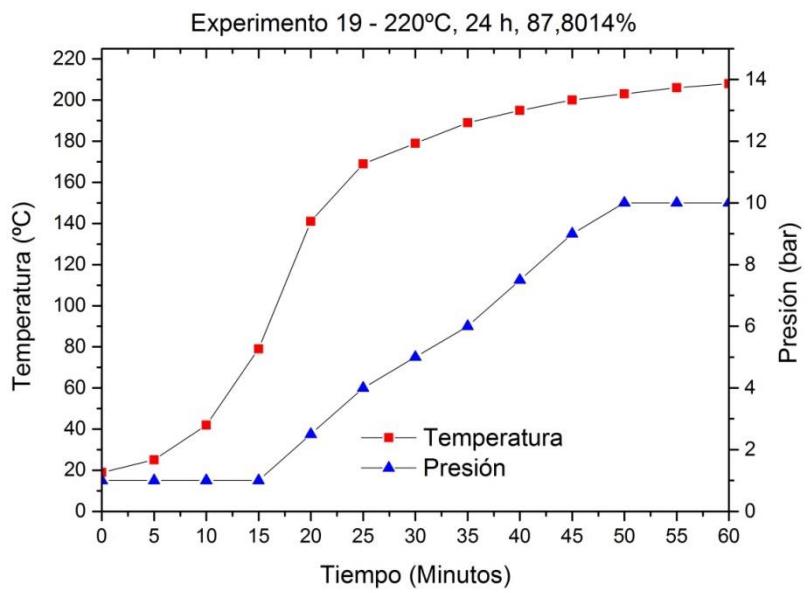


Figura II 12. Evolución de la presión en función de la temperatura del experimento 19

Sección IV. Tablas de los experimentos

Tabla II I. Experimento 1

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	180	% Humedad	77,80%		
tiempo (h)	24	% Sólidos	22,19%	Masa inicial de alperujo (g)	40,08
m_{alp} (g)	40,08	m_{bio} (g)	8,89	Agua añadida (g)	0

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,16	Erlenmeyer (g)	227,80
Embudo (g)	98,60	Goma (g)	12,16

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	29,92	$\gamma_{líquido}$	74,64%
m_{HC+w} (g)	15,77	γ_{HC} (bh)	13,31%
m_{HC} (g)	5,33	γ_{HC} (bs)	59,95%
m_{gas} (g)	4,82	γ_{gas}	12,04%

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)		
123,30	0,52	123,82		
114,65	0,51	115,16	γ_{FC}	14,61%
110,73	0,51	111,24		

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
123,40	0,42	81,01%	22,19%	2,37	17,98%
114,78	0,37	73,19%	22,19%	2,30	16,24%
110,87	0,37	71,96%	22,19%	2,32	15,97%
PROMEDIO		75,39%	PROMEDIO		16,73%
Desv. Estándar	0,049		Desv. Estándar	0,011	

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,10	0,09	17,76%	22,19%	2,37	3,94%
0,13	0,13	25,88%	22,19%	2,30	5,74%
0,14	0,13	26,67%	22,19%	2,32	5,92%
PROMEDIO		23,44%	PROMEDIO		5,20%
Desv. Estándar	0,049		Desv. Estándar	0,011	

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)
0,006	1,21%
0,004	0,92%
0,007	1,35%
PROMEDIO	1,16%
Desv. Estándar	0,002

Tabla II. Experimento 2

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	200	% Humedad	82,80%		
tiempo (h)	12° 30'	% Sólidos	17,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,54
m_{alp} (g)	32,97	m_{bio} (g)	5,67	Agua añadida (g)	7,40

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,16	Erlenmeyer (g)	227,80
Embudo (g)	98,71	Goma (g)	13,25

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	27,32	$\gamma_{líquido}$	82,88%
m_{HC+w} (g)	9,05	γ_{HC} (bh)	11,30%
m_{HC} (g)	3,72	γ_{HC} (bs)	65,74%
m_{gas} (g)	1,91	γ_{gas}	5,81%

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
26,20	0,51	26,71			
25,00	0,51	25,52	γ_{FC}		17,37%
25,61	0,50	26,12			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
26,33	0,38	74,34%	17,19%	2,97	12,78%
25,13	0,38	74,41%	17,19%	2,98	12,79%
25,75	0,36	73,46%	17,19%	2,92	12,63%
PROMEDIO		74,07%		PROMEDIO	12,73%
Desv. Estándar	0,005			Desv. Estándar	0,0009

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,13	0,12	25,40%	17,19%	2,97	4,36%
0,13	0,12	25,11%	17,19%	2,98	4,31%
0,13	0,12	25,72%	17,19%	2,92	4,42%
PROMEDIO		25,41%		PROMEDIO	4,37%
Desv. Estándar	0,003			Desv. Estándar	0,0005

