



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



CSIC  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

# El proceso de carbonización hidrotermal aplicado a la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos

---

TESIS DE MÁSTER  
QUÍMICA SOSTENIBLE

***Realizada por:***

Estefanía Ponce Ballester

***Dirigida por:***

Prof. Avelino Corma Canós

Dr. Michael Renz

**Valencia, Julio de 2012**

---

## Índice

1	Introducción .....	3
1.1	Química Sostenible.....	3
1.2	Biomasa: importancia de las materias primas renovables .....	5
1.2.1	Composición de la biomasa.....	7
1.2.2	Principales fuentes de obtención de biomasa .....	12
1.3	Tecnologías de conversión químico-térmica de la biomasa .....	18
1.3.1	Combustión .....	18
1.3.2	Gasificación .....	19
1.3.3	Pirólisis .....	20
1.3.4	Torrefacción .....	22
1.3.5	HTC .....	24
1.3.6	Comparativa entre las técnicas de tratamiento térmico .....	29
1.4	Posibles usos del carbono de HTC.....	31
1.4.1	Generación de óxidos metálicos nanoestructurados.....	31
1.4.2	Catálisis.....	32
1.4.3	Adsorción.....	33
1.4.4	Carbón de HTC como secuestrador de CO <sub>2</sub> .....	33
1.4.5	Almacenamiento de energía eléctrica .....	34
1.4.6	Aplicaciones de carbón de HTC en agricultura.....	35
1.4.7	Fotocatálisis.....	35
2	Objetivo principal .....	36
3	Procedimiento experimental .....	37
3.1	Descripción del reactor .....	37
3.2	Procedimiento experimental del proceso HTC .....	38
3.3	Análisis de los productos del carbón.....	39
3.3.1	Análisis elemental .....	39

---

3.3.2	Determinación de volátiles .....	39
3.3.3	Determinación de cenizas .....	41
3.3.4	Cálculo del poder calorífico superior .....	42
4	Resultados y conclusiones.....	44
4.1	Experimentos de carbonización hidrotermal.....	44
4.2	Determinación de cenizas y material volátil .....	47
4.3	Determinación de la composición elemental de los carbones .....	49
4.4	Determinación de PCS de los carbones.....	50
4.5	Caracterización de carbones HTC.....	51
4.6	Conclusiones.....	57
5	Bibliografía: .....	59

# 1 Introducción

## 1.1 Química Sostenible

Se define como química sostenible aquella química que se dedica al diseño de productos y procesos químicos que resulten medioambientalmente favorables y que reduzcan o incluso eliminen la producción de subproductos de reacción. La Comisión Mundial del Medio Ambiente y Desarrollo, define el desarrollo sostenible como aquel que satisface las necesidades del presente sin comprometer las necesidades de generaciones futuras.

Paul T. Anastas y John C. Warner en 1998 publicaron el libro “Green Chemistry: theory and practice”, en el cual, definieron los doce principios de la química sostenible:

- 1. *Prevención de formación de residuos***
- 2. *Economía atómica (minimizar subproductos)***
- 3. *Generar en la reacción productos con toxicidad reducida***
- 4. *Generar productos eficaces pero no tóxicos***
- 5. *Reducir el uso de sustancias auxiliares***
- 6. *Disminuir el consumo energético***
- 7. *Utilización de materias primas renovables***
- 8. *Evitar derivatización innecesaria***
- 9. *Desarrollar metodologías analíticas para monitorización a tiempo real***
- 10. *Generar productos biodegradables***
- 11. *Potenciación de la catálisis***
- 12. *Minimizar el potencial de accidentes químicos***

El primer principio es la prevención de formación de residuos, se debe abogar por reacciones que eviten la formación de productos no deseados y de esta forma evitar tratar subproductos de reacción.

Dicho principio va directamente relacionado con el segundo principio de la química sostenible, el concepto de economía atómica, si se evita la formación de subproductos de reacción, se evita tener que tratar a los mismos como residuos.

El tercer principio de la química verde habla de generar productos de toxicidad reducida. Este principio, conjuntamente con el principio número cuatro, el de generar productos eficaces pero no tóxicos, reseñan la necesidad de evitar la manipulación de productos tóxicos debido al efecto perjudicial que los mismos causan en el organismo.

El principio número cinco habla del uso de sustancias auxiliares, y la necesidad de reducir las mismas.

El principio número seis indica que es necesario reducir el consumo energético. Evitando procesos auxiliares y trabajando en condiciones más suaves, se puede lograr un ahorro energético considerable.

El principio número siete habla de la utilización de materias primas renovables. El uso de biomasa como materia prima resulta de gran interés, no sólo por el ahorro económico que puede significar sino también porque en muchos casos se puede recurrir a materias primas al alcance de todo el mundo sin estar su precio condicionado a los países productores de las mismas.

El principio número ocho trata de evitar la derivatización innecesaria, así como el principio número nueve que habla de técnicas analíticas de monitorización a tiempo real.

El principio número diez pretende que se generen productos biodegradables, y por tanto amigables con el medioambiente. Además dicho principio comparte la filosofía del principio número uno así como del número dos y números tres y cuatro. Si se generan productos de reacción biodegradables, no será necesario tratarlos como residuos especiales con lo que el coste del proceso se verá abaratado considerablemente, además la peligrosidad del proceso y la toxicidad serán mucho menores también.

La química sostenible también aboga por el uso de catalizadores para conseguir así mejores resultados, tal y como indica el principio número once.

Otro de los principales objetivos de la química sostenible es lograr minimizar los accidentes químicos, el principio número 12. Dicho principio comparte la filosofía del principio número diez, del número tres así como del cuatro y del siete.

El presente trabajo se basa en la utilización de materiales lignocelulósicos para la obtención de combustibles sólidos, a partir de un tratamiento térmico diferente a la pirólisis tradicional. Dicho trabajo se apoya en estos doce principios de la química sostenible.

---

Se pretende utilizar los residuos generados en otros procesos como materias primas. A su vez resulta un proceso neutro de emisiones de CO<sub>2</sub>, a diferencia de los procesos tradicionales que se describirán posteriormente.

## **1.2 Biomasa: importancia de las materias primas renovables**

Se consideran materias primas no renovables aquellas cuya velocidad de consumo es muy superior a su velocidad de regeneración, y por lo tanto, puede provocarse su agotamiento. Éste es el caso de los combustibles fósiles, tales como el carbón, el petróleo o el gas natural.

A lo largo de la historia han sido utilizados recursos no renovables como principales fuentes de energía, llegándose a calcular que las reservas de combustibles fósiles, se agotarán en un plazo de entre 50 y 100 años.

Entre las alternativas comunes al uso de combustibles fósiles tradicionales, se encontró una alternativa que a día de hoy es una de las más utilizadas para la generación de energía, las centrales nucleares. Países como Francia o Bélgica, entre otros, utilizan esta técnica para generar energía eléctrica a niveles cercanos al 50% de la electricidad total generada.<sup>[1]</sup>

La energía nuclear representa una alternativa a los combustibles fósiles, ya que disminuye el efecto del calentamiento global debido a la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> generadas fundamentalmente, por la quema de combustibles fósiles.

Sin embargo, debido a los accidentes acontecidos en los últimos años, como por ejemplo el de Fukushima, y la exposición radiactiva que se genera en un accidente nuclear de dichas características, los miedos se han hecho más latentes y la imagen de las mismas se ha visto dañada.

Además, apenas resulta favorable, medioambientalmente hablando, debido a que la principal fuente de emisiones de CO<sub>2</sub> se genera debido al transportarte por carretera y la energía nuclear casi no se utiliza como combustible para vehículos. Por otro lado, aunque resulte rentable debido a que la relación de energía obtenida y cantidad de combustible consumido es positiva, los costes de construcción de una central nuclear y puesta en marcha son muy elevados y el tiempo de vida útil de las mismas es reducido.<sup>[2]</sup>

Por tanto, se deberá recurrir a recursos naturales renovables capaces de generar energía de una manera más amigable con el medio ambiente cuyos procesos de producción resulten favorables.

Los recursos naturales renovables son aquellos que se mantienen de forma constante en la naturaleza ya que resultan cíclicos, siempre y cuando el ser humano sea capaz de su regeneración. Es decir, aunque el ser humano consuma los recursos naturales, es posible reponer los mismos manteniendo así un flujo continuo.

Las plantas, los animales, el agua, o el suelo cultivable, entre otros, son recursos renovables siempre que sean explotados de forma que se permita su regeneración o bien natural o bien inducida por el hombre. Otros de estos recursos, como el aire, la luz solar, o el viento están disponibles de forma continuada independientemente del consumo de las mismas.

En una época como la actual, en la que se hacen necesarias fuentes de energía disponibles para el ser humano, se necesita una alternativa renovable de materias primas.

El consumo energético de una persona común es muy elevado, basta analizar la energía que se consume por persona en los procesos cotidianos.

Aunque las reservas de fuentes de energía tradicionales aún puedan durar muchos años, el procesado de dichos recursos está resultando más costoso en la actualidad debido a que para, por ejemplo, extraer petróleo, ahora los pozos deben de perforarse de una forma más profunda, aumentando el coste de dichas materias primas. Por otro lado, la calidad de las mismas también resulta menor debido a que se van gastando aquellos combustibles de mejor calidad y que más baratos resulten a las entidades petrolíferas.

Por tanto se deberá velar por la obtención de energías alternativas que disminuyan el impacto ambiental en la biosfera. En este aspecto la biomasa puede ser de utilidad debido a que en su procesado, la huella de carbono es neutra.

Las energías renovables, dependiendo de la procedencia de las mismas, pueden clasificarse como hidráulica, eólica, solar, geotérmica y la biomasa.

En el presente trabajo, se pretenden mostrar fuentes de biomasa capaces, después de un tratamiento, de competir directamente con los combustibles tradicionales. Para ello se describirá el concepto de biomasa así como la naturaleza física y química de las materias primas involucradas.

---

Por otro lado, se pretenderá realizar una comparativa real entre los diferentes procesos tradicionales en los que se hace uso de la biomasa, tales como la pirólisis o la torrefacción, para acabar comparándolo con el proceso HTC, proceso novedoso y respetuoso con el medio ambiente que podría ser una vía alternativa para el futuro.

### **1.2.1 Composición de la biomasa**

Las plantas toman las sales minerales, el agua, y el CO<sub>2</sub> del aire para alimentarse. En presencia de la luz solar son capaces de realizar la fotosíntesis obteniendo hidratos de carbono y liberando oxígeno a la atmósfera. La biomasa es el resultado del procesamiento de la materia orgánica durante la fotosíntesis. La biomasa puede obtenerse de forma natural o artificial, obteniéndose productos aptos para ser utilizados como combustible.

Según la Directiva 2003/30/CE, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte, se define biomasa como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales.<sup>[3]</sup>

Dentro de la definición anteriormente descrita se pueden englobar residuos y vertidos ganaderos, residuos sólidos urbanos, RSU, los lodos anaerobios de las estaciones depuradoras de aguas residuales, las EDAR, o residuos sólidos procedentes de las industrias agroforestales, entre otros.

La Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588, normativa relativa al uso de combustibles sólidos, define biomasa como todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización. Por tanto de aquí se debe excluir tanto el carbón como el petróleo o el gas, cuya composición y formación no se pueden englobar dentro del balance neutro de emisiones de CO<sub>2</sub>.

Respecto a los cultivos de origen de utilización de biomasa, deberán tenerse en cuenta las siguientes consideraciones:

- Los cultivos tendrán que tener alta productividad con costes asumibles, de esta forma la viabilidad económica de los mismos será sostenible, deben resultar rentables para el agricultor y para el propietario forestal.



- Deberán poseer las características apropiadas para el fin al que van a ser sometidas. Por ejemplo deberá tenerse en cuenta el poder calorífico.
- Tendrá que poseer un balance energético positivo, de forma que la energía que se genere con la biomasa deberá ser superior a la consumida para producirla. Es decir, la necesidad de un aporte energético mínimo a partir de fuentes no renovables.

La biomasa puede ser utilizada como combustible siempre y cuando se le realicen diversas transformaciones químicas y físicas. Se pueden emplear tanto para la producción de calor, energía eléctrica o carburante para el transporte. Este tipo de fuentes de materia prima pueden llegar a remplazar los compuestos petro-químicos y los combustibles fósiles en un futuro.

Se pueden encontrar desechos producidos tanto en actividades industriales, forestales y urbanas, que a su vez pueden ser utilizados para la generación de energía. Estos materiales lignocelulósicos, a diferencia con los productos químicos sintetizados a partir de combustibles fósiles, son renovables, no resultan caros y son amigables con el medio ambiente.

Los materiales lignocelulósicos pueden ser utilizados en aplicaciones térmicas, como climatización u otras aplicaciones industriales, también son usados para la fabricación de combustibles más elaborados, como astillas y pellets, para generar energía eléctrica o cogeneración.<sup>[4]</sup>

Las ventajas fundamentales del uso de materiales lignocelulósicos es que resultan bastante menos caros que los derivados del petróleo además no compiten directamente con la demanda alimentaria. Por otro lado se considera que el balance de CO<sub>2</sub> es neutro debido a que durante el quemado del carbón en las plantas de producción de energía, no se aumenta la huella del carbono más allá que la que emitirían las mismas en su proceso de fermentación y que además se ha consumido de la atmósfera durante su crecimiento en un tiempo reciente.

La biomasa lignocelulósica se compone de celulosa, hemicelulosa y lignina así como de otros compuestos minoritarios.

Cuando se habla de biomasa lignocelulósica, se refiere a aquella obtenida de los árboles, las pantas y la madera blanda o la madera dura.

- **Celulosa:**

La celulosa es el componente principal de las paredes celulares de las plantas, y es lo que le confiere la fuerza y estabilidad química de las plantas. La luz solar es absorbida durante el

proceso de fotosíntesis y queda almacenada en la planta en forma de celulosa. Es un polímero lineal altamente ordenado que representa aproximadamente el 50% del peso de la madera.

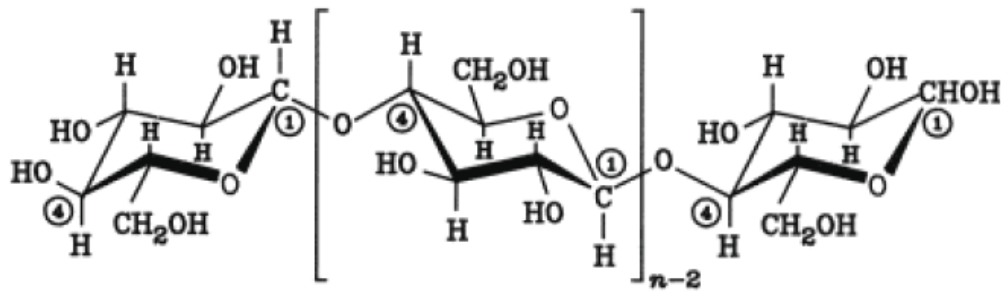


Figura 1 Celulosa

Muchas de las propiedades de la celulosa dependen de su grado de polimerización, considerándose que para el caso de la celulosa procedente de la madera, el grado de polimerización se encuentra entre 300 y 1700. La naturaleza de los enlaces entre las moléculas de glucosa permite que el polímero se encuentre en forma lineal con cadenas largas. Por otro lado, los grupos hidróxidos se ven distribuidos en ambos lados de los monómeros, permitiendo la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de celulosa. Los puentes de hidrógeno permiten la formación de un compuesto en el cual se encuentran cadenas paralelas unidas unas a otras.

La celulosa se puede encontrar tanto en forma cristalina como no cristalina y la coexistencia de varias cadenas poliméricas permiten la formación de microfibras que se unen formando fibras hasta obtener una estructura cristalina.

La celulosa es relativamente higroscópica capaz de absorber entre el 8–14 % del agua en condiciones atmosféricas de 20 °C y humedad relativa del 60%.

Sin embargo, se hincha con el agua pero resulta insoluble en agua. También es insoluble en una solución ácida diluida a bajas temperaturas. La solubilidad del polímero está altamente relacionada con el grado de hidrólisis alcanzado. Se consigue disolverla en soluciones ácidas concentradas, ya que se produce la degradación severa del polímero.

En soluciones básicas, la celulosa se hincha conforme se va fraccionando el polímero en trozos de bajo peso molecular.

### - **Hemicelulosa**

El término de hemicelulosa se utiliza para englobar a la familia de polisacáridos tales como los arabino-xilanos, glucanos, galactanos y otros que pueden ser encontrados en las paredes celulares de las plantas. Su composición y su estructura dependerán de la fuente de recolección y se debe tener cuidado para que no se modifique en la extracción.

El polímero de la hemicelulosa más común es el xilano. Hay aspectos importantes en la estructura y composición de la hemicelulosa tal como la carencia de cristalinidad, un alto grado de ramificaciones y la presencia de grupos acetilo conectados a la cadena polimérica.

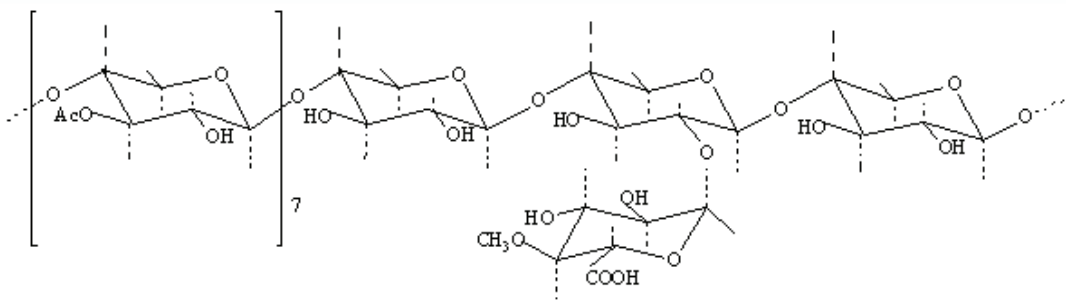


Figura 2 Hemicelulosa

La hemicelulosa extraída de las plantas posee un alto grado de diversidad de las moléculas tanto en su tamaño como composición y características másicas.

Por otro lado, el grado de polimerización no excede de 200 unidades. La hemicelulosa no es soluble en agua a bajas temperaturas, sin embargo, la hidrólisis empieza a temperaturas inferiores que la celulosa, a 150 °C. Además, la presencia de ácido mejora la solubilidad de la hemicelulosa en agua.

### - **Lignina**

La lignina presenta una estructura tridimensional con gran variedad de subunidades incluyendo diferentes éteres y uniones C-C. Es altamente resistente a la degradación, tanto química como biológica, lo que otorga una alta resistencia mecánica a la madera.

