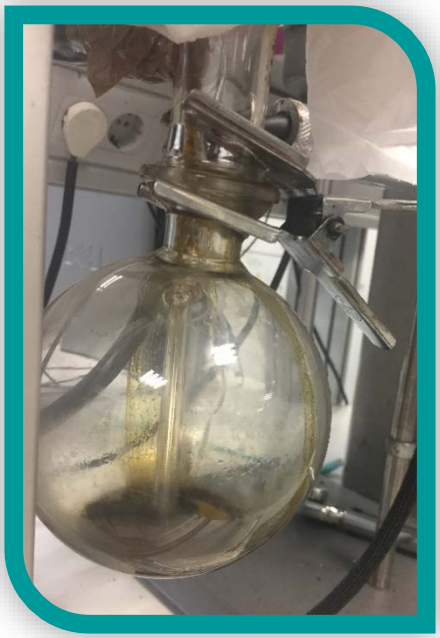
INFORME TÉCNICO CONVENIO 2017

Valorización de residuos orgánicos mediante procesos pirolíticos



Una manera de hacer Europa

Fondo Europeo de Desarrollo Regional

Tabla de contenido

1. INTRODUCCIÓN 3
2. RESUMEN DEL PROYECTO 3
3. OBJETIVOS DEL PROYECTO 4
   3.1. OBJETIVO GENERAL 4
   3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 5
4. CRONOGRAMA 6
5. EJECUCIÓN DEL PROYECTO 7
   5.1. PAQUETE DE TRABAJO 1: GESTIÓN Y COORDINACIÓN DEL PROYECTO 7
   5.2. PAQUETE DE TRABAJO 2: ENSAYOS DE PIRÓLISIS 9
   5.3. PAQUETE DE TRABAJO 3: TRATAMIENTO DE DATOS Y VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE TRABAJO 10

ANEXO I 13

ENTREGABLE 1.1. DISEÑO DEL PROCESO EXPERIMENTAL 13

ANEXO II 14

ENTREGABLE 1.2. ESTUDIO DE SELECCIÓN DE 3 RESIDUOS SUSCEPTIBLES DE VALORIZAR MEDIANTE PIRÓLISIS 14

ANEXO III 15

ENTREGABLE 2.1. INFORME DE RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE PIRÓLISIS 15

ANEXO IV 17

ENTREGABLE 3.1. VALIDACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE PIRÓLISIS PARA LA VALORIZACIÓN DE RESIDUOS FORESTALES Y DE LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA 17

1. INTRODUCCIÓN

El presente informe resume las actividades que CETENMA ha desarrollado al amparo del presente Convenio en relación al proyecto Valorización de residuos orgánicos mediante procesos pirolíticos (PIRORES) durante el año 2.017.

2. RESUMEN DEL PROYECTO

Los residuos orgánicos como fangos de EDAR, purines, residuos agroalimentarios, forestales, etc., ofrecen un enorme potencial para la producción de biocombustibles, principalmente debido a su disponibilidad y bajo coste. Su empleo contribuye a la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles y a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

La pirólisis es un proceso termoquímico endotérmico que permite recuperar energía de los productos orgánicos. Consiste en la descomposición térmica de estos productos en ausencia de oxígeno. El proceso implica una compleja serie de reacciones químicas mediante la cual se producen sustancias gaseosas no condensables (gas de pirólisis), líquidas (aceite de pirólisis) y fracciones sólidas (biocarbón o biochar).

El gas de pirólisis está formado principalmente por gases combustibles como CO, H_2, CH_4, C_2H_6 en proporciones variables. El aceite de pirólisis está formado por alquitrán, aceites, ácidos orgánicos e inertes, y puede emplearse alternativamente como aceite crudo para la producción de combustibles de transporte o para generar calor y electricidad. Finalmente, el biochar consiste en un residuo sólido con alta proporción de carbono, el cual se puede utilizar también como adsorbente o absorbente para eliminar NO_x, gases ácidos u orgánicos de las corrientes gaseosas, acondicionador del suelo, o utilizado como secuestrante de carbono o complejante de metales pesados. La versátil utilidad de productos de pirólisis la convierten en un proceso sostenible.

La proporción en la que se van a encontrar cada una de estas tres fracciones en el producto de la pirólisis, así como la composición de las mismas, va a depender fundamentalmente de condiciones de operación como la temperatura y tiempo de residencia. Estas condiciones, a su vez, influirán sobre los requerimientos energéticos del proceso y por lo tanto sobre su viabilidad.

La viabilidad de la valorización de un residuo mediante procesos pirolíticos va a depender de diversos factores como lo son el balance energético del proceso (aprovechamiento de la energía contenida en cada una de las corrientes de proceso), el coste de la energía, el precio de los productos obtenidos (combustibles, biochar), así como el coste de gestión y/o valorización del residuo en cuestión mediante métodos alternativos a la pirólisis.

En la Región de Murcia se genera una importante cantidad de residuos orgánicos susceptibles de valorizar mediante pirólisis. Sin embargo, esto no se lleva a cabo, debido fundamentalmente a que es un proceso con una importante inversión de capital inicial y cuyo estudio de viabilidad es complejo porque depende de muchos factores. Se detecta pues la necesidad de un estudio del potencial de los residuos de la Región de Murcia a ser valorizados mediante procesos pirolíticos.

Para ello, Cetenma pretende desarrollar una metodología que permita obtener información útil para estudiar la viabilidad de la implantación de un proceso de pirólisis para la valorización de residuos orgánicos.

Para validar dicha metodología, se seleccionaron residuos orgánicos de distinta procedencia, de manera que la información obtenida sobre la viabilidad de valorizar dicho residuo mediante pirólisis, sirva como guía de los diversos sectores industriales que podrían verse favorecidos de la sustitución de los procesos actualmente utilizados para gestionar sus residuos por valorización mediante pirólisis.

En base a esta observación, hace dos años Cetenma decidió invertir en los equipos necesarios para este fin, y de esta manera, además, complementar la línea de investigación que se lleva a cabo con el Laboratorio de Motores.

3. OBJETIVOS DEL PROYECTO

3.1. Objetivo General

El objetivo del presente proyecto es el estudio del potencial para ser valorizados mediante procesos pirolíticos, de tres residuos orgánicos representativos producidos en la Región de Murcia.

Para ello, se desarrolla un proceso experimental que sirva como herramienta para obtener información respecto a la viabilidad de la valorización de diferentes residuos orgánicos mediante pirólisis.

Con el desarrollo de esta herramienta se podrá:

1. Conocer para cada residuo estudiado los costes e impacto ambiental de su tratamiento frente al de las alternativas actuales, y los límites a partir de los cuales el proceso es rentable.

2. Obtener información de utilidad para las empresas de base tecnológica para el escalado del proceso a nivel industrial.

Se seleccionaron 3 residuos orgánicos de distinta procedencia, elegidos entre: residuos forestales, residuos agrícolas y ganaderos, de la industria alimentaria o residuos procedentes de los diferentes servicios municipales, como pueden ser las distintas fracciones de los RSU o lodos de depuración de aguas urbanas. La información que se obtenga sobre la viabilidad de valorizar dicho residuo mediante pirólisis, servirá como guía de los diversos sectores industriales que podrían verse favorecidos de la sustitución de los procesos actualmente utilizados para gestionar sus residuos por valorización mediante pirólisis

3.2. Objetivos Específicos

- Desarrollar una metodología a escala de laboratorio para la pirólisis de residuos.
- Desarrollar una metodología para la caracterización de los productos
- Desarrollar una metodología para la evaluación energética del proceso.
- Estudio de viabilidad del proceso de pirólisis en residuos orgánicos representativos de la Región de Murcia.

4. CRONOGRAMA

	MESES											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PAQUETE DE TRABAJO 1												
Tarea 1.1. Estudios previos	X											
Tarea 1.2. Seguimiento del plan de trabajo y gestión del proyecto	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Entregable 1.1. Informe con descripción del dispositivo experimental y equipos de caracterización necesarios y de la metodología de operación.			X									
Entregable 1.2. Estudio de selección de 3 residuos susceptibles de valorizar mediante pirólisis			X									
Entregable 1.3. Informes de justificación técnico-económica del proyecto												
Hito 1.1 Diseño inicial del proceso y la metodología			X									
Hito 1.2. Acopio de 3 muestras de residuos de diferente naturaleza			X									
PAQUETE DE TRABAJO 2												
Tarea 2.1. Ensayos de pirólisis				X	X	X	X	X	X			
Entregable 2.1. Resultados ensayos de pirólisis									X			
Hito 2.1. Fin experimentación									X			
PAQUETE DE TRABAJO 3												
Tarea 3.1 Tratamiento de datos y validación de la metodología de trabajo										X	X	X
Entregable 3.1. Descripción de los resultados obtenidos con la metodología y residuos empleados												X
Hito 3.1. Metodología optimizada y viabilidad económica e impacto ambiental de la pirólisis de los residuos seleccionados												X

5. EJECUCIÓN DEL PROYECTO

Durante la ejecución del proyecto se ha cumplido el plan de trabajo plasmado en el cronograma. A continuación se describen las tareas ejecutadas en los Paquetes de Trabajo planteados.

5.1. Paquete de trabajo 1: Gestión y coordinación del proyecto

El objetivo de este paquete de trabajo es asegurar el cumplimiento del plan de trabajo propuesto a lo largo de la duración del proyecto y la ejecución de tareas administrativas relacionadas con el proyecto. Esta labor se ha llevado a cabo correctamente pues el plan de trabajo se ha seguido conforme lo previsto.

Además, una de las tareas asignadas a este paquete de trabajo es la realización de los estudios previos necesarios para el correcto desarrollo del proyecto. Estos estudios previos son el diseño del procedimiento experimental a seguir y la selección de los residuos a estudiar en el proyecto.

Diseño del proceso experimental

Teniendo en cuenta que la pirólisis es una nueva línea de investigación en la que CETENMA está empezando a trabajar, aun no se había determinado con exactitud tanto el montaje experimental como la forma de tratar los datos generados experimentalmente. De esta manera, ha sido necesario diseñar el procedimiento experimental a seguir durante el proyecto.

El diseño del procedimiento experimental se ha llevado a cabo en base a información bibliográfica y a las observaciones realizadas en experiencias previas con los equipos de tratamiento térmico y caracterización de residuos de los que dispone CETENMA. Además, se han definido las herramientas de cálculo necesarias para el tratamiento de la información obtenida en los ensayos de pirólisis.

Con este proceso, se pretende desarrollar una herramienta para obtener información respecto a la viabilidad de la valorización de diferentes residuos orgánicos mediante pirólisis. Con el desarrollo de esta herramienta se podrá:

- Conocer para cada residuo estudiado los costes e impacto ambiental de su tratamiento frente al de las alternativas actuales, y los límites a partir de los cuales el proceso es rentable.
- Obtener información de utilidad para las empresas de base tecnológica para el escalado del proceso a nivel industrial.

El diseño del proceso experimental se recoge en el **Entregable 1.1.** En este se explican tanto el montaje experimental utilizado para los ensayos de laboratorio como la preparación y caracterización de las materias primas a estudiar y de los productos de pirólisis obtenidos.

Para la puesta en marcha del montaje experimental se requirió la adquisición de material fungible y de laboratorio. Estos gastos vienen reflejados en las facturas 1700024, 1700065, 1700200 y 1700122.

Además, en el **Entregable 1.1.** se definen las variables de estudio durante el proyecto, así como el tratamiento matemático de los datos obtenidos experimentalmente.

Dicho Entregable se adjunta en el Anexo I.

Selección de 3 residuos orgánicos potencialmente valorizables

En la Región de Murcia se genera una importante cantidad de residuos orgánicos susceptibles de valorizar mediante pirólisis.

El objetivo de este proyecto es desarrollar una metodología que permita obtener información útil para estudiar la viabilidad de la implantación de un proceso de pirólisis para la valorización de residuos orgánicos.

Para validar dicha metodología, se seleccionaron residuos orgánicos de distinta procedencia, de manera que la información que se obtenga sobre la viabilidad de valorizar dicho residuo mediante pirólisis, sirva como guía de los diversos sectores industriales que podrían verse favorecidos de la sustitución de los procesos actualmente utilizados para gestionar sus residuos por este tipo de valorización.

Para llevar a cabo esta selección, el procedimiento a seguir ha sido el siguiente:

i. Se analizaron los diferentes sectores productivos de importancia en la Región de Murcia. Para ello, se recurre a estudios técnicos, económicos y productivos en el MAGRAMA y otras fuentes regionales: CARM, SEFCARM, Plan de Promoción exterior de la Región de Murcia, Centro Regional de Estadística de la Región de Murcia, etc.
ii. Se identificaron los residuos mayoritarios en los procesos productivos de los diferentes sectores.
iii. Se advirtieron los tipos de valorización predominantes en los diferentes residuos mayoritarios según sector estudiado. No obstante, no existen fuentes fiables al respecto, ya que tanto el sector agrario y aún menos el sector forestal se le destinan pocos recursos económicos; y como consecuencia, impera escasa inversión en I+D y la utilización de sistemas simples de eliminación de residuos (compostaje, incineración, alimentación animal).

iv. El rendimiento energético en la pirólisis viene determinado por la humedad de la materia prima susceptible de valorizar. Por este motivo, este es un factor clave a tener en cuenta a la hora de seleccionar el residuo.

v. Finalmente, se procedió a una revisión bibliográfica en la base de datos de ISI Web of Knowledge para comprobar la aptitud de los diferentes residuos propuestos según investigaciones experimentales por diversos autores. Existen pocas fuentes de información científica sobre la pirólisis en residuos agrícolas, agroindustriales, y forestales en cuanto a árboles típicos mediterráneos; lo que representó una mayor dificultad en la selección, pero una oportunidad en la investigación.

Los residuos seleccionados han sido:

a) Residuo forestal: Podas (ramas, hojas y piñas) de **pino carrasco** (*Pinus halepensis*)
b) Residuo agrícola: **Cáscara de almendra** (*Prunus dulcis*)
c) Residuos de la industria alimentaria: **cáscaras y albedos del fruto del limón** (*Citrus lemon*)

Durante la ejecución de este paquete de trabajo se llevaron a cabo varias pruebas de caracterizaciones de algunos residuos tal y como estaba previsto en el plan de trabajo. Para ello fue necesaria la subcontratación del SAIT de la UPCT. Este gasto corresponde a la factura 1700062.

Todos los detalles del procedimiento de selección de los residuos quedan plasmado en el **Entregable 1.2.**, que se adjunta en el Anexo II del presente informe.

5.2. Paquete de trabajo 2: Ensayos de pirólisis

El objetivo del Paquete de trabajo 2 es llevar a cabo todas las pruebas de laboratorio necesarias que permitan obtener información con la que validar la metodología de trabajo. En concreto, se pretende determinar los rendimientos de la pirólisis en función de las condiciones operativas para todos los residuos seleccionados.

Durante el tercer trimestre del proyecto, se han ejecutado por completo este paquete de trabajo, realizándose las siguientes tareas:

- Acopio de las muestras de los 3 residuos seleccionados
- Preparación de las muestras (secado, pulverizado…)
- Caracterización de residuos a pirolizar.
- Ensayos de pirólisis de los tres residuos seleccionados.
- Recogida y análisis de productos.

- Cálculo de rendimientos. Balances de materia y energía para determinar rendimientos de proceso.

Los resultados obtenidos en este Paquete de trabajo, están recogidos en el **Entregable 2.1.** que se encuentra en el Anexo III del presente informe.

La operación en el banco de ensayos requirió de recambios para las juntas del reactor y el sistema de recogida de gas, adquiridos en BIOMETA TECNOLOGIA Y SISTEMAS SA (factura 1700322) y en ASECO S.L. (facturas 1700024 y 1700228), respectivamente; así como de gases de laboratorio (S.E. DE CARBUROS METALICOS SA, facturas 1700065 y 1700122) y piezas varias de ferretería (LEROY MERLIN ESPAÑA SLU: factura 1700200, TEDITRONIC SL: factura 1700206 y FERREGAS GARCIA-VASO SL: factura 1700232).

Los fungibles necesarios para la realización de parte de las analíticas requeridas para determinar los rendimientos del proceso se adquirieron en PRODUCTOS QUIMICOS LABORATORIO SA (facturas 1700262, 1700366, 1700670 y 1700685).

Para el resto de las analíticas ha sido necesario recurrir a laboratorios externos, como estaba previsto en la solicitud del proyecto. Las facturas que reflejan estos gastos son las 1700432 y 1700635 (SAIT de la UPCT) y las 1700250 y 1700501 (FITOSOIL LABORATORIOS SL).

El gasto total en fungibles ha sido casi 250€ superior a lo estimado cuando se hizo la solicitud del proyecto. Sin embargo, en subcontrataciones se ha ejecutado un importe inferior al solicitado.

5.3. Paquete de trabajo 3: Tratamiento de datos y validación de la metodología de trabajo

El objetivo del Paquete de trabajo 3 es poner a punto y validar una metodología de trabajo que permita determinar la viabilidad técnico-económica del tratamiento mediante pirólisis de residuos orgánicos.

Esta viabilidad se determina en base a la información de carácter experimental obtenida a través de un proceso de pirólisis, y se fundamenta en el tratamiento de la misma para traducirla en factores económicos y ambientales.

La validación de la metodología de trabajo se lleva a cabo mediante el estudio de viabilidad del tratamiento pirolítico de los residuos previamente seleccionados, los cuales representan a un sector industrial de relevancia en la Región de Murcia, y se comparan con el tratamiento alternativo de los mismos. En este caso, su combustión para la generación de calor y electricidad mediante el proceso de cogeneración.

Para ello se realiza el estudio económico y el ambiental del proceso en función del tipo de residuo y condiciones operativas estudiadas. Para el primero se consideran los rendimientos energéticos obtenidos experimentalmente, así como los factores que determinen el coste del proceso (coste de la energía, condiciones de autoconsumo, costes de inversión, costes de gestión/valorización de residuos/subproductos…).

Para el análisis ambiental se realiza el cálculo de las emisiones, en Tn de CO_2/d y Tn de CO_2/Tn de biomasa tratada, del proceso de pirólisis y se compara con las emisiones que supondría el tratamiento de estos residuos mediante combustión en motores de cogeneración.

De la ejecución del Paquete de Trabajo 3, se desprende el **Entregable 3.1.**, que se adjunta en el Anexo IV del presente informe.

ANEXO I

ENTREGABLE 1.1. DISEÑO DEL PROCESO EXPERIMENTAL

ENTREGABLE 1.1.

DISEÑO DEL PROCESO EXPERIMENTAL

Contenido

1. INTRODUCCIÓN 2

2. MONTAJE EXPERIMENTAL 2

3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS DE PIRÓLISIS 5

3.1. Materias primas 5
3.2. Gas de pirólisis 6
3.3. Bioaceite 6
3.4. Biocarbón 7

4. VARIABLES DE ESTUDIO 7

5. TRATAMIENTO DE DATOS OBTENIDOS 9

5.1. Distribución de las fracciones pirolíticas obtenidas 9
5.2. Distribución de la energía en las fracciones pirolíticas obtenidas 9

6. REFERENCIAS 10

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente proyecto es el estudio del potencial de los residuos orgánicos para ser valorizados mediante procesos pirolíticos.

Para ello, se pretende desarrollar un proceso experimental que sirva como herramienta para obtener información respecto a la viabilidad de la valorización de diferentes residuos orgánicos mediante pirólisis.

Con el desarrollo de esta herramienta se podrá:

- Conocer para cada residuo estudiado los costes e impacto ambiental de su tratamiento frente al de las alternativas actuales, y los límites a partir de los cuales el proceso es rentable.

- Obtener información de utilidad para las empresas de base tecnológica para el escalado del proceso a nivel industrial.

El diseño preliminar del proceso experimental se lleva a cabo en base a información bibliográfica y a las observaciones realizadas en experiencias previas con los equipos de tratamiento térmico y caracterización de residuos de los que dispone CETENMA.

Además del proceso experimental, es necesario definir la metodología del tratamiento de los datos obtenidos en el laboratorio, para lo cual también se tendrán en cuenta tanto la experiencia previa como la información encontrada en la bibliografía.

2. MONTAJE EXPERIMENTAL

El equipo seleccionado para llevar a cabo los ensayos de pirólisis es un reactor de laboratorio agitado modelo PARR 4568-HT-FG-HC, con las siguientes características técnicas:

- Volumen de reactor: 600 ml.
- Presión máxima de trabajo: 200 bares.
- Temperatura máxima de trabajo: 500°C.

Para el diseño del dispositivo experimental hay que tener en cuenta que los productos de pirólisis son fracciones de cada uno de los estados de la materia, es decir, una fracción sólida (biocarbón), una líquida, procedente de los gases condensables producidos en el reactor (bioaceite) y fracción más ligera, la de los gases incondensables, denominada gas de pirólisis.

Para separar las fracciones líquida y gaseosa, es preciso contar con un condensador acoplado a un matraz en el que se recoja el aceite pirolítico o bioaceite, y una bolsa en la parte superior del condensador para recoger los gases incondensables o gas de pirólisis.

Así pues, para el montaje experimental, la salida de gases procedentes del reactor se acopla a un condensador en espiral disponible en CETENMA, que emplea agua como fluido refrigerante. El bioaceite es recogido en un matraz de vidrio. Los gases no condensables se recogen en una bolsa de muestreo de gases Ritter GBS-P/22. En la Figura 1 se muestra el dispositivo experimental.

Figura 1. Montaje experimental de pirólisis con el reactor PARR 4568-HT-FG-HC.

Teniendo en cuenta que la pirólisis es un proceso que se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, es importante desplazar todo el aire del reactor antes de realizar los ensayos. Para ello, se introduce al mismo una corriente de N_2.

En cuanto a la cantidad de muestra a tratar en el reactor, el criterio a seguir es que, según las indicaciones del fabricante, para garantizar una óptima agitación y homogeneidad en el proceso, éste sólo se puede llenar 2/3 de su capacidad.

Medida de consumo eléctrico

A la hora de evaluar la viabilidad técnica y económica de un proceso, uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta es el consumo de energía del mismo, pues esto tiene repercusiones económicas y medioambientales.

En el caso de este dispositivo de laboratorio, el consumo energético es 100% eléctrico. Para determinar el consumo de cada ensayo se emplea un vatímetro digital HAMEG HM8115-2 (Figura 2) conectado al reactor

PARR. Este mide tanto el voltaje como la intensidad y la potencia instantánea al intervalo de tiempo definido por el usuario. Con esto, se puede calcular el consumo eléctrico al final del ensayo (E_{ensayo}).

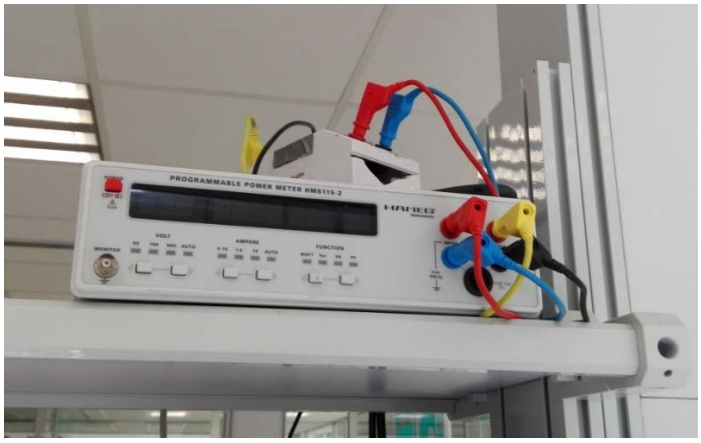


Figura 2. Vatímetro digital HAMEG HM8115-2.

La medida de consumo tomada de esta manera es la energía total que se aporta al sistema, trabajando en batch, sin tener en cuenta la energía química que forma parte de la materia a pirolizar. Es decir, contabiliza la energía necesaria para calentar la muestra hasta la temperatura fijada de pirólisis y la energía necesaria para mantener esta temperatura durante el tiempo de ensayo. Esta última a su vez incluye tanto la energía necesaria para que se lleven a cabo las reacciones de pirólisis, como las pérdidas de calor al exterior.