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,001	0,25%			
0,002	0,46%			
0,004	0,81%			
PROMEDIO	0,51%	Desv. Estándar	0,002	

Tabla II III. Experimento 3

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	180	% Humedad	77,80%		
tiempo (h)	1	% Sólidos	22,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,75
m_{alp} (g)	25,75	m_{bio} (g)	5,71	Agua añadida (g)	0

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,40	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	135,70	Goma (g)	13,27		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	18,02	$\gamma_{líquido}$	70,00%		
m_{HC+w} (g)	19,92	γ_{HC} (bh)	19,00%		
m_{HC} (g)	4,89	γ_{HC} (bs)	85,61%		
m_{gas} (g)	2,83	γ_{gas}	10,99%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
114,64	0,51	115,16			
110,73	0,54	111,27	γ_{FC}		15,58%
26,17	0,51	26,69			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
114,75	0,40	79,26%	22,19%	2,92	17,59%
110,85	0,42	77,89%	22,19%	2,98	17,29%
26,27	0,41	79,73%	22,19%	2,94	17,69%
PROMEDIO		78,96%		PROMEDIO	17,52%
Desv. Estándar		0,009		Desv. Estándar	0,002

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,10	0,08	17,02%	22,19%	2,92	3,78%
0,12	0,09	17,75%	22,19%	2,98	3,94%
0,10	0,09	17,71%	22,19%	2,94	3,93%
PROMEDIO		17,49%		PROMEDIO	3,88%
Desv. Estándar		0,004		Desv. Estándar	0,0009

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,02	3,70%			
0,02	4,35%			
0,01	2,55%			
PROMEDIO	3,53%	Desv. Estándar	0,009	

Tabla II IV. Experimento 4

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	200	% Humedad	82,80%		
tiempo (h)	12° 30'	% Sólidos	17,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,59
m_{alp} (g)	33,03	m_{bio} (g)	5,68	Agua añadida (g)	7,4

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,16	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,59	Goma (g)	13,27		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	26,24	$V_{líquido}$	79,45%		
m_{HC+w} (g)	9,36	V_{HC} (bh)	10,41%		
m_{HC} (g)	3,44	V_{HC} (bs)	60,56%		
m_{gas} (g)	3,34	V_{gas0}	10,12%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
110,73	0,52	111,25			
114,64	0,50	115,15	γ_{Fc}		14,63%
25,89	0,50	26,40			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
110,87	0,38	73,72%	17,19%	3,05	12,67%
114,77	0,38	75,47%	17,19%	2,94	12,98%
26,02	0,38	75,31%	17,19%	2,93	12,95%
PROMEDIO		74,83%		PROMEDIO	12,87%
Desv. Estándar	0,009			Desv. Estándar	0,001

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,13	0,12	23,99%	17,19%	3,05	4,12%
0,12	0,11	22,39%	17,19%	2,94	3,85%
0,12	0,11	23,31%	17,19%	2,93	4,01%
PROMEDIO		23,23%		PROMEDIO	3,99%
Desv. Estándar	0,007			Desv. Estándar	0,001

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,01	2,28%			
0,01	2,12%			
0,007	1,36%			
PROMEDIO	1,92%	Desv. Estándar	0,005	

Tabla II V. Experimento 5

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	180	% Humedad	87,80%		
tiempo (h)	24	% Sólidos	12,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,10
m_{alp} (g)	45,69	m_{bio} (g)	5,57	Agua añadida (g)	20,6

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,36	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	135,70	Goma (g)	13,27		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	38,32	$\gamma_{líquido}$	83,88%		
m_{HC+w} (g)	19,56	γ_{HC} (bh)	8,17%		
m_{HC} (g)	3,736	γ_{HC} (bs)	67,03%		
m_{gas} (g)	3,62	γ_{gas}	7,94%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
114,65	0,54	115,20			
110,74	0,51	111,25	γ_{FC}		15,63%
25,89	0,53	26,43			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
114,78	0,42	76,71%	12,19%	4,49	9,35%
110,86	0,39	75,67%	12,19%	4,23	9,23%
26,03	0,40	75,39%	12,19%	4,41	9,19%
PROMEDIO		75,93%	PROMEDIO		9,26%
Desv. Estándar		0,007	Desv. Estándar		0,0008

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,12	0,12	22,41%	12,19%	4,49	2,73%
0,12	0,11	22,65%	12,19%	4,23	2,76%
0,13	0,11	22,20%	12,19%	4,41	2,70%
PROMEDIO		22,42%	PROMEDIO		2,73%
Desv. Estándar		0,002	Desv. Estándar		0,0002

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,004	0,87%			
0,008	1,66%			
0,012	2,39%			
PROMEDIO	1,64%	Desv. Estándar	0,007	