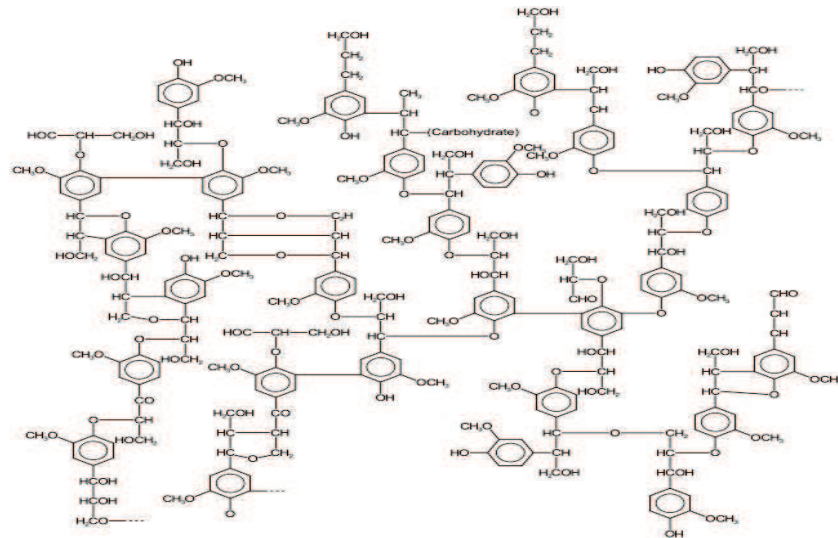
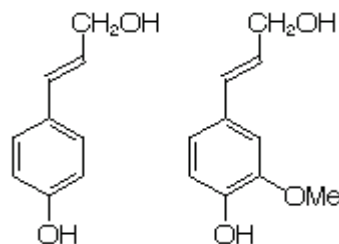


Figura 3 Lignina

Realizando la división entre madera dura o madera blanda, se puede identificar que la lignina de la madera blanda, está compuesta, en más del 90% de coniferilalcohol, siendo el resto *p*-coumarilalcohol.

Figura 4 *p*-coumaril alcohol, coniferil alcohol

Sin embargo, las maderas duras, presentan una composición más variable. La lignina en la madera presenta una red tridimensional insoluble, la cual juega un papel importante en la pared celular tanto en su resistencia como en su desarrollo, afectando tanto al transporte de agua como de nutrientes y metabolitos en la planta.

Algunos de los solventes en los cuales se disuelve la lignina son el dioxano, la acetona o la piridina entre otros. Sin embargo, la composición real de la lignocelulosa dependerá en gran parte de su origen. Hay una gran variación de la cantidad de lignina, hemicelulosa y celulosa en función de donde la misma provenga, de madera dura, de madera blanda o de hierba.<sup>[3,5]</sup>

A continuación se muestra una tabla de las principales fuentes de biomasa disponible y su composición:

**Tabla 1. Composición de materiales lignocelulósicos.<sup>[3]</sup>**

Materiales Lignocelulósicos	Celulosa [%]	Hemicelulosa [%]	Lignina [%]
Tallo de madera dura	40-55	24-40	18-25
Tallo de madera blanda	45-50	25-35	25-35
Cáscaras de frutos secos	25-30	25-30	30-40
Mazorca de maíz	45	35	15
Hierba	25-40	35-50	10-30
Papel	85-99		0-15
Paja de trigo	30	50	15
Todo tipo de deshechos	60	20	20
Hojas	15-20	80-85	0
Semillas de algodón	80-95	5-20	0
Papel de periódico	40-55	25-40	18-30
Sólidos de las Aguas residuales	8-15	No disponible	24-29
Residuos porcinos	6	28	No disponible
Abono sólido de ganadería	2-5	1-3.	3-6

## 1.2.2 Principales fuentes de obtención de biomasa

### 1.2.2.1 Residuos agrícolas y forestales

Los problemas fundamentales a los que se enfrenta el aprovechamiento de la biomasa procedente de residuos agrícolas y forestales son las dificultades de obtención de la misma. Tanto el proceso de extracción como manipulación y transporte puede resultar complicado o costoso.

Los residuos agrícolas y forestales resultan heterogéneos, ya que la composición de los mismos es variable, a su vez, el origen de los mismos también resulta bastante heterogéneo, ya que la dependencia de los mismos irá en función de la ubicación de los cultivos y el clima entre otros.

La biomasa forestal incluye a aquella generada en los montes que se puede utilizar tanto como materia prima o como combustible.<sup>[6]</sup> También se pueden definir como aquellos materiales lignocelulósicos que se producen en el monte y para los que no existe destino comercial establecido. Pero que aunque no tienen valor comercial, se pueden revalorizar al ser utilizados con fines energéticos.<sup>[7]</sup>

La madera posee un valor económico como material de construcción, por tanto no resultarán como producto de interés aquellas especies que tengan su aplicación en otros ámbitos. Cuando se hable de residuo forestal no se tendrá en cuenta la biomasa extraída directamente de los bosques, tales como la madera, el corcho, las resinas, el esparto u otros tipos de

biomasa de interés industrial, sino que se hará referencia a los residuos forestales e incluso a los residuos industriales procedentes de procesos afines.

La biomasa obtenida del aprovechamiento forestal comprende claras, podas, brotes y todo tipo de material extraído directamente, resulta un material heterogéneo. También se deben tener en cuenta los serrines, virutas, cortezas y pequeños trozos de madera procedentes de transformaciones industriales.

Dentro del monte bajo podemos destacar los brotes de cepa y especies que tradicionalmente se han utilizado para el uso de leñas o carbones, sin embargo, existen especies que por falta de recursos, no han sido eliminadas de los bosques, produciéndose incendios inesperados en los mismos.

Este tipo de biomasa suele quedar esparcida a lo largo del monte sin triturarse o agruparse ya que eso supone un coste adicional al proceso inicial. Por otro lado, los materiales quedan abandonados a lo largo del monte provocando un gran impacto ambiental e incluso pueden alterar la fauna de la zona así como provocar plagas o parásitos. La descomposición de este tipo de biomasa es muy lenta, y los grandes volúmenes de los mismos que suelen generarse en procesos de poda, hace necesaria la obtención de una solución que resulte rentable y permita el aprovechamiento eficaz de los recursos forestales.

Además con la limpieza en bosques, no sólo se reduce la suciedad en éstos sino que se evitan problemas mayores, tales como incendios y se consigue la generación de energía a partir de un residuo, que inicialmente no tendría otro fin, tratándolo en el proceso de HTC.

Dentro de los cultivos lignocelulósicos agrícolas, se puede distinguir entre los cultivos de secado tradicional, de regadío y lo que se denomina nuevas especies. La agricultura de secano, es aquella en la que el aporte de agua proviene de la lluvia, como es el caso de los cereales o las legumbres, entre otros. Sin embargo en el caso de la agricultura de regadío, es el agricultor el que realiza este aporte de agua de forma continuada a partir de métodos artificiales. Este tipo de cultivos requieren mucha cantidad de agua, como es el caso del arroz, la remolacha o verduras y hortalizas.

Tradicionalmente se han utilizado especies de la agricultura como los cereales, el aceite de colza o el de girasol entre otros. Este tipo de cultivos no resultan de especial interés en la actualidad para la producción de biomasa debido a que compiten directamente con la alimentación, por tanto se deberá abogar por la búsqueda de residuos lignocelulósicos dentro

del ámbito de los residuos generados a partir de la vida cotidiana, tanto a nivel forestal como agrícola o urbano.

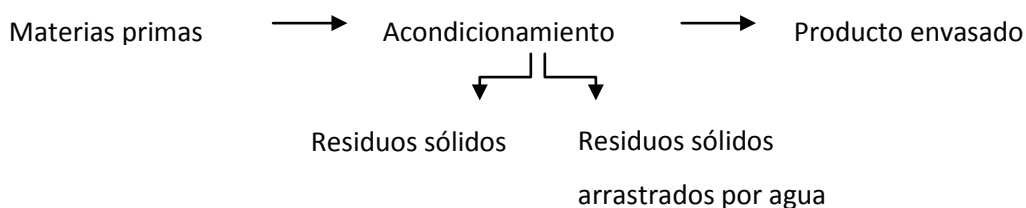
La característica fundamental de los residuos agrícolas es que presentan una gran heterogeneidad, lo cual puede llegar a ser negativo debido a que en muchos procesos se deberá de homogeneizar la biomasa para poder ser tratada. La naturaleza de los mismos será herbácea o leñosa en función del cultivo del que provengan. Los cultivos herbáceos pueden incluir pajas, tallos, cascarillas procedentes de cultivos hortícolas, y también los cultivos leñosos, los cuales corresponderán a restos de podas, plantas viejas, etc. Sin embargo, en el proceso objeto de estudio, HTC, dicha heterogeneidad no representa ningún inconveniente.

A continuación se muestra una tabla comparativa de actividades agrícolas tradicionales y los residuos que se generan en dicho proceso, que podrían ser utilizados como biomasa.<sup>[6]</sup>

**Tabla 2. Tipos de residuos generados por sectores industriales.**

Proceso de generación	Residuos
Fabricación e aceite de oliva	Alpechines, Orujo, Alperujo
Extracción de aceites de semillas	Cáscaras, Tortas
Preparación de arroz	Cascarillas
Fabricación de azúcar	Melazas, Bagazos, Lodos de depuradora
Elaboración de frutos secos	Cáscaras, Pieles
Industria vinícola	Raspones, Orujillos, Lías, Vinazas
Fabricación de alcoholes	Granillas, Hollejo, Orujillo, Vinazas
Fabricación de conservas vegetales	Residuos frescos, Huesos, Semillas, Pieles
Elaboración de cerveza y malta	Bagazo, Lodos de depuradora
Industrias del café	Marros, Cascarilla
Preparación de algodón	Semillas, Restos de desmotado

En las industrias conserveras se pueden incluir las industrias de tomate, espárragos, pimientos, alcachofas, cardo, champiñón, cerezas, etc. Este tipo de industrias generan gran cantidad de residuos sólidos, o bien directamente por descarte de la materia prima o bien procedente de los sólidos del agua de lavado:



**Figura 5 Diagrama de flujo del proceso de producción de conservas**

En este tipo de industrias, el residuo generado puede oscilar entre el 14–15% de residuo frente al producto comercializado. En el caso de la alcachofa este residuo asciende a un valor de entre 63 %. El pimiento del padrón produce un residuo del 63 % y el cardo y la acelga un 65% de residuo.

**Tabla 3. Porcentajes de residuos asociados a la industria conservera.**<sup>[8]</sup>

<b>Producto</b>	<b>Tipo de residuo</b>	<b>% de residuos Total</b>
Tomate	Pieles, pepitas, podrido	15
Pimiento piquillo	Corazones, restos piel	53
Pimiento morrón	Corazones, restos piel	63
Espárrago	Pieles	51
Alcachofa	Brácteas, tallos	63
Judía verde	Puntas	28
Champiñón	Cortes de raíz, dextrío	21
Puerro	Hojas, raíces	47
Brotos de ajo	Partes blancas	17
Borraja	Hojas	28
Cardo	Pencas, hojas, corazón	65
Acelga	Pencas, hojas	65
Espinaca	Hojas secas, amarillas	13
Melocotón	Pieles, huesos	25
Ciruela y albaricoque	Pieles, huesos	10

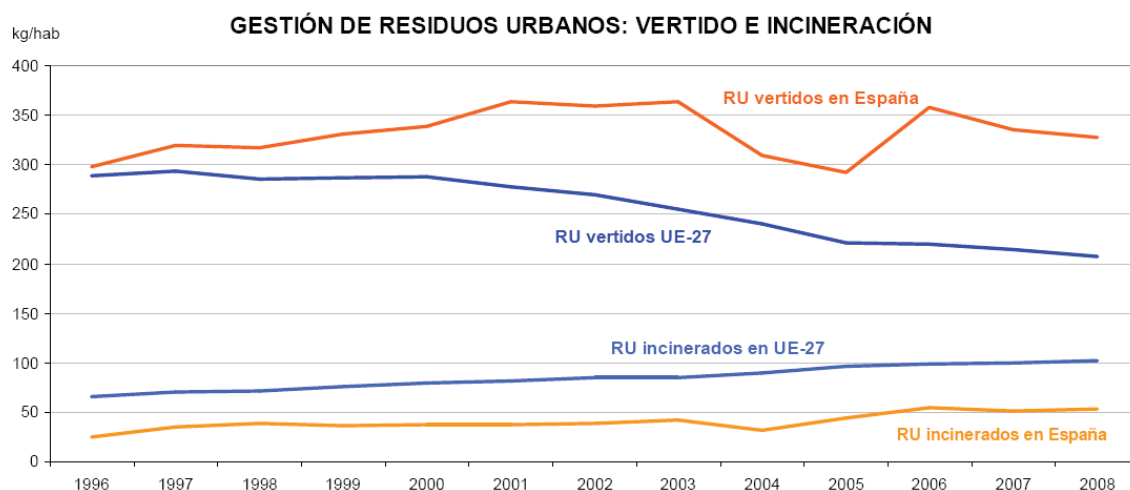
El objetivo del presente trabajo se basa en la utilización del proceso de HTC para conseguir en el futuro aprovechar residuos que no se pueden aprovechar por otros procesos.

### **1.2.2.2 Residuos sólidos urbanos**

Según el BOE del 29 de julio de 2011, se define residuo como cualquier sustancia u objeto que su poseedor deseche o tenga la intención o la obligación de desechar. Por residuos domésticos se entiende a aquellos generados en los hogares como consecuencia de las actividades domésticas. Por otro lado, este mismo tipo de residuos, generados en servicios o en industrias también se considerarán domésticos.

Se considera bioresiduo a los residuos biodegradables de jardines y parques, residuos alimenticios y de cocina procedentes de hogares, restaurantes, servicios de restauración colectiva y establecimientos de venta al por menor, así como residuos comparables procedentes de plantas de procesamiento de alimentos.<sup>[9]</sup>





**Figura 6** Evolución de RSU por tipo de indicador y año. Ministerio de medio ambiente, medio rural y marino de España<sup>[10]</sup>

Debido al desarrollo de los países y a la tendencia al consumo generada en los últimos años, se ha producido un incremento considerable de la producción de RSU. Resulta un gran inconveniente la gestión de los mismos en vertederos aparte de un coste considerable para la ciudadanía.

Los principales motivos por los cuales se ha incrementado el número de residuos por habitante/día son el aumento de la población, la tendencia a utilizar productos ya envasados así como una mentalidad poco recicladora que está empezando a cambiar.

La fracción orgánica de los RSU son los restos de comida, papel, cartón, plásticos y todo tipo de textiles, gomas y maderas. El porcentaje de materia orgánica en los RSUs es del 50–60%. Y es esta parte de los RSUs la que es susceptible de ser usada como biomasa. A esta fracción orgánica se le denomina FORSU: fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos.

Por otro lado, se denomina fracción inorgánica a aquella compuesta por materiales de vidrio, cerámica y latas, entre otros. El papel residual procede de periódicos, impresos, libros revistas, cartones, embalajes y todo material celulósico utilizado en la vida cotidiana.

También se pueden englobar dentro de los RSUs a aquellos residuos que aunque la procedencia de los mismos sea industrial, la gestión es la misma que la que se lleva a cabo en las zonas residenciales, en este grupo se pueden englobar las industrias afines al sector de la alimentación. En este tipo de industrias, los restos de las mismas pueden ser materia orgánica putrescible cuya gestión final se realizará de la misma forma que los residuos urbanos.

Mención especial presentan los residuos procedentes de las depuradoras, los cuales resultan residuos sólidos y semisólidos de agua. Las características de este tipo de residuos dependerán del proceso de tratamiento sufrido. Y la gestión de sus residuos, también acaba en los vertederos municipales.

**Tabla 4. Peso específico y contenido en humedad clasificados por tipos de residuos.**

Tipos de Residuos	Peso específico (Kg/m <sup>3</sup> )		Contenido en humedad (% peso)	
	Rango	Típico	Rango	Típico
<b>Domésticos</b>				
Residuos de comida	131–481	291	50–80	70
Papel	42–131	89	4–10	6
Cartón	42–80	50	4–8	5
Plásticos	42–131	65	1–4	2
Textiles	42–101	65	6–15	10
Goma	101–202	131	1–4	2
Cuero	101–261	160	8–12	10
Residuos de jardín	59–225	101	30–80	60
Madera	131–320	237	15–40	20
Vidrio	160–481	196	1–4	2
Latas de hojalata	50–160	89	2–4	3
Aluminio	65–240	160	2–4	2
Otros metales	131–1151	320	2–4	3
Suciedad	320–1000	481	6–12	8
Cenizas	650–831	745	6–12	6
Basuras	89–181	131	5–20	15
<b>Residuos de jardín domésticos</b>				
hojas	30–148	59	20–40	30
hierba verde	208–297	237	40–80	60
<b>Comerciales</b>				
residuos de comida	475–950	540	50–80	70
aparatos	148–202	181	0–2	1
cajas de madera	110–160	110	10–30	20
podas de árboles	101–181	148	20–80	5
<b>En vertederos</b>				
Medianamente compactados	362–498	451	15–40	25
Bien compactados	590–742	600	15–40	25

Las aguas residuales originadas en núcleos urbanos son principalmente, de origen doméstico. El volumen de las aguas residuales oscila entre 200 y 400 litros de agua por habitante y día. Cada habitante genera una media de 1 kg diario de residuos fecales que se eliminan conjuntamente con los residuos procedentes del lavado y aguas residuales urbanas.

---

Dichos vertidos son tratados en las EDAR, una vez pasados por procesos físicos, químicos y biológicos, se obtienen una serie de fangos o lodos biológicos que pueden ser utilizados también como biomasa, en muchos casos se recurre a la digestión anaerobia.<sup>[11]</sup>

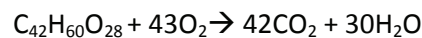
Las propiedades físicas de los residuos se pueden determinar a partir de su peso específico, definido como el peso el material por unidad de volumen, y la humedad del mismo.

## 1.3 Tecnologías de conversión químico-térmica de la biomasa

### 1.3.1 Combustión

La combustión consiste en el quemado de fueles a alta temperatura en presencia de oxígeno. Suele ser la tecnología químico-térmica más utilizada.

Durante la combustión el carbono y el hidrógeno de la biomasa procedente de la madera reaccionan con el oxígeno para formar CO<sub>2</sub> y vapor de agua que libera calor. Por tanto no es posible dar un balance de materia. La siguiente ecuación representa una fórmula generalizada de la combustión de madera:



Los usos del calor generado durante la reacción pueden ser aprovechados, como ocurre en el caso de las calderas de vapor, en las que el calor puede ser recuperado por condensación del agua.

Una combustión completa requiere de altas temperaturas de entre 800–1000 °C. Aparte del gran aporte calorífico necesario, la biomasa utilizada para este proceso deberá estar seca, ya que este proceso no acepta más de un 50% de humedad de la biomasa. Por tanto, antes de poder ser utilizada tendrá que someterse a un proceso de secado previo. Además la biomasa deberá ser tratada para obtener el tamaño de partícula adecuado con lo que los costes globales del proceso se ven incrementados por los tratamientos iniciales de la biomasa para adecuarla a las condiciones de reacción.