Con el fin de cuantificar el calor necesario para llevar a cabo las reacciones de pirólisis, es necesario medir la energía necesaria para calentar y las pérdidas. El calor para elevar la temperatura hasta la fijada en el ensayo podría medirse directamente del consumo eléctrico registrado por el vatímetro. Sin embargo, antes de alcanzar las temperaturas habituales de pirólisis (<300°C), comienzan las reacciones de descomposición de la materia orgánica, volatilizándose además dichos productos. Esto implica que además del calor estrictamente necesario para el calentamiento están interviniendo el consumo de energía para las reacciones y para el cambio de fase de los compuestos desprendidos.

Para poder medir entonces el calor de calentamiento y el de las pérdidas térmicas, se recurre a la realización de un Ensayo Blanco. Para ello, se ha de alimentar al reactor la misma masa de algún material inerte que la empleada de materia prima para los ensayos de pirólisis. Se podría utilizar cloruro sódico, por ejemplo, por ser un material que no va a sufrir ningún tipo de variación química ni cambio de estado físico en las condiciones de operación utilizadas en los ensayos. De esta manera, el vatímetro puede registrar el consumo eléctrico necesario para calentar esa determinada masa y para mantenerla a la temperatura fijada durante el tiempo de ensayo. Este ensayo “blanco” se debe llevar a cabo para cada una de las temperaturas estudiadas.

3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS DE PIRÓLISIS

3.1. Materias primas

Preparación

En primer lugar, las materias primas seleccionadas deben homogeneizarse. Así, los residuos se cortan y secan al menos hasta alcanzar contenidos de materia seca superiores al 90%. A continuación, se muelen en un molino ultracentrífugo RETSCH modelo ZM 200 (Restsch GmbH) (Figura 3) y se pasan a través de un tamiz para obtener un tamaño de partícula máximo de 2,8 mm. De esta manera se aumenta el área de reacción y se favorece el proceso de pirólisis.

Figura 3. Molino ultracentrífugo RETSCH modelo ZM 200.

Caracterización

Tras la preparación de la biomasa empleada como materia prima, se llevan a cabo las siguientes caracterizaciones:

- Análisis inmediato: determinación de la humedad, la materia volátil y las cenizas. Se lleva a cabo en un analizador termogravimétrico LECO TGA701 (Figura 4).
- Análisis elemental (CHNS): análisis externo a CETENMA mediante el método foliares con un patrón LECO EDTA 502-092 para CHN y método Barley 502-277 con un patrón LECO Barley 502-277 para determinar S.
- PCS (poder calorífico superior): con calorímetro LECO AC500 (Figura 5).

- PCI (poder calorífico inferior): mediante cálculo teórico en función del análisis elemental.
- pH y conductividad eléctrica (µS/cm) mediante pHmetro y conductivímetro tras 1h en dilución en agua desionizada (1:10 p/v) (Zornoza, Moreno-Barriga et al. 2016).

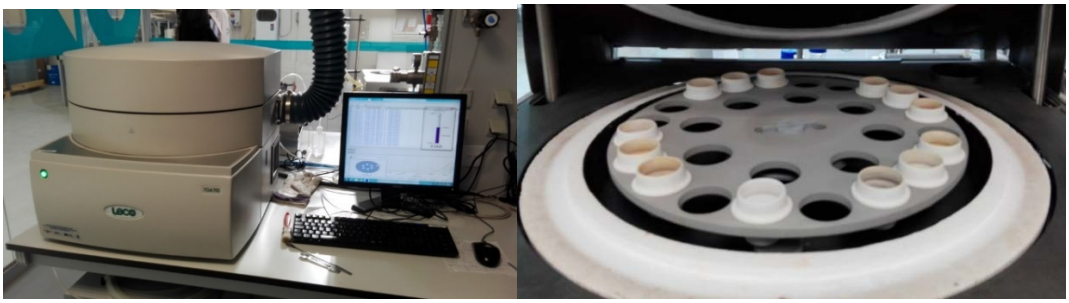


Figura 4. Analizador termogravimétrico LECO TGA701.

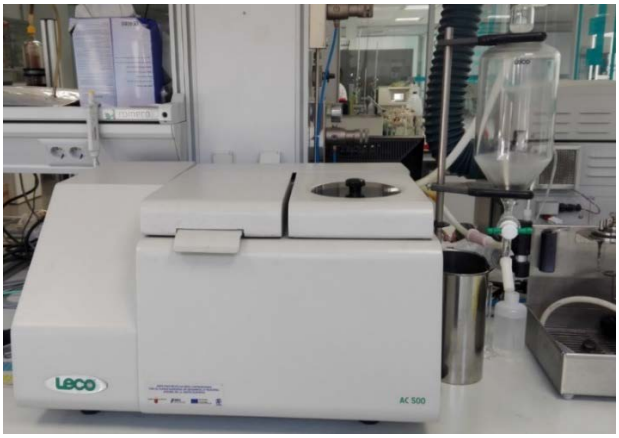


Figura 5. Calorímetro LECO AC500.

3.2. Gas de pirólisis

Es la fracción gaseosa recogida en las bolsas de gas. CETENMA no tiene capacidad técnica para el análisis de este gas. Se han solicitado ofertas a distintos laboratorios externos, pero ninguno de ellos se encarga del análisis ni de la composición ni del poder calorífico del gas obtenido por pirólisis de residuos por posibles daños a los equipos de medida.

3.3. Bioaceite

Es la fracción líquida recogida en el matraz de vidrio tras la condensación de los vapores que salen del reactor. A esta fracción se le miden los siguientes parámetros:

- Proporción con respecto a la masa inicial de materia prima
- Poder calorífico
- pH y CE
- Determinación de posibles compuestos susceptibles de recuperar mediante Análisis Cromatográfico externo a CETENMA en un cromatógrafo líquido HPLC-5 de alta resolución

WATERS ALLIANCE 2695 en el Servicio de apoyo a la investigación tecnológica (SAIT) de la UPCT (Cartagena, España).

- Para la determinación de la humedad del bioaceite no se debe emplear el mismo método que para las materias primas porque el primero contiene compuestos volátiles que dan lugar a falsos resultados. Dependiendo de la cantidad de agua del bioaceite, se podría determinar la concentración de la misma mediante el método de Karl-Fisher por titulación coulométrica con un coulómetro 899 Metrohm (Figura 6) o bien mediante análisis termogravimétrico, programando un método consistente en un calentamiento continuo, fijando intervalos de temperatura mantenidos hasta peso constante.

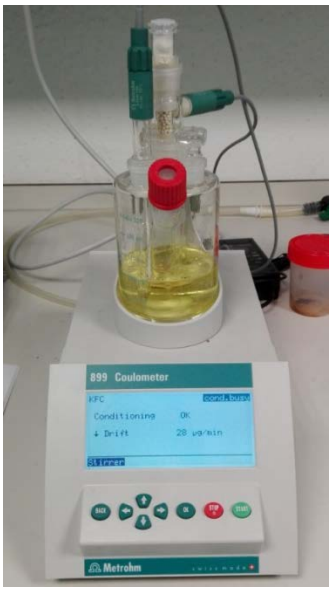


Figura 6. Coulómetro 899 Metrohm.

3.4. Biocarbón

A la fracción sólida que permanece en el reactor tras los ensayos de pirólisis se le analizan los siguientes parámetros que a la materia prima:

- Análisis inmediato
- Análisis elemental (CHNS)
- PCS (poder calorífico superior)
- PCI (poder calorífico inferior)
- pH y conductividad eléctrica

4. VARIABLES DE ESTUDIO

En los estudios a nivel de laboratorio en discontinuo de procesos pirolíticos, las principales variables de estudio son:

- Materia prima a pirolizar
- Temperatura de pirólisis

- Rampa de temperatura (velocidad de calentamiento)
- Tiempo de mantenimiento de la temperatura
- Presión

El plan experimental para este proyecto va a consistir en el estudio de 3 residuos orgánicos representativos por su abundancia en la Región de Murcia.

En cuanto a las variables de operación a estudiar, se han seleccionado el tipo de materia prima, la temperatura y presión de pirólisis. En el caso de la velocidad de calentamiento, en los estudios encontrados en la bibliografía se sugiere que cuanto mayor es esta variable, también lo es el rendimiento de bioaceite (Demiral and Ayan 2011; Demiral and Kul 2014; Zornoza, Moreno-Barriga et al. 2016). En estudios previos, CETENMA ha comprobado que operar a menores velocidades de calentamiento incrementa el consumo eléctrico. Así pues, se decide fijar esta variable en el máximo alcanzado por el reactor de laboratorio, lo cual son aproximadamente 15°C/min. Otra variable que se mantendrá fija para los ensayos previstos es el tiempo de mantenimiento de la temperatura. Este valor se fijará en función de los resultados obtenidos en ensayos previos en el TGA, simulando las condiciones de operación que se vayan a utilizar en el reactor.

Se estudiarán dos temperaturas. Teniendo en cuenta que la pirólisis es un proceso que se lleva a cabo a temperaturas de entre 350 y 800°C, y que la máxima temperatura a la que puede trabajar el reactor de laboratorio son 500°C; se eligen los dos valores más extremos, esto es: 350 y 500°C.

Respecto a las presiones de trabajo, por los resultados publicados por Basile et al. (Basile, Tugnoli et al. 2014), se espera que el aumento de la misma, implique una reducción en los consumos energéticos del proceso. Sin embargo, no se han encontrado más publicaciones en las que se mencione la presión como variable en el proceso de pirólisis de biomasa, a excepción de Miranda et al. (Miranda, Bustos-Martinez et al. 2009), quienes sí especifican que trabajan a presión atmosférica. Por todo esto, se considera interesante que la presión sea una de variables de operación. En cuanto a los valores de presión fijados para el diseño de experimentos de este estudio en particular, estos serán:

- $P_{atmosférica}$: Para asegurar ausencia de oxígeno dentro del reactor, este solamente se abre cuando empieza a aumentar la presión dentro por efecto del aumento de temperatura, de manera que por diferencia de presiones con el exterior no haya entrada de aire al reactor.

- $P_{máxima}$: La idea es trabajar en vaso cerrado, de manera que no se alivie la presión, en contraposición con los ensayos a presión atmosférica.

- $P_{intermedia}$: Dependiendo de la presión máxima alcanzada en los ensayos en vaso cerrado, se fijará un valor intermedio entre este y la presión atmosférica.

La mayoría de los estudios consultados en la bibliografía trabajan con un caudal constante de un gas de arrastre. Es interesante obtener resultados comparables con los publicados en la bibliografía y que por tanto para el diseño de este proceso experimental de pirólisis se deben tener en cuenta las condiciones de operación de los trabajos previos. Sin embargo, en lo que respecta a trabajar con nitrógeno como gas de arrastre, se ha considerado que esto no tiene mucho sentido pues diluye el gas de pirólisis,

disminuyendo también así su poder calorífico. Además, lo que es más importante, este gas de arrastre puede contribuir a desplazar los equilibrios de reacción, obteniéndose condiciones que luego no pueden ser reproducidas a la hora de escalar el proceso.

5. TRATAMIENTO DE DATOS OBTENIDOS

5.1. Distribución de las fracciones pirolíticas obtenidas

Para la cuantificación de las diferentes fracciones pirolíticas se lleva a cabo la medida directa de la masa de gas de pirólisis recogido en la bolsa (Mgas) y del biocarbón que permanece dentro del reactor al final en el ensayo de pirólisis (Mbiocarbón). Por experiencias previas de CETENMA en pirólisis de biomasa, la medida de la masa de bioaceite recogida en el matraz no cierra el balance de materia, pues se produce condensación de parte del mismo en la conducción que va del reactor al serpentín, además de ser difícil de controlar que no haya fugas en el ensamblaje del matraz con el serpentín. Por este motivo, la cantidad de bioaceite producido se calcula mediante el balance de materia que se muestra a continuación:

$$M_{materia\ prima} = M_{bioaceite} + M_{gas} + M_{biocarbón}$$

5.2. Distribución de la energía en las fracciones pirolíticas obtenidas

No hay que perder de vista que la pirólisis es un proceso endotérmico que requiere un aporte energético. Sin embargo, la energía recuperada en los productos podría ser más fácilmente aprovechada que de la materia de partida. Además, tiene ventajas adicionales como la posibilidad de obtener productos de valor añadido como compuestos químicos de interés comercial o biocarbones con aplicaciones agrícolas o medioambientales.

Para medir la energía recuperada con el proceso de pirólisis, es necesario la obtención de los poderes caloríficos de los productos. En este caso solamente se dispone de medios técnicos para medir los PCS de las fracciones líquida y sólida. El valor del poder calorífico del gas de pirólisis (PCS_{gas}) se obtiene pues mediante un balance de energía. Las entradas al sistema son la energía química de la materia prima a pirolizar ($PCS_{m.p}$) y la energía eléctrica aportada al proceso (consumo eléctrico medido con el vatímetro durante el ensayo de pirólisis, E_{ensayo}).

Las salidas son la energía química contenida en los productos y las pérdidas energéticas debidas al calentamiento y a la falta de aislamiento térmico del equipo de laboratorio. Para medir estas pérdidas, como ya se explicó en el apartado 2, se lleva a cabo un ensayo blanco (E_{blanco}).

De esta manera:

$$M_{m.p} \cdot PCS_{m.p} + E_{ensayo} = \sum(M_{p.pirólisis} \cdot PCS_{p.pirólisis}) + E_{blanco}$$

6. REFERENCIAS

*Basile, L., A. Tugnoli, et al. (2014). "Influence of pressure on the heat of biomass pyrolysis." Fuel **137**: 277-284.*

*Demiral, İ. and E. A. Ayan (2011). "Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product." Bioresource Technology **102**(4): 3946-3951.*

*Demiral, İ. and Ş. Ç. Kul (2014). "Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and char." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **107**: 17-24.*

*Miranda, R., D. Bustos-Martinez, et al. (2009). "Pyrolysis of sweet orange (Citrus sinensis) dry peel." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **86**(2): 245-251.*

*Zornoza, R., F. Moreno-Barriga, et al. (2016). "Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments." Chemosphere **144**: 122-130.*

ANEXO II

ENTREGABLE 1.2. ESTUDIO DE SELECCIÓN DE 3 RESIDUOS SUSCEPTIBLES DE VALORIZAR MEDIANTE PIRÓLISIS

ENTREGABLE 1.2.

ESTUDIO DE SELECCIÓN DE 3 RESIDUOS SUSCEPTIBLES DE VALORIZAR MEDIANTE PIRÓLISIS

Contenido

1. INTRODUCCIÓN 3

2. METODOLOGÍA 3

3. EL SECTOR AGRARIO EN LA REGIÓN DE MURCIA. RESIDUOS PRODUCIDOS Y GESTIÓN DE LOS MISMOS 4

3.1. Producción agrícola 4

3.2. Industria agroalimentaria 6

3.3. Industria vitivinícola 8

3.4. Producción de almendra en la Región de Murcia 11

4. EL SECTOR FORESTAL EN LA REGIÓN DE MURCIA. BIOMASA FORESTAL RESIDUAL 12

5. RESIDUOS SELECCIONADOS 14

6. REFERENCIAS 18

1. INTRODUCCIÓN

En la Región de Murcia se genera una importante cantidad de residuos orgánicos susceptibles de valorizar mediante pirólisis. Sin embargo, esto no se lleva a cabo, debido fundamentalmente a que es un proceso con una importante inversión de capital inicial y cuyo estudio de viabilidad es complejo porque depende de muchos factores. Se detecta pues la necesidad de un estudio del potencial de los residuos de la Región de Murcia a ser valorizados mediante procesos pirolíticos.

Para ello, Cetenma pretende desarrollar una metodología que permita obtener información útil para estudiar la viabilidad de la implantación de un proceso de pirólisis para la valorización de residuos orgánicos.

Para validar dicha metodología, se seleccionarán residuos orgánicos de distinta procedencia, de manera que la información que se obtenga sobre la viabilidad de valorizar dicho residuo mediante pirólisis, sirva como guía de los diversos sectores industriales que podrían verse favorecidos de la sustitución de los procesos actualmente utilizados para gestionar sus residuos por valorización mediante pirólisis.

2. METODOLOGÍA

Para llevar a cabo selección de residuos potenciales para su valorización mediante pirólisis, el procedimiento a seguir se describe a continuación:

1) Se analizaron los diferentes sectores productivos de importancia en la Región de Murcia. Para ello, se recurre a estudios técnicos, económicos y productivos en el MAPAMA y otras fuentes regionales: CARM, SEFCARM, Plan de Promoción exterior de la Región de Murcia, Centro Regional de Estadística de la Región de Murcia, etc.

2) Se identificaron los residuos mayoritarios en los procesos productivos de los diferentes sectores.

3) Se advirtieron los tipos de gestión predominantes en los diferentes residuos mayoritarios según sector estudiado. No obstante, no existen fuentes fiables al respecto, ya que ni el sector agrario y aún menos el sector forestal destinan muchos recursos económicos a la valorización de residuos. Como consecuencia, hay escasa inversión en I+D e impera la utilización de sistemas de gestión de residuos de poco desarrollo tecnológico (compostaje, incineración, alimentación animal).

4) A la hora de seleccionar el residuo, un factor clave a tener en cuenta es la humedad de la materia prima susceptible de valorizar pues el rendimiento energético en la pirólisis viene determinado por la misma.

5) Finalmente, se procedió a una revisión bibliográfica en la base de datos de ISI Web of Knowledge para comprobar la aptitud de los diferentes residuos propuestos según investigaciones experimentales por diversos autores. Existen pocas fuentes de información científica sobre la pirólisis en residuos agrícolas, agroindustriales y forestales en cuanto a árboles típicos

mediterráneos; lo que representó una mayor dificultad en la selección, pero una oportunidad en la investigación.

En resumen, los principales criterios de selección de biorresiduos y subproductos fueron:

- Gran volumen generado según sector de relevancia regional.
- Baja humedad relativa inicial para minimizar el aporte energético en el caso de que se requiera un tratamiento de secado previo.
- Revisión bibliográfica para constatar la viabilidad del residuo desde el punto de vista energético/obtención de compuestos químicos.

3. EL SECTOR AGRARIO EN LA REGIÓN DE MURCIA. RESIDUOS PRODUCIDOS Y GESTIÓN DE LOS MISMOS

En los últimos ejercicios, el sector agrario en la Región de Murcia (conformado tanto por explotaciones agrícolas y ganaderas, como industria alimentaria y marítimo-pesquera) está ofreciendo un balance de crecimiento positivo, convirtiéndose la agricultura y la industria alimentaria en bastiones de la economía regional y aportando un aumento de riqueza debido al excelente comportamiento de las exportaciones, principalmente de productos hortofrutícolas. En conjunto, esta agrupación (agrícola + agroalimentaria) alcanza casi el 11% del PIB regional (SEFCARM 2016).

3.1. Producción agrícola

El peso de la agricultura en la Región de Murcia, predomina sobre el total de España (5,39% de esta región, frente al 2,70% en el total nacional) (SEFCARM 2016). Como se puede observar en la Tabla 1, el cultivo de hortalizas en la Región de Murcia ocupa una superficie de 50.274 ha y el de cultivos leñosos 188.787 ha, según datos del Centro Regional de Estadística de la Región de Murcia del año 2015 (CREM 2016).

Los cultivos de brócoli, melón, sandía, lechuga, tomate, pimiento y alcachofa son los de mayor producción en cuanto a hortalizas, mientras que el limonero, melocotonero, naranjo y viñedos son los de mayor producción en cuanto a cultivos leñosos. Estos cultivos se llevan a cabo en sistemas agrarios intensivos, que presentan la ventaja de grandes producciones.

Merece especial atención el limón; cultivado en Murcia desde el siglo XV, las condiciones generadas por el clima mediterráneo hacen a esta región idónea para su producción, especialmente a lo largo de toda la Vega del Río Segura. En la actualidad, España es el principal país productor de limones de la cuenca mediterránea, con una producción de 961.000 toneladas, superando a Italia y Turquía. También es el principal país exportador del mundo. Las variedades autóctonas de la Región de Murcia son: Fino y Verna, y representan más del 95% del total de la superficie de cultivo en España (García García 2014).

Tabla 1. Estimación de la superficie y producción de los principales tipos de cultivo en la Región de Murcia 2015. (CREM 2016)

Tipo de cultivo	Hectáreas	Producción por cultivos (Tm/año)
Hortalizas	**50.274**	**1.538.335**
Alcachofa	6.893	90.029
Brócoli	11.049	202.727
Lechuga	15.050	378.618
Melón	5.521	189.013
Pimiento	1.141	124.176
Sandía	2.407	172.010
Tomate	2.397	190.484
Cultivos leñosos	**188.787**	**1.549.003**
Cítricos	38.245	701.573
Albaricoquero	8.342	96.029
Almendro	72.143	20.321
Limonero	21.662	416.051
Mandarino	6.542	113.804
Melocotonero	14.363	392.548
Naranjo	9.248	136.206
Olivar	19.768	69.299
Peral	1.235	23.676
Vid	30.487	211.317

Tipo de residuos en la producción agrícola: podas y restos vegetales del cultivo

El sector agrícola, durante su etapa productiva se encuentra con el inconveniente de una gran cantidad de biorresiduos a gestionar (masa vegetal producida en los cultivos), debido al carácter mayormente intensivo de este tipo de explotaciones. Estos biorresiduos agrícolas abarcan principalmente las partes de los cultivos que no son consumibles o comercializables y consisten mayormente en restos lignocelulósicos. En la Región de Murcia, el cultivo de leñosos incluye los frutales cítricos y no cítricos, el viñedo y el olivar principalmente, por lo que los principales biorresiduos leñosos –restos de poda- incluyen las ramas de olivar y los sarmientos de viñedos, pero sobre todo las ramas generadas por los frutales de hueso y los cítricos. En cuanto a los cultivos hortícolas destaca el especial volumen de los restos de cultivos en especies como tomate y pimiento. Los restos de cultivos que se quedan en el campo se gestionan mayoritariamente en el marco de la explotación agraria como alimento para ganado de pastoreo, como materia orgánica y nutrientes para el suelo mediante labores de labranza, o por medio de la incineración controlada. Los restos de podas, en el caso de cultivos leñosos, se gestionan también mediante incineración o bien aplicándolos al suelo previa trituración. No existe una normativa específica para este tipo de biorresiduos por lo que a los mismos se les aplica la Ley 22/2011, denominándose "Residuos de tejidos vegetales" (Código LER 02 01 03). Sin embargo, por ser utilizados en el sector agrario han de denominarse subproductos. Además, estos pueden ser valorizados, con una simple etapa de secado y triturado, para la producción de energía, y por tanto denominarse biomasa. La pirólisis es la opción de valorización energética de estos productos menos utilizada, ya que normalmente predomina la incineración, el compostaje y combustión en caldera.

3.2. Industria agroalimentaria

En España, la industria de alimentación y bebidas es la primera rama industrial, según la última Encuesta Industrial de Empresas del INE, a 31 de diciembre de 2014, representando el 20,5% de las ventas netas de producto, el 18,3% de las personas ocupadas, el 17,8% de las inversiones netas en activos materiales y el 15,5% del valor añadido. En número de empresas, supone el 14,3% del total del sector industrial español. En base a los datos de ventas netas, la industria española de la alimentación y bebidas se ha posicionado como el cuarto de Europa y el octavo a nivel mundial. En los últimos años, el volumen que factura el sector supera los 90 mil millones de euros, lo que supone el 20,5% del total de las ventas netas de la industria nacional. Asimismo, aporta el 16,8% del Valor Añadido Bruto de la industria (MAGRAMA 2016).

El peso de la Industria Agroalimentaria de Murcia respecto a España es ligeramente inferior a su peso en la producción agraria. El sector de la industria agroalimentaria supone un 5,55% del PIB regional, con especial relevancia de la conserva (que representa el 39% de los ingresos de la Industria agroalimentaria de Murcia y el 24,6% del conjunto de la industria conservera nacional) de frutas, hortalizas y cárnicas (SEFCARM 2016).