Tabla II VI. Experimento 6

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	180	% Humedad	87,80%		
tiempo (h)	1	% Sólidos	12,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,28
m_{alp} (g)	46,01	m_{bio} (g)	5,61	Agua añadida (g)	20,7

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,16	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,59	Goma (g)	13,27		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	37,31	$\gamma_{líquido}$	81,18%		
m_{HC+w} (g)	15,70	γ_{HC} (bh)	9,64%		
m_{HC} (g)	4,43	γ_{HC} (bs)	79,02%		
m_{gas} (g)	4,22	γ_{gas}	9,17%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
110,73	0,50	111,24			
114,64	0,53	115,17	γ_{FC}		15,25%
25,90	0,50	26,40			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
110,84	0,39	78,85%	12,19%	4,12	9,61%
114,76	0,41	78,37%	12,19%	4,34	9,56%
26,00	0,40	80,03%	12,19%	4,12	9,76%
PROMEDIO		79,08%	PROMEDIO		9,64%
Desv. Estándar		0,008	Desv. Estándar		0,001

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,10	0,09	18,70%	12,19%	4,12	2,28%
0,11	0,10	18,92%	12,19%	4,34	2,30%
0,10	0,09	18,05%	12,19%	4,12	2,20%
PROMEDIO		18,56%	PROMEDIO		2,26%
Desv. Estándar		0,004	Desv. Estándar		0,0005

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,01	2,44%			
0,01	2,69%			
0,009	1,90%			
PROMEDIO	2,35%	Desv. Estándar	0,004	

Tabla II VII. Experimento 7

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	200	% Humedad	82,80%		
tiempo (h)	12° 30'	% Sólidos	17,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,21
m_{alp} (g)	32,54	m_{bio} (g)	5,59	Aqua añadida (g)	7,3

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,38	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	135,70	Goma (g)	13,27		

Resultados HTC

m_{líquido} (g)	25,62	V_{líquido}	78,76%		
m_{HC+w} (g)	17,14	V_{HC} (bh)	11,42%		
m_{HC} (g)	3,71	V_{HC} (bs)	66,43%		
m_{gas} (g)	3,19	V_{gas}	9,81%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
114,65	0,51	115,17			
110,74	0,50	111,24	γ_{FC}		17,65%
22,46	0,51	22,98			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
114,79	0,38	73,75%	17,19%	3,01	12,68%
110,88	0,36	73,24%	17,19%	2,92	12,59%
22,60	0,37	73,07%	17,19%	2,98	12,56%
PROMEDIO		73,35%		PROMEDIO	12,61%
Desv. Estándar		0,003		Desv. Estándar	0,0006

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,13	0,13	25,60%	17,19%	3,01	4,40%
0,13	0,13	26,18%	17,19%	2,92	4,50%
0,13	0,12	24,85%	17,19%	2,98	4,27%
PROMEDIO		25,54%		PROMEDIO	4,39%
Desv. Estándar		0,006		Desv. Estándar	0,001

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,003	0,63%			
0,002	0,57%			
0,010	2,06%			
PROMEDIO	1,09%	Desv. Estándar	0,008	

Tabla II VIII. Experimento 8

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	180	% Humedad	77,80%		
tiempo (h)	1	% Sólidos	22,19%	Masa inicial de aleprujo (g)	25,51
m_{alp} (g)	25,51	m_{bio} (g)	5,66	Agua añadida (g)	0

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,16	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,59	Goma (g)	13,27		

Resultados HTC

m_{líquido} (g)	18,62	V_{líquido}	73,01%		
m_{HC+w} (g)	15,37	V_{HC} (bh)	16,62%		
m_{HC} (g)	4,24	V_{HC} (bs)	74,89%		
m_{gas} (g)	2,64	V_{gas}	10,35%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
110,74	0,52	111,26			
26,18	0,25	26,43	y_{FC}		14,29%
22,47	0,25	22,72			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
110,84	0,42	81,70%	22,19%	2,34	18,13%
26,23	0,19	77,84%	22,19%	1,13	17,28%
22,52	0,20	79,64%	22,19%	1,15	17,67%
PROMEDIO			79,73%	PROMEDIO	17,69%
Desv. Estándar			0,02	Desv. Estándar	
				0,004	

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,09	0,08	15,91%	22,19%	2,34	3,53%
0,05	0,05	21,00%	22,19%	1,13	4,66%
0,05	0,04	18,13%	22,19%	1,15	4,02%
PROMEDIO			18,35%	PROMEDIO	4,07%
Desv. Estándar			0,02	Desv. Estándar	
				0,005	

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,012	2,38%			
0,002	1,14%			
0,005	2,22%			
PROMEDIO	1,91%	Desv. Estándar	0,006	