Las propiedades de la biomasa que más afectan a la combustión pueden agruparse en características físicas, químicas o factores térmicos. Dentro de los factores físicos destacan la densidad de la alimentación utilizada, así como la porosidad y el área superficial interna, mientras que los factores químicos afectan al PCS y al valor del análisis elemental, AE. Por otro

---

lado, las características térmicas que afectan a la combustión son el calor específico, la conductividad y el efecto del contenido de agua en la forma de emitir energía de las moléculas.

La combustión de biomasa es el proceso generalmente utilizado en las plantas de producción de energía, o bien como co-combustible conjuntamente con el uso de carbón. La primera opción requiere de una financiación inicial muy elevada así como la construcción de nuevas centrales eléctricas adecuadas a los requerimientos específicos de cada biomasa.

Se considera que la inversión necesaria en este tipo de centrales resulta muy elevada debido a que se deberán descentralizar para conseguir así ahorros de transporte de combustible debido a la poca densidad de la biomasa comparada con el carbón o el petróleo, perdiéndose la eficiencia de las centrales grandes modernas de carbón.

Por otro lado se deberá tener en cuenta que este tipo de estaciones necesitarán grandes almacenes ya que la disponibilidad de la biomasa resulta estacional y si la planta se encuentra especializada en un tipo de biomasa concreto, ésta deberá de ser almacenada durante todo el año, pudiéndose producir problemas o pérdidas de la biomasa.

Respecto al uso de la biomasa como co-combustible, el problema fundamental es que se producen emisiones de  $\text{SO}_2$  o  $\text{NO}_x$ , entre otros, a la atmósfera.<sup>[12]</sup>

### **1.3.2 Gasificación**

A diferencia con la combustión, mucha de la energía procesada durante la gasificación, al igual que en la pirólisis, no se utiliza directamente como calor, pero se captura como energía química en forma de combustible gaseoso, líquido o como combustible sólido. Si en la combustión el calor producido se usaba inmediatamente, en el caso de la gasificación o la pirólisis, este calor se almacena hasta poder ser usado eficientemente.

Es proceso de gasificación, al igual que la pirólisis requerirá la realización de un pretratamiento inicial a la biomasa para poder ser utilizada. El proceso de gasificación se encuentra condicionado por la humedad de la biomasa empleada como alimentación, la cual debe de tener un porcentaje de agua menor al 30%. Altas cantidades de agua reducen considerablemente el PCS y retardan la ignición así como reducen la temperatura alcanzada en el reactor provocando que el craqueo de hidrocarburos sea incompleto, y formando mayor cantidad de coque.

---

La gasificación es un proceso de oxidación parcial a temperaturas severas de entre 800–1200 °C, dependiendo del tipo de gasificador y la aplicación que el gas producido vaya a tener. Tiene lugar en una atmósfera de aire aunque también es posible llevarlo a cabo en presencia de oxígeno. El producto principal en la gasificación es una mezcla gaseosa, cuyos componentes son principalmente N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, con pequeñas trazas de coque y residuos de carbón. Los rendimientos de reacción resultantes del proceso de gasificación son del 85% en productos gaseosos y volátiles, siendo el resto de productos coque y productos no volátiles.

Por otro lado, los altos contenidos en volátiles de la biomasa, permiten la ignición a temperaturas inferiores en comparación con el carbón. A 500 °C, aproximadamente el 85% de la biomasa en peso se convierte en compuestos gaseosos y volátiles.<sup>[7]</sup>

### 1.3.3 Pirólisis

La pirólisis, a diferencia de la gasificación, la destrucción vía térmica de la materia orgánica, se produce en ausencia de oxígeno. Se lleva a cabo a temperaturas más bajas, entre 400–600 °C en vez de 800–1200 °C.

Es la vía habitual de conversión de biomasa en combustible. Se puede modificar la temperatura a la que la pirólisis se va a llevar a cabo o bien regular el contenido de oxígeno que se va eliminar del medio de reacción.

Hace miles de años, se empezó a recurrir a la quema de madera para obtener carbón para la producción de herramientas de hierro. Sin embargo, aunque dicho método es el más extendido para producir coque en las áreas rurales, resulta ineficiente y no permite recolectar el gas generado a lo largo de la reacción. Por otro lado, grandes cantidades de CO<sub>2</sub> se emitían a la atmósfera así como otros gases responsables del efecto invernadero.

Sin embargo, aunque sea uno de los métodos más extendidos, también se debe adecuar la biomasa empleada antes de producirse la pirólisis. En este proceso el contenido en agua de la biomasa no deberá superar el 10%, una cantidad lo suficientemente baja como para necesitarse métodos de secado exhaustivos. Motivo por el cual, normalmente para este tipo de procesos se suele emplear biomasa seca debido a que los costes de adecuación de la biomasa mojada son considerables.

Esta técnica utiliza tiempos de reacción muy largos así como temperaturas relativamente bajas para maximizar el rendimiento de reacción. Los productos obtenidos a partir de la pirólisis

tradicional suelen contener un porcentaje de productos gaseosos entorno al 35% mientras que el carbón obtenido suele oscilar entre 20-40% en peso. Sin embargo, se pretendía obtener un mayor rendimiento a los productos líquidos obtenidos durante el proceso de pirólisis.

Como modificación de la pirólisis tradicional, y con el fin de aumentar los productos líquidos de reacción, nace el concepto de pirólisis rápida.

En la pirólisis se controla de una forma minuciosa los parámetros de temperatura y tiempos de reacción para conseguir altos rendimientos en productos tanto líquidos como gaseosos de alto valor añadido. Se obtienen rendimientos, en peso, a los productos líquidos de interés del 75 %.

La pirólisis rápida requiere una alimentación con tamaño de partícula adecuada, controlar las temperaturas de reacción entorno a los 500 °C y la fase de vapor entre 400-450 °C, tiempos de residencia de la fase vapor cortos, en torno a 2 segundos, y un enfriamiento rápido de los vapores generados para poder recolectar la fase líquida.

Sin embargo, se puede usar diferentes alimentaciones para la pirólisis rápida, y aunque típicamente se utilice la madera como materia prima, se puede recurrir aproximadamente a más de 100 tipos diferentes de biomasa que se han comprobado como viables para ser utilizadas en el proceso de pirólisis.

A lo largo del proceso, la celulosa y la hemicelulosa, forman fácilmente productos volátiles mientras que la lignina se transforma en coque debido a la gran estabilidad a la degradación térmica que presenta.

La celulosa se degrada a 240-350 °C para producir anhidrocelulosa y levoglucosano como productos iniciales, para acabar descomponiéndose en compuestos más volátiles. También se obtiene coque. La reacción se completa a los 360 °C.

La hemicelulosa es ligeramente menos estable termoquímicamente que la celulosa, y se descompone a temperaturas de 200-260 °C para formar mayor cantidad de volátiles y menor cantidad de coque.

La lignina se descompone a temperaturas entre 280-500 °C, produciendo fenoles a partir de la rotura de enlaces carbono-carbono o vía éteres. Se produce mayor cantidad de coque que en el caso de la celulosa.

Posteriormente a la reacción se deberán condensar los vapores orgánicos generados para obtener bio-oil.

---

A modo de resumen la biomasa utilizada en pirólisis deberá ser secada inicialmente para conseguir un contenido en agua inferior al 10 %. Las velocidades de calentamiento y de reacción serán altas, con control exhaustivo de la temperatura y tiempos cortos de reacción. Será necesaria una separación eficiente del carbón generado así como deberán ser condensados los productos de reacción para poder recuperar y utilizar los líquidos obtenidos.

Los bio-combustibles obtenidos a partir de dicho proceso pueden ser utilizados como combustible líquido para calderas y hornos y también se utiliza en sistemas de cogeneración. Con el paso del tiempo y a escalas superiores al laboratorio, los bio-oils presentan problemas de alta acidez, asociadas por tanto a la corrosión, viscosidad, y otros problemas asociados a la polimerización de los productos. Otros problemas pueden derivarse del almacenamiento de las materias primas o el contenido en agua de las mismas, entre otros. Al tratarse de biomasa, se producirá la fermentación natural de la misma si ésta se almacena durante un largo periodo de tiempo.

El contenido en volátiles de la alimentación marca el rendimiento de reacción, conforme más cantidad de volátiles inicial tenga, mayor será el rendimiento de reacción. Por otro lado, si el contenido en cenizas es alto, el rendimiento de reacción bajará. Como conclusión se puede decir que una materia prima ideal para la pirólisis contiene un alto contenido en volátiles y bajo contenido en cenizas.

El proceso de pirólisis suele obtener rendimientos de reacción del 70–75 % del peso de la alimentación, tanto en fase gas, líquida y sólida. Posteriormente se mostrará una tabla comparativa entre los diversos productos de reacción de los diferentes métodos térmicos, en cuanto a su estado físico se refiere.<sup>[7]</sup>

#### **1.3.4 Torrefacción**

La torrefacción consiste en el calentamiento lento y prolongado de la biomasa en ausencia de oxígeno durante unos 15–30 minutos, más largo en comparación con la pirólisis y la gasificación, en un rango de temperatura entre 200 y 300°. Se pueden considerar condiciones suaves-medias de reacción.

A diferencia de la pirólisis, no se necesita tamizar la biomasa, pudiéndose utilizar hasta cubos de 2cm de tamaño. Sin embargo, igual que en la pirólisis es necesario secar la biomasa antes de ser utilizada en el proceso de torrefacción. La biomasa no podrá superar el 10% de humedad.

Se obtiene un rendimiento en torno al 85–90 % de la biomasa seca inicial y el producto resulta fácilmente triturable. El contenido energético de la biomasa procedente de la torrefacción es de 4–5 MWh/m<sup>3</sup>.

Los parámetros principales a tener en cuenta en el caso de la torrefacción son la temperatura y el tiempo de residencia. El grado de torrefacción vendrá limitado por el tiempo de residencia.

El proceso puede ser autosuficiente energéticamente hablando dependiendo de las condiciones de reacción y siempre y cuando el gas generado en el proceso se reutilice. Siempre es necesario un aporte de energía para el secado de las muestras, ya que una de las características principales de la torrefacción es que las muestras deberán tener un porcentaje menor al 10% de humedad.

La hemicelulosa es el componente térmicamente más inestable de la biomasa, se descompone formando madera torrefacta como producto principal con menor cantidad de productos en fase gaseosa, ya sean condensables o no condensables.

**Tabla 5. Comparativa de la composición de la madera antes y después de ser torrefactada.**<sup>[13]</sup>

Composición:	Astillas de madera %	Astillas de madera torrefacta %
Hemicelulosa	15	7
Celulosa	50	38
Lignina	28	50
Resinas, ceras, otros	7	5

Dentro de los subproductos de reacción hay que considerar el agua de reacción y pequeñas cantidades de compuestos orgánicos así como productos no condensables tales como CO, CO<sub>2</sub> y trazas de hidrocarburos.

El contenido en volátiles de la biomasa se ve reducido en el producto, de un 80% aproximadamente a un 60–75%. Por otro lado se aumenta el contenido de carbón fijo, CF. El contenido de hidrógeno y oxígeno se ven disminuidos así como el PCS por peso aumenta considerablemente. La humedad pasa de un contenido inicial del 10% a valores de 0–3%, manteniéndose constante a lo largo del tiempo.

El alto poder calorífico inferior, PCI, de los materiales obtenidos, entre 19–21 MJ/kg, es la ventaja principal que ofrece este método. El valor exacto dependerá de la temperatura a la que se halla sometido el material.



**Tabla 6. Comparativa de los parámetros básicos de la madera una vez torrefacta.**<sup>[13]</sup>

Parámetro	Astillas de madera [%]	Astillasde madera torrefacta [%]
Volátiles	85	79
Humedad	10	0
C	52	55
H	6	6
O	42	39
N	0.1	0.1
S	0	0
Cenizas	0.3	0.3

Ya torrefactada, la biomasa es más fácil de tratar ya que contiene menor cantidad de fibras. Debido a que al destruirse la hemicelulosa y parte de la celulosa de la pared celular de la madera, se rompe la naturaleza rígida de la biomasa, convirtiéndola en menos fibrosa y más quebradiza. Se debe considerar que al ser más manejable, se abaratan considerablemente los costes de acondicionamiento y molienda.

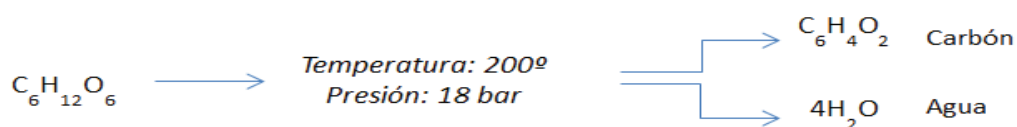
Los productos de torrefacción se han utilizado en numerosos procesos de combustión y procesos de gasificación quedando demostrado que se mejora la eficiencia respecto a los procesos de gasificación. Sin embargo, actualmente con los procesos de torrefacción no se han conseguido mejorar asuntos como los malos olores generados o la corrosión provocada por las sales de potasio y sodio.<sup>[12,13]</sup>

### 1.3.5 HTC

La carbonización hidrotermal (hydrothermal carbonization, HTC), es un proceso en el cual la materia orgánica se descompone bajo la influencia de la temperatura en presencia de agua. El agua se encuentra a una temperatura por encima de su punto de ebullición y la presión del sistema es autógena. Simula la formación natural de carbón a escala de laboratorio, y fue Bergius, entorno a 1913 quien introdujo este nuevo concepto.<sup>[14]</sup>

La HTC es un proceso exotérmico capaz de reducir la cantidad de oxígeno e hidrógeno del carbón generado respecto de la alimentación de partida.

La reacción que se lleva a cabo en el proceso de HTC es la siguiente:



En la tabla 7 se muestra una comparativa entre los ratios de H/C y O/C de la Celulosa y la madera sin tratar respecto al carbón obtenido con la HTC:

**Tabla 7. Ratios H/C-O/C.**<sup>[15]</sup>

Alimentación	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	H/C	O/C
Celulosa	Sin tratar		1.67	0.83
	225	3	1.29	0.61
	200	50	0.76	0.28
Madera	Sin tratar		1.43	0.58
	200	72	0.97	0.25
	250	72	0.90	0.17

Como se puede observar se produce una disminución tanto de la relación entre H/C como de la relación O/C. En el caso de la celulosa, y a tiempos largos de reacción se observa una disminución de la relación H/C del 54%, así como una disminución del 66% del ratio O/C. Para la madera, la disminución del H/C es de 37% mientras que O/C es de 71%.

Se ha comprobado que los productos sólidos derivados de la HTC procedentes de la glucosa y la celulosa presentan la misma composición. Esto lleva a pensar que la hidrólisis de los productos para las dos sustancias es similar. Van Krevelen propuso un diagrama que compara el ratio H/C con el O/C para analizar y caracterizar combustibles sólidos. En este diagrama se puede visualizar las transformaciones químicas que tienen lugar durante la HTC.

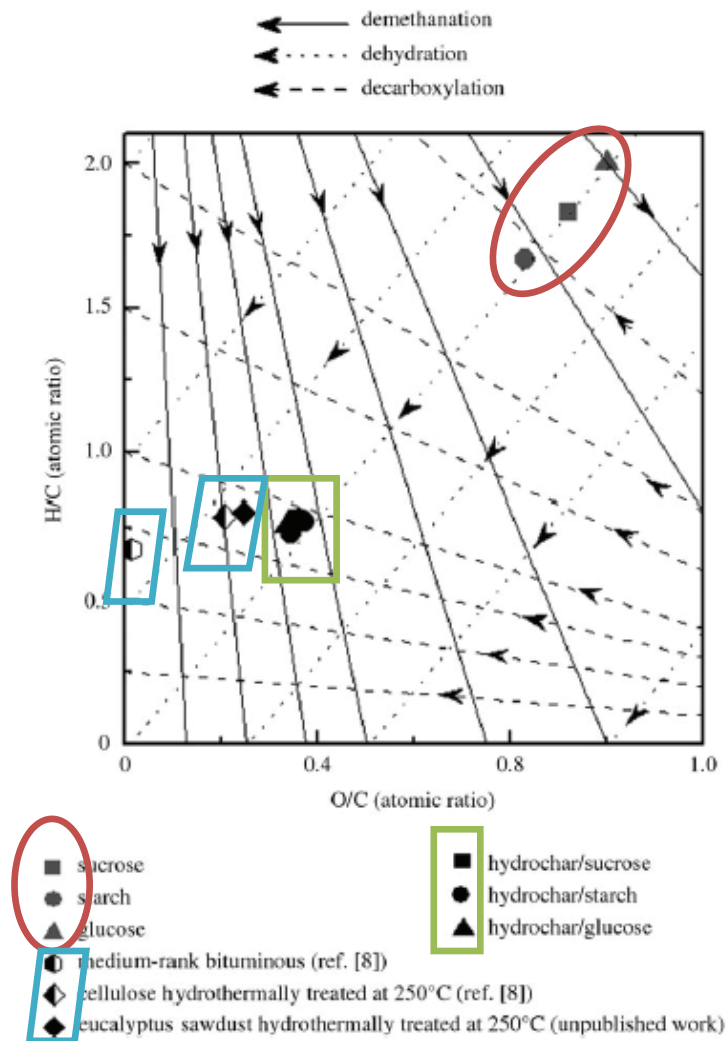
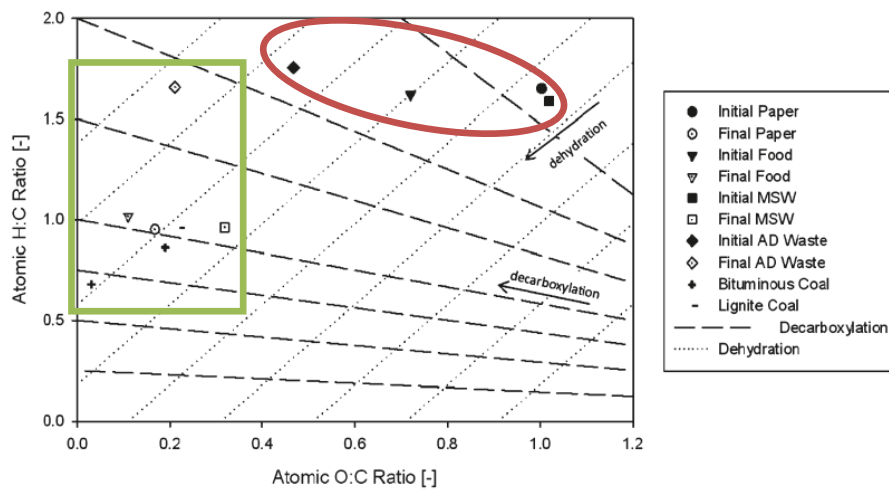


Figura 7 Diagrama de van Krevelen <sup>[16]</sup>

En el diagrama de van Krevelen se representan las reacciones que pueden tener lugar en los tratamientos de biomasa mediante líneas rectas. La deshidratación viene representada por una línea de puntos y la descarboxilación se representa mediante una línea discontinua. El proceso de desmetanización, proceso de eliminación del metano del carbón, se representa mediante una línea continua.