Industria conservera

Por sus excelentes materias primas y su alto grado tecnológico y de especialización, la producción de conservas y zumos han posicionado a la Región de Murcia en los primeros puestos en lo que se refiere a exportaciones, comercializando sus productos principalmente en Europa y EE.UU. El sector conservero murciano presenta una amplia gama de elaborados alimenticios, que trasciende ampliamente el concepto tradicional de “conserva vegetal”. Adquieren especial protagonismo las empresas que se dedican a procesado de vegetales (hortalizas, frutas o ambas), en las que se incluyen las actividades correspondientes a la “Fabricación de conservas de frutas y hortalizas” y a la “Fabricación de Zumos y néctares” (de frutas y hortalizas); las mermeladas y compotas y otros cremogenados; encurtidos y aceitunas, así como salsas. Es muy frecuente que las empresas compaginen la producción de conservas de frutas con la de hortalizas, no así zumos y conservas, ni el resto de productos (INFO, SEIMED et al. 2016).

Tipos de residuos vegetales y partes de frutos generados en la industria conservera

De forma genérica el proceso de elaboración de conservas de frutas y hortalizas se puede describir de la siguiente manera:

a) Las materias primas (generalmente son productos estacionales que hay que elaborar durante el periodo de recolección) recibidas en la fábrica pueden ser conservadas durante un periodo de tiempo limitado en cámaras de refrigeración o almacenadas a temperatura ambiente hasta su introducción en el proceso de fabricación.

b) Los productos vegetales deben ser sometidos a una serie de operaciones de preparación, encaminadas a darles la forma deseada (mediante corte o troceado), eliminar la piel que los recubre (pelado), inactivar las enzimas y eliminar el aire que forma parte de su estructura

(escaldado y enfriado), etc. El orden en que se realizan estas operaciones es variable dependiendo de la materia vegetal elaborada y del tipo de tecnología empleada.

c) El tratamiento de conservación aplicado, en el caso de las conservas, consiste en el cierre hermético de los envases que contienen el producto y en la aplicación de calor.

Tabla 2. Cantidad de subproductos generados según el material de partida en la industria de transformados vegetales (AGRUPAL, CTC et al. 2013)

Materia prima	Cantidad procesada (Tm/año)	Periodo de producción	Características subproductos	Residuos generados (%)	Residuos generados (Tm/año)	Destino/utilidad hasta la fecha
Melocotón	74.411	4 meses	• Huesos • Restos vegetales	• 7,5 • 10	• 5.580 • 7.441	• Valor energético • Alimentación animal
Limón	63.000	9 meses	Cortezas	60	37.800	Alimentación animal
Naranja	68.949	9 meses	Cortezas	50	34.474	Alimentación animal
Mandarina	92.207	9 meses	Cortezas	40	36.883	Alimentación animal
Pimiento	86.943	Variable: ~10 meses	Restos (Rabos, pieles y semillas)	30	26.219	Alimentación animal
Alcachofa	61.438	Variable: ~ 8 meses	Brácteas	50	30.478	Alimentación animal
Tomate en conserva	60.516	Variable	Restos varios/Pieles	17-18	10.500	Alimentación animal
Albaricoque	20.000	3 meses	• Huesos • Restos vegetales	• 7 • 8	• 1.400 • 1.600	Alimentación animal
Pera	71.33	4 meses	Corazones y pieles	25	1.783	Alimentación animal
Lechuga	13.100	12 meses	Hojas	42	5.460	Alimentación animal
Cebolla	10.093	Variable: 6-12 meses	Restos	20	2.115	Alimentación animal
Brócoli	24.000	6 meses	Restos	29,5	7.100	Alimentación animal

Teniendo en cuenta lo anterior, según el tipo de materia prima utilizada y el producto que se desee obtener se desarrollan una serie de etapas, en las que se generan biorresiduos, que a su vez difieren entre sí dependiendo de las tecnologías de procesado de alimentos empleada que actualmente se encuentran en el mercado. La generación de biorresiduos en el subsector de transformados vegetales es importante sobre todo en cuanto a su volumen o cantidad, ya que se incluyen en esta clasificación los restos de la materia prima que son desechados en el proceso de elaboración de transformados vegetales bien por destríos iniciales, bien por descartes en la adecuación del producto o materias primas agotadas, además de productos que no tienen la calidad comercial. En resumen, el porcentaje de estos puede ser elevado. En la Región de Murcia se registró en la campaña 2011 - 2012 que la cantidad media de residuos y subproductos totales era 534.082 (Tm/año). Las principales materias primas vegetales

procesadas y que contribuyen en mayor medida a la generación de subproductos son limón, naranja, mandarina, pimiento, tomate, alcachofa y melocotón (AGRUPAL, CTC et al. 2013). En la Tabla 2 se presentan datos de cantidad de subproductos generados según el material de partida en la industria de transformados vegetales.

La Región de Murcia es una de las mayores exportadoras de limón del mundo, además de incluir empresas de transformados en fresco también engloba empresas de zumos y concentrados de cítricos. Esta última actividad genera una gran cantidad de subproductos de limón en empresas de medio y gran tamaño repartidos por la geografía murciana, que son potencialmente valorizables. Según los datos obtenidos en la región de Murcia existen grandes puntos de producción de limón. Estos puntos corresponden a algunas de las empresas más importantes del sector en la región y son las que aglutinan la gran mayoría de restos de limón. En la Tabla 3 se recoge la cantidad mínima, máxima y media que generan estas empresas anualmente:

Tabla 3. Cantidad de restos de limón generados en los principales puntos de la Región de Murcia (AGRUPAL, CTC et al. 2013).

Número de focos	Cantidad mínima (Tm)	Cantidad máxima (Tm)	Cantidad media (Tm)
6	53.106	83.294	68.515

El principal destino de los restos vegetales generados por la industria de los transformados tanto vegetales como hortícolas es la alimentación animal, aprovechando de esta manera su gran valor nutritivo. En la mayoría de los casos se hace un uso casi directo, es decir, los destríos de las empresas son recogidos por ganaderos, normalmente de la zona, y estos los vierten directamente sobre el campo para que sea consumido por el ganado. En algunas ocasiones, excepcionales, la empresa recibe algún tipo de incentivo económico por parte del ganadero a la hora de retirar dichos restos orgánicos. La aplicación directa de los restos orgánicos sobre el suelo para la alimentación animal es un proceso de un rendimiento, cuanto menos, no óptimo, ya que deja al aire los residuos procedentes de las fábricas y la posibilidad de oxidación y putrefacción de los restos es alta, lo que produce, aparte de olores muy desagradables, problemas digestivos en los animales. Sin embargo, este no es el único tipo existente de gestión de los subproductos. Algunas empresas secan estos residuos para impedir su putrefacción e incluso hay una minoría de empresas que tras el proceso de secado aplican la técnica de peletizado para reducir el tamaño de los restos y poder ensilarlos fácilmente. Por último, las partes de frutos retiradas de la materia prima, como los huesos de frutas, son empleados en muchos casos como biomasa para las calderas de las industrias o bien comercializados a gestores para su uso en estufas.

3.3. Industria vitivinícola

El sector vitivinícola es uno de los más importantes en la agricultura mundial, ascendiendo la producción mundial de vino en 2014 (excluyendo zumos y mostos) a 271 millones de Hl. Europa es el primer productor de vino, y encabezan la lista Francia, Italia y España. El sector vinícola es importante en la Región de Murcia, lo que se ve reflejado tanto en la producción agrícola (vides) (CREM 2016) como industrial generando más de 150 millones de euros al año (INFO, SEIMED et al. 2016a). Las 89 bodegas de la Región abarcan una amplia oferta de tintos, rosados, blancos y vinos dulces. Los datos declarados de la campaña 2014-2015 recogen una producción de uva de unas 78.218 toneladas y de 581.209 Hectolitros de vino, de los que aproximadamente un 97,5% es tinto y un 2,5% blanco. El 46,1% del vino

murciano se comercializa con Denominación de Origen Protegida (DOP). Las zonas destinadas al viñedo, unas 30.500 ha., se localizan básicamente en los ámbitos de las 3 Denominaciones de Origen de la Región: Bullas, Jumilla y Yecla, aunque existe además una Indicación Geográfica Protegida (IGP) en el Campo de Cartagena, que comercializa "Vinos de la Tierra" y otra de Murcia, muy reciente con pequeñísima producción. Las exportaciones murcianas significan el 5,89% del total de las exportaciones nacionales, situando a la Región en la 6ª comunidad autónoma exportadora (INFO, SEIMED et al. 2016a).

Tipos de residuos generados en la industria del vino

Los subproductos orgánicos sólidos de la producción de vino incluyen orujo de uva, raspones, lías de vino y lodos. Estos materiales son a menudo tratados como residuos destinados a la extracción en destilerías, compostaje, o en el caso de las lías del vino para la extracción ácido tartárico.

Los subproductos procedentes de la explotación vinícola más adecuados para su valorización energética mediante pirólisis son los siguientes según los criterios de selección iniciales:

Orujo de uva. El orujo de uva es el componente principal que representa aproximadamente el 62% de los residuos orgánicos totales (Ruggieri, Cadena et al. 2009). España procesa 4,7 millones de Tm de uva/año para producción de vino, generándose 206.800 Tm de raspones originados en el despalillado y 409.000 Tm/año de orujo de uva (AINIA 2013). Hasta hace unos años la legislación europea obligaba a someter los orujos a destilación. Las destilerías pagan el precio de compra a los productores. El precio se establece por la Regulación (EC) No 1493/1999. No obstante, el reglamento CE 479/2008 revocó esta obligatoriedad y promovía la eliminación gradual de los subsidios a la destilación. Este contexto favorece la búsqueda de alternativas para la gestión y valorización de los residuos vitivinícolas. La destilación del orujo de uva produce aguardientes de orujo de uva, orujo de uva agotado y vinaza. La destilación en comparación produce significativamente más productos de desecho de preocupación. Cada tonelada de orujo de uva produce aproximadamente la misma cantidad de orujo de uva agotado, entre 40 y 80 litros de alcohol y 400-1200 litros de vinaza (Newton 2013; Larsson and Tengberg 2014). Sin embargo, debido a la disminución de la demanda de los productos de la destilación del orujo de uva, se ha convertido en una opción cada vez menos atractiva para el tratamiento del mismo. A pesar de su amplia aplicación, la destilación plantea algunos problemas. El almacenamiento del orujo de uva es una preocupación importante debido a las grandes cantidades producidas en un corto período de tiempo. El orujo de uva agotado comparte muchos de los problemas de eliminación conocidos por el orujo de uva. La vinaza es un producto de desecho líquido que se caracteriza típicamente por un bajo pH y altas demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO) (Baez-Smith 2006). Estas propiedades hacen de la vinaza un desperdicio problemático que, si no se trata, puede causar salinización, sodificación y acidificación del suelo (Fuess and Garcia 2014). Siendo un producto de desecho líquido, el tratamiento por combustión o pirólisis no es atractivo, donde los procesos de pretratamiento requeridos serían intensivos en energía.

La masa de orujo de uva representa entre el 11% y el 25% de las uvas trituradas para la producción de vino (Bacic 2003). El orujo de uva tiene típicamente un alto contenido de agua (aproximadamente 60%), pero sobre una base seca se compone de piel (aproximadamente 51%), semillas (aproximadamente 47%) y raspón (aproximadamente 2%) (Duba 2015). Sin embargo, la composición específica del orujo depende del tipo de vino producido. Para algunas uvas, se ha demostrado que la proporción de raspones es tan

alta que puede llegar al 11% (Bacic 2003). Esta disparidad puede estar ligada a diferencias en el proceso de producción de vino. En la producción de vino tinto a menudo se realiza un despalillado, eliminado los raspones antes del proceso de prensado. Como consecuencia, la masa de orujo de uva representa entre el 11% y el 22% de las uvas trituradas para la producción de vino tinto y del 12-25% para la producción de vino blanco (Bacic 2003). Otra diferencia entre la producción de vino blanco y tinto es que el orujo de uva de vino tinto normalmente tiene un mayor contenido de alcohol, pero menor contenido de azúcar. Estas diferencias en la composición se reflejan en el análisis final del orujo de uva. Se estima que sólo un 3% de la producción nacional se destina a la alimentación animal, ya que el valor nutritivo de estos subproductos es bajo (FEDNA 2016).

Si bien la pirólisis de hemicelulosa y lignina son reacciones exotérmicas, la pirólisis de celulosa es endotérmica (Basu 2013). La pequeña cantidad de celulosa en el orujo de uva en comparación con la hemicelulosa y la lignina (Gómez-Brandón, Lazcano et al. 2011) sugiere que la pirólisis del orujo de uva no es significativamente endotérmica y por lo tanto no requeriría un aporte energético significativo. La pirólisis del orujo de uva a 500 °C produce la mayor cantidad de productos de pirólisis sólidos y líquidos (Marculescu and Ciuta 2013).

Zang et al. determinaron en un estudio tecno-económico comparando la pirólisis con la combustión que a medida que aumenta el tamaño de la bodega, los ingresos y ahorros potenciales aumentan en comparación con los costes de inversión (Zhang, Chang et al. 2007). La pirólisis se ve como resultado de un flujo de efectivo positivo neto para bodegas con un triturado de uva de más de 1000 Tm/año. Para las bodegas más pequeñas, el compostaje sigue siendo el método más viable para la utilización de orujo de uva. A medida que el tamaño de la bodega se hace más pequeño, los costos de capital se convierten en el factor dominante del retorno de la inversión y por lo tanto las fluctuaciones en el valor de los productos o la electricidad se vuelven insignificantes. Respecto al balance energético, la pirólisis producía 151,1 kg de biochar y 139,8 kg de bioaceite por tonelada de orujo de uva con alto poder calorífico (HHV o PCS) de 27 y 23 kJ/g.

Según revisión bibliográfica (Encinar, Beltran et al. 1996; Encinar, Beltran et al. 1997; Blasi, Signorelli et al. 1999) se han encontrado las diferentes características de la composición del biochar y el gas de pirólisis obtenidos en función de la temperatura, datos recogidos en la Tabla 4.

Tabla 4. Promedio de porcentajes (wt%) de carbón fijo, material volátil, cenizas del char y producción de gas (H_2, CH_4, CO, CO_2) como mol/kg obtenido por la pirólisis de residuos de la industria del vino. (Encinar, Beltran et al. 1996; Encinar, Beltran et al. 1997; Blasi, Signorelli et al. 1999).

Temperatura (°C)	300	400	500	600	700	800	900
Carbono fijo (wt%)	33	55	62	67	71	72	75
Materia volátil (wt%)	59	35	22	18	13	11	8
Cenizas (wt%)	8	11	14	16,5	17	17	17
H_2 (mol/kg)	0	0,1	0,2	1	3,4	-	-
CH_4 (mol/kg)	0	0,1	0,22	0,77	1,22	-	-
CO (mol/kg)	0,1	0,8	1,1	1,4	2	-	-
CO_2 (mol/kg)	0,8	2,1	3	2,2	1,8	-	-

Raspones. Supone el 5% del peso del racimo y una producción de 6,25 kg por 100 kg de vendimia (AINIA 2013). Tiene su origen en el despalillado del racimo, operación en la cual se separa de forma centrífuga las uvas del racimo. Es un material lignocelulósico susceptible de valorización pirolítica. Normalmente su destino son los rellenos sanitarios, mezclándolo con otros residuos de la vinificación y cómo biomasa para la combustión en caldera en la propia bodega minoritariamente (SINERGIA 2008).

3.4. Producción de almendra en la Región de Murcia

EEUU lidera la producción mundial de la almendra, dominada por California, que supone aproximadamente el 80 % del total mundial. España se encuentra en la segunda posición con una producción de 195.704 toneladas en 2014 (FAOSTAT 2016) (Figura 1).

La almendra es el fruto seco predominante en la Región de Murcia, 2º posición en el ranking de producción nacional detrás de Andalucía con 72.143 ha de secano y de regadío. Sin embargo, aunque tiene una gran área, la producción de almendra en cáscara es de 20.321 Tm/año en la Región, de lo que se deduce que hay muchas plantaciones cuya producción es nula y cuyo futuro es el arranque o el abandono. La mayoría de la producción española se comercializa a través de agrupaciones de productores que, a su vez, forman dos agrupaciones a nivel nacional: Cooperativas Agroalimentarias y AEOFRUSE (Asociación Española de OPAs de Frutos Secos y Algarrobas). Es uno de los primeros cultivos que comienzan a producirse en ecológico en la Región de Murcia, y su expansión ha ido en aumento, representando aproximadamente el 40% de la superficie ecológica de nuestra región. En la región hay en torno a un millar de agricultores que cultivan almendras ecológicas y 35 operadores que manipulan y/o comercializan almendras. Entre estos operadores se encuentra COATO con una importante labor de reconversión de sus explotaciones de almendro de cultivo convencional a agricultura ecológica y que suponen en torno a 2/3 del total de superficie de este cultivo, lo que la sitúa como la más importante empresa española y europea en extensión de cultivo de almendro ecológico. Poseen una amplia gama de productos derivados de la almendra: en piel, repelada, y todo tipo de transformados de almendra (filetes, palitos, granillo, harina, aceite de almendra, etc.). Sin olvidar el proceso de envasado y tostado o frito en aceite de oliva de cualquier variedad de almendra (L.O. 2016)).

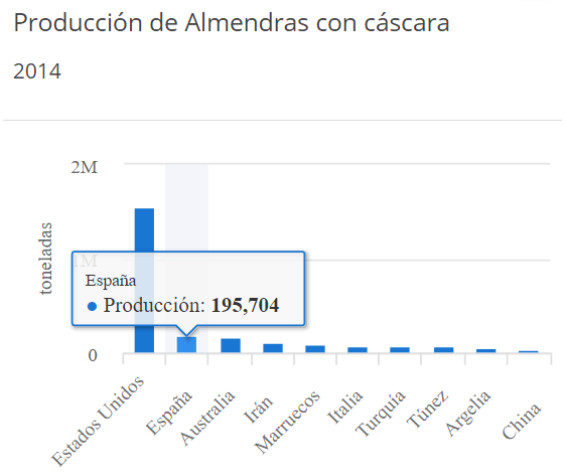


Figura 1. Producción mundial de almendra (FAOSTAT 2016)

Tipos de residuos de la industria transformadora de almendra

Los residuos producidos son básicamente cáscaras y pieles. En su mayoría, éstas se utilizan para su combustión en calderas industriales, equipos domésticos de calefacción. La deshidratación de estos subproductos también puede dar lugar a harinas que se utilizan como excipientes en alimentación animal.

La cantidad de residuo generado del descascarado de la almendra va a depender de la variedad de la misma. En la Tabla 5 se muestran los rendimientos del descascarado de la almendra según su variedad (Descalmendra 2017).

Tabla 5. Rendimientos del descascarado de la almendra según su variedad (Descalmendra 2017)

Variedad	Rendimientos del descascarado (%)
Antoñeta	35
Belona	27-35
Constantí	27
Ferragnes	33-37
Garrigues	30
Guara	30-34
Largueta	22-28
Marcona	20-27
Mardía	24
Marinada	31
Penta	27
Soleta	27-35
Vairo	29

4. EL SECTOR FORESTAL EN LA REGIÓN DE MURCIA. BIOMASA FORESTAL RESIDUAL

España se sitúa en segundo lugar de la Unión Europea en superficie forestal, con 27,7 millones de hectáreas, solo precedida por Suecia. La producción de madera en los últimos veinte años se ha mantenido en torno a 14 millones m^3, con un valor comercial en crecimiento (MAGRAMA 2013). La actividad forestal genera numerosos bienes y servicios, tanto de valor comercial (madera, leña, esparto, frutos, hongos y gravas,…) como ambiental (paisaje, suelo, oxígeno y agua).

La Región de Murcia cuenta con 308.000 hectáreas arboladas, lo que supone un 27% de la superficie regional. De esta extensión, algo más de la mitad, 168.000 hectáreas, son de propiedad pública, y el resto privada. La mayor extensión forestal en la Región de Murcia está localizada en las comarcas del Noroeste, río Mula, norte de Lorca, Sierra Espuña, Cieza y Ricote, con una superficie de 225.900 ha. Son zonas eminentemente montañosas, con gran número de sierras e importantes superficies forestales. La formación dominante son los pinares de pino carrasco, cuyas masas ocupan una extensión de 102.409 ha. El resto de formaciones, en función de la superficie ocupada en la zona de estudio, son mezcla de P. halepensis y P. nigra; matorral con arbolado ralo o disperso; encinares y encinares con pinar; sabinares y enebrales con pinar; pinares de P. nigra; y, pinares de P. pinaster y P. nigra con P. halepensis (SOGRN 2010).

La producción final de estos montes en términos de VAB (valor agregado bruto) es insignificante (0,1%) en comparación con la producción agrícola y ganadera, si bien su crecimiento relativo es muy superior al de los otros subsectores. Esta limitada capacidad productiva no está necesariamente relacionada con una baja demanda de productos forestales. La Región de Murcia importa productos forestales por un valor diecisiete veces superior al de sus exportaciones, lo que parece sugerir que la producción forestal regional es inadecuada o cuando menos insuficiente en relación con sus necesidades. Esta demanda interna podría potencialmente servir de impulso para el sector forestal murciano (CARM 2014).

Biomasa forestal residual

La biomasa forestal residual es la fracción biodegradable de los productos y residuos generados en los montes. Está formada por los materiales vegetales procedentes de operaciones silvícolas como podas, clareos, cortas fitosanitarias y desbroces, residuos de aprovechamientos madereros o leñas. La biomasa forestal residual es un producto poco valorizado que complementa los actuales aprovechamientos de la madera, por lo que su aprovechamiento con fines energéticos puede dar salida a este producto, cambiando su consideración de residuo de la actividad forestal por la de recurso con posibilidades de aprovechamiento. De entre las formaciones arboladas en la Región de Murcia, las masas de pino carrasco hacen de los montes de dichas comarcas un claro ejemplo de posibilidad de aprovechamiento sostenible para el mercado de la biomasa, actualmente en auge.

Para la estimación de la producción forestal sostenible de biomasa, es necesario conocer el valor de biomasa residual que se puede generar. Dado que lo que se busca es una sostenibilidad en el tiempo, de las existencias actuales como máximo se podrá aprovechar el incremento anual en volumen que se produce en las masas forestales, de tal forma que no se reduzcan dichas existencias. Este incremento se multiplicará, presumiblemente, con los trabajos silvícolas.

Pero este valor de biomasa potencial, correspondiente al 100% del incremento anual de volumen que se produce, no es posible extraerlo completamente debido a factores limitantes como la inaccesibilidad a determinadas masas, la pendiente superior al 30% o las restricciones legales que condicionen los tratamientos y tipología de la madera desde un punto de vista económico, entre otros.

Aun así, según la estadística nacional forestal, la Región de Murcia presenta una tasa de extracción (cortas/crecimiento) del 2%. Es decir, se corta una pequeña parte del crecimiento (SOGRN 2010).

Por otro lado, desde el año 2004, en Sierra Espuña se han ido desarrollando las actuaciones que propone el 'Plan de Defensa Contra Incendios Forestales' aplicando las técnicas más avanzadas de silvicultura preventiva con el objetivo de proteger las cerca de 18.000 hectáreas que componen el Parque Regional (SOGRN 2007). Teniendo en cuenta que los datos sobre las extracciones normales en la serie histórica estudiada por la Dirección General de Patrimonio Natural y Biodiversidad sitúan la cantidad de biomasa procedente de los tratamientos silvícolas entre 10 a 50 T/ha (SOGRN 2010), la cantidad de biomasa procedente de los trabajos de silvicultura preventiva sería, solamente en Sierra Espuña, de unas 180.000 y 90.000 Tm/año.

Desde el punto de vista medioambiental, la producción forestal de biomasa con fines energéticos genera un conjunto nutrido de beneficios ecológicos. Por un lado, la reducción de la carga de combustible frente al riesgo de incendios forestales al retirarse los restos de las operaciones silvícolas,

eliminando así la continuidad, tanto vertical como horizontal. Por otro, la mejora de las condiciones fitosanitarias y la prevención de plagas en las masas forestales al retirar del monte restos de madera muerta.

Cabe destacar también como beneficio la disminución de la tasa de erosión potencial superficial al favorecer, con dichos tratamientos, el estado vegetativo de la masa, induciendo un nivel mayor de madurez forestal de las masas tratadas, es decir, mayor cobertura vegetal. Otra de las ventajas medioambientales es el aumento de la tasa de fijación de CO_2 en las masas arboladas tratadas, ya que en la mayoría de las masas que demandan los tratamientos suelen presentar estancamiento generalizado de los crecimientos unido a la edad joven dominante. Dichos tratamientos inducen incrementos de crecimiento corriente, generando mejoras de la productividad primaria (SOGRN 2010).