Tabla II IX. Experimento 9

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	180	% Humedad	77,80%		
tiempo (h)	24	% Sólidos	22,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,65
m_{alp} (g)	25,65	m_{bio} (g)	5,69	Agua añadida (g)	0

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,16	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,59	Goma (g)	13,27		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	18,74	$\gamma_{líquido}$	73,06%		
m_{HC+w} (g)	7,86	γ_{HC} (bh)	14,13%		
m_{HC} (g)	3,62	γ_{HC} (bs)	63,65%		
m_{gas} (g)	3,28	γ_{gas}	12,80%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
25,60	0,52	26,13			
26,82	0,53	27,36	γ_{FC}		14,08%
24,98	0,50	25,49			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
25,73	0,40	76,28%	22,19%	2,38	16,93%
26,95	0,41	77,00%	22,19%	2,41	17,09%
25,09	0,39	78,42%	22,19%	2,29	17,40%
PROMEDIO		77,23%		PROMEDIO	17,14%
Desv. Estándar		0,01		Desv. Estándar	0,002

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,12	0,11	22,35%	22,19%	2,38	4,96%
0,12	0,11	21,47%	22,19%	2,41	4,76%
0,11	0,10	19,98%	22,19%	2,29	4,43%
PROMEDIO		21,27%		PROMEDIO	4,72%
Desv. Estándar		0,01		Desv. Estándar	0,002

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,007	1,36%			
0,008	1,51%			
0,008	1,59%			
PROMEDIO	1,48%	Desv. Estándar	0,001	

Tabla II X. Experimento 10

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	180	% Humedad	87,80%		
tiempo (h)	1	% Sólidos	12,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,72
m_{alp} (g)	46,81	m_{bio} (g)	5,71	Agua añadida (g)	21,1

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,16	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,60	Goma (g)	13,26		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	38,03	$\gamma_{líquido}$	81,23%		
m_{HC+w} (g)	26,76	γ_{HC} (bh)	10,10%		
m_{HC} (g)	4,73	γ_{HC} (bs)	82,85%		
m_{gas} (g)	4,05	γ_{gas}	8,66%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
25,89	0,50	26,39			
25,90	0,56	26,47	γ_{FC}		15,59%
26,18	0,51	26,69			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
25,99	0,40	80,27%	12,19%	4,12	9,79%
26,02	0,44	79,92%	12,19%	4,61	9,75%
26,29	0,40	78,10%	12,19%	4,21	9,52%
PROMEDIO		79,43%	PROMEDIO		9,68%
Desv.	0,01			Desv. Estándar	0,001
Estándar					

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,09	0,08	17,60%	12,19%	4,12	2,14%
0,11	0,09	17,72%	12,19%	4,61	2,16%
0,11	0,09	18,97%	12,19%	4,21	2,31%
PROMEDIO		18,10%	PROMEDIO		2,20%
Desv.	0,007			Desv. Estándar	0,0009
Estándar					

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,01	2,12%			
0,01	2,34%			
0,01	2,92%			
PROMEDIO	2,46%	Desv.	0,004	Estándar

Tabla II XI. Experimento 11

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	200	% Humedad	82,80%		
tiempo (h)	12h 30'	% Sólidos	17,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,72
m_{alp} (g)	33,20	m_{bio} (g)	5,71	Agua añadida (g)	7,5

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,39	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	135,70	Goma (g)	12,16		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	25,03	$\gamma_{líquido}$	75,41%		
m_{HC+w} (g)	14,04	γ_{HC} (bh)	10,85%		
m_{HC} (g)	3,60	γ_{HC} (bs)	63,09%		
m_{gas} (g)	4,56	γ_{gas}	13,73%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
25,60	0,50	26,11			
24,99	0,50	25,49	γ_{FC}		16,78%
26,18	0,53	26,71			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
25,73	0,37	74,50%	17,19%	2,92	12,81%
25,12	0,36	72,98%	17,19%	2,92	12,55%
26,33	0,37	71,28%	17,19%	3,09	12,25%
PROMEDIO		72,92%		PROMEDIO	12,54%
Desv. Estándar		0,016		Desv. Estándar	0,002

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,12	0,12	24,16%	17,19%	2,92	4,15%
0,13	0,12	25,60%	17,19%	2,92	4,40%
0,15	0,14	26,95%	17,19%	3,09	4,63%
PROMEDIO		25,57%		PROMEDIO	4,39%
Desv. Estándar		0,01		Desv. Estándar	0,002

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,006	1,33%			
0,007	1,41%			
0,009	1,76%			
PROMEDIO	1,50%	Desv. Estándar	0,002	

Tabla II XII. Experimento 12

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	180	% Humedad	87,80%		
tiempo (h)	24	% Sólidos	12,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,07
m_{alp} (g)	45,62	m_{bio} (g)	5,56	Agua añadida (g)	20,6