En el diagrama se puede confirmar que en el proceso HTC se producen sobre todo deshidratación siguiendo la línea de puntos. Como se puede observar, las muestras de biomasa se encuentran aún alejadas de las muestras de carbón natural (bituminous), ya que estas últimas poseen una menor relación O/C, debido al bajo contenido de oxígeno en el carbón.<sup>[16]</sup> Sin embargo, las muestras de carbón de HTC presentan ratios más cercanos al carbón natural.

A continuación se muestra el diagrama de van Krevelen aplicado a la obtención de carbono de HTC a partir de RSU:



**Figura 8 Diagrama de van Krevelen aplicado a carbonos de HTC procedentes de RSU<sup>[17]</sup>**

Como se puede observar el diagrama es muy similar al anteriormente mostrado para la sucrosa, el almidón o la glucosa. La HTC de los RSU se ve altamente influenciada por la deshidratación pero también por la descarboxilación. La diferencia de comportamiento respecto al resto de residuos se debe a las condiciones alcalinas de reacción.<sup>[17]</sup>

Existen diversas técnicas para llevar a cabo el proceso de HTC en función de la temperatura empleada, el tiempo de residencia o cómo de rápido se transfiera el calor a la alimentación. También dependerá de la distribución de los productos en las tres fases, gaseosa, líquida y sólida.

La HTC comprende etapas de hidrólisis de la biomasa formando moléculas más pequeñas, deshidratación y condensación o polimerización. Las condiciones de reacción que se emplean en el proceso de HTC son suaves, con temperaturas entre 180 hasta 250 °C y tiempos de reacción de varias horas. Las presiones del sistema son autógenas, sin necesidad de introducir presión adicional. Tiempos de reacción muy largos favorecen la formación de productos gaseosos y la cantidad de carbono procedente de HTC se ve disminuida. Por otro lado, la densidad energética del carbono aumenta conforme aumenta las condiciones severas de reacción.

A su vez, la biomasa procedente de materiales lignocelulósicos suele poseer un contenido de agua de entorno al 40%. Los procesos térmicos tradicionales incluyen un pretratamiento inicial

---

de la muestra para modificar el contenido de agua de la biomasa. Sin embargo, el proceso de HTC no requiere este tipo de pretratamiento.

A diferencia entre los otros métodos químico-térmicos, el proceso de HTC tampoco requiere otros pretratamientos de la biomasa como por ejemplo el tamizado de la biomasa, el control de densidad de la misma u otros tratamientos para mejorar el manipulado de las muestras. El carbón procedente de HTC es fácilmente manipulable, estable y no-tóxico.

El carbón de HTC se puede utilizar para catálisis, adsorción superficial y almacenamiento de energía, entre otros. Actualmente se está investigando al carbón de HTC como secuestrador de carbono de la atmósfera así como sustituto del carbón tradicional en los procesos de gasificación y combustión.

El uso de agua subcrítica en el proceso de HTC da como resultado una menor cantidad de productos no condensables como H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, aumentando el rendimiento de reacción al carbón.

Otra de las ventajas que presenta el HTC es que no genera emisiones y evita que los residuos empleados como alimentación generen dichas emisiones debido a la fermentación natural implicando emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera.<sup>[18,19]</sup> Una Tonelada de carbón obtenido vía HTC evita entrar a 2.2 Toneladas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

Las partículas del carbón obtenido en partir del proceso HTC tienen forma esférica y son de un tamaño de micrómetros. Los átomos de carbono tienen una hibridación sp<sup>2</sup> lo que le confiere ese aspecto negro característico. Pueden poseer grupos funcionales oxigenados derivados de los carbohidratos originales. La presencia de dichos grupos funcionales hace factible la formación de materiales más hidrófilos y que presenten alta dispersión en el agua. El tamaño final de las partículas dependerá del tiempo de carbonización así como de la concentración de la biomasa empleada en el autoclave. Por otro lado, se sabe que la presencia de iones metálicos puede acelerar el proceso de HTC, disminuyendo considerablemente los tiempos de reacción.<sup>[20]</sup>

El PCI del carbón de HTC puede llegar a más de 23 MJ/Kg, valor que dependerá de la biomasa utilizada y de las condiciones de proceso. El valor del PCS podrá ser mayor que 24 MJ/Kg.

El contenido en cenizas depende mucho de la biomasa empleada y puede variar en un rango del uno a más del diez por cien con un punto de fusión entre 1200 y 1250 °C. También el contenido en azufre depende de la naturaleza de la biomasa, pero será generalmente inferior

al 0.3%. El contenido final de carbono supera el 60% del valor en peso del carbón en base seco y sin cenizas. El porcentaje de H se fijará en torno al 6% así como el contenido en N será del 2%. Los datos anteriormente descritos corresponden al uso de biomasa de más del 50 % de humedad.

### 1.3.6 Comparativa entre las técnicas de tratamiento térmico

En la tabla 8 se puede observar una comparativa entre las diferentes técnicas anteriormente descritas. Para ello se analizarán los rendimientos de reacción de los productos obtenidos así como las condiciones de reacción empleadas.

**Tabla 8. Productos de reacción en función del método térmico empleado.**<sup>[19,21]</sup>

Método térmico	Condiciones de reacción (Temperatura/h, tiempo de residencia en fase vapor)	Porcentaje de productos obtenidos [peso %]		
		Carbón	Líquido	Gas
Pirólisis lenta	400, h–semanas	35	30	35
Pirólisis Intermedia	500, 10–20 s	20	50	30
Pirólisis rápida	500, 1s	12	75	13
Gasificación	800, 10–20s	10	5	85
Torrefacción	200–300, 30 min	70	3-25	0.1-15
HTC	180–250, horas	50-80	5-20	2-5

Las reacciones de HTC resultan energéticamente más favorables debido a que necesitan menor energía de activación que las reacciones de pirólisis. La degradación de la biomasa empieza con una reacción de hidrólisis que es un proceso que requiere una baja energía de activación. Los componentes de la biomasa resultan menos estables en las condiciones de HTC necesitando, por tanto, menores temperaturas de reacción.

En la tabla 9 se puede comparar la energía del producto final expresado como el PCS/kg de celulosa tanto por pirólisis como por HTC. Todo ello a partir de materiales celulósicos. En todos los casos la alimentación contenía un porcentaje en agua de aproximadamente el 70%.

Tabla 9. Comparativa de PCS de materiales tratados por pirólisis lenta y por HTC.<sup>[19]</sup>

	Pirólisis lenta	HTC
Rango de temperatura [°C]	300–500	180–250
PCS de la alimentación [MJ/kg]	17.6	17.6
Calor de reacción [MJ/kg celulosa]	0.8	1.6
PCS de productos sólidos [MJ/Kg celulosa]	11.3 (64%)	16.0 (91%)
PCS de productos líquidos [MJ/Kg celulosa]	-5.1	0
PCS de productos gaseosos [MJ/Kg celulosa]	-0.4	0

Los rendimientos de reacción al carbón resultan mejores para el caso de HTC, así como una cantidad considerablemente menor de gases, que en su gran mayoría resulta CO<sub>2</sub>.

Por otro lado, los carbones obtenidos a partir de HTC, como en el caso de la pirólisis presentan ratios de C/H y C/O muy altos, debido a las reacciones de deshidratación y descarboxilación producidas. Sin embargo, éstos son mayores que en el caso de la pirólisis. Los productos de HTC consiguen asemejarse más al carbón natural, respetando los enlaces químicos y su composición elemental.

En la siguiente figura se puede ver esquemáticamente los procesos que se llevan a cabo tanto en el caso de la pirólisis como en HTC:

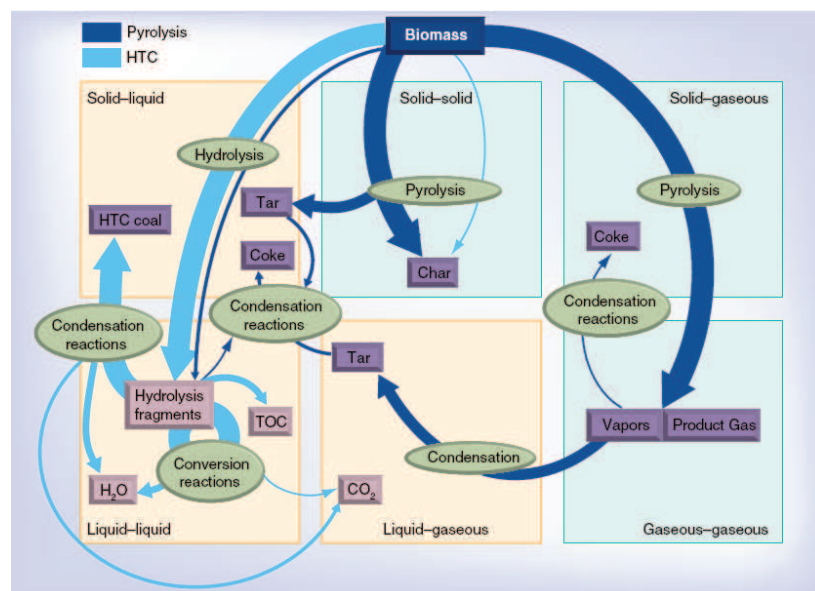


Figura 9 Pirólisis versus HTC, comparativa de procesos<sup>[19]</sup>

Diferentes reacciones químicas tienen lugar a lo largo de HTC. Dentro de las diferentes reacciones que se dan a lo largo del proceso se encuentran la hidrólisis, deshidratación,

---

descarboxilación, condensación, polimerización y aromatización. Estas reacciones pueden ser consecutivas pero muchas veces se producen en paralelo.

## **1.4 Posibles usos del carbono de HTC**

La síntesis de materiales de carbono nanoestructurados se ha llevado a cabo tradicionalmente a partir de condiciones severas de reacción como son las técnicas basadas en arcos eléctricos, deposición en fase vapor o pirólisis catalítica de compuestos orgánicos. Sin embargo el carbón procedente de HTC puede representar una alternativa viable a las técnicas anteriormente descritas. Por un lado, el proceso es amigable con el medio ambiente, como se explicó en apartados anteriores, además la biomasa se puede convertir en materiales de carbono nanoestructurados a un precio razonable.<sup>[20]</sup>

Una de las ventajas fundamentales de HTC es que presenta un proceso fácil, amigable con el medioambiente y escalable para la producción de carbones así como de materiales híbridos nanoestructurados, propuestos para aplicaciones prácticas capaces de sustituir algunos de los procesos petroquímicos tradicionales. Los procesos en los que se pueden emplear el carbón obtenido vía HTC van desde generación de materiales nanoestructurados, la catálisis, purificación de agua, almacenamiento de energía o actuar como secuestrador de CO<sub>2</sub> de la atmósfera.

### **1.4.1 Generación de óxidos metálicos nanoestructurados**

Las esferas de carbono procedentes de HTC pueden ser utilizadas como “templates” para la producción de nuevos materiales. Un ejemplo es la síntesis sencilla y escalable en un solo paso para la obtención de esferas de óxidos metálicos huecas. Éstas han sido preparadas a partir del carbón procedente de HTC.

Si se introduce el precursor metálico en el autoclave conjuntamente con el carbohidrato a convertir, el resultado es la obtención de microsferas de carbono con los óxidos metálicos. El carbón se elimina de las esferas generadas por calcinación en aire, quedando como resultado nanopartículas de alta área superficial.

Un proceso similar se puede emplear para la obtención de TiO<sub>2</sub>. Se preparan inicialmente las esferas de carbón procedente de HTC a partir de glucosa, a continuación se intenta sacar partido de los grupos funcionales oxigenados de la glucosa que se encuentran en la superficie



---

de las esferas de carbón. Para ello se dispersarán las esferas en una solución de tolueno y tetraisopropóxido de titanio. Los grupos hidroxilo en la superficie del carbón reaccionan con el compuesto de titanio generando una capa cristalina condensada de  $\text{TiO}_2$  amorfo. A partir de un tratamiento térmico bajo vacío a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  y durante 2 horas se obtiene  $\text{TiO}_2$  cristalino con composición  $\text{TiO}_2/\text{C}$ .<sup>[18,22]</sup>

Es posible la obtención de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  de 3–7 nm de tamaño a partir de un tratamiento hidrotermal en presencia de glucosa. Las esferas formadas se encuentran incorporadas en la matriz de carbono, y una vez eliminada la matriz de carbono a través de la calcinación, las nanopartículas obtenidas resultan muy similares a las microsferas de  $\text{SnO}_2$ . Presentan una alta área superficial debido a su mesoporosidad. Por esto una aplicación dentro del campo de la electroquímica puede resultar interesante si se compara con el  $\text{SnO}_2$  comercial, que no presenta porosidad.<sup>[19]</sup>

La presencia de metales iónicos puede acelerar la HTC con tiempos de reacción cortos. Es posible realizar la síntesis directa de varios materiales metal/Carbonos nanoestructurados como son nanotubos de  $\text{Ag@carbono}$ , nanofibras de carbono y esferas. Iones metálicos y nanopartículas de óxidos metálicos muestran la efectividad del catalizador en la HTC en condiciones suaves de reacción ( $\leq 200\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>[23]</sup>

#### 1.4.2 Catálisis

La hibridación de los grupos funcionales de la biomasa a partir de materiales inorgánicos incluidos en el proceso de HTC puede generar sistemas catalíticos de interés. Si la HTC tiene lugar en presencia de sales de metales nobles, éstos pueden ser reducidos in situ gracias a los grupos aldehído de los carbohidratos y producir intermedios, resultando el carbón cargado con nanopartículas metálicas.

Por ejemplo, se puede preparar nanopartículas de  $\text{Pd}^0$  dentro de la matriz de carbón, creando un medio con grupos oxigenados polares hidrofílicos. Estos catalizadores pueden presentar buenas actividades. Un ejemplo real es el uso de dicho material para la hidrogenación selectiva del fenol aciclohexanol, obteniéndose una alta selectividad.<sup>[20]</sup>

Otra característica importante de los carbones obtenidos vía HTC es la posibilidad de obtener nanopartículas de metales nobles con una morfología fibrosa. Las nanofibras de carbono incrustan las nanopartículas de metales nobles mostrando un amplio rango de diámetros y diferente distribución de tamaños en función del metal utilizado. Las nanopartículas quedan

---

cargadas en las nanofibras a través de una reducción espontánea de las sales de metales nobles gracias a los grupos funcionales del material de carbono. Un ejemplo es la conversión de CO a CO<sub>2</sub> a temperaturas muy bajas. Esto se debe a que las fibras del soporte son ideales para las reacciones en fase gas. Además la estabilidad del material, tanto térmica como química y mecánica, es muy alta permitiendo que las nanoestructuras se mantengan en un ambiente oxidante.

### 1.4.3 Adsorción

La adsorción es una de las aplicaciones principales de los carbones activos. Al contrario que los carbones activos, los carbones de HTC tratados a 180 °C no presentan microporosidad pero sin embargo presentan un gran número de grupos oxigenados localizados en la superficie, favoreciendo la adsorción.<sup>[28]</sup>

Se ha comprobado que el alta área superficial de los materiales puede servir como adsorbente para eliminar los iones metálicos pesados del agua.

Si se adicionan monómeros orgánicos solubles en agua al proceso de HTC, los materiales de carbono obtenidos presentarán una alta densidad de átomos de oxígeno en la superficie del material, favoreciendo la eliminación de metales en el agua. Por ejemplo, al adicionar acrílico la capacidad de eliminar los iones metálicos del agua crece de una manera exponencial. A modo de ejemplo, si se adiciona un 1% en peso de ácido acrílico, la capacidad de eliminar cadmio y plomo es mínima, sin embargo, dicha capacidad aumenta considerablemente al alcanzar el 10 % en peso, que es el valor más alto de adsorción de metales en agua detectado. La capacidad de eliminación de plomo de este material es de 351.4 mg/g y la de cadmio de 88.8 mg/g.<sup>[20]</sup>

### 1.4.4 Carbón de HTC como secuestrador de CO<sub>2</sub>

La transformación de biomasa en un material rico en carbono tiene un gran potencial como secuestrador de CO<sub>2</sub> de los materiales biomásicos.<sup>[24]</sup>

Se acumula el dióxido de carbono que ha sido eliminado de la atmósfera para el crecimiento de las plantas en un material que resiste a los procesos naturales de la degradación que liberarían otra vez este dióxido de carbono.

---

El punto clave es la forma artificial de fijar el carbono de la biomasa a gran escala. Además la eficiencia del proceso es prácticamente 1 con respecto a los átomos de carbono.<sup>[20]</sup> Es un proceso exotérmico, libera entre el 10–30% de la energía de combustión de los azúcares. Se evitan procesos de secado de la biomasa y las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas en estos procesos, en el caso de los carbones de HTC. Hay técnicas específicas para la captura y almacenaje de CO<sub>2</sub> y la HTC añade a este campo una alternativa diferente, ofreciendo materiales económicos para aplicaciones a gran escala.<sup>[19,25]</sup>

#### 1.4.5 Almacenamiento de energía eléctrica

Uno de los usos más prometedores del carbono de HTC es su aplicación para el almacenamiento de energía eléctrica.

Un almacenamiento fiable y asequible es necesario para conseguir que la energía llegue a localidades alejadas de los núcleos urbanos. Además facilitará la descentralización de sistemas de suministro energético. El almacenamiento de energía eléctrica móvil, es una tecnología emergente para reducir el consumo de combustible en el sector del transporte.

Los materiales procedentes de HTC han sido utilizados como electrodos en las baterías de litio. Se necesitan baterías de litio con alta densidad energética y un tiempo de vida largo. En general se utiliza grafito y LiCoO<sub>2</sub> como ánodo y cátodo respectivamente, para obtener eficiencias coulombicas altas, del rango de 372 mAh/g. Aunque bien las capacidades son bajas, 145 mAh/g. Se entiende por eficiencia coulombica a la relación entre la energía consumida y la energía suministrada tanto en los procesos de carga como en los de descarga. Se entiende por capacidad al estado de carga, es el equivalente al depósito de combustible de un vehículo y se presenta como un porcentaje de una referencia de carga completa.