5. RESIDUOS SELECCIONADOS

Dada la creciente demanda de gestión de residuos en la industria agroalimentaria y la oportunidad de gestión de la biomasa vegetal en el sector forestal, se detectaron las siguientes materias primas de interés para la aplicación de la tecnología de pirólisis:

- **Orujo de uva y raspones**
  Se estima una producción de orujo de uva y raspones de unas 15.000 Tm/año en la Región de Murcia.
  A pesar de su elevado contenido en agua (aproximadamente 60%), diversos autores verifican la pirólisis cómo un proceso potencial de valorización energética para este residuo.
  La pequeña cantidad de celulosa en el orujo de uva en comparación con la hemicelulosa y la lignina procedente de los raspones y semillas, sugiere que la pirólisis del orujo de uva no es significativamente endotérmica y por lo tanto no requeriría un aporte energético significativo.
- **Hueso de aceituna**. A pesar de los grandes volúmenes de residuos generados en las almazaras, en la Región de Murcia en torno a 15.132 - 23.027 toneladas compuestas de huesos y pieles (AICA 2017), el uso más económico de estos huesos es predominantemente la producción de briquetas y su utilización como combustible en calderas. De hecho, hay numerosas empresas dedicadas a la conversión de estos residuos en pellets y briquetas dado el alto poder calorífico (16,92 MJ/kg) (Olearum 2017) del mismo.
- **Hueso de albaricoque**. Se originan 1.400 Tm/año procedentes de la industria conservera (AGRUPAL, CTC et al. 2013). Es una materia prima lignocelulosica, con baja humedad inicial. Diversos investigadores (Demiral and Kul 2014) obtuvieron que las proporciones H/C de los bioaceites obtenidos en este trabajo se encuentran entre los de los productos ligeros y pesados del petróleo, resultando por lo tanto óptima la utilización de dicha fracción como combustible.
- **Hueso de melocotón**. En la Región de Murcia se generan 5.580 Tm/año de huesos de melocotón procedentes de la industria conservera (AGRUPAL, CTC et al. 2013), y en cuanto a las características de los productos de pirólisis, podrían obtenerse resultados parecidos a los indicados para el hueso de albaricoque.
- **Cáscaras de limón/naranja**. La producción de cítricos en la Región es muy abundante siendo la principal exportadora de limón a nivel nacional, lo que se refleja en un volumen de residuos de restos de limón generados de 83.294 (AGRUPAL, CTC et al. 2013) Tm/año, de los cuales 37.800 Tm/año son cortezas de limón (AGRUPAL, CTC et al. 2013). La naranja tiene unas cantidades

similares de generación de residuos con un volumen de 34.474 Tm/año de cortezas (AGRUPAL, CTC et al. 2013). Se descartan los restos que conforman purés por su elevada humedad, aunque la corteza también tiene una humedad elevada (en torno a un 40%). En bibliografía se encontraron pocas fuentes que definieran los resultados obtenidos al pirolizar la corteza de limón, lo que representa una ocasión para profundizar en su estudio e innovar con el fin de proporcionar una salida con beneficios. La cáscara de naranja (*Citrus sinensis* Osbeck) podría ser un biocombustible interesante debido a su alto contenido volátil (80% en base seca) y su bajo contenido en cenizas (2,94% en base seca), generando un gran rendimiento en bioaceite. El bioaceite de pirolisis de cáscara de naranja contiene compuestos valiosos como fenoles, benceno, tolueno, p-xileno, estireno y ácidos carboxílicos, y el componente principal presente es d-limoneno lo que puede ser una alternativa para extraer compuestos de aplicación comercial en diversas industrias (farmaceúticas…) (Miranda, Bustos-Martinez et al. 2009).

- **Cáscaras de almendra**. En España se produjeron 195.704 toneladas en 2014 (FAOSTAT 2016). En la Región de Murcia la producción de almendra en cáscara es de 20.321 Tm/año, y supone un el 40% de la superficie ecológica de nuestra región. Gran parte de esta producción es procesada para eliminar la cáscara, lo que supone grandes toneladas de este residuo apto para la pirólisis por su bajo contenido en humedad y ser un material lignocelulósico.
- **Residuos de pino.** La superficie de pino carrasco (*P. halepensis*) en Murcia es bastante extensa (248.327 ha) (SOGRN 2010). Se generan diversos residuos forestales en las operaciones de limpieza, poda, corta de los montes que pueden utilizarse con fines energéticos, dadas sus excelentes características como combustible. La pirólisis puede ser una operación viable como alternativa a la combustión que es el método tradicional por el cual se obtiene energía de estos residuos. La logística y la gestión de la cadena de suministro son áreas críticas para el uso energético exitoso de la biomasa residual (Iakovou, Karagiannidis et al. 2010). En este contexto, la pirolisis es una alternativa a la combustión directa de la biomasa debido a la recuperación de materiales sólidos y líquidos, lo cual es beneficioso cuando los recursos de biomasa son remotos, ya que el líquido puede almacenarse y transportarse fácilmente (Bridgwater and Peacocke 2000). La pirólisis de restos madera de los residuos forestales de *Pinus sylvestris* L. y *Pinus nigra* puede lograrse con éxito en un reactor sinfín en condiciones experimentales cercanas al rango de operación de parámetros de posibles plantas industriales (funcionamiento continuo, temperatura moderada y bajo tiempo de residencia sólido) (Puy, Murillo et al. 2011).

De los residuos mencionados, se descartaron para este estudio los residuos vitivinícolas fundamentalmente por su elevado contenido en agua, y problemática asociada a su conservación en condiciones estables desde el momento de su generación al de su valorización (fermentaciones incontroladas, generación de lixiviados,…). Los huesos de melocotón y albaricoque se descartaron frente a la cascara de almendra por ser este último un residuo de composición semejante, pero con mayor disponibilidad. La cáscara de naranja se descartó por su menor producción, en comparación con la de limón, además de que los resultados de este último pueden ser aplicables a los del primero, tanto en el balance energético del proceso de pirólisis, como en la distribución de productos del mismo, aunque puedan existir diferencias en la composición de las distintas fracciones. Por último, el hueso de aceituna tampoco fue seleccionado para este estudio por su predominante sistema de gestión actual, consistente en su conversión en pellets y valorización energética en caldera, en muchos casos en la propia almazara.

Así pues, para este proyecto los residuos elegidos finalmente fueron: Pino carrasco (*Pinus halepensis* Mill) (Figura 2), cáscaras de almendras (*Prunus dulcis* Mill) (Figura 3) y cáscaras y albedos del fruto del limón (*Citrus lemon* Burm F.) variedad verna (Figura 4).

Las muestras de pino carrasco y cítricos fueron recogidas en una finca privada en Roche (Cartagena, Murcia). La muestra de pino carrasco se componía de restos de podas (ramas, hojas y piñas) que fueron recogidas mediante muestreo por cuarteo para tener homogeneidad. Las cáscaras de almendras fueron proporcionadas por COATO S.L.C (Totana, Murcia). Todos estos residuos se llevaron al laboratorio de valorización energética de residuos del área de medio ambiente del CETENMA.

Figura 2. Restos de pino carrasco cortados.

Figura 3. Cáscaras de almendra

Figura 4. Cáscaras y albedo de limón

6. REFERENCIAS

AGRUPAL, CTC, et al. (2013). "Proyecto agrowaste. Estrategias sostenibles para un manejo integral de los residuos y subproductos orgánicos de la industria agroalimentaria." from http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/folleto-agrowasteOK.pdf.

AGRUPAL, CTC, et al. (2013). "Proyecto agrowaste. Estudio de viabilidad de una planta de valorización de restos de limón." from http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/Report_-LEMON_interesting-compounds.pdf.

AICA. (2017). "Información de mercados de aceite." from https://servicio.magrama.gob.es/InformacionMercado_Aica/BuscadorEntidadesMapa.aao?Aplic=IMA&OpcMenu=BUSAL.

AINIA (2013). Proyecto Bioactive.

AINIA. (2013). "Proyecto Bioactive. Aprovechamiento y valorización de los compuestos bioactivos de los subproductos vitivinícolas." from http://www.agro-alimentarias.coop/ficheros/doc/02252.pdf.

Bacic, T. (2003). Recovery of Valuable Products From Lees and Integrated Approach to Minimise Waste and Add Value to Wine Production. Grape and Wine Research and Development Corporation. Melbourne, University of Melbourne.

Bacic, T. (2003). Recovery of valuable products from lees and integrated approach to minimise waste and add value to wine production, University of Melbourne.

Baez-Smith, C. (2006). Anaerobic digestion of vinasse for the production of methane in the sugar cane distillery. Sugar Processing Research Conference, Águas de São Pedro, SP, Brazil.

Basu, P. (2013). Chapter 5 - Pyrolysis. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition). Boston, Academic Press**:** 147-176.

Blasi, C., G. Signorelli, et al. (1999). "Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues." Indust. Engin. Chem. Res. **38**: 2216-2224.

Bridgwater, A. and G. Peacocke (2000). "Fast pyrolysis processes for biomass." Renewable and Sustainable Energy Reviews **4**(1): 1-73.

CARM. (2014). "Estrategia forestal de la Región de Murcia." from http://www.murcianatural.carm.es/c/document_library/get_file?uuid=5881e6f2-95c7-46da-8dc5-60ff6d4af1f5&groupId=14.

CREM (2016). Evolución de la superficie y producción según tipo de cultivo, Centro Regional de Estadística de la Región de Murcia.

CREM. (2016). "Evolución de la superficie y producción según tipo de cultivo." Centro Regional de Estadística de la Región de Murcia, from http://econet.carm.es/inicio/-/crem/sicrem/PU_datosBasicos/sec49.html.

Demiral, İ. and Ş. Ç. Kul (2014). "Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and char." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **107**: 17-24.

Descalmendra. (2017). "La almendra española. Variedades." from https://www.descalmendra.com/es/almendra-variedades.aspx.

Duba, K. S. (2015). Supercritical Technologies for the Valorization of Wine Industry By-Products. Civil, Environmental and Mechanical Engineering,. Trento, Italy, University of Trento. **PhD**.

Encinar, J., F. Beltran, et al. (1996). "Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature." Biomass Bioenergy **11**: 397-409.

Encinar, J., F. Beltran, et al. (1997). "Pyrolysis of maize, sun- flower, grape and tobacco residues." J. Chem Technol. Biotechnol. **70**: 400-410.

FAOSTAT (2016). Producción de Almendras con cáscara.

FAOSTAT. (2016). "Producción mundial de almendra en cáscara." from http://www.fao.org/faostat/es/#data/QC/visualize.

FEDNA. (2016). "Orujo de uva." 2017, from http://www.fundacionfedna.org/ingredientes_para_piensos/orujo-de-uva.

Fuess, L. T. and M. L. Garcia (2014). "Bioenergy From Stillage Anaerobic Digestion to enhance the energy balance ratio of ethanol production." J. Environ. Manage **145**: 210-229.

García García, J. (2014). Análisis del sector del limonero y evaluación económica de su cultivo. IMIDA. Murcia.

Gómez-Brandón, M., C. Lazcano, et al. (2011). "Short-term stabilization of grape marc through earth worms." J. Hazard. Mater. **187**(1-3): 291-295.

Iakovou, E., A. Karagiannidis, et al. (2010). "Waste biomass-to-energy supply chain management: a critical synthesis." Waste management **30**(10): 1860-1870.

INFO, SEIMED, et al. (2016). "Informe sectorial Murcia: El sector agroalimentario en la Región de Murcia." from http://www.impulsoexterior.com/COMEX/servlet/MuestraArchivo?id_=2_7755.

INFO, SEIMED, et al. (2016a). "Informe sectorial: El sector del vino en la Región de Murcia." from http://www.impulsoexterior.com/COMEX/servlet/MuestraArchivo?id_=2_8344.

L.O. (2016). Los frutos secos murcianos, cada vez más 'eco'. La Opinión. Murcia.

Larsson, E. and T. Tengberg (2014). Evaporation of Vinasse, Pilot Plant Investigation and Preliminary Process Design. Department of Energy and Environment. Göteborg, Sweden., Chalmers University of Technology.

MAGRAMA. (2013). "Estudio "Análisis y Prospectiva - Serie Medio Ambiente". ." from http://www.mapama.gob.es/es/prensa/14.10.29%20Diagn%C3%B3stico%20sector%20forestal_tcm7-350431_noticia.pdf.

MAGRAMA. (2016). "Informe anual de la industria alimentaria española periodo 2014-2015." from http://www.mapama.gob.es/es/alimentacion/temas/industria-agroalimentaria/_informeanualindustriaalimentaria2014-2015_tcm7-421229.pdf.

Marculescu, C. and S. Ciuta (2013). "Wine industry waste thermal processing for derived fuel properties improvement." Renewable Energy **57**: 645-652.

Miranda, R., D. Bustos-Martinez, et al. (2009). "Pyrolysis of sweet orange (Citrus sinensis) dry peel." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **86**(2): 245-251.

Newton, J. (2013). "Distilling Made Easy." Springwood Emedia.

Olearum, A. (2017). "Hueso de aceituna." from http://www.olearum.com/huesodeaceituna.html.

Puy, N., R. Murillo, et al. (2011). "Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor." Waste management **31**(6): 1339-1349.

Ruggieri, L., E. Cadena, et al. (2009). "Recovery of organic wastes in the Spanish wine industry. Technical, economic and environmental analyses of the composting process." J. Cleaner Prod. **17**(9): 830-838.

SEFCARM. (2016). "Contexto socioeconómico del sector agroalimentario y la formación para el empleo en la Región de Murcia." from http://www.sefcarm.es/web/servlet/integra.servlets.Blob?ARCHIVO=Informe%20Grupo%201%20-%20Agricultura%2C%20Industria%20Agroalimentaria%2C%20Mar%EDtima%20Pesquera.pdf.

SINERGIA, L. (2008). Impactos ambientales en bodega.

SOGRN (2007) "La selvicultura preventiva en Sierra Espuña." **15**.

SOGRN (2010) "Biomasa forestal: energía renovable del futuro." **22**.

Zhang, Q., J. Chang, et al. (2007). "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research." Energy Conversion and Management **48**(1): 87-92.

ANEXO III

ENTREGABLE 2.1. INFORME DE RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE PIRÓLISIS

ENTREGABLE 2.1.

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE PIRÓLISIS

Contenido

1. INTRODUCCIÓN 4

2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS INICIALES 4

3. ENSAYOS DE PIRÓLISIS 5

3.1. Distribución de las fracciones pirolíticas obtenidas 6
3.2. Caracterización de los productos de pirólisis 8
3.2.1. Gas de pirólisis 8
3.2.2. Bioaceite 8
3.2.3. Biocarbón 13
3.3. Distribución de la energía en las fracciones pirolíticas obtenidas 21

4. REFERENCIAS 24

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente proyecto es el estudio del potencial de los residuos orgánicos para ser valorizados mediante procesos pirolíticos.

Para ello, se pretende desarrollar un proceso experimental que sirva como herramienta para obtener información respecto a la viabilidad de la valorización de diferentes residuos orgánicos mediante pirólisis.

Con el desarrollo de esta herramienta se podrá:

- Conocer para cada residuo estudiado los costes e impacto ambiental de su tratamiento frente al de las alternativas actuales, y los límites a partir de los cuales el proceso es rentable.
- Obtener información de utilidad para las empresas de base tecnológica para el escalado del proceso a nivel industrial.

En el presente informe se exponen los resultados del estudio experimental llevado a cabo en el laboratorio de Cetenma siguiendo la metodología detallada en el Entregable 1.1. para la pirólisis de tres residuos significativos en la Región de Murcia, y cuya selección se detalla en el entregable 1.2.

2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS INICIALES

Para el estudio del potencial de los residuos orgánicos para ser valorizados mediante procesos pirolíticos se seleccionaros tres residuos en base a sus características físico-químicas y su abundancia en la Región de Murcia. Estos residuos son:

- Pino carrasco (*Pinus halepensis* Mill)
- Cáscaras de almendras (*Prunus dulcis* Mill)
- Cáscaras y albedos del fruto del limón (*Citrus lemon* Burm F.) variedad verna.

Una vez preparada la materia prima como se explicó en el Entregable 1.1., es tras alcanzar un tamaño de partícula de < 2,8 mm y una humedad inferior al 5%, se le llevaron a cabo los siguientes análisis:

- Análisis inmediato: determinación de la humedad, la materia volátil y las cenizas.
- Análisis elemental (CHNS)
- PCS (poder calorífico superior)
- PCI (poder calorífico inferior): mediante cálculo teórico en función del análisis elemental.

En la Tabla 1 se muestran los resultados del análisis inmediato elemental y energético de las materias primas a pirolizar.

Tabla 1. Análisis inmediato, energético y elemental de las materias primas a pirolizar

Muestras	Humedad (%)	Volátiles (%)	C. fijo (%)	Ceniza (%)	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Pino	7,04	69,79	2,86	20,31	19,87	18,28	48,2	6,3	0,91	0,11
C. Almendra	5,88	73,48	0,61	20,04	19,01	17,43	47,6	6,4	0,18	0,02
Limón	6,57	70,29	4	19,14	17,84	16,47	46,1	5,4	1,04	

3. ENSAYOS DE PIRÓLISIS

Se llevaron a cabo ensayos de pirólisis en discontinuo con los tres residuos seleccionados.

Las variables a estudiar se fijaron en función de la información bibliográfica, estudios previos y limitaciones del reactor de laboratorio. Así, en la Tabla 2 se muestran las condiciones de operación empleadas en los ensayos de pirólisis. La presión de ensayo se regulaba manualmente con la válvula de salida de los gases condensables y no condensables.

Tabla 2. Condiciones de operación de los ensayos de pirólisis

Nombre del ensayo	Materia prima	Rampa Tª (°C/min)	Tª pirólisis (°C)	t pirólisis (minutos)	Presión (bar)
Ensayo 1	Pino	15	350	87 min	0
Ensayo 2	Pino	15	350	87 min	40
Ensayo 3	Pino	15	350	87 min	Pmáx (80)
Ensayo 4	Pino	15	500	57 min	0
Ensayo 5	Pino	15	500	57 min	40
Ensayo 6	C. Almendra	15	350	87 min	0
Ensayo 7	C. Almendra	15	350	87 min	40
Ensayo 8	C. Almendra	15	350	87 min	Pmáx (85)
Ensayo 9	C. Almendra	15	500	57 min	0
Ensayo 10	C. Almendra	15	500	57 min	40
Ensayo 11	Limón	15	350	87 min	0
Ensayo 12	Limón	15	350	87 min	40
Ensayo 13	Limón	15	350	87 min	Pmáx (83)
Ensayo 14	Limón	15	500	57 min	0
Ensayo 15	Limón	15	500	57 min	40

3.1. Distribución de las fracciones pirolíticas obtenidas

Para la cuantificación de las diferentes fracciones pirolíticas se llevó a cabo la medida directa de la masa de gas de pirólisis recogido en la bolsa (M_{gas}) y del biocarbón que permanece dentro del reactor al final en el ensayo de pirólisis ($M_{biocarbón}$). Como ya se comentó en informes anteriores, la medida de la masa de bioaceite recogida en el matraz no cierra el balance de materia, pues se produce condensación de parte del mismo en la conducción que va del reactor al serpentín, además de ser difícil de controlar que no haya fugas en el ensamblaje del matraz con el serpentín. Por este motivo, la cantidad de bioaceite producido se calcula mediante el balance de materia que se muestra a continuación:

$$M_{bioaceite} = M_{materia\ prima} - M_{gas} - M_{biocarbón}$$

El bioaceite obtenido está compuesto de dos fases: una fase oleosa más oscura con compuestos de mayor peso molecular y una fase acuosa de color más claro.

En la Figura 1 se representa el rendimiento másico de los productos de pirólisis obtenidos en los ensayos de laboratorio para las tres materias primas estudiadas.

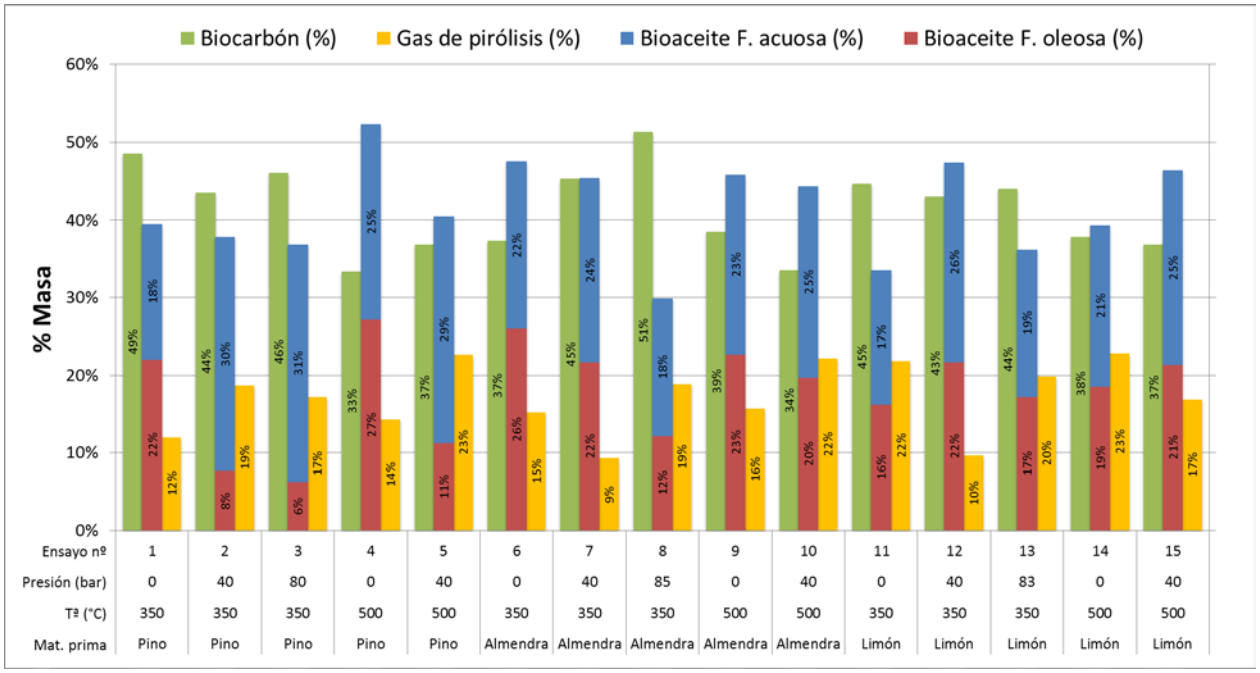


Figura 1. Rendimiento másico de los productos de pirólisis

En relación a la distribución de los productos de pirólisis en función de las condiciones de operación, lo lógico es esperar que cuanto más intensas sean las mismas, mayor será la proporción de las fracciones gas y líquida.

En la Figura 1 se observa que para una misma presión, la **fracción gaseosa** aumenta en detrimento del rendimiento de biocarbón para las tres materias primas estudiadas al trabajar a mayores temperaturas, a excepción de la cáscara de almendra a 0 bar que el rendimiento de las tres fracciones para ambas temperaturas estudiadas es prácticamente el mismo. El hecho de que para todos los ensayos se obtuviera mayores rendimientos de biocarbón a 350°C que a 500°C concuerda con los estudios consultados en la

bibliografía (Amutio, Lopez et al. 2012; Demiral and Kul 2014; Volpe, D'Anna et al. 2014; Gómez, Rosas et al. 2016; Biswas, Pandey et al. 2017). Esto se debe a que las altas temperaturas mejoran la liberación de volátiles de la partícula de biomasa.