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,16	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,59	Goma (g)	13,26		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	38,51	$\gamma_{líquido}$	84,42%		
m_{HC+w} (g)	9,86	γ_{HC} (bh)	7,11%		
m_{HC} (g)	3,24	γ_{HC} (bs)	58,32%		
m_{gas} (g)	3,86	γ_{gas}	8,46%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
25,91	0,51	26,42			
25,90	0,50	26,40	γ_{FC}		14,33%
26,83	0,53	27,36			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
26,03	0,38	75,66%	12,19%	4,18	9,23%
26,01	0,39	77,14%	12,19%	4,15	9,41%
26,97	0,39	73,52%	12,19%	4,39	8,96%
PROMEDIO		75,44%		PROMEDIO	9,20%
Desv.	0,018			Desv. Estándar	0,002
Estándar					

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,12	0,11	23,41%	12,19%	4,18	0,11%
0,11	0,11	22,10%	12,19%	4,15	0,09%
0,14	0,13	25,35%	12,19%	4,39	0,13%
PROMEDIO		23,62%		PROMEDIO	0,11%
Desv.	0,016			Desv. Estándar	0,0002
Estándar					

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,004	0,92%			
0,003	0,75%			
0,006	1,11%			
PROMEDIO	0,93%	Desv.	0,002	Estándar

Tabla II XIII. Experimento 13

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	220	% Humedad	77,80%		
tiempo (h)	1	% Sólidos	22,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,33
m_{alp} (g)	25,33	m_{bio} (g)	5,62	Agua añadida (g)	0

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,40	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	135,60	Goma (g)	13,26		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	16,73	$\gamma_{líquido}$	66,05%		
m_{HC+w} (g)	16,76	γ_{HC} (bh)	16,16%		
m_{HC} (g)	4,09	γ_{HC} (bs)	72,81%		
m_{gas} (g)	4,50	γ_{gas}	17,78%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
26,83	0,51	27,34			
24,99	0,50	25,50	γ_{FC}		14,85%
26,19	0,51	26,71			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
26,93	0,41	80,25%	22,19%	2,30	17,81%
25,10	0,39	78,40%	22,19%	2,29	17,40%
26,30	0,40	77,62%	22,19%	2,33	17,23%
PROMEDIO		78,76%	22,19%	PROMEDIO	17,48%
Desv. Estándar		0,013		Desv. Estándar	0,003

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,10	0,09	19,00%	22,19%	2,30	4,21%
0,11	0,10	19,66%	22,19%	2,29	4,36%
0,11	0,10	20,17%	22,19%	2,33	4,47%
PROMEDIO		19,61%		PROMEDIO	4,35%
Desv. Estándar		0,005		Desv. Estándar	0,001

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,00	0,74%			
0,00	1,92%			
0,01	2,20%			
PROMEDIO	1,62%	Desv. Estándar	0,007	

Tabla II XIV. Experimento 14

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	220	% Humedad	77,80%		
tiempo (h)	1	% Sólidos	22,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,33
m_{alp} (g)	25,33	m_{bio} (g)	5,62	Agua añadida (g)	0

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,16	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,60	Goma (g)	13,25		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	18,72	$\gamma_{líquido}$	73,92%		
m_{HC+w} (g)	9,87	γ_{HC} (bh)	14,79%		
m_{HC} (g)	3,74	γ_{HC} (bs)	66,66%		
m_{gas} (g)	2,85	γ_{gas}	11,27%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
25,61	0,51	26,13			
26,19	0,52	26,72	γ_{FC}		11,88%
25,00	0,50	25,50			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
25,74	0,39	75,79%	22,19%	2,32	16,82%
26,32	0,39	75,98%	22,19%	2,36	16,86%
25,12	0,37	75,52%	22,19%	2,25	16,76%
PROMEDIO		75,77%		PROMEDIO	16,82%
Desv.	0,002			Desv. Estándar	0,0001
Estándar					

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,12	0,11	22,70%	22,19%	2,32	5,04%
0,12	0,11	22,58%	22,19%	2,36	5,01%
0,12	0,03	6,13%	22,19%	2,25	1,36%
PROMEDIO		17,14%		PROMEDIO	3,80%
Desv.	0,095			Desv. Estándar	0,02
Estándar					

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,007	1,49%			
0,007	1,42%			
0,091	1,44%			
PROMEDIO	1,45%	Desv.	0,0003	Estándar

Tabla II XV. Experimento 15

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	220	% Humedad	77,80%		
tiempo (h)	24	% Sólidos	22,19%	Masa inicial de aleprujo (g)	25,25
m_{alp} (g)	25,25	m_{bio} (g)	5,60	Agua añadida (g)	0