La primera aplicación de carbón de HTC como ánodo en las baterías de litio se consiguió a partir de azúcares, una vez obtenido el carbón de HTC, se sometía a 1000 °C en un horno tubular con flujo de argón de 25 mL/min durante 5h.<sup>[26]</sup> La capacidad reversible del litio de insertarse o extraerse del material era de 400 mAh/g, superior a la capacidad teórica de los materiales de grafito. Esto evidenció que en los nanoporos del carbono poseen capacidades específicas en el mismo rango que el grafito comercial. Por tanto el carbono procedente de HTC puede ser una alternativa de futuro en las baterías de litio como ánodo. Además se propone la hibridación entre materiales de carbono y silicio como electrodo, obteniéndose, según datos bibliográficos, capacidades de almacenamiento de 1100 mAh/g.<sup>[20,27]</sup>

#### **1.4.6 Aplicaciones de carbón de HTC en agricultura**

El carbón natural se diferencia del carbón de HTC porque aunque las propiedades químicas son similares, el carbón natural es capaz de filtrar y retener los nutrientes propagados en el agua del suelo proporcionando un almacenamiento de carbono.

Si se convierte la biomasa en carbón vía HTC, a partir de una transformación directa del material mojado, a materiales sólidos de carbono, sin procesos de secado, se puede obtener un carbono capaz de retener y fijar los nutrientes en el suelo.<sup>[28]</sup>

#### **1.4.7 Fotocatálisis**

Tradicionalmente se ha utilizado el  $\text{TiO}_2$  para la degradación de contaminantes orgánicos, purificación de aire, o en esterilización. Se utiliza  $\text{TiO}_2$  debido a que es un catalizador barato, presenta una alta eficiencia en fotocatálisis y no es tóxico. Sin embargo, el problema fundamental es que necesita de luz ultravioleta para ser activado. Se puede sintetizar un material híbrido dopando el carbón HTC con  $\text{TiO}_2$ , obteniéndose un material capaz de absorber en el visible. Algunas de las aplicaciones en la que ha sido utilizado el carbón de HTC dopado con  $\text{TiO}_2$  es en la eliminación del ácido naranja 7, que es un colorante, en las aguas contaminadas.<sup>[22]</sup>

## **2 Objetivo principal**

La HTC es un proceso emergente suave que convierte biomasa en carbón. Para encontrar aplicaciones para estos carbones HTC es importante acumula información sobre sus propiedades físico—químicas.

Por esto, el principal objetivo de esta Tesis de Máster es identificar biomasa adecuada para este proceso procedente de la industria agrícola española. Ésta debe ser tratada en condiciones estándar de 215 °C durante 16 a 20 horas.

El carbón debe ser caracterizado exhaustivamente. Una de las posibles aplicaciones es como combustible sólido y para evaluar la calidad como tal se debe saber su contenido en carbono, el contenido en cenizas y su contenido en volátiles. Con estos datos se puede también estimar su poder calorífico.

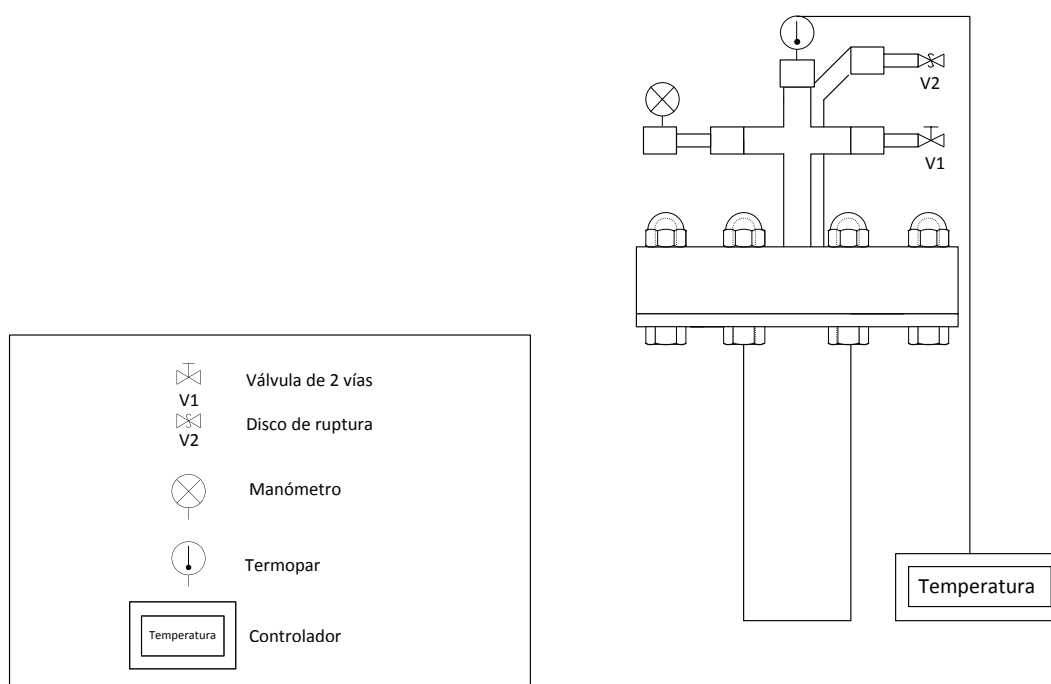
Como segundo objetivo de este trabajo se pretende identificar nuevos productos del proceso HTC, obtenidos con fuentes de biomasa específica. En esto se busca fuentes de biomasa que contengan un alto contenido en materia inorgánica. En este caso se podría diseñar ciclos completamente sostenibles en las que se devuelven estas partes al suelo para el crecimiento de la siguiente generación de plantas y frutos después de la revalorización energética del carbón. Así se aprovecharía la energía solar absorbida en el crecimiento de las plantas para la generación de energía, librando el dióxido de carbono anteriormente acumulado de la atmósfera y así recompondría los minerales extraídos de suelo durante el crecimiento.

### 3 Procedimiento experimental

#### 3.1 Descripción del reactor

Como se ha comentado con anterioridad, el proceso de HTC es un proceso en el cual la materia orgánica se transforma en presencia de agua bajo la influencia de la temperatura.

Para la realización del proceso de HTC a escala de laboratorio se recurre al uso de un autoclave de acero inoxidable como el que se muestra en la siguiente figura.



**Figura 10 Autoclave de HTC**

El vaso del autoclave posee una capacidad de 30 mL. El cierre hermético se garantiza con una junta de teflón en forma de anillo plano. La junta de teflón es presionada entre la tapa y el vaso y fijado por los seis tornillos.

La presión se controla por manómetro de 60 bar de presión y como medida de seguridad se dispone de un disco de ruptura. El disco de ruptura es sensible a la presión del dispositivo y efectúa la apertura en el caso que la presión de trabajo supere los 100 bar.

El autoclave cuenta también con una válvula de dos vías para poder presurizar/despresurizar el sistema.

---

Para calentar el autoclave se emplea una manta calefactora de Cole-Parmer®, Modelo 3650-05, de 240 voltios y 0.65 amperios. El tamaño de la manta es de 5x2 pies con una potencia de 156 vatios. La lectura de la temperatura se realizará con untermopar situado en el interior del autoclave a 3 cm de la base del vaso del autoclave. La temperatura interna se monitoriza mediante un controlador.

### **3.2 Procedimiento experimental del proceso HTC**

Debido a las limitaciones de tamaño del autoclave, y a que el porcentaje de humedad presente en los diferentes sustratos es variable, las concentraciones de los sustratos variaran en función de la naturaleza del mismo.

Una vez introducida la biomasa en el autoclave, se cierra el mismo herméticamente y se comprueba que no hayan fugas, para ello se cargará el autoclave con 20 bar de N<sub>2</sub>.

Se empleó unos 3.00 g de biomasa seca por reacción a excepción de los frutos secos, oleaginosos o con hueso, cuya cantidad de biomasa empleada fue de 4.00–8.00 g. En el caso de las hortalizas de frutos se empleó entre 1.00–2.00 g de biomasa y en el caso de las hojas de lechuga, se agregó en torno a 0.5 g de biomasa. La cantidad de agua adicionada también osciló en función de la biomasa empleada utilizándose 10.0 g de agua para la biomasa de frutos secos, oleaginosos o con hueso y entre 1.00 y 3.00 g de agua en el resto de biomásas a excepción del café, que se emplearon 5.00 g.

La biomasa se empleó sin secar con su contenido de humedad real, restando esta cantidad de agua del agua añadida. En algunos casos no fue posible trabajar con estas constantes ya que el contenido de humedad de la biomasa fue superior o la cantidad de biomasa requerida no cabe en el vaso del autoclave.

Si el autoclave está cerrado correctamente, se despresuriza y se empieza a calefactarlo hasta alcanzar 215 °C. El proceso de calentamiento dura aproximadamente 30 minutos, la rampa de temperatura empleada es de 9 °C/min y el tiempo de reacción es de 20h. Se toma la presión final de la reacción tanto en caliente, como una vez el sistema se encuentre a temperatura ambiente.

Para recolectar la muestra sólida se emplea un sistema de filtración a vacío y el sólido obtenido se seca durante 24h a 100 °C en una estufa. Una vez seco el producto se determina su peso.

### 3.3 Análisis de los productos del carbón

Las muestras de carbón obtenidas fueron sometidas a tres procesos de análisis diferentes. Por un lado se realizó el AE de cada muestra para obtener el contenido de N, H, C y S. Además se determinó el contenido en cenizas y volátiles a partir de las normas UNE 32-004-84 y UNE32-019-84 respectivamente.

#### 3.3.1 Análisis elemental

La técnica de AE consiste en la determinación del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la oxidación completa e instantánea de la muestra a partir de una combustión con oxígeno puro a una temperatura de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> son transportados con helio como gas portador, a través de un tubo de reducción. Los gases son separados en una columna y analizados.<sup>[29]</sup> En este caso se ha utilizado un equipo Fisons EA1108.

#### 3.3.2 Determinación de volátiles

Se analizó el contenido en volátiles de las muestras según la norma española UNE 32-019-84 de Combustibles minerales sólidos, determinación del contenido en materias volátiles.<sup>[30]</sup>

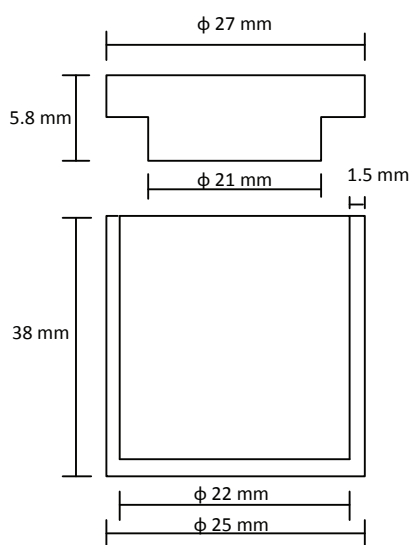
La norma describe el contenido en materiales volátiles de los combustibles minerales sólidos a la pérdida de masa que experimentan estos combustibles como cuando se calientan fuera del contacto con aire, descontada la masa correspondiente a su humedad. Esta norma es de aplicación a materiales como lignitos (pardos y negros), hullas, antracitas, coques y aglomerados.

El método para la determinación de volátiles se basa en el calentamiento del combustible en ausencia de aire a una temperatura de 900 °C. Para ello se introduce 1.00 g de muestra en un crisol de cuarzo con tapa en una mufla previamente calentado. Los resultados obtenidos se expresarán como la relación porcentual entre la pérdida de masa de la muestra debida al calentamiento y la masa original. Se debe tener en cuenta que el carbón empleado ya está seco.



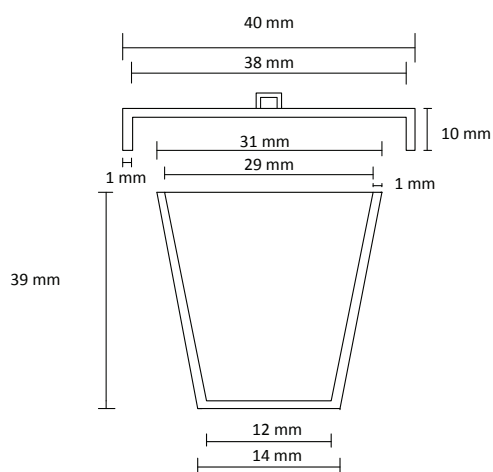
Para ello se requiere el uso de un horno de mufla capaz de alcanzar una temperatura constante y uniforme asegurando así un rango de temperaturas de  $900 \pm 10$  °C. La capacidad calorífica de la mufla será tal que a 900 °C, al introducir la muestra en un crisol y su tapadera a temperatura ambiente, se alcance en un tiempo máximo de 4 minutos 885 °C. Este fue el caso de todos os análisis realizados.

El crisol utilizado es cilíndrico con tapadera bien ajustada, de cuarzo. En la norma especifica que las medidas de l crisol deberán ser las dimensiones especificadas en la figura 11.



**Figura 11 Dimensiones UNE de los crisoles para determinación de volátiles**

Sin embargo, debido a las limitaciones del material de laboratorio y a la imposibilidad de encontrar crisoles de las mismas características, los crisoles empleados fueron los que se muestran en la figura 12.



**Figura 12 Crisol de determinación de volátiles**

La muestra del combustible utilizada para la determinación de la materia volátil se preparara bajo la norma UNE correspondiente. La muestra fue molturada y tamizada a un tamaño inferior de 0.2 mm. Las muestras se colocaron en los crisoles perfectamente tapados y se introdujeron en una mufla 900 °C. Al cabo de 7 minutos exactamente, se extrae el crisol dejando enfriar el mismo sobre una placa metálica. Una vez en frío, se determina la masa del conjunto final.

### 3.3.3 Determinación de cenizas

La determinación de cenizas se basará en la norma UNE 32-004-84. Las cenizas son el residuo de la incineración al aire del carbón y proceden de los compuestos inorgánicos presentes inicialmente en las sustancias carbonosas y en las materias minerales asociadas.<sup>[31]</sup>

La composición y la cantidad de las cenizas dependerán en gran parte de las condiciones de incineración. 1 gde carbón seco se incinera al aire, con un régimen de calentamiento de 3 °C/min hasta alcanzar los  $815 \pm 10$  °C. Se mantendrá esta temperatura hasta que la masa sea constante.

El contenido en cenizas se expresa como la relación porcentual entre la masa del residuo después de la incineración y la masa de la muestra original.

Para ello se utiliza un horno de mufla con renovación de aire, que permita una zona de trabajo con temperatura uniforme a los niveles requeridos y alcanzarlos en los intervalos de tiempo requeridos. Los crisoles son de porcelana de 10 a 15 mm de profundidad. El diámetro de los crisoles es de 60 mm.



Figura 13 Cápsula de porcelana para determinación de cenizas

La muestra a analizar estará preparada de acuerdo con las Normas UNE correspondientes según la clase de combustible de que se trate.

---

Se determina la masa de la cápsula antes de adicionar la muestra. Se agregará 1.00 g de muestra y se determinará el peso total. Se coloca la cápsula con la muestra en la mufla a temperatura ambiente. Se procede a incrementar gradualmente la temperatura del horno hasta alcanzar 250 °C en 30 minutos, después se subirá hasta 500 °C en otros 30 minutos y por último se subirá hasta 815 °C en un tiempo de entre 30–60 minutos. Esta temperatura se mantiene durante 60 minutos.

Se retira la cápsula del horno con las cenizas, se deja enfriar durante 10 minutos sobre un bloque metálico. Posteriormente se pesa el crisol durante determinar la pérdida de masa.

### 3.3.4 Cálculo del poder calorífico superior

El PCS es la cantidad de calor que entrega un kilogramo, o un metro cúbico de combustible al oxidarse en forma completa. Se puede expresar a partir del Poder Calorífico Superior (PCS) o bien a partir del Poder Calorífico Inferior (PCI).

El PCS se define suponiendo que todos los elementos de la combustión, tanto combustible como aire, son tomados a 0 °C mientras que los productos, los gases de combustión, son llevados a 0 °C también, por lo que el vapor de agua se encontrará totalmente condensado. El vapor del agua puede provenir tanto de la humedad del propio combustible como de ser formada por la combustión del hidrógeno del combustible. El aporte de calor debido a la condensación del vapor del agua es de 597 kcal/kg.

En el cálculo del PCI se asume que el vapor de agua contenido en los gases de la combustión no condensa y por tanto no hay aporte adicional de calor por condensación del vapor de agua. Sólo se dispone del calor de oxidación del combustible. Mientras se determina el PCS experimentalmente en un calorímetro, se obtiene el PCI por un cálculo a partir del PCS.

A. Demirbas, dedujo una fórmula matemática para calcular el poder calorífico de los combustibles sólidos de origen biomásico.<sup>[32]</sup>

$$PCS = 0.196 * (CF) + 14.119$$

Para determinar que la fórmula estimada sea aplicable para carbones de HTC y proporcione resultados fiables, se comparó el resultado de la fórmula estimada con dos valores experimentales. El desarrollo de las fórmulas se explicará a continuación y se aplica para todas las muestras. En la parte de resultados se mostrará una tabla resumen de los PCS calculados.

Muestra de material herbáceo:

$$PCI = PCS - 597xG$$

Siendo G el porcentaje en peso del agua formada por la combustión del H<sub>2</sub> más la humedad del combustible (kg agua/kg combustible).

$$G = 9H + H_2O$$

Considerándose 9 los kilos de agua que se forman al oxidar un kilo de hidrógeno, siendo H el porcentaje de hidrógeno contenido en el combustible y siendo H<sub>2</sub>O el porcentaje de humedad del combustible.

El valor de humedad de la muestra analizada es de 7.2%, el contenido de H en la muestra es de 4.7 %, mientras que el  $PCI = 18.7 \text{ MJ/kg} = 4466.42 \text{ kcal/kg}$ . Por tanto:

$$G = 9H + H_2O = 9 * 0.047 + 0.072 = 0.495$$

$$PCI = PCS - 597xG$$

$$4466.42 = PCS - 295.51$$

$$PCS = 4761.93 \text{ kcal/kg} = 19.94 \text{ MJ/Kg}$$

Utilizando la fórmula de A. Demirbas:

$$PCS = 0.196 * (CF) + 14.119 = 0.196 * (100 - 18.3 - 56.4) + 14.119 = 19.08 \text{ MJ/kg}$$

En la tabla 10 se compara el valor estimado con la fórmula de Demirbas con el valor obtenido experimentalmente.

Como se puede observar la fórmula de Demirbas tiene un porcentaje de error el 4% y un 6 % en una segundamuestra, por tanto, se puede adoptar como válida la aproximación de Demirbas para el caso de los combustibles objeto de estudio en el presente trabajo.

**Tabla 10. PCS real frente al PCS estimados por Demirbas.**

Tipo de Residuo	PCI [MJ/kg]	Contenido H [%]	Humedad [%]	G	PCS <i>experimental</i> [MJ/kg]	PCS <i>Demirbas</i> [MJ/kg]	Error [%]
Herbáceos	18.7	4.7	7.2	0.49	19.94	19.08	4
Herbáceos y madera	18.7	4.7	5.4	0.48	19.89	18.67	6

## 4 Resultados y conclusiones

La biomasa utilizada para el desarrollo del presente trabajo, en muchos casos puede ser considerada tanto RSU como residuos agrícolas, a lo largo del trabajo se denominarán como RSU puesto que proceden de los residuos de los hogares. Sin embargo, estos mismos residuos podrían haber sido recolectados en industrias agrícolas como por ejemplo las conserveras. Además, también se han utilizado algunas biomásas de origen forestal.