En cuanto al efecto de la presión, se encontró un incremento de hasta un 14% en el rendimiento másico de los **biocarbones** obtenidos a partir de cáscara de almendra a 350°C al pasar de operar de 0 a 85 bares. A esta temperatura, tanto para el pino carrasco como para el limón, se observa incremento en el rendimiento del biocarbón al pasar de 40 a 80 bar, siendo sin embargo más elevado al operar a presión atmosférica. A 500°C sólo se incrementó el rendimiento másico en 4% para el pino carrasco al aumentar la presión a 40 bares, mientras que tanto para la cáscara de almendra como para el limón, el rendimiento del biocarbón es mayor a presión atmosférica. El efecto del aumento del rendimiento de biocarbón con la presión de trabajo ya fue observado por Monk y Antal al estudiar la influencia de la presión en la pirólisis de celulosa, que suponía un incremento en el rendimiento de biocarbón de entre un 7 y un 10% al aumentar la presión de 1 a 25 bar, dependiendo del caudal de gas de arrastre utilizado (Mok and Antal 1983). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Basile et al., que encontraron que incrementando la presión de 1 a 40 bares en la pirólisis de diferentes cultivos energéticos, el rendimiento del biocarbón aumentaba entre el 5 y el 13%, en función de la materia prima pirolizada (Basile, Tugnoli et al. 2014). En ambos trabajos, los autores citados encontraron que el efecto de la presión puede causar una inhibición en la evaporación de compuestos de alto peso molecular. Esto explicaría por qué a mayor presión de trabajo se obtiene una mayor cantidad de fracción sólida. En este trabajo sin embargo, y como ya se comentó, para algunos ensayos el mayor rendimiento de biocarbón se obtuvo a presión atmosférica. En los procesos de pirólisis intervienen muchas reacciones, muchas de las cuales son competitivas entre sí. Es posible, por ejemplo, que en las condiciones de operación empleadas y con las materias primas estudiadas ese incremento de presión tuviera más influencia sobre la cinética de las reacciones de descomposición de la materia prima que sobre la inhibición de la vaporización.

El efecto de la presión sobre la producción de gas de pirólisis tampoco parece seguir una tendencia clara, siendo diferente en función de la materia prima utilizada e incluso de la temperatura de trabajo.

Por otro lado, el rendimiento de **bioaceite** sigue tendencias diferentes en función de la materia prima pirolizada. En el caso de la cáscara y albedos del limón se observa que **la presión** incrementa la proporción de este producto de pirólisis, mientras que para el pino carrasco y la cáscara de almendra esta tendencia es inversa. Al distinguir entre la fracción oleosa y acuosa, se observa que el rendimiento en la primera se comporta de la misma manera que el del bioaceite, mientras que en la fracción acuosa no se aprecia ninguna tendencia. En cuanto al efecto de **la temperatura**, se observa que al aumentar ésta, también lo hace el rendimiento de bioaceite, en el caso del pino carrasco y las cáscaras de limón en condiciones de presión atmosférica. Sin embargo, trabajando a 40 bar este efecto es menos acusado. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Amutio et al., que también observaron un incremento en la producción de bioaceite del pino al aumentar la temperatura de trabajo de 400 a 500°C en un reactor cónico de lecho fluidizado (Amutio, Lopez et al. 2012). Este es el mismo comportamiento que sigue el hueso de albaricoque en un reactor de lecho fijo al pasar de 400 a 500°C (Demiral and Kul 2014). El bioaceite obtenido a partir de cáscaras de almendra por el contrario, tiene un rendimiento ligeramente menor al pasar de 350 a 500°C, tanto a 0 como a 40 bar. Este comportamiento coincide con el observado por Gómez et al. en la pirólisis lenta de esta misma materia prima operando entre 350 y 550°C en un horno rotatorio. Además de la cáscara de almendra, en este estudio pirolizaron hueso de oliva, podas de olivo y madera

de pino, encontrándose para todas estas biomasas que el aumento de temperatura disminuye el rendimiento de bioaceite (Gómez, Rosas et al. 2016). Biswas et al. también observaron que el efecto de la temperatura sobre la producción de bioaceite depende de la materia prima empleada, pues para residuos como mazorcas de maíz, paja de arroz y cáscara de arroz, esta fracción se incrementa de 42,8 a 47,3, de 25,9 a 27,1 y de 35,9 a 38,1% respectivamente al pasar de operar a 300°C a 450°C, mientras que el bioaceite obtenido de la paja de trigo se reduce del 32,5 al 29,2% con este incremento de temperatura (Biswas, Pandey et al. 2017).

En relación al comportamiento de las fracciones del bioaceite, en la Figura 1 se observa que la fracción oleosa sigue las mismas tendencias que todo el bioaceite. De la fracción acuosa se puede decir que a presión atmosférica la temperatura reduce esta fracción, mientras que a presión de 40 bar esta es prácticamente la misma para ambas temperaturas.

En general, para otros estudios realizados a estas temperaturas el rendimiento de las diferentes fracciones osciló entre el 19%-41% para el biocarbón, 9-32% para el bioaceite y 32-67% para el gas de pirólisis (Gómez, Rosas et al. 2016), o entre el 24-43% para el biocarbón, 26-47% para el bioaceite y 21-40% para el gas de pirólisis (Biswas, Pandey et al. 2017) o 27-35% para el biocarbón, 21-25% para el bioaceite y 31-44% para el gas de pirólisis (Demiral and Kul 2014) o incluso entre el 18-21% para el biocarbón, 71-75% para el bioaceite y 7-9% para el gas de pirólisis (Amutio, Lopez et al. 2012). Esto indica que, además de las variables estudiadas, la pirólisis está muy condicionada por otros factores como tamaño de partícula, tipo de reactor, tiempo de residencia, etc.

3.2. Caracterización de los productos de pirólisis

3.2.1. Gas de pirólisis

Es la fracción gaseosa recogida en las bolsas de gas. CETENMA no tiene capacidad técnica para el análisis de la composición de este gas.

3.2.2. Bioaceite

Es la fracción líquida recogida en el matraz de vidrio tras la condensación de los vapores que salen del reactor.

El bioaceite resultó estar compuesto por una fase oleosa y otra acuosa (Figura 2) coincidiendo con los trabajos consultados en la bibliografía (Zhang, Yan et al. 2005; Bridgeman, Jones et al. 2008; Park, Yoo et al. 2012). Estos autores proponen que la fase acuosa procede de la unión de la humedad de la muestra con los oligómeros de lignina presentes en la biomasa por la presencia de grupos funcionales hidrofílicos polares.

Para el análisis de ambas fracciones, se llevó a cabo una centrifugación del bioaceite obtenido durante 10 minutos a una velocidad de 5.000 rpm. En las Figura 3 y Figura 4 se muestran, a modo de ejemplo, los bioaceites de alguno de los ensayos realizados tras la separación en fases.

A la vista de estas fotografías, se aprecian diferencias en las fases acuosa y oleosa en función de la materia prima utilizada y las condiciones de operación. Por ejemplo, en el caso del bioaceite obtenido con la

pirólisis del pino, se aprecia una muy buena separación entre fases, con una fase acuosa bastante clara; no así el procedente de la pirólisis de la cáscara de almendra, sobre todo a bajas temperatura y presión, en el que apenas se distinguen las dos fases. Se observa muy poca fase oleosa en la muestra del limón. Esto no quiere decir que hubiera menos cantidad de esta fase. De hecho, en la Figura 1 se muestra que para el ensayo de pirólisis del limón a 350°C y presión atmosférica, se produce prácticamente la misma cantidad de fase acuosa que de oleosa. La poca cantidad de esta última que se aprecia en la Figura 4 (B) se debe a que la fase oleosa, por su elevada viscosidad y untuosidad se quedaba pegada en las paredes de los recipientes utilizados.

Figura 2. Fondo del matraz de recogida del bioaceite durante el ensayo de pirólisis. Se observa que el bioaceite se separa en dos fases: oleosa y acuosa

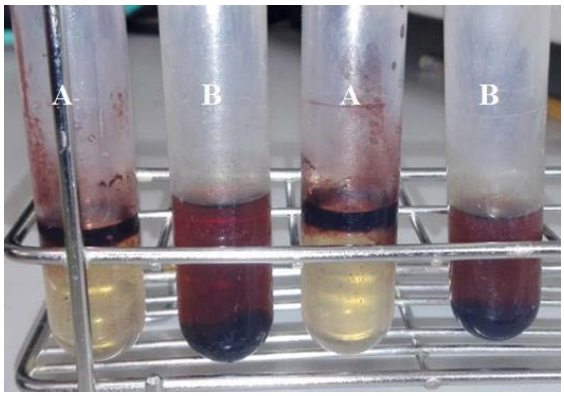


Figura 3. Fases oleosa y acuosa del bioaceite procedente de los ensayos de pirólisis a 350°C y presión máxima para **(A)** Pino (80 bares) y **(B)** Cáscaras de almendra (85 bares)

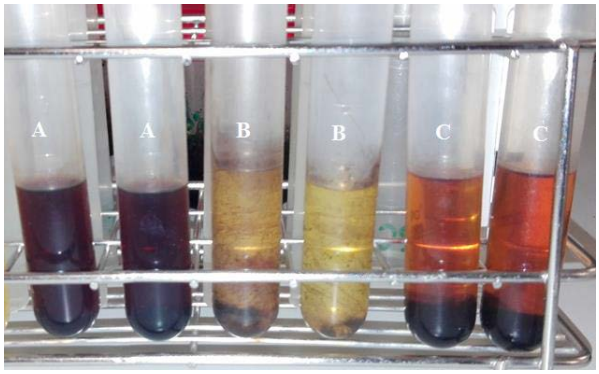


Figura 4. Fases oleosa y acuosa del bioaceite procedente de los ensayos de pirólisis de **(A)** Cáscara de almendra: 350°C, 0 bar, **(B)** Limón: 350°C, 0 bar y **(C)** Cáscara de almendra: 500°C, 0 bar.

Composición del bioaceite

Se llevó a cabo un análisis prospectivo a tres de muestras de bioaceite producidas en este estudio. Se trata de un análisis cualitativo mediante cromatografía líquida utilizando un HPLC-5 de alta resolución WATERS ALLIANCE 2695 (Waters Corporation, Milford, Massachusetts, EEUU). En concreto, se analizaron los bioaceites obtenidos en la pirólisis del pino a 350°C y presión atmosférica, 350°C y 40 bar y 500°C y presión atmosférica. Se analizaron por separado la fracción acuosa y la oleosa. En la Tabla 3 se enumeran algunos de los compuestos o tipos de compuestos encontrados en las tres muestras analizadas para ambas fases

Tabla 3. Composición de las fases acuosa y oleosa de los bioaceites obtenidos en los ensayos de pirólisis

Fase analizada	Compuestos	
Fase acuosa	Piridina y derivados	
	Fenol y derivados	
	Levoglocosano	
	3 metil-	-1,2 bencenidiol (Catecol)
	4 metil-	
	3 metoxi	
	2-furanmetanol (alcohol furfurílico)	
	1,4 bencenodiol (Hidroquinona)	
	3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona (Maltol)	
	4 metoxi-fenol (Mequinol)	
	2-metoxifenol (Guayacol)	
Fase oleosa	Tolueno	
	Sesquiterpenos	
	Ciclopentanona y derivados	
	Furfural	
	2-furanmetanol (alcohol furfurílico)	
	Fenol y derivados	
	4-alil-2-metoxifenol (Eugenol)	
	Guayacol y derivados	
	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (naftalenos y fenantrenos)	
	Metil ésteres de ácidos orgánicos	

En el estudio realizado por García-Pérez et al, llevaron a cabo una caracterización del bioaceite en términos de macro-familias de compuestos químicos. Encontraron que los bioaceites de la pirólisis a vacío de corteza de madera blanda y madera dura son una mezcla de agua, monolignoles, compuestos orgánicos volátiles, compuestos polares con volatilidad moderada, azúcares, compuestos derivados extractivos, compuestos no polares pesados y compuestos polares pesados. Los compuestos no polares

volátiles se forman principalmente de alquenos y aromáticos. Los compuestos polares volátiles derivados del bioaceite incluyen compuestos con 1-5 átomos de carbono con puntos de ebullición hasta aproximadamente 150°C, que incluyen principalmente cetonas tales como 2-ciclopenten-1-ona. Los monolignoles y compuestos polares con una volatilidad moderada están presentes en los bioaceites como fenoles y bencenodioles, guayacoles y siringoles. Los compuestos derivados de extracción son ácidos grasos y resínicos, parafinas y fenantrenos. Los azúcares presentes en los bioaceites son principalmente polisacáridos (Garcia-Perez, Chaala et al. 2007). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el presente estudio.

De los bioaceites producidos a partir de la pirólisis de biomasa se pueden extraer muchos productos químicos importantes desde el punto de vista industrial, como los fenoles utilizados como desinfectantes o como intermedios en reacciones relacionadas con la industria farmacéutica o de las resinas; los ácidos orgánicos volátiles utilizados para la formación de desecadores, el levoglucosano, los hidroxiacetaldehídos y algunos aditivos aplicados en la industria farmacéutica, sintetizadora o fertilizante y agentes aromatizantes en los productos alimenticios (Çağlar and Demirbaş 2000; Bogner, Pipatti et al. 2008). Los hidroxialdehídos pueden estar presentes en los bioaceites en concentraciones tan altas como 17%. Se ha reportado una alta concentración de este aldehído en el bioaceite obtenido de la pirólisis de la biomasa a base de madera (Ingemarsson, Nilsson et al. 1998). Se utilizan como agente bronceador para el queso, el pescado, la carne, las aves de corral y las salchichas. Se ha patentado y comercializado una serie de productos aromatizantes de los alimentos, basados en el bioaceite, comercializados por Red Arrow Products Company, EEUU y por Chemviron, Alemania (Ingemarsson, Nilsson et al. 1998). Se requiere más investigación para desarrollar técnicas confiables de separación y refinado de bajo costo que permitan la comercialización de estas sustancias químicas especiales a partir de bioaceites.

Los compuestos fenólicos presentes en el bioaceite, como metilfenoles (cresoles), metoxifenoles (guayacol), metoxipropenilfenol (isoeugenol), etc., tienen un potencial económico significativo en las industrias alimentaria, farmacéutica y de la pintura (Stoikos 1991; Horne and Williams 1996). Patel et al. demostraron un método de extracción selectiva de fenoles del bioaceite producido a partir de pirólisis de bagazo de caña de azúcar por vía de extracción de fluido supercrítico (SCFE) (Patel, Bandyopadhyay et al. 2005). Los fenoles y fenoles sustituidos obtenidos después de la extracción pueden utilizarse como fenoles naturales para preparar resinas de fenol-formaldehído, lo que reduce la dependencia de fenoles basados en petróleo para la fabricación de resinas. Pavlath y Gregorski pirolizaron cinco productos de carbohidratos (amilasa, celobiosa, celulosa, glucosa y maltosa) y demostraron que se producían furfural y alcohol furfurílico hasta un 30% y 12-30% respectivamente (Pavlath and Gregorski 1988). El alcohol furfurílico es un intermedio químico útil en la fabricación de prepolímeros de resina de furano, que son explotados en materiales compuestos de matriz polimérica termoestables, cemento, adhesivos, resinas de moldeo y revestimientos. El alcohol furfurílico también se usa para la producción de alcohol tetrahidrofurfurílico que se usa como disolvente no peligroso en formulaciones agrícolas y como adyuvante para ayudar a los herbicidas a penetrar en la estructura foliar. El furfural es un importante disolvente químico que puede usarse para fabricar otros productos químicos furanos, como el ácido furoico, a través de la oxidación y el propio furano mediante la descarbonilación en fase de vapor catalizada con paladio (Ozer 2010).

Poder calorífico de los bioaceites obtenidos

En la Tabla 4 se muestran los valores de la fase oleosa de los bioaceites obtenidos en los ensayos realizados. Se puede apreciar que para cada una de las tres materias primas estudiadas los mayores poderes caloríficos se obtuvieron a 350°C y presión 0 bar; con valores cercanos al de combustibles fósiles como el fuelóleo (39,88 MJ/kg) o biocombustibles como el bioetanol y biodiesel (26,93 y 36,90 MJ/kg, respectivamente) (IDAE 2014).

Tabla 4. PCS de la fracción oleosa del bioaceite obtenido en los ensayos de pirólisis

Mat. Prima	Temperatura	Presión	Nº ensayo	PCS bioaceite (MJ/kg)
Pino	350	0	1	31,63
		40	2	29,35
		80	3	10,63
	500	0	4	26,56
		40	5	22,72
C. Almendra	350	0	6	29,06
		40	7	20,93
		85	8	14,80
	500	0	9	12,81
		40	10	5,18
Limón	350	0	11	40,14
		40	12	37,05
		83	13	11,43
	500	0	14	33,50
		40	15	32,13

De las tres materias primas empleadas, con la que se obtuvieron los bioaceites más energéticos fue con las cáscaras y albedos del limón, a pesar de ser el que menor PCS inicial tenía (17,84 MJ/kg, mientras para el pino y la cáscara de almendra fueron de 19,87 y 19,01, respectivamente).

Se puede apreciar que en las tres materias primas se sigue la misma tendencia, que es un descenso en el PCS del bioaceite conforme se incrementan la presión y la temperatura.

pH de los bioaceites

En la Figura 5 se muestra el pH del bioaceite en función de los diferentes ensayos y la materia prima.

Todos los bioaceites analizados, así como la materia prima de cuya pirólisis proceden mostraron un pH ácido (2-5). El bajo pH de los bioaceites sugiere que están compuestos en su mayoría de ácidos orgánicos y, por tanto, tendrán gran cantidad de oxígeno. Bridgwater et al. (Bridgwater and Peacocke 2000) encontraron en diversos bioaceites un contenido de oxígeno de hasta el 35-40%. La mayoría de estos compuestos entran en la categoría de ácidos carboxílicos, hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares y

fenoles (Meier, Oasmaa et al. 1997). Debido a la reactividad de los grupos funcionales oxigenados, el bioaceite tiene inestabilidad térmica y dificultades de almacenamiento (Williams and Horne 1995).

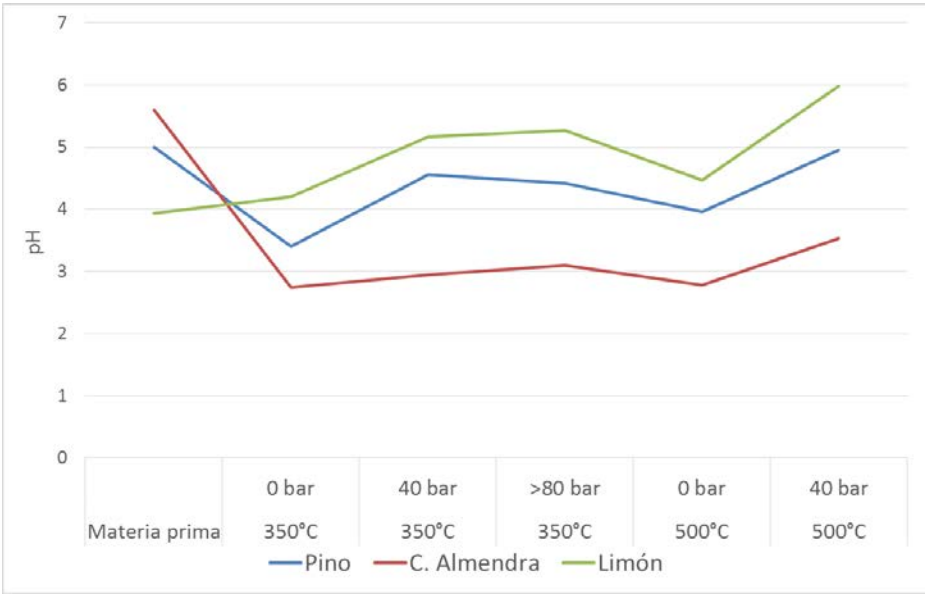


Figura 5. pH de los bioaceites obtenidos en los ensayos de pirólisis

Como se puede observar en la Figura 5, el pH del bioaceite de pirólisis depende fundamentalmente de la materia prima de partida. Además, se ve que la presión tiene mucha más influencia que la temperatura, al menos en el rango estudiado, observándose que al incrementarse ambos factores también lo hace el pH del bioaceite.

3.2.3. Biocarbón

Es la fracción sólida que permanece en el reactor tras los ensayos de pirólisis. A esta fracción se le analizaron los mismos parámetros que a la materia prima:

- Análisis inmediato: determinación de la humedad, la materia volátil y las cenizas.
- Análisis elemental (CHNS)
- PCS (poder calorífico superior)
- PCI (poder calorífico inferior)
- pH y conductividad eléctrica

Las Figura 6, Figura 7 y Figura 8 muestran el aspecto de los biocarbones obtenidos procedentes de la pirólisis de las diferentes materias primas estudiadas. Todos presentaron un color oscuro típico del carbón. Sin embargo, resultaron muy heterogéneos respecto a granulometría. En el caso del pino carrasco, sus biocarbones conservaron la forma alargada de las hojas. Los biocarbones de las cáscaras de almendra presentaron una granulometría muy parecida a la materia prima inicial. En el caso de los biocarbones derivados del limón su granulometría era mucho más pequeña. Los producidos a presión fueron más compactos. En el caso de los biocarbones derivados del pino carrasco y cáscara de almendra tenían reflejos grises propios del grafito.