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,17	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,60	Goma (g)	13,24		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	18,73	$\gamma_{líquido}$	74,20%		
m_{HC+w} (g)	7,38	γ_{HC} (bh)	14,05%		
m_{HC} (g)	3,54	γ_{HC} (bs)	63,31%		
m_{gas} (g)	2,96	γ_{gas}	11,74%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
22,46	0,53	23,00			
25,91	0,50	26,42	γ_{FC}		15,47%
25,90	0,53	26,43			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
22,64	0,36	67,18%	22,19%	2,42	14,91%
26,02	0,39	78,55%	22,19%	2,27	17,43%
26,07	0,36	67,74%	22,19%	2,39	15,03%
PROMEDIO		71,16%		PROMEDIO	15,79%
Desv. Estándar		0,064		Desv. Estándar	0,014

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,17	0,16	31,25%	22,19%	2,42	6,93%
0,10	0,10	19,80%	22,19%	2,27	4,39%
0,17	0,16	30,37%	22,19%	2,39	6,74%
PROMEDIO		27,14%		PROMEDIO	6,02%
Desv. Estándar		0,063		Desv. Estándar	0,01

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,008	1,56%			
0,008	1,64%			
0,010	1,88%			
PROMEDIO	1,69%	Desv. Estándar	0,001	

Tabla II XVI. Experimento 16

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	220	% Humedad	87,80%		
tiempo (h)	24	% Sólidos	12,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,28
m_{alp} (g)	46,01	m_{bio} (g)	5,61	Agua añadida (g)	20,7

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,16	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,60	Goma (g)	13,26		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	39,23	$\gamma_{líquido}$	85,26%		
m_{HC+w} (g)	7,60	γ_{HC} (bh)	7,14%		
m_{HC} (g)	3,28	γ_{HC} (bs)	58,58%		
m_{gas} (g)	3,49	γ_{gas}	7,58%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
25,90	0,52	26,43			
26,19	0,51	26,70	γ_{FC}		18,27%
25,61	0,50	26,11			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
26,06	0,36	69,51%	12,19%	4,32	8,47%
26,35	0,35	69,02%	12,19%	4,19	8,41%
25,77	0,34	68,91%	12,19%	4,14	8,40%
PROMEDIO		69,14%	PROMEDIO		8,43%
Desv.	0,003		Estándar	Desv. Estándar	0,0004

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,16	0,15	29,67%	12,19%	4,32	3,61%
0,15	0,15	30,27%	12,19%	4,19	3,69%
0,15	0,15	30,05%	12,19%	4,14	3,66%
PROMEDIO		30,00%	PROMEDIO		3,65%
Desv.	0,003		Estándar	Desv. Estándar	0,0003

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,004	0,81%			
0,003	0,70%			
0,005	1,02%			
PROMEDIO	0,84%	Desv.	0,001	Estándar

Tabla II XVII. Experimento 17

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	220	% Humedad	87,80%		
tiempo (h)	1	% Sólidos	12,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,53
m_{alp} (g)	46,46	m_{bio} (g)	5,66	Agua añadida (g)	20,9

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,15	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,59	Goma (g)	13,26		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	40,15	$\gamma_{líquido}$	86,42%		
m_{HC+w} (g)	9,90	γ_{HC} (bh)	8,09%		
m_{HC} (g)	3,76	γ_{HC} (bs)	66,36%		
m_{gas} (g)	2,54	γ_{gas}	5,48%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
24,99	0,50	25,50			
25,91	0,51	26,43	γ_{FC}		14,76%
22,46	0,50	22,96			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
25,11	0,39	77,87%	12,19%	4,16	9,49%
26,03	0,40	78,00%	12,19%	4,22	9,51%
22,58	0,38	76,91%	12,19%	4,11	9,38%
PROMEDIO		77,59%		PROMEDIO	9,46%
Desv. Estándar		0,006		Desv. Estándar	0,0007

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,11	0,005	21,06%	12,19%	4,16	2,56%
0,11	0,004	21,11%	12,19%	4,22	2,57%
0,11	0,005	21,98%	12,19%	4,11	2,68%
PROMEDIO		21,38%		PROMEDIO	2,60%
Desv. Estándar		0,005		Desv. Estándar	0,0006

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,10	1,06%			
0,10	0,87%			
0,11	1,09%			
PROMEDIO	1,01%	Desv. Estándar	0,001	

Tabla II XVIII. Experimento 18

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	220	% Humedad	77,80%		
tiempo (h)	24	% Sólidos	22,19%	Masa inicial de aleprujo (g)	25,37
m_{alp} (g)	25,37	m_{bio} (g)	5,63	Agua añadida (g)	0