### 4.1 Experimentos de carbonización hidrotérmal

La biomasa se introduce directamente en el autoclave, sin necesidad de someterse a ningún proceso de secado o acondicionamiento previo. Los tipos de biomasa empleados, aunque en su mayoría compuestos de lignocelulosa, son muy diferentes con respecto al contenido de agua y las propiedades físicas (p. e. densidad, dureza). Por esto se dividió los tipos de biomasa en clases y se aplicó diferentes tratamientos estándar a cada clase de biomasa. Estas clases y los tipos de biomasa están detallados en la tabla 11. Dentro de los sustratos empleados se puede distinguir entre frutos secos, oleaginosos y con hueso, Hortalizas de bulbo y cereales leguminosos, hortalizas de frutos, plantas y material herbáceo y hortalizas de hoja o tallo.

Tabla 11. Sustratos empleados.

---

Sustratos

---

***Frutos secos, oleaginosos y con hueso***

Cáscaras de pistachos, Huesos de aceitunas, Huesos de níspero, Huesos de nectarina, Huesos de albaricoque, Huesos de ciruela, Huesos de cereza

***Hortalizas de bulbo y cereales leguminosos***

Pieles de calçots, Cáscara de garrofón

***Hortalizas de frutos***

Piel de plátano, Piel de melón, Monda de piña, Hojas de piña, Tallo de palmera, Café extraído

***Plantas y material herbáceo***

Hojas de palmera

***Hortalizas de hoja o tallo***

Hojas de alcachofa, Hojas de lechuga

---

Todos ellos son materiales lignocelulósicos de origen vegetal y provienen de los RSU. La reacción fue realizada en el autoclave a 215 °C y durante un tiempo de reacción de 20 horas. Las concentraciones de las muestras variarán en función del material empleado. Las muestras

procedentes de frutos secos, oleaginosos y con hueso presentan una mayor concentración de materia orgánica debido a su bajo porcentaje de agua. Sin embargo, las muestras procedentes de hortalizas de frutos presentan una menor concentración de materia orgánica por la humedad tan alta que presentan. Debido a las limitaciones de tamaño del autoclave y la heterogeneidad de las muestras, no se ha podido conservar una concentración constante en todas las reacciones. Por otro lado, como se comentó con anterioridad, el proceso de HTC es independiente a la humedad de la muestra inicial, hecho que queda constatado al utilizarse gran variedad tanto de niveles de humedad de las muestras a tratar como de las concentraciones utilizadas en el proceso.

**Tabla 12. Concentraciones de las biomásas empleadas.**

Sustrato	Humedad [g]	Muestra [g]	H <sub>2</sub> O [g]	Concentración [%]	Peso seco [g]	Rto [%]	Presión FC/FF [bar]
<b><i>Frutos secos, oleaginosos y con hueso</i></b>							
Cáscaras de pistachos	7.98	5.00	10.1	44.0	2.28	49	22/0
Huesos de aceitunas	9.01	5.10	10.1	44.0	2.55	55	31/9
Huesos de albaricoque	11.5	8.74	3.33	189	2.56	33	26/13
Huesos de ciruela	33.6	4.95	10.2	27.7	2.11	64	28/9
Huesos de cereza	45.8	7.61	4.03	54.8	2.62	64	30/10
Huesos de níspero	53.0	10.7	2.41	62.3	2.57	51	40/14
Huesos de nectarina	48.6	9.65	5.44	48.9	3.30	67	27/10
<b><i>Hortalizas de bulbo y cereales leguminosos</i></b>							
Pieles de Calçots	72.7	15.0	2.80	29.9	1.54	38	29/11
Cáscara de Garrofón	82.6	15.1	2.30	17.7	1.43	55	31/4
<b><i>Hortalizas de frutos</i></b>							
Piel de plátano	89.0	15.2	2.27	10.6	0.93	56	25/9
Piel de melón	87.4	16.1	2.32	12.3	0.64	32	24/8
Monda de la piña	86.1	15.5	2.15	13.9	1.30	60	26/9
<b><i>Plantas y material herbáceo</i></b>							
Hojas de palmera	55.1	12.6	2.17	61.5	4.95	87	42/17
Hojas de piña	78.4	15.4	1.74	24.1	1.00	30	21/8
Tallo de Palmera	78.5	15.0	2.11	23.3	1.47	45	23/4
Café	60.9	10.8	5.08	36.1	2.73	65	20/9
<b><i>Hortalizas de hoja o tallo</i></b>							
Hojas de alcachofas	80.2	15.1	2.18	20.9	1.53	51	31/9
Hojas de lechuga	91.3	15.3	1.77	8.72	0.39	29	20/5

---

En la tabla 12 se indican las concentraciones de materia orgánica empleadas en las reacciones separadas en función de su naturaleza, distinguiéndose entre frutos secos, oleaginosos y con hueso, hortalizas de bulbo y cereales leguminosos, hortalizas de frutos, plantas y material herbáceo y hortalizas de hoja y tallo.

Al aumentar la temperatura la presión aumenta ya que se trabaja por encima del punto de ebullición del agua en un reactor cerrado. La presión del agua a 215 °C corresponde a aproximadamente 18 bar. El hecho que la presión suba por encima de este valor indica que se forma un gas que es el dióxido de carbono como componente mayoritario. La presión final en caliente está indicada en la tabla anterior como “presión fc”. Al enfriar el autoclave a temperatura ambiente la presión del agua se resta y el sistema se queda con la presión del gas formado (“presión ff”).

En la tabla 12 se puede ver que en los casos de altas concentraciones de biomasa, como para huesos de albaricoque o de nísperos, la presión final es alta. Esto puede tener dos razones: por un lado puede ser causado simplemente por la cantidad de biomasa empleada, ya que la formación de dióxido de carbono es proporcional a esta cantidad. Por otro lado, la baja concentración de agua con respecto a la biomasa podría permitir vías de reacción alternativas más bien típicas de pirólisis. Sin embargo, esta aritmética de restar la presión de agua no siempre sirve para describir la diferencia entre la presión en caliente y la presión en frío. En el caso del garrofón aumentó la presión hasta 30 bar y bajó hasta 4 bar. El caso contrario se puede ver con las hojas de la piña donde sube la presión en caliente hasta 21 bar y baja solamente a 8 bar. Todo esto, probablemente, está debido a la formación de diferentes gases dependiendo del tipo de la biomasa pero no se ha estudiado este fenómeno a fondo en esta Tesis de Máster.

Una vez frío el autoclave el carbón fue recuperado por filtración y secado en una estufa a 100 °C durante una noche. En la tabla 12 se puede ver que el rendimiento en carbón varía según la fuente de biomasa. En general se obtiene un rendimiento entre el 50% y el 60%. Hay algunas fuentes de biomasa que proporcionan el carbón en menos rendimiento como los huesos de albaricoque, los Calçots, la piel de melón, las hojas de piña o las hojas de lechuga y otros con un rendimiento mayor del 60% como los huesos de ciruela, de cereza y de nectarina y las hojas de palmera. En estos últimos casos se trata de biomasa más dura. A estos casos se puede incluir también el café que da un rendimiento de un 65%.

En resumen se puede concluir que se ha obtenido buenos rendimientos de un carbón empleando diferentes tipos de biomasa en el proceso HTC. Para poder evaluar la calidad de

estos carbones como combustible sólido se tienen que realizar varios análisis que están detallados en los siguientes capítulos.

## 4.2 Determinación de cenizas y material volátil

Para un análisis exhaustivo del carbón hay que tener en cuenta su composición como se muestra esquemáticamente en la Figura 14. El carbón puede tener agua adsorbida que se denomina humedad. Para los análisis esta parte puede no tenerse en cuenta porque se supone que la muestra ha sido secada anteriormente y que ya no tiene humedad. En todo caso, la determinación de la humedad se realiza por la diferencia de masa antes y después de secar una muestra en estufa a 100 °C durante una noche.

Aparte de la humedad el carbón puede tener una parte inorgánica además de la parte orgánica que viene dada por su definición. Si se tiene en cuenta la materia mineral, se puede dar el valor del análisis elemental del carbón en base DAF, valor del carbón en base seca menos el contenido en cenizas del material, o bien en base DMMF, en cuyo caso también se tendrá que restar el valor de la materia mineral volátil al valor del carbón en base DAF. En este trabajo no se distingue entre materia volátil mineral y orgánica.<sup>[33]</sup>

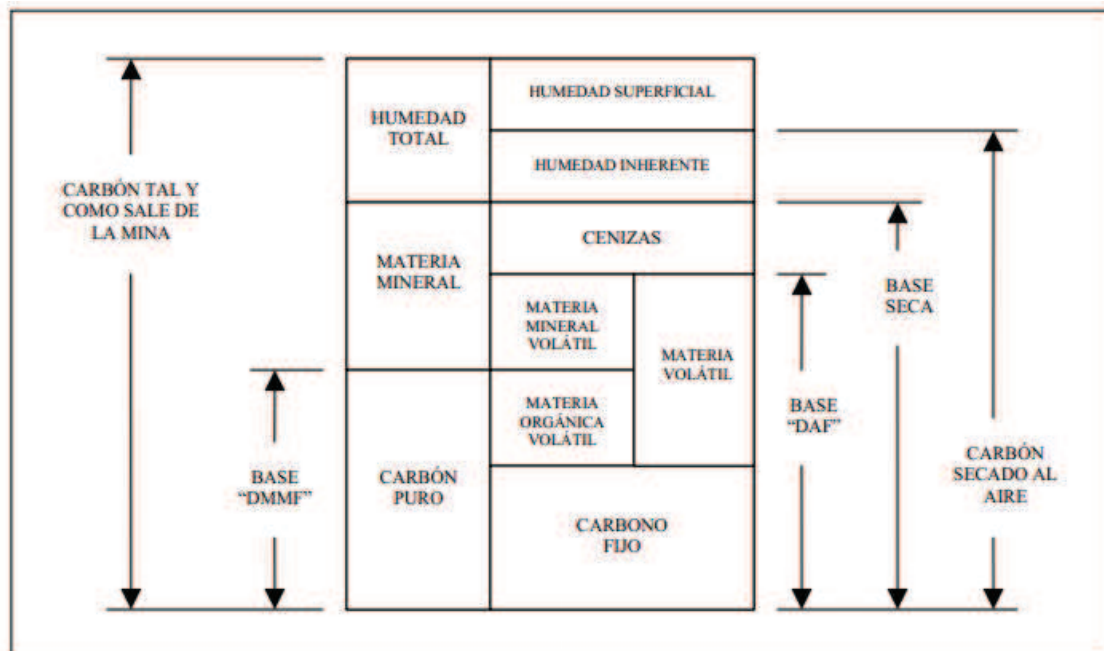


Figura 14 Relación de las diferentes bases analíticas del carbón

En la tabla 14 se puede observar el contenido de cenizas de los diferentes productos de reacción. Se puede observar que los carbones procedentes de frutos secos, oleaginosos y con hueso presentan un menor contenido en cenizas que el resto de sustratos y que son en



muchos casos menor del 1%. En la mayoría de los otros casos el contenido en cenizas varía entre el 5% y el 10%. Todos estos son valores aceptables para su uso como combustible sólido en estufas convencionales o en plantas térmicas.

**Tabla 13. Valor medio de cenizas y volátiles.**

Sustrato	Valor medio cenizas	Valor medio volátiles
	[%]	[%]
<b><i>Frutos secos, oleaginosos y con hueso</i></b>		
Cáscaras de pistachos	0.51	46.5
Huesos de aceitunas	0.49	53.3
Huesos de albaricoque	1.05	58.4
Huesos de ciruela	0.54	60.2
Huesos de cereza	0.59	56.9
Huesos de níspero	3.66	54.4
Huesos de nectarina	0.62	54.3
<b><i>Hortalizas de bulbo y cereales leguminosos</i></b>		
Pieles de Calçots	6.20	58.0
Cáscara de Garrofón	5.30	56.8
<b><i>Hortalizas de frutos</i></b>		
Piel de plátano	8.27	52.8
Piel de melón	5.97	55.3
Monda de piña	2.49	54.6
<b><i>Plantas y Material herbáceo</i></b>		
Hojas de palmera	5.74	61.7
Hojas de piña	3.80	62.9
Tallo de palmera	10.9	57.1
Café	2.11	67.0
<b><i>Hortalizas de hoja o tallo</i></b>		
Hojas de alcachofas	4.05	54.4
Hojas de lechuga	12.1	48.0

En la evaluación de un combustible sólido se distingue entre el carbón fijo (CF) y la materia volátil y por esto la determinación del material volátil resulta necesaria para poder analizar la calidad del carbón obtenido vía HTC. Con el fin de saber la cantidad de CF, se debe determinar la cantidad de materia volátil y restar este valor al valor del carbón en base DAF (seco y sin cenizas).<sup>[33]</sup> Este valor de volátiles se determina exponiendo la muestra a 900 °C durante 7 minutos bajo exclusión del oxígeno del aire. En la tabla 18 se puede ver que para los carbonos obtenidos por el proceso HTC el contenido en materia volátil varía entre el 55 y 60% con pocas excepciones. Es un valor relativamente alto en comparación con otros carbonos.

### 4.3 Determinación de la composición elemental de los carbones

En la evaluación de la calidad de un combustible sólido un valor muy importante es su contenido en carbono ya que su contenido energético se basa en gran parte en ello. Para la determinación de este valor se recurre al análisis elemental del material y se implica el contenido en volátiles y cenizas. El resultado será presentado en base DAF (seco y sin cenizas). Por esto, una vez conocido el valor de las cenizas para los productos anteriormente descritos se obtendrá el contenido en nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre correspondiente.

**Tabla 14. Composición elemental de los carbones obtenidos vía HTC en base sea y libre de cenizas.**

Sustrato	$N_{DAF}$ [%]	$C_{DAF}$ [%]	$H_{DAF}$ [%]	$S_{DAF}$ [%]
<b>Frutos secos, oleaginosos y con hueso:</b>				
Cáscaras de pistachos	0.34	68.0	4.66	0.00
Huesos de aceitunas	0.81	70.0	5.97	0.00
Huesos de albaricoque	2.21	68.6	6.16	0.00
Huesos de ciruela	1.48	69.8	6.44	0.01
Huesos de cereza	1.13	67.4	5.52	0.00
Huesos de níspero	1.90	67.1	5.47	0.03
Huesos de nectarina	0.88	68.8	5.39	0.04
<b>Hortalizas de bulbo y cereales leguminosos</b>				
Piel de Calçots	3.79	63.9	5.82	0.55
Cáscara de Garrofón	4.18	68.0	6.17	0.14
<b>Hortalizas de frutos</b>				
Piel de plátano	2.91	71.7	6.41	0.06
Piel de melón	2.56	69.1	6.24	0.08
Monda de piña	1.54	68.3	5.33	0.02
<b>Plantas y Material herbáceo</b>				
Hoja de palmera	2.65	63.7	6.47	0.20
Hojas de piña	2.24	60.0	6.52	0.11
Tallo de palmera	2.02	63.2	6.09	0.03
Café	3.54	66.8	6.63	0.17
<b>Hortalizas de hoja o tallo</b>				
Hojas de alcachofas	3.28	63.2	5.77	0.13
Hojas de lechuga	3.48	57.8	6.09	0.18

Como se puede observar, los carbones obtenidos presentan un contenido de carbono superior al 60 % en todos los casos, superando el 70% para los carbones obtenidos vía HTC a partir de piel del plátano. Si se tiene en cuenta que la lignocelulosa tiene un contenido en carbono

promedio de un 45% se puede concluir que el proceso HTC es muy eficiente para aumentar el contenido en carbono en la biomasa transformándola en un carbón.

#### 4.4 Determinación de PCS de los carbones

Como se explicó anteriormente en el procedimiento experimental, el PCS de los productos obtenidos será calculado a partir de la aproximación de Demirbas.<sup>[32]</sup> A partir de los valores experimentales de contenido en volátiles y cenizas se obtiene el valor del carbón fijo (CF) del combustible y por tanto el poder calorífico del material en MJ/kg, tal y como se ha explicado en el apartado de procedimiento experimental. En la Tabla 16 se resume los valores obtenidos.

Tabla 15. Poder calorífico superior de los carbones obtenidos vía HTC.

Sustrato	PCS <i>carbones HTC</i> [MJ/kg]
<b><i>Frutos secos, oleaginosos y con hueso:</i></b>	
Cáscaras de pistachos	24.5
Huesos de aceitunas	23.2
Huesos de albaricoque	22.1
Huesos de ciruela	21.8
Huesos de cereza	22.5
Huesos de níspero	22.3
Huesos de nectarina	23.0
<b><i>Hortalizas de bulbo y cereales leguminosos</i></b>	
Piel de Calçots	21.1
Cáscara de Garrofón	21.6
<b><i>Hortalizas de frutos</i></b>	
Piel de plátano	21.7
Piel de melón	21.7
Monda de piña	22.5
<b><i>Plantas y Material herbáceo</i></b>	
Hoja de palmera	20.5
Hojas de piña	20.7
Tallo de palmera	20.4
Café	20.2
<b><i>Hortalizas de hoja o tallo</i></b>	
Hojas de alcachofas	22.3
Hojas de lechuga	22.0

Si se analiza el PCS de los carbones procedentes de HTC con el poder calorífico de los mismos sin ser sometidos al proceso de HTC, se observan diferencias notables. En la siguiente tabla se

muestra como excepción las hojas de palmera, en el resto de valores, se obtiene un poder calorífico mayor, observándose aumentos de más del 27% respecto del material inicial. <sup>[34,35,36]</sup>

Estos valores demuestran que gran parte de la energía de la biomasa se conserva en el carbón teniendo en cuenta su rendimiento.

**Tabla 16. Comparativa de PCS de los sustratos y los carbones obtenidos vía HTC.**

	PCS [MJ/kg]	PCS HTC [MJ/kg]	Variación [%]
Cáscaras de pistachos	19.3	24.5	21.4
Huesos de aceitunas	17.9	23.2	22.9
Huesos de nectarina	19.6	23.0	14.9
Hojas de palmera	20.5	20.5	-0.20
Tallo de palmera	17.1	20.4	16.4
café	17.7	20.2	12.3
Cáscara de Garrofón	15.6	21.6	27.5

#### 4.5 Caracterización de carbones HTC

Una vez conocidos los valores de cenizas, material volátil y PCS, se intenta buscar una correlación entre ellos para determinar el tipo de carbonos obtenidos vía HTC que mejores resultados presenten.

Como se puede observar en la Figura 15 las muestras que mayor poder calorífico proporcionan son aquellas que menor cantidad de cenizas aportan, a excepción de los granos de café, que pese a que la cantidad de cenizas no es muy elevada, su poder calorífico es inferior, rompiendo la tendencia del resto de sustratos.