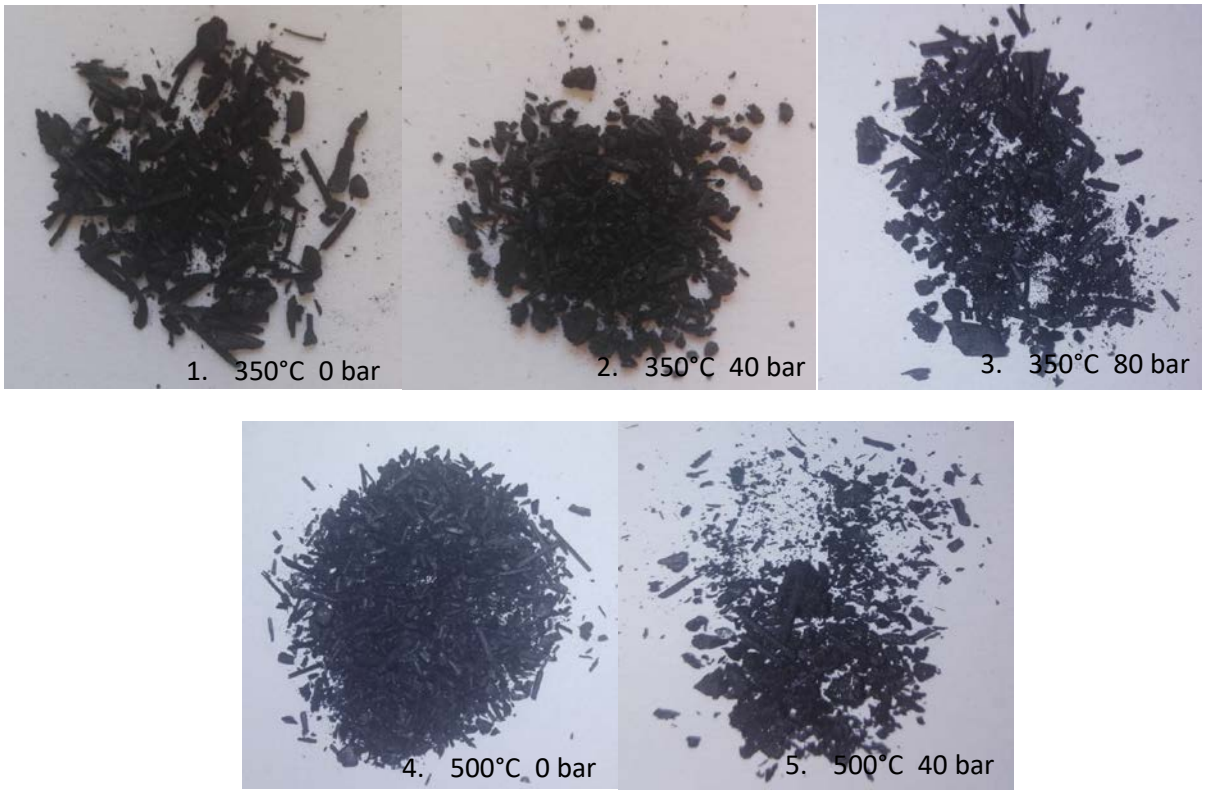


Figura 6. Biocarbones obtenidos con el pino carrasco como materia prima inicial. En el margen de las fotos se muestra el número de ensayo y las condiciones operativas durante la pirólisis

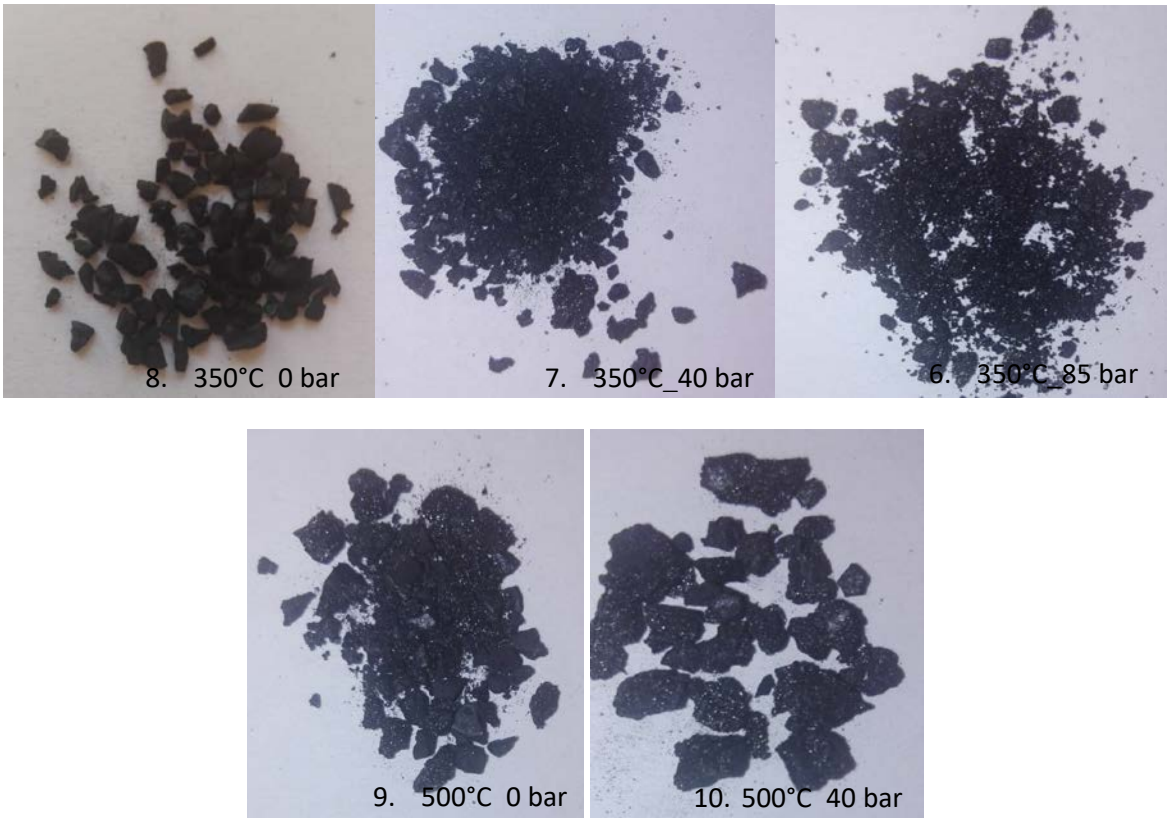


Figura 7. Biocarbones obtenidos con la cáscara de almendra como materia prima inicial. En el margen de las fotos se muestra el número de ensayo y a las condiciones operativas durante la pirólisis

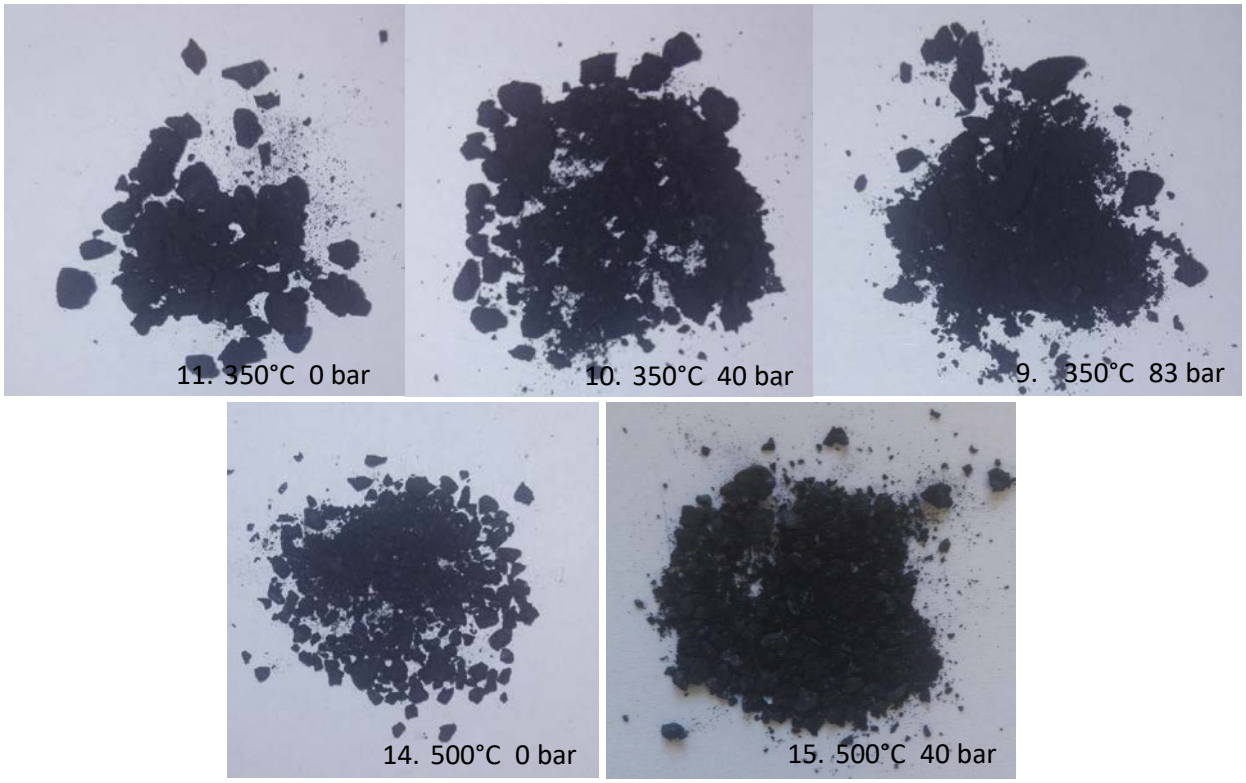


Figura 8. Biocarbones obtenidos con la cáscara y albedos de limón como materia prima inicial. En el margen de las fotos se muestra el número de ensayo y a las condiciones operativas durante la pirólisis

Con el fin de reducir su granulometría y conseguir una mayor homogeneización para llevar a cabo las analíticas de los mismos, los biocarbones se trituraron en un molino Retsch modelo ZM200.

Las Figura 9 a Figura 12 muestran los resultados obtenidos para la caracterización de las materias primas y sus biocarbones derivados (humedad, volátiles, carbono fijo y ceniza) bajo las diferentes condiciones de pirólisis.

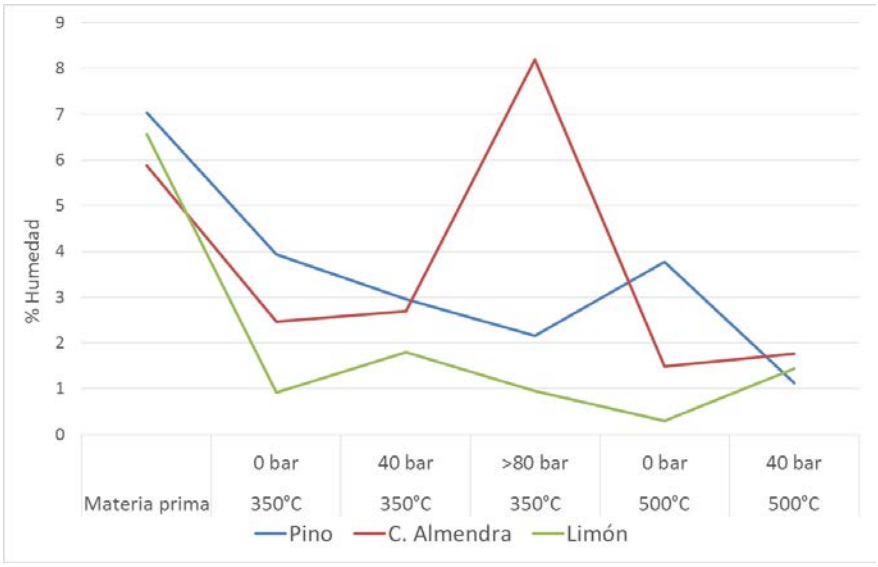


Figura 9. Contenido en humedad para los biocarbones de diferentes ensayos y materias primas

En la Figura 9 se observa que las materias primas tenían una humedad inicial menor del 10%. Con la pirólisis el porcentaje de humedad disminuye. Sin embargo, se obtuvieron dos biocarbones especialmente higroscópicos: el biocarbón derivado de la cáscara de almendra pirolizado a presión máxima con una temperatura de 350°C y el biocarbón derivado del pino carrasco pirolizado a 0 bar y 500°C. No se observa una tendencia en el contenido de humedad del biocarbón en función de las condiciones de operación empleadas para su producción.

En la Figura 10 se muestra que el contenido en volátiles de los biocarbones depende más de las condiciones de operación utilizadas que de la materia prima pirolizada, siendo mayor la influencia de la temperatura. La variación en el contenido en volátiles al incrementar la presión de trabajo se hizo más notable al operar a 500°C, reduciéndose con esto el contenido de volátiles. A 350°C, un aumento de presión no siempre llevó asociado una disminución en el porcentaje de volátiles de los biocarbones. Este hecho puede estar asociado al posible aumento en el punto de ebullición de los compuestos volátiles de alto peso molecular en el interior del reactor, mientras que a 500°C probablemente se dé la rotura térmica de estas moléculas. Al pirolizar, la materia sólida resultante del proceso (biocarbón) tiene sobre un 40% menos de sustancias volátiles que la materia prima de partida, que se encontraba alrededor del 70%. Este es el valor típico sobre el cual oscilan los valores típicos de biomasa (entre 65% y 85% (Isahak, Hisham et al. 2012)). Estos valores son más altos que los del carbón. Por lo tanto, estos materiales son fáciles de encender, incluso a temperaturas relativamente bajas (Amutio, Lopez et al. 2012). La biomasa con alta materia volátil tiene la conversión más alta en bioaceite, en comparación con la biomasa con alto carbono fijo más adecuada para la producción de biocarbón (Biswas, Pandey et al. 2017).

A diferencia del contenido en volátiles, el carbono fijo de los biocarbones es, en proporción, muy variable en función de la materia prima de partida, siendo más recalcitrantes los biocarbones obtenidos a partir de la cáscara y albedos de limón (Figura 11). En cuanto a la influencia de las condiciones de operación, no se observa prácticamente variación al trabajar a diferentes presiones, a excepción del pino a 350°C, donde se alcanza un mínimo en el carbono fijo a 40 bares. Teniendo en cuenta la complejidad de las reacciones que tienen lugar en un reactor de pirólisis, es muy difícil sacar conclusiones al respecto. Al incrementar la temperatura de pirólisis, en cambio, se aprecia una mayor carbonización de la materia orgánica presente en la biomasa.

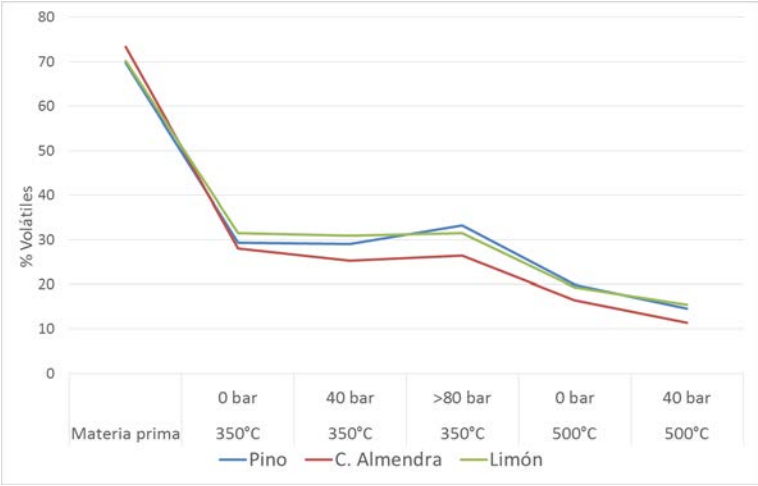


Figura 10. Contenido en volátiles para los biocarbones de diferentes ensayos y materias primas

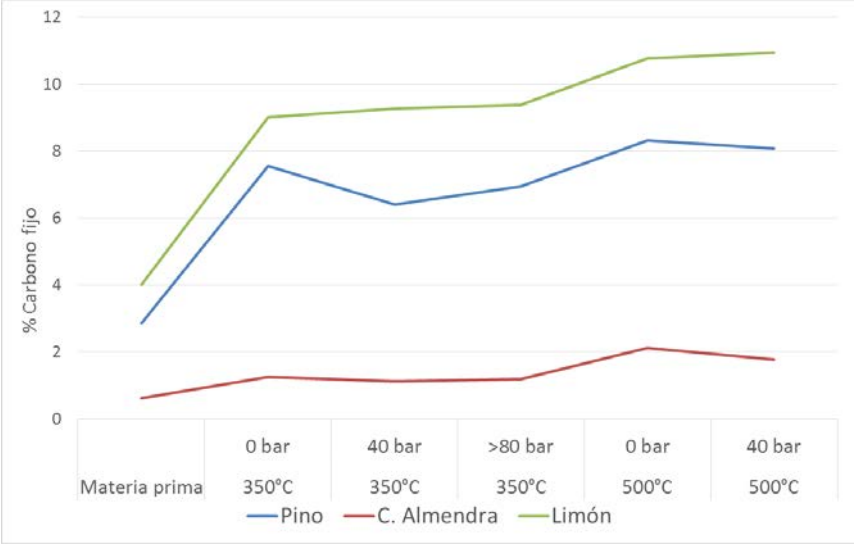


Figura 11. Contenido en carbono fijo para los biocarbones de diferentes ensayos y materias primas

Los porcentajes de ceniza en los biocarbones obtenidos (Figura 12) oscilaron entre el 58-85%. Los mayores porcentajes de cenizas fueron para los biocarbones derivados de las cáscaras de almendras, a pesar de que el contenido en cenizas de la materia prima es prácticamente el mismo para las tres biomasas seleccionadas para este estudio. Al igual que para las demás variables, el mayor efecto notable es el de la temperatura, pues se observó que al incrementar la temperatura a 500°C el contenido de cenizas aumenta. Este efecto confirma resultados previos como los de Novak et al. (Novak, Lima et al. 2009) y Zornoza et al. (Zornoza, Moreno-Barriga et al. 2016). No se observaron efectos destacables al aumentar la presión.

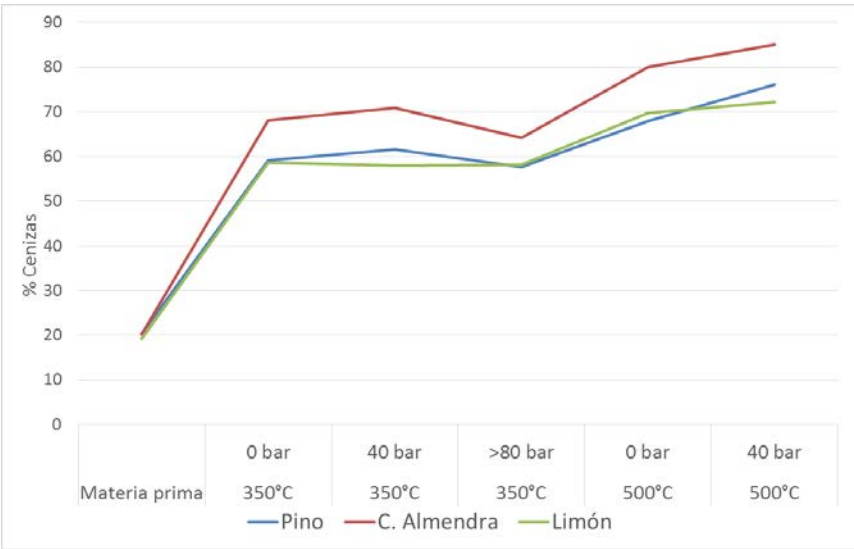


Figura 12. Contenido en cenizas para los biocarbones de diferentes ensayos y materias primas

Las Figura 13 a Figura 15 muestran los resultados del análisis elemental de las materias primas y sus biocarbones derivados según las diferentes condiciones de pirólisis. La composición elemental para la biomasa varió de 46% a 48% de C, aproximadamente 6% de H y entre 0,2 y 1% de N, similar a los valores encontrados en la bibliografía (Amutio, Lopez et al. 2012; Grycová, Koutník et al. 2016; Biswas, Pandey et al. 2017).

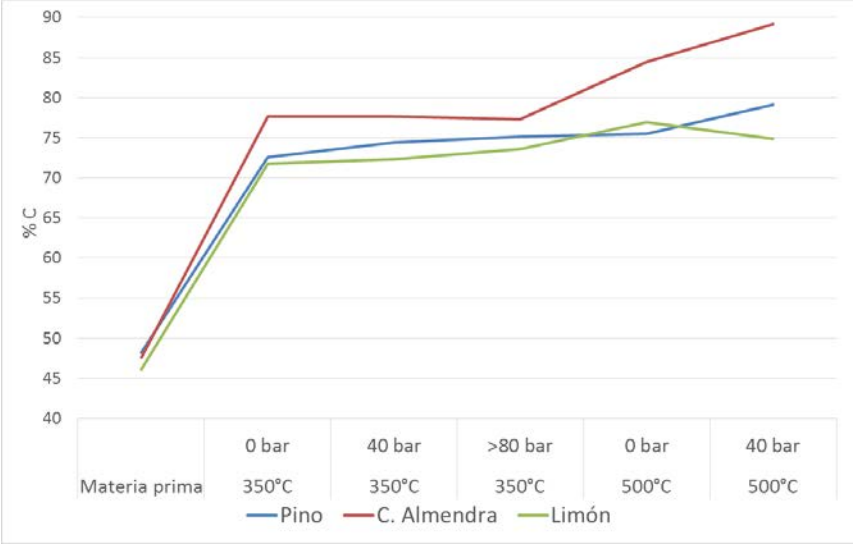


Figura 13. Contenido en carbono para los biocarbones de diferentes ensayos y materias primas

Al igual que observaron los citados investigadores, el contenido en carbono se incrementa en los bicarbones con respecto al contenido en la materia de partida. En relación a la influencia de las condiciones de operación, no se aprecia apenas variación en el contenido en carbono al incrementar la presión cuando se trabaja a 350°C. Sin embargo, al pasar a temperaturas de pirólisis de 500°C, no solamente aumenta el contenido en carbono sino que además se precia más influencia de la presión. Amutio et al. también observaron un aumento en el contenido en carbono con el incremento en la temperatura (Amutio, Lopez et al. 2012).

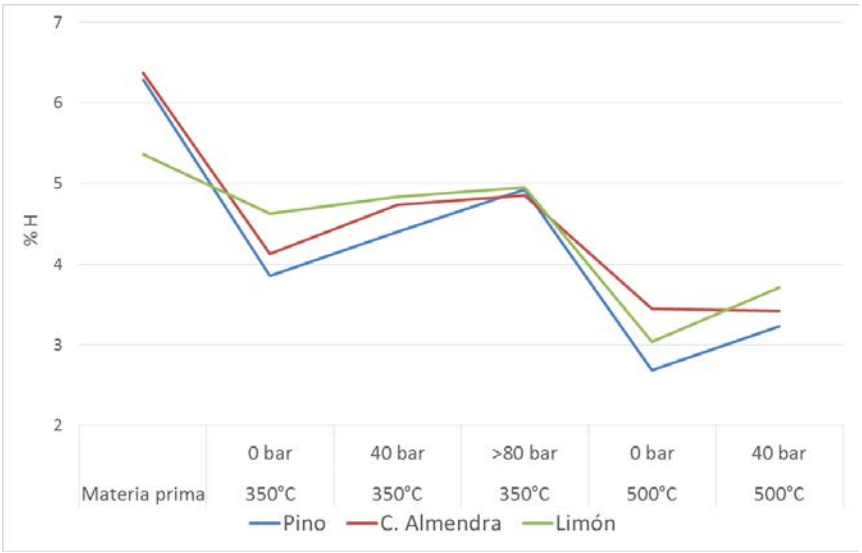


Figura 14. Contenido en hidrógeno para los biocarbones de diferentes ensayos y materias primas

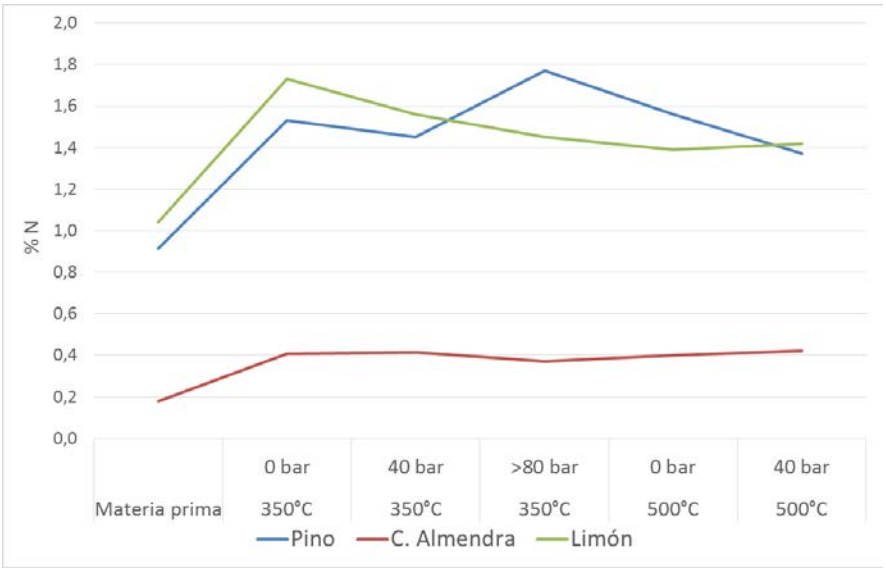


Figura 15. Contenido en nitrógeno para los biocarbones de diferentes ensayos y materias primas

El efecto de las condiciones de operación sobre el contenido en hidrógeno del biocarbón es bastante homogéneo para las tres materias primas estudiadas, incrementándose este al aumentarla presión, y disminuyendo al trabajar a mayores temperaturas. Este último efecto coincide con lo observado por Amutio et al. (Amutio, Lopez et al. 2012). Por el contrario, sobre el contenido en nitrógeno no se puede concluir nada, pues la influencia de las condiciones de operación sobre esta variable depende de la materia prima tratada.

En las Figura 16 y Figura 17 se puede observar la variación en el pH y en la conductividad eléctrica (CE) en las biomasas pirolizadas con las diferentes condiciones de operación estudiadas.