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,16	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,60	Goma (g)	13,26		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	19,78	$\gamma_{líquido}$	77,98%		
m_{HC+w} (g)	8,09	γ_{HC} (bh)	13,68%		
m_{HC} (g)	3,47	γ_{HC} (bs)	61,63%		
m_{gas} (g)	2,11	γ_{gas}	8,33%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
22,46	0,54	23,01			
24,99	0,52	25,52	γ_{FC}		19,88%
25,91	0,51	26,43			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
22,64	0,37	67,85%	22,19%	2,45	15,06%
25,16	0,35	68,26%	22,19%	2,34	15,15%
26,08	0,34	66,90%	22,19%	2,31	14,85%
PROMEDIO		67,67%		PROMEDIO	15,02%
Desv. Estándar		0,007		Desv. Estándar	0,001

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,17	0,16	30,84%	22,19%	2,45	6,84%
0,16	0,15	30,41%	22,19%	2,34	6,75%
0,17	0,16	31,81%	22,19%	2,31	7,06%
PROMEDIO		31,02%		PROMEDIO	6,88%
Desv. Estándar		0,007		Desv. Estándar	0,001

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,007	1,30%			
0,006	1,32%			
0,006	1,28%			
PROMEDIO	1,30%	Desv. Estándar	0,0002	

Tabla II XIX. Experimento 19

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	220	% Humedad	87,80%		
tiempo (h)	24	% Sólidos	12,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,79
m_{alp} (g)	46,94	m_{bio} (g)	5,72	Agua añadida (g)	21,1

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,15	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,59	Goma (g)	13,25		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	41,60	$\gamma_{líquido}$	88,62%		
m_{HC+w} (g)	9,33	γ_{HC} (bh)	7,30%		
m_{HC} (g)	3,42	γ_{HC} (bs)	59,85%		
m_{gas} (g)	1,91	γ_{gas}	4,07%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
26,19	0,51	26,71			
25,61	0,50	26,12	γ_{FC}		18,32%
25,90	0,50	26,40			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
26,35	0,36	70,12%	12,19%	4,24	8,55%
25,76	0,35	69,39%	12,19%	4,15	8,46%
26,05	0,35	69,69%	12,19%	4,14	8,50%
PROMEDIO		69,74%		PROMEDIO	8,50%
Desv.	0,003			Desv. Estándar	0,0004
Estándar					

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,15	0,15	29,19%	12,19%	4,24	3,56%
0,15	0,15	29,75%	12,19%	4,15	3,62%
0,15	0,14	29,35%	12,19%	4,14	3,58%
PROMEDIO		29,43%		PROMEDIO	3,59%
Desv.	0,002			Desv. Estándar	0,0003
Estándar					

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)				
0,003	0,67%				
0,004	0,84%				
0,004	0,94%				
PROMEDIO	0,82%	Desv.	0,001	Estándar	

Tabla II XX. Experimento 20

Condiciones iniciales

Temperatura (°C)	220	% Humedad	87,80%		
tiempo (h)	1	% Sólidos	12,19%	Masa inicial de alperujo (g)	25,39
m_{alp} (g)	46,20	m_{bio} (g)	5,63	Agua añadida (g)	20,8

Masa instrumentos

Peso filtro (g)	0,16	Erlenmeyer (g)	227,80		
Embudo (g)	98,59	Goma (g)	13,25		

Resultados HTC

$m_{líquido}$ (g)	40,37	$\gamma_{líquido}$	87,37%		
m_{HC+w} (g)	8,14	γ_{HC} (bh)	7,64%		
m_{HC} (g)	3,53	γ_{HC} (bs)	62,63%		
m_{gas} (g)	2,30	γ_{gas}	4,98%		

Análisis inmediato

m_c (g)	m_{HC} (g)	Masa Total (g)			
25,90	0,50	26,40			
25,00	0,51	25,51	γ_{FC}		14,08%
22,46	0,52	22,98			

Volátiles

Masa Total sin volátiles (g)	Masa Volátiles (g)	% Volátiles (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% Volátiles (bh)
26,01	0,39	77,78%	12,19%	4,12	9,48%
25,11	0,40	77,78%	12,19%	4,24	9,48%
22,58	0,40	76,68%	12,19%	4,28	9,35%
PROMEDIO		77,41%		PROMEDIO	9,44%
Desv. Estándar		0,006		Desv. Estándar	0,0007

Carbono fijo

Masa C fijo + Cenizas (g)	Masa C fijo (g)	% C fijo (bs)	% Sólidos	Masa Húmeda (g)	% C fijo (bh)
0,11	0,10	21,32%	12,19%	4,12	2,60%
0,11	0,11	21,22%	12,19%	4,24	2,58%
0,12	0,11	22,33%	12,19%	4,28	2,72%
PROMEDIO		21,62%		PROMEDIO	2,63%
Desv. Estándar		0,006		Desv. Estándar	0,0007