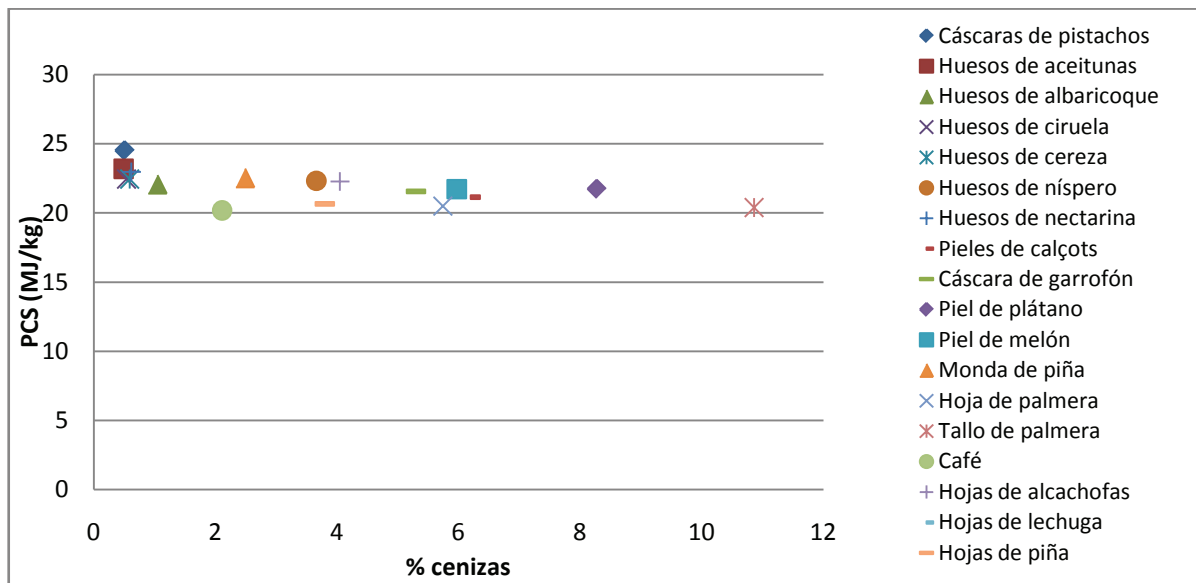


Figura 15 Relación de PCS y % de cenizas de los carbones de HTC

Por otro lado, si lo que se compara es el PCS con el contenido en materia volátil, el resultado es el que se muestra en el siguiente gráfico (Figura 16). En este caso se observa que conforme aumente la materia volátil del carbón obtenido vía HTC, el PCS disminuirá, esto es debido a que el PCS depende directamente del CF, es decir, del contenido en cenizas y material volátil.

En la Figura 17 se muestra que también existe una relación directa entre el CF y el PCS de los carbones obtenidos vía HTC.

El PCS es directamente proporcional al porcentaje de CF en la muestra, tal y como representa la Figura 17. Como se puede observar, los sustratos procedentes de frutos secos, oleaginosos y con hueso presentan mejores resultados en cuanto a PCS, sin embargo los sustratos procedentes de plantas y material herbáceo son los que peor resultado presentan, seguidas de las hortalizas de bulbo y cereales leguminosos. Además las hortalizas de hoja y tallo presentan buenos resultados. Sin embargo, se debe comentar que aunque el PCS en estos casos sea menor, se obtiene un carburante sólido valioso en el proceso HTC a partir de una biomasa que no se podría usar como carburante ya que su alto contenido en agua no permite su combustión directa.

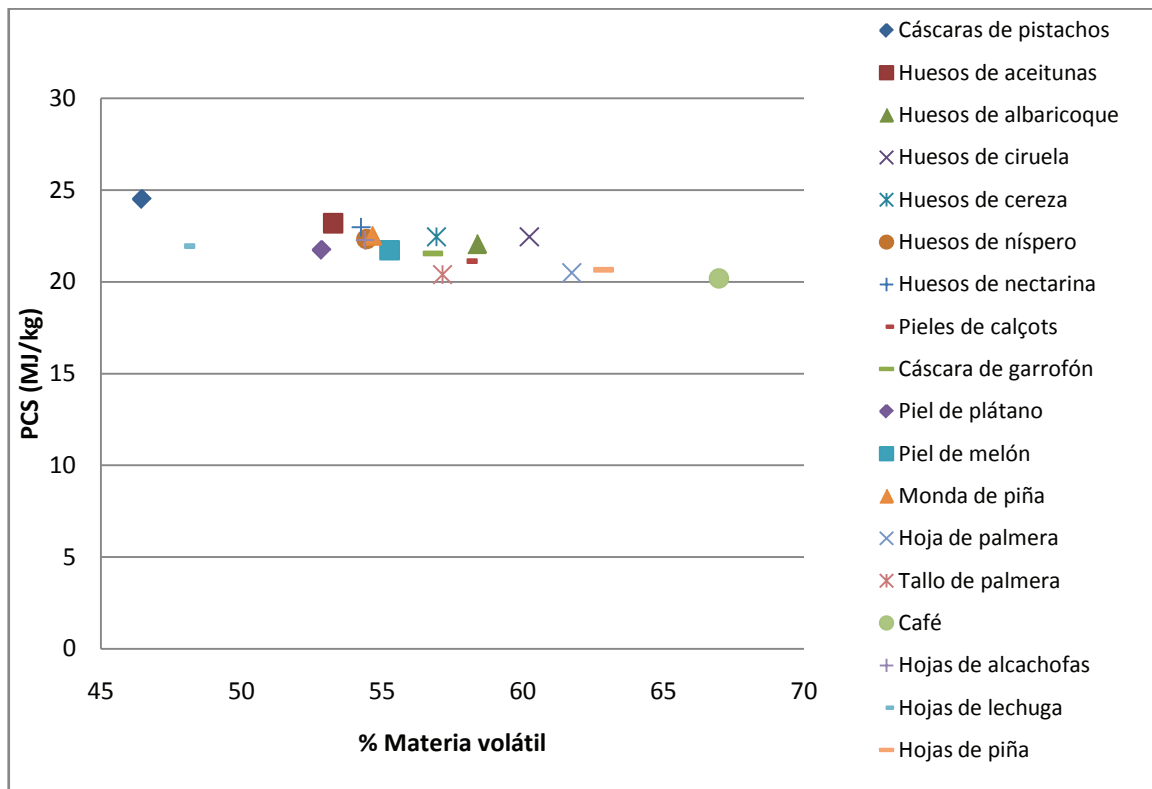


Figura 16 Relación de PCS y % de materia volátil de los carbones de HTC

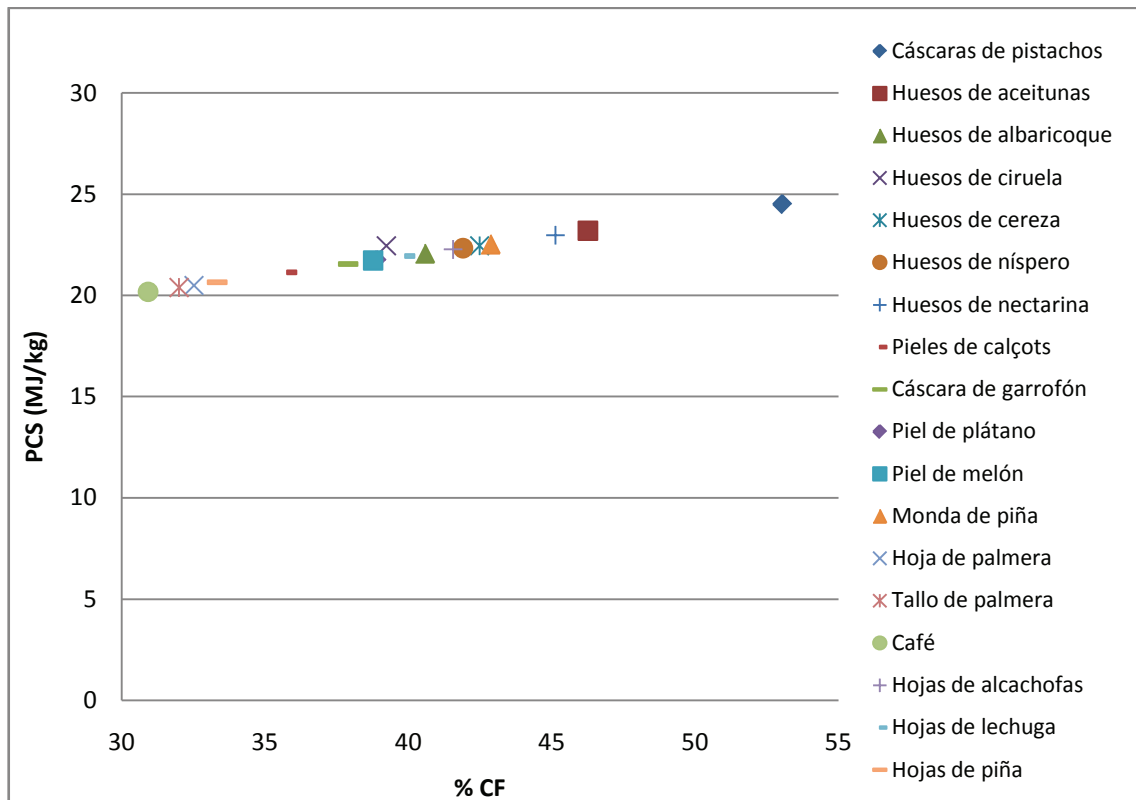


Figura 17 Relación de PCS y % de CF de los carbones de HTC

En las Figuras anteriores se ha demostrado relaciones directas entre el PCS y el CF y la materia volátil así como la independencia del contenido entre PCS y las cenizas. Tampoco existe relación directa entre el contenido de cenizas y del material volátil de los carbones de HTC. Las cenizas muestran la cantidad de minerales que contiene la muestra, por tanto dependerá del material de origen. Se deberán seleccionar aquellos materiales que menor cantidad de minerales presenten en el caso que se desea un combustible sólido con un contenido bajo en cenizas.

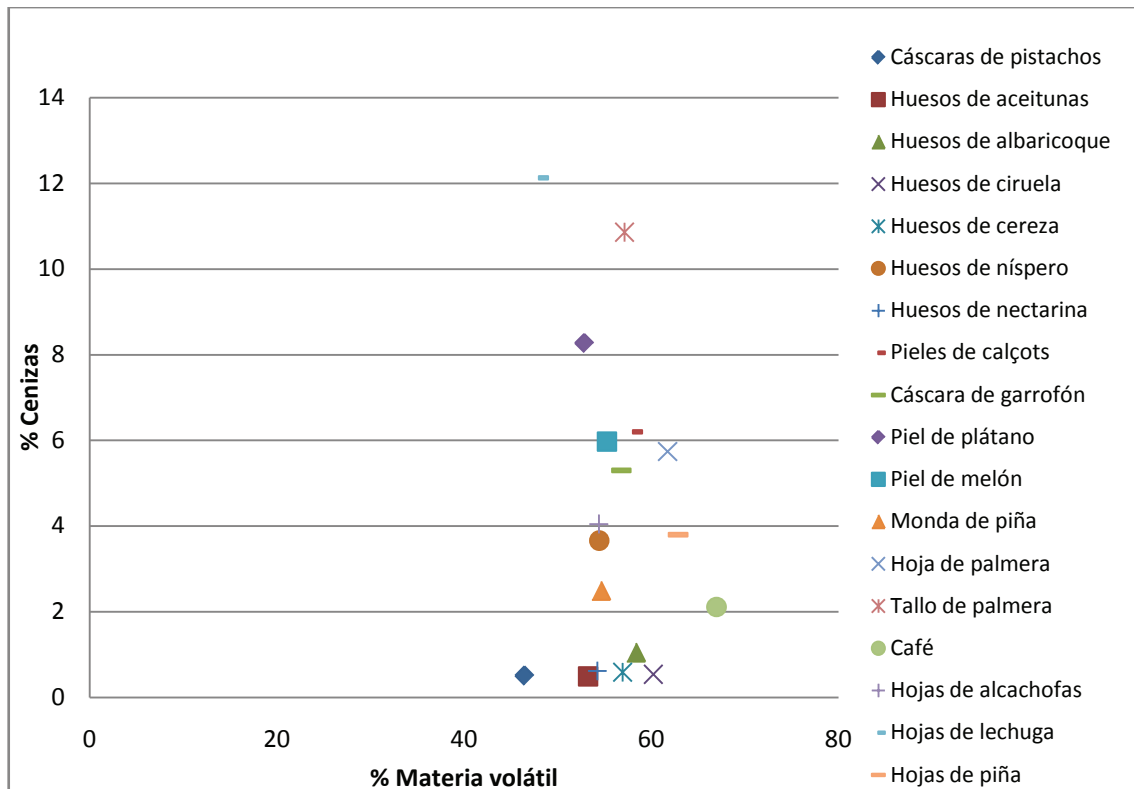


Figura 18 Relación entre el contenido de cenizas y materia volátil

Como se observa en la tabla 13, las hortalizas de bulbo y cereales leguminosos, las hortalizas de frutos, las hortalizas de hoja y tallo así como las plantas y material herbáceo, presentan un alto contenido en materia inorgánica. En estos casos, resultaría interesante estudiar la revalorización energética del carbón de forma descentralizada y poder recuperar así las cenizas asociadas al proceso. El uso final de las mismas sería su utilización para mejorar el suelo para futuros cultivos de dichas biomásas y conseguir así un ciclo cerrado (Figura 19). El dióxido de carbono de la atmósfera es adsorbido en el crecimiento de las plantas y liberado en la generación de energía. Las plantas cumplen la función de transportador de energía acumulando la energía solar.

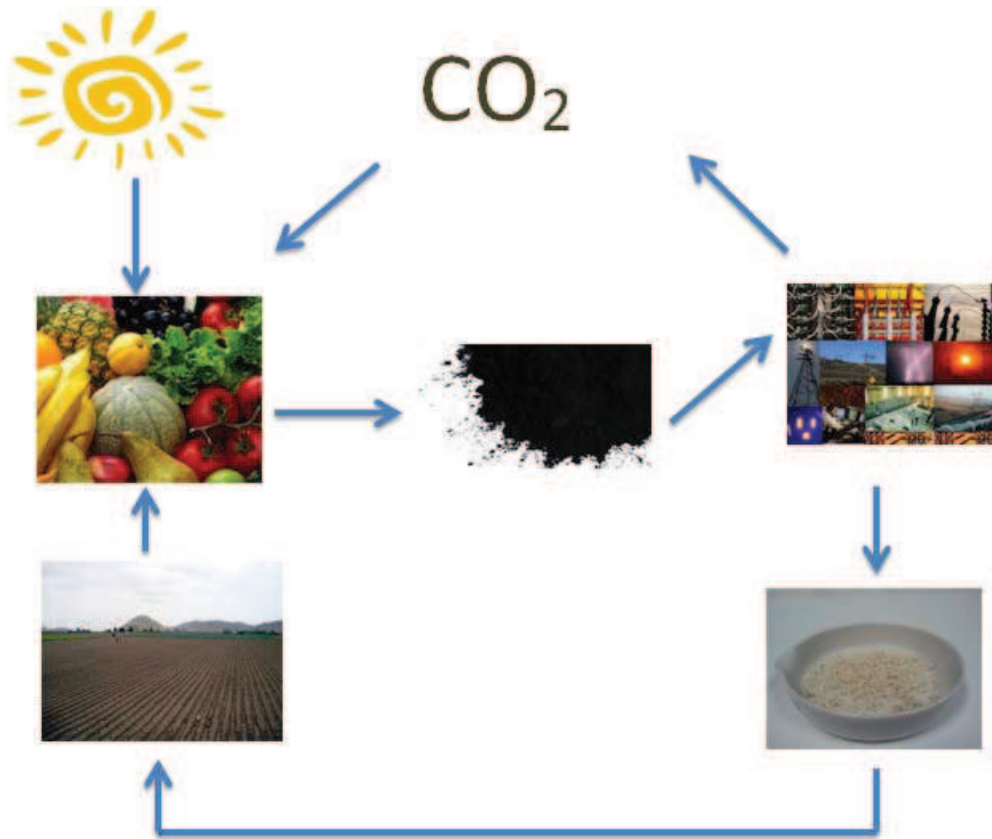


Figura 19 Ciclo de aprovechamiento de los recursos del carbono HTC

Una forma de clasificar los combustibles procedentes de HTC es mediante el diagrama de Krevelen. Este diagrama, como se ha comentado en el apartado 1.3.5, muestra la relación entre los ratios de la relación H/C y la relación O/C. Conforme se aumenta la relación O/C, el PCS disminuye.

En el diagrama de Krevelen, figura 20, se puede ver que la biomasa suele presentar valores bajos de PCS, debido a que posee un alto ratio O/C. Este ratio atómico de los combustibles disminuye conforme aumenta su edad geológica. La antracita, generada hace varios miles de años, posee un alto valor de PCS. Su baja relación O/C le proporciona ese alto valor de PCS, sin embargo las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a procesos en los que interviene son muy elevadas.



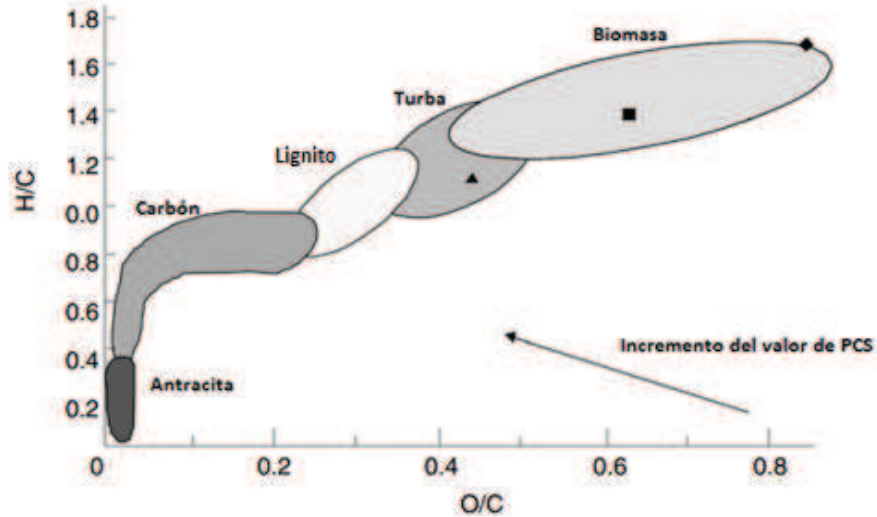


Figura 20 Diagrama de Krevlen de combustibles sólidos

Una de las principales propiedades de la biomasa es su alto contenido en oxígeno. Como el oxígeno no contribuye a aumentar el PCS, además dificulta la conversión de la biomasa en combustibles líquidos de transporte. Por otro lado genera altos valores de material volátil.<sup>[37]</sup>

En la figura 21 se puede ver que el proceso de carbonización hidrotérmal consiste predominantemente en una deshidratación, curiosamente en agua. De esta manera se disminuye el contenido en oxígeno, manteniéndose la cantidad de carbono y aumentando el PCS. Del diagrama se puede concluir que los carbonos HTC pueden ser comparables al lignito.