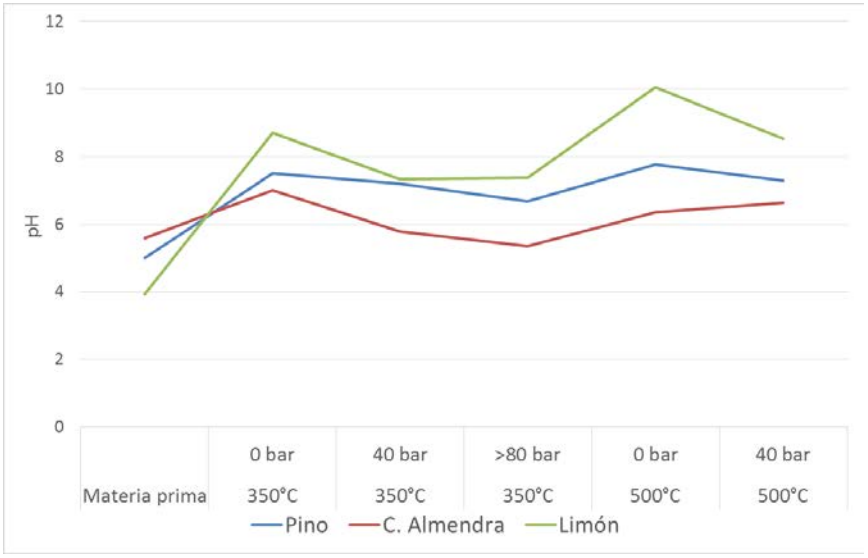


Figura 16. pH de las materia primas y sus biocarbones derivados

El pH de todos los biocarbones obtenidos es superior al de la materia prima de partida, aunque para casi todos, este se mantuvo en torno a la neutralidad, sin producirse biocarbones muy alcalinos, excepto a la

temperatura de 500°C en la cáscara de limón. Catrell et al. (Cantrell, Hunt et al. 2012) y Cely et al. (Cely, Gascó et al. 2015) corroboraron que conforme se aumenta la temperatura se incrementa el pH y la magnitud de estos incrementos dependía de la materia prima. En este estudio, en general, no se observaron incrementos de pH con la temperatura, pero sí que pareció ser observable ligeras diferencias entre materias primas (muy apreciable en limón, con mayor alcalinidad). Además, para todos los biocarbones, el pH disminuyó ligeramente al incrementar la presión.

El uso de biocarbones altamente alcalinos puede tener impactos negativos en los suelos con capacidad de tamponamiento bajo (Novak, Lima et al. 2009) pues el pH del suelo que se considera óptimo para el crecimiento de los cultivos es de 6-7 (Alburquerque, Salazar et al. 2013). Sin embargo, los biocarbones alcalinos podrían ser beneficiosos para reducir la toxicidad de algunos bioelementos en condiciones ácidas (Kabas, Faz et al. 2012). Ajustando el pH del suelo, el biocarbón es capaz de inhibir o promover el intercambio de compuestos de señalización que regulan la actividad microbiana específica del suelo (Warnock, Lehmann et al. 2007).

La presencia de sales en los suelos puede tener efectos no deseados, especialmente a altas tasas de aplicación de biocarbón (Lehmann and Joseph 2015). Por ello se midió la conductividad eléctrica de los biocarbones producidos. Se obtuvieron valores de CE de entre 0,09 y 2,17 mS/cm lo que indica un bajo porcentaje en sales para todos los biocarbones. El efecto de la materia prima sobre la CE fue apreciable, con menores valores en los biocarbones derivados de las cáscaras de almendra (0,09-0,41 mS/cm) que en el pino carrasco (0,9-2,17 mS/cm) y limón (0,51-1,63 mS/cm), en concordancia con la CE de la materia prima de partida. No se observó ninguna tendencia de la temperatura ni de la presión sobre la CE.

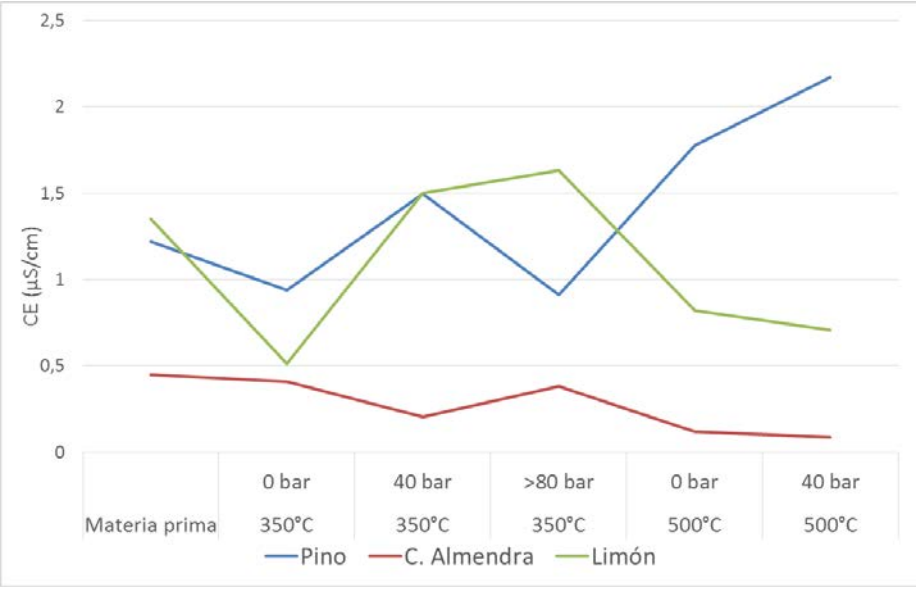


Figura 17. CE de las materias primas y sus biocarbones derivados

3.3. Distribución de la energía en las fracciones pirolíticas obtenidas

Para medir la energía recuperada con el proceso de pirólisis, es necesario la obtención de los poderes caloríficos de los productos. En este caso solamente se dispone de medios técnicos para medir los PCS de las fracciones líquida y sólida. El valor del poder calorífico del gas de pirólisis (PCS_{gas}) se obtiene pues mediante un balance de energía. Las entradas al sistema son la energía química de la materia prima a pirolizar ($PCS_{m.p}$) y la energía eléctrica aportada al proceso (consumo eléctrico medido con el vatímetro durante el ensayo de pirólisis, E_{ensayo}).

Las salidas son la energía química contenida en los productos y las pérdidas energéticas debidas al calentamiento y a la falta de aislamiento térmico del equipo de laboratorio. Para medir estas pérdidas se lleva a cabo un ensayo blanco (E_{blanco}), que consiste en repetir los ensayos de pirólisis con la misma masa que la empleada para los ensayos de pirólisis de un material inerte a la descomposición térmica a las temperaturas estudiadas (cloruro sódico). Así, se mide el consumo eléctrico que se requiere para calentar el reactor y mantener la temperatura del mismo durante el tiempo de reacción fijado.

De esta manera:

$$M_{m.p} \cdot PCS_{m.p} + E_{ensayo} = \sum(M_{p.pirólisis} \cdot PCS_{p.pirólisis}) + E_{blanco}$$

En la Figura 18 se muestran los PCS tanto de la materia prima y de los productos de pirólisis (en MJ/kg) como el consumo eléctrico (en MJ).

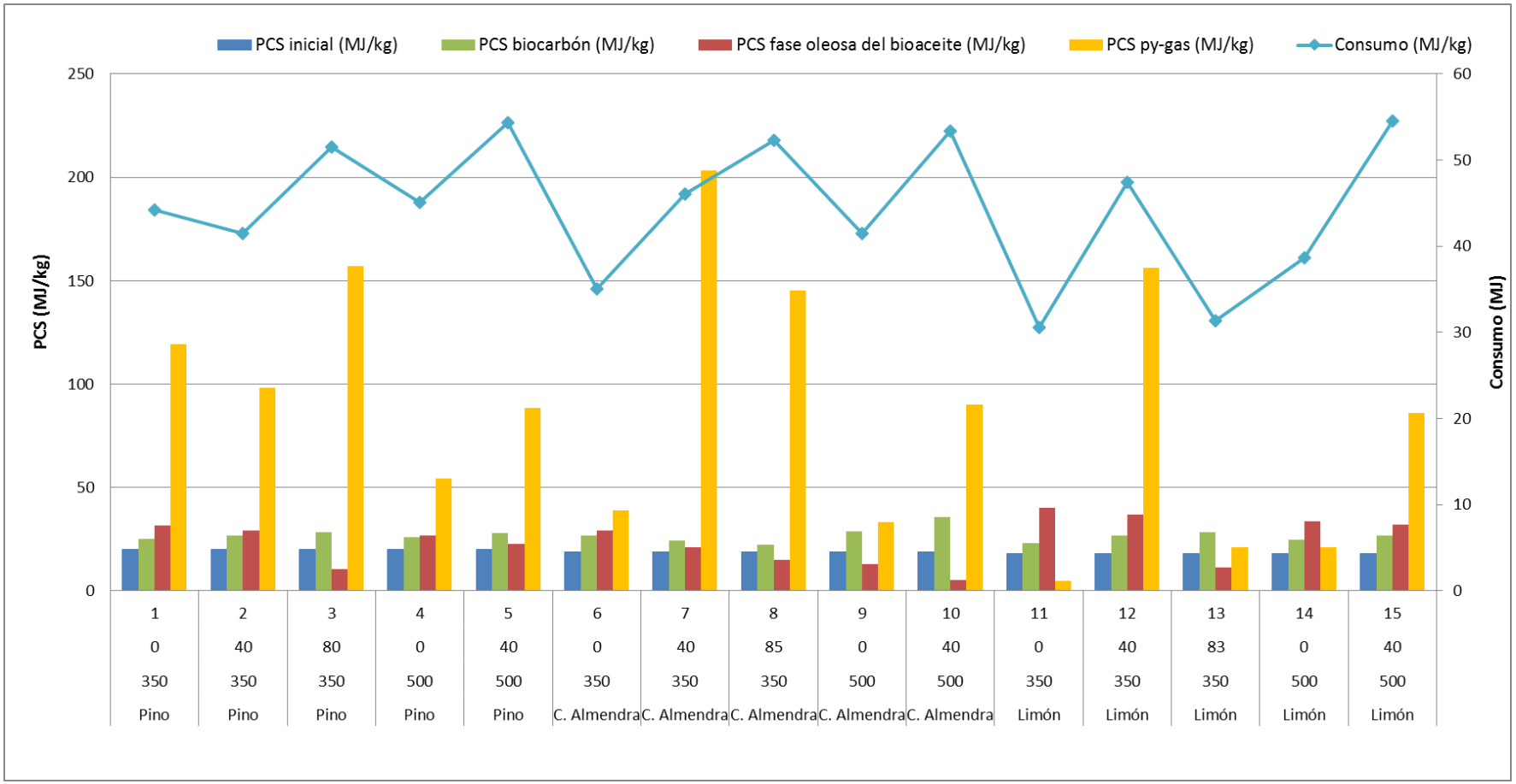


Figura 18. Rendimiento energético de los productos de pirólisis

El PCS de los productos de pirólisis es en casi todos los casos superior al PCS inicial de la materia prima, lo que supone que el proceso de pirólisis proporciona productos de valor añadido desde el punto de vista energético. Para la fase oleosa del bioaceite se obtuvieron valores de PCS entre 5 y 40 MJ/kg (23,9±10,7), 22-36 MJ/kg (26,8±3,2) para el biocarbón, y 5-203 (87,8±59,4) MJ/kg para el gas de pirólisis.

Consultando en la bibliografía trabajos similares, se encontró que Hawash et al. [61] obtuvieron valores en torno de 15-38 MJ/kg para el bioaceite y 30-50 MJ/kg para el biocarbón para diversas materias primas (huesos de dátiles, semillas de *Jatropha curcas* L., huesos de oliva, huesos de melocotón, pulpa de *Jatropha curcas*, vainas de *Jatropha curcas* y especies de espirulina) pirolizando a una temperatura de 500°C durante 15 minutos en un horno tubular con una reactor de acero inoxidable 316 (Hawash, Farah et al. 2017). Los resultados de estos autores coinciden en la mitad de los casos con los datos obtenidos en presente estudio en cuanto al mayor poder calorífico en el biocarbón comparado con el del bioaceite. Sin embargo, Hawash et al. no registraron valores tan altos de PCS para el gas de pirólisis (45-65 MJ/kg) (Hawash, Farah et al. 2017). En cualquier caso, los valores del PCS del gas de pirólisis aportado en este estudio son calculados a partir de los balances de materia y energía, lo cual puede explicar la gran variabilidad observada, así como la diferencia con los valores obtenidos por otros autores.

Los valores del consumo eléctrico oscilaron entre 30 y 55 MJ/kg de materia prima tratada.

4. REFERENCIAS

Alburquerque, J. A., P. Salazar, et al. (2013). " Enhanced wheat yield by biochar addition under different mineral fertilization levels." Agronomy for Sustainable Development **33**: 475-484.

Amutio, M., G. Lopez, et al. (2012). "Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor." Resources, Conservation and Recycling **59**: 23-31.

Basile, L., A. Tugnoli, et al. (2014). "Influence of pressure on the heat of biomass pyrolysis." Fuel **137**: 277-284.

Biswas, B., N. Pandey, et al. (2017). "Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk." Bioresour Technol **237**: 57-63.

Bogner, J., R. Pipatti, et al. (2008). "Mitigation of global greenhouse gas emissions from waste: conclusions and strategies from the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Fourth Assessment Report. Working Group III (Mitigation)." Waste Manag Res **26**(1): 11-32.

Bridgeman, T. G., J. M. Jones, et al. (2008). "Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties." Fuel **87**(6): 844-856.

Bridgwater, A. and G. Peacocke (2000). "Fast pyrolysis processes for biomass." Renewable and Sustainable Energy Reviews **4**(1): 1-73.

Çağlar, A. and A. Demirbaş (2000). "Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by pyrolysis." Energy Conversion and management **41**(16): 1749-1756.

Cantrell, K. B., P. G. Hunt, et al. (2012). "Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar." Bioresour Technol **107**: 419-428.

Cely, P., G. Gascó, et al. (2015). "Agronomic properties of biochars from different manure wastes." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **111**: 173-182.

Demiral, İ. and Ş. Ç. Kul (2014). "Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and char." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **107**: 17-24.

Garcia-Perez, M., A. Chaala, et al. (2007). "Characterization of bio-oils in chemical families." Biomass and Bioenergy **31**(4): 222-242.

Gómez, N., J. G. Rosas, et al. (2016). "Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale." Journal of Cleaner Production **120**: 181-190.

Grycová, B., I. Koutník, et al. (2016). "Pyrolysis process for the treatment of food waste." Bioresource Technology **218**(Supplement C): 1203-1207.

Hawash, S. I., J. Y. Farah, et al. (2017). "Pyrolysis of agriculture wastes for bio-oil and char production." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **124**: 369-372.

Horne, P. A. and P. T. Williams (1996). "Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass." Fuel **75**(9): 1051-1059.

IDAE (2014). Poderes caloríficos y contenidos energéticos de diferentes productos utilizados en la elaboración de estadísticas y balances energéticos. I. d. D. y. A. d. l. Energía.

Ingemarsson, Å., U. Nilsson, et al. (1998). "Slow pyrolysis of spruce and pine samples studied with GC/MS and GC/FTIR/FID." Chemosphere **36**(14): 2879-2889.

Isahak, W. N. R. W., M. W. M. Hisham, et al. (2012). "A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method." Renewable and Sustainable Energy Reviews **16**(8): 5910-5923.

Kabas, S., A. Faz, et al. (2012). "Effect of marble waste and pig slurry on the growth of native vegetation and heavy metal mobility in a mine tailing pond." Journal of Geochemical Exploration **123**: 69-76.

Lehmann, J. and S. Joseph (2015). Biochar for Environmental Management. Science, Technology and Implementation, Taylor and Francis.

Meier, D., A. Oasmaa, et al. (1997). Properties of Fast Pyrolysis Liquids: Status of Test Methods. Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2. A. V. Bridgwater and D. G. B. Boocock. Dordrecht, Springer Netherlands**:** 391-408.

Mok, W. S. L. and M. J. Antal (1983). "Effects of pressure on biomass pyrolysis. II. Heats of reaction of cellulose pyrolysis." Thermochimica Acta **68**(2): 165-186.

Novak, J. M., I. Lima, et al. (2009). "Characterization of Designer Biochar Produced at Different Temperatures and Their Effects on a Loamy Sand." Annals of Environmental Science **3**: 195-206.

Ozer, R. (2010). Vapor phase decarbonylation process, Google Patents.

Park, Y.-K., M. L. Yoo, et al. (2012). "Wild reed of Suncheon Bay: Potential bio-energy source." Renewable Energy **42**: 168-172.

Patel, R. N., S. Bandyopadhyay, et al. (2005). Selective Extraction of Cardanol and Phenols from Cashew Nut Shell Liquid Obtained Through Pyrolysis of Cashew Nut Shells. 58th Indian Chemical Engineering Congress (Chem Con 2005). Delhi.

Pavlath, A. E. and K. S. Gregorski (1988). Carbohydrate Pyrolysis. II. Formation of Furfural and Furfuryl Alcohol during the Pyrolysis of Selected Carbohydrates with Acidic and Basic Catalysts. Research in Thermochemical Biomass Conversion. A. V. Bridgwater and J. L. Kuester. Dordrecht, Springer Netherlands**:** 155-163.

Stoikos, T. (1991). Upgrading of Biomass Pyrolysis Liquids to High-Value Chemicals and Fuel Additives. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization. A. V. Bridgwater, Grassi, G. (Eds.) Bussels and Luxembourg, Sprinter**:** 227-241.

Volpe, M., C. D'Anna, et al. (2014). "Sustainable production of bio-combustibles from pyrolysis of agro-industrial wastes." Sustainability **6**(11): 7866-7882.

Warnock, D. D., J. Lehmann, et al. (2007). "Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms." Plant and soil **300**(1): 9-20.

Williams, P. T. and P. A. Horne (1995). "The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils." Fuel **74**(12): 1839-1851.

Zhang, S., Y. Yan, et al. (2005). "Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass." Bioresource Technology **96**(5): 545-550.

Zornoza, R., F. Moreno-Barriga, et al. (2016). "Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments." Chemosphere **144**: 122-130.

ANEXO IV

ENTREGABLE 3.1. VALIDACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE PIRÓLISIS PARA LA VALORIZACIÓN DE RESIDUOS FORESTALES Y DE LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA

ENTREGABLE 3.1.

VALIDACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE PIRÓLISIS PARA LA VALORIZACIÓN DE RESIDUOS FORESTALES Y DE LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA

Contenido

1. INTRODUCCIÓN 3

2. ANÁLISIS ECONÓMICO 4

3. ANÁLISIS AMBIENTAL 11

4. CONCLUSIONES 15

5. REFERENCIAS 16

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente proyecto es el estudio del potencial de los residuos orgánicos para ser valorizados mediante procesos pirolíticos.

Para ello, se pretende desarrollar un proceso experimental que sirva como herramienta para obtener información respecto a la viabilidad de la valorización de diferentes residuos orgánicos mediante pirólisis.

Con el desarrollo de esta herramienta se podrá:

- Conocer para cada residuo estudiado los costes e impacto ambiental de su tratamiento frente al de las alternativas actuales, y los límites a partir de los cuales el proceso es rentable.
- Obtener información de utilidad para las empresas de base tecnológica para el escalado del proceso a nivel industrial.

En el presente informe se exponen las actividades llevadas a cabo durante el último trimestre de la ejecución del proyecto, correspondientes al Paquete de Trabajo 3, en concreto la Tarea 3.1. Tratamiento de datos y validación de la metodología de trabajo.

El objetivo de esta tarea es poner a punto y validar la metodología de trabajo de manera que esta permita determinar la viabilidad técnico-económica del tratamiento mediante pirólisis de residuos orgánicos.

Esta viabilidad se determina en base a la información de carácter experimental obtenida en la Tarea 2.1, cuyos resultados se presentaron en el Entregable homónimo, y se fundamenta en el posterior tratamiento de la misma para traducirla en factores económicos y ambientales.

La validación de la metodología de trabajo se lleva a cabo mediante el estudio de viabilidad del tratamiento pirolítico de los residuos previamente seleccionados, los cuales representan a un sector industrial de relevancia en la Región de Murcia, y se comparan con el tratamiento alternativo de los mismos. En este caso, su combustión para la generación de calor y electricidad mediante el proceso de cogeneración.

Para ello se realiza el estudio económico y el ambiental del proceso en función del tipo de residuo y condiciones operativas estudiadas. Para el primero se consideran los rendimientos energéticos obtenidos experimentalmente, así como los factores que determinen el coste del proceso (coste de la energía, condiciones de autoconsumo, costes de inversión, costes de gestión/valorización de residuos/subproductos…).

Para el análisis ambiental se realiza el cálculo de las emisiones, en Tn de CO_2/d y Tn de CO_2/Tn de biomasa tratada, del proceso de pirólisis y se compara con las emisiones que supondría el tratamiento de estos residuos mediante combustión en motores de cogeneración.

2. ANÁLISIS ECONÓMICO

Las cantidades de biomasa a pirolizar consideradas en este estudio se basan de la generación de cada uno de estos residuos que tiene lugar anualmente en la Región de Murcia. Esta información se ha obtenido en la búsqueda bibliográfica realizada para la selección de los residuos a estudiar (Entregable 1.2).

En concreto, se considerará que la cantidad de biomasa procedente de las podas de pino carrasco a tratar mediante tecnología de pirólisis sería la obtenida en los trabajos se silvicultura preventiva realizados en Sierra Espuña. Como se comentó en el mencionado Entregable 1.2., la cantidad de biomasa procedente de los tratamientos silvícolas entre 10 a 50 T/ha (SOGRN 2010). Para este estudio se ha considerado que se realizaran estos trabajos a un 10% de las cerca de 18.000 ha que componen el Parque Natural, y que se generan 10 T/ha. Así, la cantidad de biomasa a tratar sería de casi 50 Tm/día.

En relación a la cáscara de almendra, la producción en la Región de Murcia es de 20.321 Tm/año (L.O. 2016). Se ha estimado un rendimiento medio de descascarado de un 30% (Descalmendra 2017). Con esto, se ha considerado que se destina a la pirólisis toda la producción de cáscara de almendra producida en la Región, lo cual supondría casi 40 Tm/día.

Por último, el limón es uno de los productos que más subproductos genera en la industria de transformados vegetales de la Región, unas 37.800 Tm/año de cáscaras y albedos, que se destinan a alimentación animal (AGRUPAL, CTC et al. 2013). Se ha elegido pues esta producción como dato de partida para el estudio económico de la pirólisis de cáscara de limón (alrededor de 100 Tm/día).

Para el análisis económico del proceso en función del tipo de residuo y condiciones operativas estudiadas, se han considerado los rendimientos másicos y energéticos obtenidos experimentalmente, mientras que los factores que determinan el coste del proceso (coste de la energía, condiciones de autoconsumo, costes de inversión, costes de gestión/valorización de residuos/subproductos…) se han estimado en base a conocimientos propios y a datos encontrados en la bibliografía.

Por otro lado, numerosos estudios han demostrado que el proceso de pirólisis debe llevarse a cabo sobre una materia con un bajo porcentaje de humedad. Así, las materias primas utilizadas en este estudio, así como en general cualquier residuo tanto de la industria agroalimentaria como forestal, requerirían un paso previo de secado antes de proceder a la pirólisis de la misma. Por este motivo, para el estudio económico se ha tenido en cuenta no solamente el proceso de pirólisis en sí mismo sino también un proceso previo de secado de dicha materia prima, así como una etapa de cogeneración para el aprovechamiento de los combustibles de pirólisis obtenidos. Así pues, se ha realizado el estudio considerando que el proceso está compuesto por tres etapas de tratamiento:

- *Secado de la biomasa a tratar*. Etapa que se alimenta de la biomasa, tal cual se recibiría en la planta, alcanzando una sequedad final de alrededor de 93 %M.S. La tecnología propuesta es el secado por convección a baja temperatura en túnel de banda, ya que se trata de una tecnología versátil, en cuanto a que permite la utilización de diversas fuentes de energía, ofreciendo además frente a las tecnologías de secado alternativas los mejores rendimientos de evaporación a unos costes de inversión competitivos. Este sistema aprovecha el calor de los humos de combustión del motor de cogeneración y trabaja con unos rendimientos de 1,1 kWh por litro de agua evaporada. A este consumo hay que sumar el consumo eléctrico de ventiladores y elementos auxiliares (0,12 kWh por litro evaporado).
- *Pirólisis de biomasa seca*. La biomasa procedente del secado se alimenta a un pirolizador que opería con las condiciones utilizadas en cada ensayo de la fase experimental. Las demandas térmicas del proceso se cubren con el calor procede de los humos procedentes del motor de cogeneración.
- *Sistema de cogeneración dual con productos de pirólisis + gasoil*. Los productos de pirólisis con potencia de aprovechamiento energético (gas de pirólisis y aceite pirolítico o bioaceite) son utilizados como combustible en un motogenerador para la producción de calor y electricidad, con un rendimiento eléctrico del 33% y térmico del 55%. Como las demandas energéticas del secado de la biomasa y de la pirólisis no pueden ser cubiertas por completo con los combustibles generados, se considera la mezcla de los mismos con gasoil. En el caso alternativo, su supone la alimentación del motogenerador con la biomasa seca.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la etapa de secado. Por su parte, en la Tabla 2 se presentan los resultados simulados para la pirólisis de las cantidades de biomasa propuestas, utilizando las condiciones de operación y los rendimientos obtenidos en la parte experimental de este proyecto (Entregable 2.1). Todos los resultados se muestran en forma de intervalo de valores, consecuencia de las cinco condiciones de operación estudiadas.