Cenizas

Masa Cenizas (g)	% Cenizas (bs)			
0,004	0,89%			
0,005	0,98%			
0,005	0,97%			
PROMEDIO	0,95%	Desv. Estándar	0,0005	

Tabla II XXI. Tabla global de resultados

Exp	β_1	β_2	β_3	$\gamma_{HC(bs)}$	%FC	γ_{FC}	%N	%C	%H	%S	%O	H:C	O:C	γ_{liq}	%Aqua	%C.org	γ_{gas}	CO_2^7	CO^8	CO_2/CO
Alp	-	-	-	-	19,5	-	1,4	56,1	7,4	0,2	31,0	1,5	0,4	-	-	-	-	-	-	
1	-1	-1	+1	59,9	23,4	14,6	2,7	68,4	7,7	0,3	19,5	1,3	0,2	74,6	81,2	18,7	12,0	74,22	-	-
2	0	0	0	65,7	25,4	17,3	1,0	65,7	7,4	0,3	24,9	1,3	0,3	82,9	91,8	8,1	5,8	66,04	-	-
3	-1	-1	-1	85,6	17,5	15,5	5,4	59,9	7,9	0,2	22,9	1,5	0,3	70,0	74,5	25,4	10,9	63,25	3,57	17,68
4	0	0	0	60,5	23,2	14,6	1,1	68,2	8,1	0,4	20,4	1,4	0,2	79,4	86,7	13,3	10,1	69,86	-	-
5	-1	+1	+1	67,0	22,4	15,6	1,4	63,8	7,5	0,4	25,2	1,4	0,3	83,9	83,3	16,7	7,9	71,79	2,47	29,07
6	-1	+1	-1	79,0	18,5	15,2	0,5	52,6	7,3	0,1	37,1	1,6	0,5	81,2	87,1	12,8	9,1	55,83	3,00	18,57
7	0	0	0	66,4	25,5	17,6	1,3	65,7	8,1	0,2	23,4	1,5	0,2	78,7	82,3	17,6	9,8	68,67	4,58	15,00
8	-1	-1	-1	74,9	18,3	14,3	1,0	55,2	7,3	0,3	34,3	1,6	0,4	73,0	82,2	17,8	10,3	59,40	2,79	21,28
9	-1	-1	+1	63,6	21,2	14,1	1,2	64,8	7,9	0,3	24,3	1,4	0,3	73,0	83,6	16,3	12,8	71,62	2,23	32,12
10	-1	+1	-1	82,8	18,1	15,6	1,4	62,6	8,4	0,3	24,8	1,6	0,3	81,2	84,9	15,0	8,6	58,10	-	-
11	0	0	0	63,0	25,5	16,7	1,3	68,2	7,9	0,3	20,7	1,4	0,2	75,4	89,0	10,9	13,7	68,55	4,40	15,55
12	-1	+1	+1	58,3	23,6	14,3	1,2	65,6	7,8	0,3	24,2	1,4	0,2	84,4	88,7	11,2	8,4	72,73	2,71	26,78
13	+1	-1	-1	72,8	19,6	14,8	0,7	60,2	7,4	0,3	29,7	1,4	0,3	66,0	97,2	2,8	17,8	53,31	-	-
14	+1	-1	-1	66,6	17,1	11,9	1,2	63,8	7,7	0,2	19,8	1,4	0,2	73,9	92,7	7,3	11,2	60,52	-	-
15	+1	-1	+1	63,3	27,1	15,4	1,1	67,5	7,3	0,3	22,0	1,3	0,2	74,2	80,2	19,7	11,7	72,02	-	-
16	+1	+1	+1	58,6	30,0	18,3	1,1	69,4	7,6	0,3	20,6	1,3	0,2	85,2	85,0	14,9	7,6	73,64	2,39	30,71
17	+1	+1	-1	66,3	21,4	14,7	1,1	65,1	8,3	0,2	24,2	1,5	0,3	86,4	82,6	17,4	5,5	67,42	-	-
18	+1	-1	+1	61,6	31,0	19,9	1,3	70,7	7,8	0,2	18,6	1,3	0,2	77,9	84,3	15,6	8,3	78,42	1,61	48,64
19	+1	+1	+1	59,8	29,4	18,3	1,0	69,3	7,8	0,3	20,6	1,3	0,2	88,6	87,4	12,5	4,1	81,55	1,75	46,41
20	+1	+1	-1	62,6	21,6	14,1	1,2	65,9	7,6	0,3	23,9	1,4	0,2	87,3	86,6	13,3	4,9	78,72	-	-

⁷ Porcentaje volumétrico de CO_2 en base libre de N_2

⁸ Porcentaje volumétrico de CO en base libre de N_2