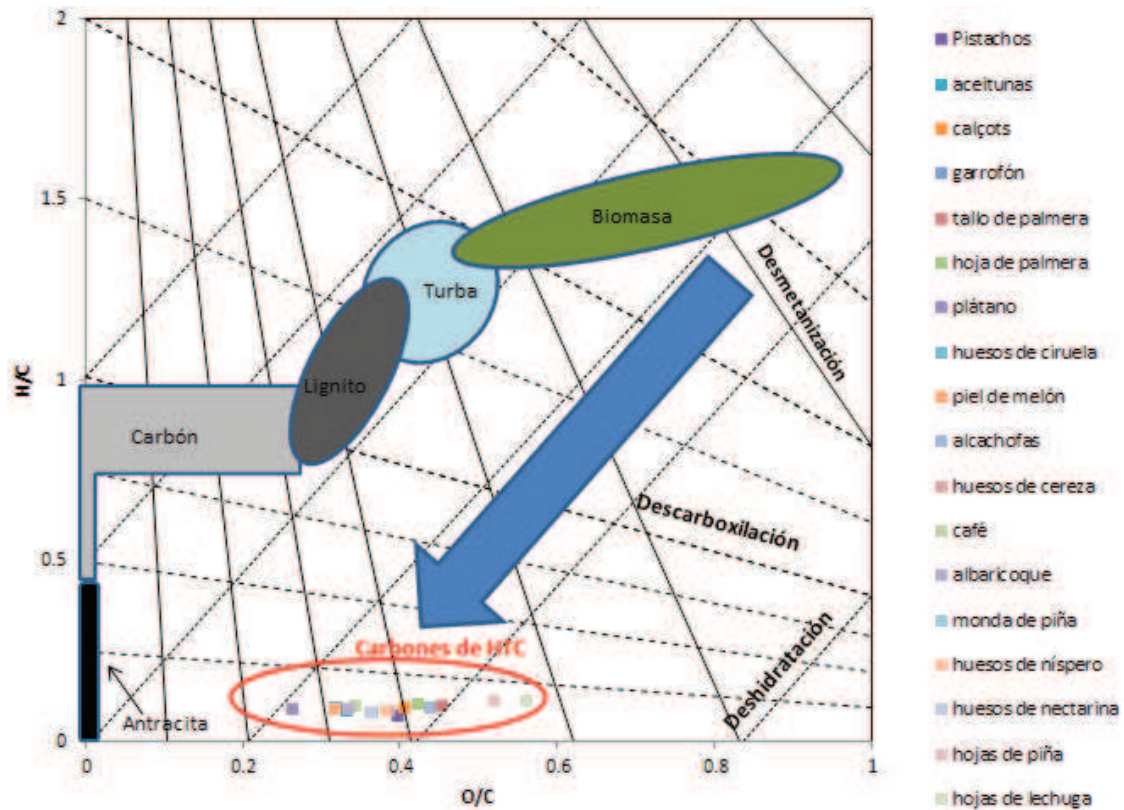


Figura 21 Diagrama de Krevlen de los carbones de HTC

#### 4.6 Conclusiones

La carbonización hidrotermal HTC es un proceso químico–térmico de conversión de la biomasa en condiciones suaves de reacción con independencia del grado de humedad de las mismas. No necesita un acondicionamiento previo de la biomasa que es una ventaja fundamental en comparación con otros procesos de revalorización de biomasa.

En el presente trabajo ha quedado demostrado que es posible la conversión de residuos sólidos urbanos, que a priori no poseen valor económico, en combustibles sólidos con altos poderes caloríficos.

En general se obtiene el 50–65% de rendimiento en carbón en base de la biomasa seca y sin cenizas. En algunos casos el rendimiento cae hasta el 30% como con las hojas de lechuga y la piel de melón. Esto puede ser causado por la baja concentración de biomasa sólida en el proceso en estos casos debido al alto contenido de agua en la materia prima.

Los carbones procedentes de frutos secos, oleaginosos y con hueso presentan un bajo contenido en cenizas, del 1%, mientras que materiales procedentes de hortalizas de bulbo,

cereales leguminosos, hortalizas de frutos, plantas y material herbáceo o las hortalizas de hoja y tallo presentan valores de cenizas hasta un 10% y en unos casos excepcionales del 11% (tallos de palmera) y del 12% (lechuga). Con estos resultados se puede concluir que carbones obtenidos a partir de mezclas de residuos sólidos urbanos son aptos como combustibles sólidos considerando su contenido en cenizas.

El presente trabajo demuestra que en algunos casos puede ser interesante, como proyecto a estudiar, consumir la energía del carbón de una forma descentralizada y conseguir así recuperar las cenizas asociadas al proceso. Entonces, este material inorgánico se puede emplear para mejorar la calidad del suelo para el crecimiento de las mismas plantas que han sido la materia prima para la producción del carbón.

Con el proceso HTC es posible obtener combustibles sólidos con un contenido en carbono entre el 65% y el 70%. Si se tiene en cuenta que los materiales lignocelulósicos presentan un contenido en carbono de aproximadamente el 45%, se puede concluir que el proceso de HTC resulta muy eficiente para aumentar el contenido en carbono del material.

Los carbones producidos por el proceso HTC a partir de residuos sólidos urbanos tienen un contenido en materia volátil del 53% al 63%. Estos valores son altos en comparación con los combustibles sólidos clásicos. Estos resultados deben ser tenidos en cuenta a la hora de su empleo como carburantes, posiblemente, el proceso de generación de energía adaptado.

Los carbones obtenidos a partir de residuos sólidos urbanos por el proceso HTC presentan poderes caloríficos estimados de entre 20–24 MJ/kg, consiguiéndose en algunos casos aumentos de más del 27% del PCS del material de origen.

En el diagrama de Krevelen se puede ver que los carbones obtenidos con el proceso HTC presentan características similares al lignito (relación O/C), sin embargo, estos carbones se obtienen a partir de materias primas de una fuente renovable.

## 5 Bibliografía:

[1] Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del consejo de 8 de mayo de 2003 relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte.

<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:123:0042:0042:ES:PDF>.

Último acceso 09/07/2012.

[2]<http://energia-nuclear.net/>. Último acceso 09/07/2012.

[3] P. F. H. Harmsen, W. J. J. Huijgen, L. M. Bermudez, R. R. C. Bakker, *ECN-E-10-013*, **September 2010**.

[4] [http://www.idae.es/index.php/mod.documentos/mem.descarga?file=/documentos\\_1073](http://www.idae.es/index.php/mod.documentos/mem.descarga?file=/documentos_1073).

Último acceso 02/05/2012.

[5] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044–4098.

[6] B. Velázquez Marti, *Aprovechamiento de los residuos forestales para uso energético*, Ed. UPV, Valencia, 2006.

[7] Tecnologías de las energías renovables. Club Español de la Energía. Instituto Español de la energía. Curso 2011. Ediciones VII, VIII, IX y X. Biomasa.

[8] Gestión y Tratamiento de Residuos Sólidos Orgánicos de la Industria de Transformados Vegetales. *Mundo alimentario*, **Julio/Agosto 2011**.

[http://www.mundoalimentario.com/desplegar\\_nota.asp?did=9780](http://www.mundoalimentario.com/desplegar_nota.asp?did=9780). Último acceso 09/07/2012.

[9].<http://www.boe.es/boe/dias/2011/07/29/pdfs/BOE-A-2011-13046.pdf>. Último acceso 09/07/2012.

[10] [http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/informacion-ambiental-indicadores-ambientales/RESGeneracionUrbanos\\_tcm7-164684.pdf](http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/informacion-ambiental-indicadores-ambientales/RESGeneracionUrbanos_tcm7-164684.pdf). Último acceso 16/07/2012.

[11] Tecnologías de las energías renovables. Club Español de la Energía. Instituto Español de la energía. Curso 2011. Ediciones VII, VIII, IX y X. Biomasa.

[12] M. P Robbins, G. Evans, J. Valentine, I. S. Donnison, G. G. Allison, *Prog.EnergyComb.* **2012**, 38, 138–155.

[13] Torrefacción de la biomasa. Departamento de Biomasa Cener. <http://www.redremar.com/Documents/Jornadas/GT7/JavierGilTORREFACCI%C3%93N.pdf>

[14] F. Bergius, *Nobel Lecture*, **1932**.

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1931/bergius-lecture.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1931/bergius-lecture.pdf).

- [15] A. Funke, F. Ziegler, *Biofuels Bioprod. Bioref.* **2010**, *4*, 160–177.
- [16] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4195–4203.
- [17] N. D. Berge, K.S. Ro, J. Mao, J. R.V. Flora, M.A. Chappell, S. Bae, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 5696–5703.
- [18] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, *Energy Fuels* **2011**, *25*, 1802–1810.
- [19] J. A. Libra, K. S. Ro, C. Kammann, A. Funke, N. D. Berges, Y. Neubauer, M. Titirici, C. Fühner, O. Bens, J. Kern, K. Emmerich, *Biofuels* **2011**, *2*, 89–124.
- [20] M. Titirici, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 103–116.
- [21]  
<http://www.cubasolar.cu/biblioteca/Ecosolar/Ecosolar08/HTML/articulo04.htm>. Último acceso 09/07/2012.
- [22] L. Zhao, X. Chen, X. Wang, Y. Zhang, W. Wei, Y. Sun, M. Antonietti, M. Titirici, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3317–3321.
- [23] M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 787–789.
- [24] M. Titirici, A. Thomas, S. Yu, J.O. Müller, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4205–4212.
- [25] M. G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, *Fuel* **2007**, *86*, 2204–2212.
- [26] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Carbon* **2001**, *39*, 2211–2214.
- [27] W. W. Jacques, U.S Patent 555.511**1896**.
- [28] M. Titirici, R.J. White, C. Falco, M. Sevilla, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6796–6822.
- [29] [http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis\\_instrumental/rayosx/analisis\\_elemental.html](http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/rayosx/analisis_elemental.html). Último acceso 09/07/2012.
- [30] Combustibles minerales sólidos. Determinación del contenido en materias volátiles. UNE–32–0019–84.
- [31] Combustibles minerales sólidos. Determinación de cenizas. UNE–32–004–84.
- [32] A. Demirbas, *Fuel* **1997**, *76*, 5, 431–434.
- [33] J. M. Saturio, *Corrección y mejora del análisis de humedad del carbón térmico por medios no destructivos en tiempo real*. Ed. Universidad de Oviedo, **2002**.
- [34] Y. El may, M. Jeguinm, S. Dorge, G. Trouvé, R. Said, *Energy* **2012**, in press. DOI: 10.1016/j.energy.2012.05.022
- [35] J. Parikh S. A. Channiwala, G.K. Ghosal, *Fuel* **2005**, *84*, 487–494.
- [36] P. García, C. Pizarro, A. Lavin, J.L. Bueno, *Bioresour. Technol.* **2012**, *103*, 249–258.
- [37] P. McKendry, *Bioresour. Technol.* **2002**, *83*, 47–54.

## I. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición de materiales lignocelulósicos. ....	12
Tabla 2. Tipos de residuos generados por sectores industriales. ....	14
Tabla 3. Porcentajes de residuos asociados a la industria conservera. ....	15
Tabla 4. Peso específico y contenido en humedad clasificados por tipos de residuos. ....	17
Tabla 5. Comparativa de la composición de la madera antes y después de ser torrefactada. ..	23
Tabla 6. Comparativa de los parámetros básicos de la madera una vez torrefacta. ....	24
Tabla 7. Ratios H/C-O/C.....	25
Tabla 8. Productos de reacción en función del método térmico empleado.....	29
Tabla 9. Comparativa de PCS de materiales tratados por pirólisis lenta y por HTC. ....	30
Tabla 10. PCS real frente al PCS estimados por Demirbas. ....	43
Tabla 11. Sustratos empleados. ....	44
Tabla 12. Concentraciones de las biomásas empleadas. ....	45
Tabla 13. Valor medio de cenizas y volátiles. ....	48
Tabla 14. Composición elemental de los carbones obtenidos vía HTC en base sea y libre de cenizas. ....	49
Tabla 15. Poder calorífico superior de los carbones obtenidos vía HTC. ....	50
Tabla 16. Comparativa de PCS de los sustratos y los carbones obtenidos vía HTC. ....	51

---

## II. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Celulosa. ....	9
Figura 2. Hemicelulosa. ....	10
Figura 3. Lignina. ....	11
Figura 4. <i>p</i> -coumaril alcohol, coniferil alcohol. ....	11
Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de producción de conservas. ....	14
Figura 6. Evolución de RSU por tipo de indicador y año. Ministerio de medio ambiente, medio rural y marino de España. ....	16
Figura 7. Diagrama de van Krevelen. ....	26
Figura 8. Diagrama de van Krevelen aplicado a carbones de HTC procedentes de RSU. ....	27
Figura 9. Pirólisis versus HTC, comparativa de procesos. ....	30
Figura 10. Autoclave de HTC. ....	37
Figura 11. Dimensiones UNE de los crisoles para determinación de volátiles. ....	40
Figura 12. Crisol de determinación de volátiles. ....	40
Figura 13. Cápsula de porcelana para determinación de cenizas. ....	41
Figura 14. Relación de las diferentes bases analíticas del carbón. ....	47
Figura 15. Relación de PCS y % de cenizas de los carbones de HTC. ....	52
Figura 16. Relación de PCS y % de materia volátil de los carbones de HTC. ....	53
Figura 17. Relación de PCS y % de CF de los carbones de HTC. ....	53
Figura 18. Relación entre el contenido de cenizas y materia volátil. ....	54
Figura 19. Ciclo de aprovechamiento de los recursos del carbono HTC. ....	55
Figura 20. Diagrama de Krevelen de combustibles sólidos. ....	56
Figura 21. Diagrama de Krevelen de los carbones de HTC. ....	57

### **III. LISTADO DE ACRÓNIMOS**

AE: **A**nálisis **e**lemental

CF: **C**arbón **f**ijo

DAF: **D**ryash**f**ree, carbón libre de humedad y cenizas

DMMF: **D**ry**m**ineral **m**atter-**f**ree, carbón libre de humedad, cenizas y material mineral volátil

FC: Presión **f**inal en **c**aliente

FF: Presión **f**inal en **f**río

FORSU: **F**racción **o**rgánica de **r**esiduos **s**ólidos **u**rbanos

HTC: **H**ydro**t**hermal**c**arbonization, carbonización hidrotermal

PCI: **P**oder **c**alorífico inferior

PCS: **P**oder **c**alorífico superior

RSU: **R**esiduos **s**ólidos **u**rbanos



## IV. Tabla resumen de reacciones de HTC

Sustrato	Muestra		Humedad biomasa		H <sub>2</sub> O		Concentración masa %		Peso seco		Rto. carbón		Presión		N		C		H		S		O		Cenizas		Volátiles		H/C		O/C					
	[g]	[g]	[%]	biomasa	[g]	HTC	[g]	biomasa	[g]	HTC	[g]	HTC	[%]	[bar]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]	[%DAF]					
<b>Frutos secos, oleaginosos y con hueso</b>																																				
Cáscaras de pistachos	5.00		7.98		10.1		44.0		2.28		49.5		22/0	0.34	68.0	4.66	0.00	27.0	0.51	46.4	0.07	0.40														
Huesos de aceitunas	5.10		9.01		10.1		44.0		2.55		54.8		31/9	0.81	70.0	5.97	0.00	23.3	0.49	53.2	0.09	0.33														
Huesos de albaricoque	8.74		11.5		3.33		189		2.56		33.0		26/13	2.21	68.6	6.16	0.00	23.0	1.05	58.4	0.09	0.34														
Huesos de ciruela	4.95		33.6		10.2		27.7		2.11		64.2		28/9	1.48	69.8	6.44	0.01	22.2	0.54	60.2	0.09	0.32														
Huesos de cereza	7.61		45.8		4.03		54.8		2.62		63.6		30/10	1.13	67.4	5.52	0.00	26.0	0.59	56.9	0.08	0.39														
Hueso de níspero	10.7		53.0		2.41		62.3		2.57		51.0		40/14	1.90	67.1	5.47	0.03	25.6	3.66	54.4	0.08	0.38														
Hueso de nectarina	9.65		48.6		5.44		48.9		3.30		66.6		27/10	0.88	68.8	5.39	0.04	24.9	0.62	54.3	0.08	0.36														
<b>Hortaliza de bulbo y cereales leguminosos</b>																																				
Pieles de calçots	15.0		72.7		2.80		29.9		1.54		37.6		29/11	3.79	63.9	5.82	0.55	25.9	6.20	58.0	0.09	0.41														
Cáscara de garrofón	15.1		82.6		2.30		17.7		1.43		54.6		31/4	4.18	68.0	6.17	0.14	21.5	5.30	56.8	0.09	0.32														
<b>Hortaliza de frutos</b>																																				
Piel de plátano	15.2		89.0		2.27		10.6		0.93		55.9		25/9	2.91	71.7	6.41	0.06	18.9	8.30	55.6	0.09	0.26														
Piel de melón	16.1		87.4		2.32		12.3		0.64		31.8		24/8	2.56	69.1	6.24	0.08	22.0	5.97	55.3	0.09	0.32														
Monda de la piña	15.5		86.1		2.15		13.9		1.30		60.4		26/9	1.54	68.3	5.33	0.02	24.8	2.49	54.6	0.08	0.36														
<b>Plantas y material herbáceo</b>																																				
Hojas de palmera	12.6		55.1		2.17		61.5		4.95		87.4		42/17	2.65	63.7	6.47	0.20	27.0	5.74	61.7	0.10	0.42														
Hojas de piña	15.4		78.4		1.74		24.1		1.00		30.2		21/8	2.24	60.0	6.52	0.11	31.2	3.80	62.9	0.11	0.52														
Tallo de Palmera	15.0		78.5		2.11		23.3		1.47		45.4		23/4	2.02	63.2	6.09	0.03	28.6	10.9	57.1	0.10	0.45														
Café extraído	10.8		60.9		5.08		36.1		2.73		64.6		20/9	3.54	66.7	6.63	0.17	22.9	2.11	67.0	0.10	0.34														
<b>Hortalizas de hoja o tallo</b>																																				
Hojas de alcachofas	15.1		80.2		2.18		20.9		1.53		51.0		31/9	3.28	63.2	5.77	0.13	27.6	4.05	54.4	0.09	0.44														
Hojas de lechuga	15.3		91.3		1.77		8.72		0.39		29.5		20/5	3.48	57.8	6.09	0.18	32.5	12.1	48.0	0.11	0.56														