Tabla 1. Etapa de secado de la biomasa a pirolizar

Variable	Pino	Almendra	Limón	Unid.
Biomasa a secar	49,3	38,80	103,6	Tm/d
Sequedad inicial de la biomasa	65	85	60	%M.S.
Sequedad final de la biomasa	93	94	93,5	%M.S.
Rendimiento de sistema de evaporación (intercambiador)		1,1		kWh/l_{evap}
Rendimiento ventiladores & equipos auxiliares		0,12		kWh/l_{evap}
Horas de funcionamiento secado		20		h/d
Agua evaporada	14,8	3,7	37,1	m^3/d
Energía térmica necesaria para secado	16.331	4.086	40.815	kWh/d
Energía eléctrica necesaria para secado	1.782	446	4.453	kWh/d

Tabla 2. Etapa de pirólisis de biomasa seca

Variable	Pino	Almendra	Limón	Unid.
Caudal biom.seca pirólisis	34,5	35,08	66,46	Tm/d
PCI biom. seca a pirólisis	4.746	4.261	4.261	kcal/kg
% Gas de síntesis	12 - 22,67	9,33 - 22,17	9,67 - 22,83	%
% Aceite de pirólisis	6,28 - 27,17	12,17 - 25,95	16,17 - 21,7	%
% Biochar	33,33 - 48,5	33,5 - 51,33	36,83 - 44,67	%
PCI gas de síntesis	12942 - 37511	7981 - 48559	1165 - 37272	kcal/kg
PCI aceite pirólisis	2538 - 7554	1237 - 6940	2729 - 9586	kcal/kg
PCI biochar	6006 - 6782	5340 - 8521	5476 - 6727	kcal/kg
Rend. energético pirólisis	23,07-38,75	13,44 – 40,90	12,55 – 37,74	%
Cons. eléc. E. auxiliares		0,02-0,06		kWh/kg
Prod. gas de pirólisis	4,13 - 7,81	3,27 - 7,77	6,42 - 15,17	Tm/d
Prod. aceite pirolítico	2,16 - 9,36	4,26 - 9,1	10,74 - 14,42	Tm/d
Producción de biochar	11,48 - 16,71	11,75 - 18	24,47 - 29,68	Tm/d
E. entrada (mat. prima)	190.222 – 190.222	185.264 – 185.264	329.329 – 350.928	kWh/d
E. salida gas de pirólisis	74.340 – 258.165	51.037 – 266.567	19.665 – 278.582	kWh/d
E. salida aceite de pirólisis	6.389 – 69.078	9.950 – 73.492	36.355 – 148.417	kWh/d
Energía salida en biochar	82.769 – 125.058	97.754 – 116.487	171.374 – 228.810	kWh/d
E. térmica neces. pirólisis	81.304 – 240.579	23.139 – 230.163	21.216 – 418.878	kWh/d
E. eléctrica neces. pirólisis	689 – 2.068	702 – 2.105	1.329 – 3.987	kWh/d

La Tabla 3 recoge los resultados del tratamiento de cogeneración dual con los productos de pirólisis mezclados con gasoil. Se incluye la potencia del motor de cogeneración necesario.

Tabla 3. Etapa de tratamiento de cogeneración dual productos pirólisis + gasoil

Variable	Pino	Almendra	Limón	Unid.
Cantidad productos pirólisis a quemar	8,08 - 14,3	10,87 - 14,69	20,84 - 27,46	Tm/d
PCI combustible pirólisis	8.621 – 28.145	5.072 – 22.460	3.982 – 17.610	kcal/kg
Cantidad gasoil a quemar	2,9 – 21,27	0 – 12,04	0 – 34,68	Tm/d
PCI gasoil		10.170		kcal/kg
Rendimiento térmico cogeneración		55		%
Rendimiento eléctrico cogeneración		35		%
Horas funcionamiento cogeneración		20		h/d
Energía eléctrica generada	62.131 – 163.488	17.325 – 149.067	39475 - 292532	kWh/d
Energía térmica generada	97.635 – 256.910	27.225 – 234.249	62032 - 459694	kWh/d
Potencia CHP	**3106 - 8174**	**866 – 7.453**	**1.973 – 14.626**	**kW**

La Tabla 4 incluye los resultados del cálculo de los costes de operación costes de operación del proceso, mientras que el resultado de los costes de amortización de los equipos necesarios se

muestra en la Tabla 5. No se ha considerado un precio diferente para las distintas capacidades de tratamiento. Sin embargo, en la práctica, la economía de escala es un factor determinante en cuanto a costes de inversión se refiere.

Tabla 4. Costes de operación del proceso de pirólisis de biomasa

Variable	Pino	Almendra	Limón	Unid.
Costes de O&M		12		€/(kW·año)
Precio consumo electricidad		0,12		€/kWh
Precio venta electricidad		0,1		€/kWh
Precio gasoil		0,99		€/kg
Coste O&M (considerada potencia CHP)	37.278 – 98.093	10.395 – 89.440	23.685 – 175.519	€/año
Energía eléctrica producida	62.131 – 163.488	17.325 – 149.067	39.475 – 292.532	kWh/d
Energía eléctrica consumida	2.470 – 3.849	1.147 – 2.550	5.781 – 8.439	kWh/d
Coste consumo electricidad	108.221 – 168.602	50.258 – 111.726	253.239 – 369.671	€/año
Coste consumo gasoil	1.050.800 – 7.689.426	0 – 4.353.344	0 – 12.531.705	€/año
Beneficio venta electricidad	**2.267.803 – 5.967.329**	**632.374 – 5.440.979**	**1.440.844 – 10.677.442**	**€/año**
Beneficio / coste operación	**-1.958.602 – 1.07.1502**	**571.720 – 1.582.137**	**-2.341.238 – 3.040.260**	**€/año**
Beneficio / coste operación proceso	**-108,82 - 59,53**	**40,37 - 111,71**	**-61,93 - 80,43**	**€/Tm$_{biomasa\ fresca}$**

Tabla 5. Costes de inversión del proceso de pirólisis de biomasa

Variable	Pino	Almendra	Limón	Unid.
Costes de inversión de s. de secado		150		€/TmM.S./año
Costes de inversión sistema pirólisis		150		€/TmM.S./año
Coste inversión cogeneración dual		650		€/kW instalado
Interés inversión		4		%
Periodo vida inversión		15		años
Inversión para sistema de secado	1.754.819	1.805.616	34.02.000	€
Inversión reactor pirólisis	1.754.819	1.805.616	3.402.000	€
Inversión CHP	2.019.276 – 5.435.991	563.073 – 5.217.377	1.381.632 – 9.507.311	€
Inversión total	5.528.916 – 8.945.630	4.174.306 – 8.828.611	8.185.632 – 16.311.311	€
Anualidad amortización	**-804.579 - -497.276**	**-794.055 - -375.441**	**-1.467.057 - -736.224**	**€/año**
Coste amortización proceso	**-44,7 - -27,62**	**-56,07 - -26,51**	**-38,81 - -19,47**	**€/Tm$_{biomasa\ fresca}$**

A modo de resumen, en la Tabla 6 se incluyen los resultados del cálculo de los costes totales del proceso, expresados como la suma de los costes de operación e inversión.

Tabla 6. Costes totales del proceso de pirólisis de biomasa y condiciones de operación que minimizan el coste

Variable	Pino	Almendra	Limón	Unid.
Precio biomasa	150	200	12	€/Tm
Precio venta biochar	200	200	200	€/Tm
Beneficio / coste operación	-1.958.602 – 1.07.1502	571.720 – 1.582.137	-2.341.238 – 3.040.260	€/año
Coste amortización	-804.579 - -497.276	-794.055 - -375.441	-1.467.057 - - 736.224	€/año
Coste adquisición biomasa	-2.699.722 - - 2.699.722	-2.832.340 - - 2.832.340	-453.600 - -453.600	€/año
Beneficio venta biochar	838.539 – 1.220.197	857.988 – 1.314.642	1.786.747 – 2.167.092	€/año
BENEFICIO FINAL	**-4.536.309 - - 1.286.957**	**-1.664.995 - - 982.734**	**-2.175.821 – 3.258.220**	€/año
BENEFICIO FINAL	**-252,04 - -71,5**	**-117,57 - -69,39**	**-57,56 - 86,19**	€/$Tm_{biomasa\ fresca}$
Condiciones de operación óptimas	500°C, 0 bar	500°C, 40 bar	500°C, 40 bar	---

A continuación, en las Tabla 7 a Tabla 11 se muestran los resultados del análisis económico de la alternativa de valorizar la biomasa (una vez seca) mediante cogeneración. En concreto, en la Tabla 7 se muestran las necesidades energéticas del proceso de secado. La energía térmica requerida, se cubre el calor generado por los humos de combustión. La energía eléctrica se cubre con el suministro de la red, mientras que en la Tabla 8 se muestra el calor generado y el sobrante tras el secado. Para este estudio no se considera el empleo de este calor sobrante. Destaca la diferencia de la potencia del motor necesaria para las dos alternativas planteadas. Por este mismo motivo, los costes de inversión del proceso de pirólisis se disparan con respecto al de la cogeneración de la biomasa (Tabla 5 y Tabla 10).

Tabla 7. Etapa de secado de la biomasa para cogeneración

Variable	Pino	Almendra	Limón	Unid.
Biomasa a secar	49,3	38,80	103,6	Tm/d
%M.S. de la biomasa de pino	65	85	60	%M.S.
Sequedad final	93	94	93,5	%M.S.
Rendimiento de sistema de evaporación (intercambiador)		1,1		kWh/l_{evap}
Rendimiento ventiladores & equipos auxiliares		0,12		kWh/l_{evap}
Horas de funcionamiento secado		20		h/d
Agua evaporada	14,8	3,7	37,1	m^3/d
Energía térmica necesaria para secado	**16.331**	**4.086**	**40.815**	**kWh/d**
Energía eléctrica necesaria para secado	**1.782**	**446**	**4.453**	**kWh/d**

Tabla 8. Etapa de tratamiento de cogeneración con biomasa

Variable	Pino	Almendra	Limón	Unid.
Cantidad a quemar	34,5	35,1	66,5	Tm/d
% cenizas en biomasa (b.s.)	20,3	20,0	19,1	%M.S.
PCI cáscara de almendra seca (94%) a pirolizar	4.746	4.540	4.261	kcal/kg
Rendimiento térmico cogeneración		55		%
Rendimiento eléctrico cogeneración		35		%
Horas funcionamiento cogeneración		20		h/d
Energía eléctrica generada	66.466	64.734	115.073	kWh/d
Energía térmica generada	104.447	101.725	180.829	kWh/d
Cenizas producidas	7,0	7,0	12,7	Tm/d
Energía térmica NETA (sobrante tras secado)	**88.117**	**97.639**	**140.013**	**kWh/d**
Potencia CHP	**3.323**	**3.237**	**5.754**	**kW**

Tabla 9. Costes de operación del proceso de cogeneración con biomasa

Variable	Pino	Almendra	Limón	Unid.
Costes de O&M		12		€/(kW·año)
Precio consumo electricidad		0,12		€/kWh
Precio venta electricidad		0,1		€/kWh
Precio gestión cenizas		5		€/Tm
Coste O&M (considerada potencia CHP)	39.880	38.841	69.044	€/año
Energía eléctrica producida	66.466	64.734	115.073	kWh/d
Energía eléctrica consumida	1.782	446	4.453	kWh/d
Coste consumo electricidad	78.031	19.525	195.024	€/año
Coste gestión cenizas	12.774	12.831	23.214	€/año
Beneficio venta electricidad	2.426.024	2.362.803	4.200.153	€/año
Beneficio / coste operación	**2.295.339**	**2.291.606**	**3.912.872**	**€/año**
Beneficio / coste operación proceso	**128**	**162**	**104**	**€/Tm$_{biomasa\ fresca}$**

Tabla 10. Costes de inversión del proceso de cogeneración con biomasa

Variable	Pino	Almendra	Limón	Unid.
Costes de inversión de s. de secado		200		€/TmM.S./año
Coste inversión cogeneración dual		850		€/kW instalado
Interés inversión		4		%
Periodo vida inversión		15		años
Inversión para sistema de secado	2.339.760	2.407.489	4.536.000	€
Inversión CHP	2.824.822	2.751.209	4.890.590	€
Inversión total	5.164.581	5.158.698	9.426.590	€
Anualidad amortización	**-464.508**	**-463.979**	**-847.838**	**€/año**
Coste amortización proceso	**-25,81**	**-32,76**	**-22,43**	**€/Tm$_{biomasa\ fresca}$**

Tabla 11. Costes totales del proceso de cogeneración con biomasa

Variable	Pino	Almendra	Limón	Unid.
Precio biomasa	150	200	12	€/Tm
Beneficio / coste operación	2.295.339	2.291.606	3.912.872	€/kWh
Coste amortización	-464.508	-463.979	-847.838	€/año
Coste adquisición biomasa	-2.699.723	-2.832.340	-453.600	€/año
BENEFICIO FINAL	**-868.892**	**-1.004.713**	**2.611.435**	**€/año**
BENEFICIO FINAL	**-48,28**	**-70,95**	**69,09**	**€/Tm$_{biomasa\ fresca}$**

Desde el punto de vista económico, la valorización de la biomasa mediante cogeneración no resulta un proceso viable, a excepción de los residuos del limón. En cualquier caso, hay que tener en cuenta que en este proceso se genera una cantidad de calor para la cual no se considera su aprovechamiento. Si, por ejemplo, este sistema se instalara en el sitio de generación de los residuos (para el caso de residuos agroalimentarios), se podría emplear este calor en el propio proceso productivo. Además, el precio de adquisición de los mismos se haría nulo. En el caso del estudio de viabilidad de esta alternativa habría que comparar el ahorro energético producido con el beneficio obtenido de la venta de este residuo.

A modo de resumen, en la Tabla 12 se muestra el beneficio/coste del tratamiento de pirólisis (considerando las condiciones de operación en la que el coste de operación sea el menos elevado) comparándolo con el de utilizar esta biomasa directamente en cogeneración.

Tabla 12. Comparación de costes totales del proceso de pirólisis y de cogeneración con biomasa

Variable	Pino	Almendra	Limón	Unid.
BENEFICIO/COSTE PIRÓLISIS	-71,5	-69,39	86,19	€/Tm$_{biomasa\ fresca}$
BENEFICIO/COSTE COGENERACIÓN	-48,28	-70,95	69,09	€/Tm$_{biomasa\ fresca}$

Si no consideramos el aprovechamiento del calor sobrante en la cogeneración, a la vista de la Tabla 12, la pirólisis de estos residuos parece una alternativa más interesante.

Al comparar entre las tres biomasas estudiadas, es la procedente de los residuos de limón la que supone un beneficio económico. Sin embargo, esto no implica que deba descartarse aplicar este proceso a las podas de pino o la cáscara de almendra.

Por una parte, hay que considerar que el valor del biochar en el mercado puede variar en función de su aplicación, que a su vez depende de las características del mismo. Estas características varían según de las condiciones de operación empleadas, pudiendo ser más recalcitrante, si lo que interesa es utilizarlo como reserva de carbono, o más lábil, si interesa emplearlo como enmienda orgánica; más hidrofílico, para retener la humedad del suelo; con mayor capacidad de intercambio iónico, para aplicaciones de descontaminación de suelos, etc. Así, dependiendo de la aplicación que se vaya a hacer del mismo, también el valor del biochar en el mercado puede cambiar.

Además, no se ha tenido en cuenta el posible aprovechamiento del bioaceite obtenido mediante la extracción de compuestos de alto valor añadido. En el barrido de volátiles que se le realizó a una de las muestras de bioaceite obtenido en la fase experimental de este proyecto, se vio que éste tiene una gran diversidad de productos químicos potencialmente valorizables. Quedaría para un estudio posterior la cuantificación de dichos compuestos y la determinación de la mejor técnica de extracción de los mismos.

3. ANÁLISIS AMBIENTAL

En el apartado anterior se han realizado una valoración económica de la valorización de residuos mediante la tecnología de pirólisis y de combustión para cogeneración energética. Sin embargo, a la hora de tomar decisiones con respecto a la implantación de una tecnología, es necesario también valorar los aspectos ambientales involucrados.

En este estudio, solamente se han tenido en cuenta las emisiones, expresadas como toneladas equivalentes de CO_2, que supondría el tratamiento pirolítico de los residuos seleccionados, comparado con la opción de quemarlos en motogeneradores.

En concreto, para el tratamiento mediante pirólisis, se ha considerado las emisiones de CO_2 generadas en la combustión del gas de pirólisis y de la fracción oleosa del bioaceite obtenido. Dichas emisiones se han estimado estequiométricamente considerando la combustión completa de todo el carbono presente en cada combustible. Para las emisiones del gasoil utilizado como complemento para la generación de la energía térmica requerida, se han empleado los factores de emisión de 2,868 kg CO_2/ litro (OECC 2017).

Además, se consideran las emisiones procedentes de los requerimientos de energía eléctrica del proceso. Para la estimación del CO_2 emitido, se utiliza como factor de emisión 0,308 tCO_2/MWh, considerada para el mix eléctrico de España en 2016 (OCCC 2017).

En las Tabla 13, Tabla 14 y Tabla 15 se muestra la estimación de las emisiones de CO_2 procedentes de la valorización mediante pirólisis de las podas de pino, de la cáscara de almendra y de las cáscaras y albedos del limón, respectivamente. En negritas se resaltan las condiciones de operación con las cuales se optimiza el proceso desde el punto de vista económico.

En el caso de la pirólisis de residuos de limón, se observa que las condiciones de operación que optimizan el proceso desde el punto de vista económico, también lo hacen en relación a las emisiones de CO_2. No es el caso de la pirólisis de poda de pino y de cáscara de almendra, en la cual las condiciones que minimizan las emisiones de CO_2 son 350°C y 0 bar y 350°C y 80 bar, respectivamente, obteniéndose en este último caso, emisiones negativas.

Tabla 13. Emisiones del proceso de pirólisis del pino.

	350°C 0 bar	**350°C 40 bar**	350°C 80 bar	500°C 0 bar	500°C 40 bar	Unidades
Cantidad de gas + bioaceite	88,8	97,4	93,1	**114,9**	108,9	Tm/d
Cantidad de C gas + bioaceite	22,4	27,3	23,5	**39,7**	32,8	Tm/d
Factor emisión gasoil			2,868			$kgCO_2/l$
Factor emisión energía eléctrica			0,308			$kgCO_2/kWh$
CO_2 emitido combustión del gasoil	31,3	39,6	42,5	**8,3**	61,0	Tm/d
CO_2 emitido comb. gas + bioaceite	16,4	20,0	17,3	**29,1**	24,1	Tm/d
Producción electricidad NETA	113.622	117.690	149.864	**59.661**	160.328	kWh/d
Emisiones evitadas producción electricidad	35,0	36,2	46,2	**18,4**	49,4	Tm CO_2/d
EMISIONES DIARIAS TOTALES	12,7	23,4	13,6	**19,1**	35,7	Tm CO_2/d
EMISIONES TOTALES	0,26	0,47	0,28	**0,39**	0,72	$TmCO_2/Tm_{biomasa\ fresca}$

Tabla 14. Emisiones del proceso de pirólisis de la cáscara de almendra

	350°C 0 bar	**350°C 40 bar**	350°C 80 bar	500°C 0 bar	500°C 40 bar	Unidades
Cantidad de gas + bioaceite	**22,0**	19,2	17,1	21,6	**23,3**	Tm/d
Cantidad de C gas + bioaceite	**6,5**	4,3	2,8	5,3	**6,2**	Tm/d
Factor emisión gasoil			2,868			$kgCO_2/l$
Factor emisión energía eléctrica			0,308			$kgCO_2/kWh$
CO_2 emitido combustión del gasoil	7,7	27,6	33,6	0,0	**11,8**	Tm/d
CO_2 emitido comb. gas + bioaceite	23,9	15,9	10,2	19,4	**22,8**	Tm/d
Producción electricidad NETA	56.014	119.108	146.517	16.178	**87.005**	kWh/d
Emisiones evitadas producción electricidad	17,3	36,7	45,1	5,0	**26,8**	Tm CO_2/d
EMISIONES DIARIAS TOTALES	14,3	6,8	-1,4	14,4	**7,8**	Tm CO_2/d
EMISIONES TOTALES	0,37	0,18	-0,04	0,37	**0,20**	$TmCO_2/Tm_{biomasa\ fresca}$

A continuación, en la Tabla 16 se muestra las emisiones que se generarían de la valorización energética de estos residuos mediante combustión de la biomasa en motor de cogeneración. A pesar de que la valorización habitual de las cáscaras y albedos de limón es la alimentación animal, se considera la combustión en motogeneradores a efectos comparativos. De ella puede extraerse que para todos los casos, las emisiones de CO_2 son bastante inferiores en el caso de la pirólisis comparadas con la combustión directa de estos residuos. El motivo es que en el biochar queda retenida una considerable cantidad de carbono, que no se emite a la atmósfera.

Además, hay que tener en cuenta los beneficios ambientales que supone el empleo del biochar. Entre ellos, se pueden citar su uso como reserva de carbono, como enmienda orgánica o en aplicaciones de descontaminación de suelos.

Tabla 15. Emisiones del proceso de pirólisis de la cáscara y albedos del limón

	350°C 0 bar	**350°C 40 bar**	350°C 80 bar	500°C 0 bar	500°C 40 bar	Unidades
Cantidad de gas + bioaceite	30,6	31,6	31,0	34,4	**35,0**	Tm/d
Cantidad de C gas + bioaceite	7,8	8,3	7,6	9,4	**10,3**	Tm/d
Factor emisión gasoil			2,868			$kgCO_2/l$
Factor emisión energía eléctrica			0,308			$kgCO_2/kWh$
CO_2 emitido combustión del gasoil	24,5	96,6	0,0	20,5	**20,7**	Tm/d
CO_2 emitido comb. gas + bioaceite	34,3	36,6	33,6	41,5	**45,2**	Tm/d
Producción electricidad NETA	79.279	285.422	31.035	95.900	**161.163**	kWh/d
Emisiones evitadas producción electricidad	24,4	87,9	9,6	29,5	**49,6**	Tm CO_2/d
EMISIONES DIARIAS TOTALES	34,4	45,3	24,0	32,5	**16,3**	Tm CO_2/d
EMISIONES TOTALES	0,33	0,44	0,23	0,31	**0,16**	$TmCO_2/Tm_{biomasa\ fresca}$

Tabla 16. Emisiones del proceso de combustión motor de cogeneración de la biomasa estudiada

	Pino	C. almendra	Limón	Unidades
%C en materia prima (biomasa seca)	48,20	47,60	46,14	%
Cantidad biomasa seca	34,5	35,1	66,5	Tm/d
Cantidad de C en materia prima	16,6	16,7	30,7	TmC/d
Cantidad de CO_2 emitido	60,9	61,2	112,4	$TmCO_2/d$
Producción electricidad NETA	64.685	64.289	110.620	kWh/d
Factor emisión energía eléctrica	0,31	0,31	0,31	$kgCO_2/kWh$
Emisiones evitadas producción electricidad	19,9	19,8	34,1	$TmCO_2/d$
EMISIONES DIARIAS TOTALES	**41,0**	**41,4**	**78,4**	**$TmCO_2/d$**
EMISIONES TOTALES	**0,83**	**1,07**	**0,76**	**Tm $CO_2/Tm_{biomasa\ fresca}$**

De los tres residuos estudiados, es la pirólisis de la cáscara de almendra la que menores emisiones genera con respecto a la pirólisis de los otros dos residuos, pero sobre todo en comparación con el proceso de valorización alternativo. Este hecho lleva a plantear la sustitución de la valorización energética mediante combustión a la pirólisis de la cáscara de almendra; aunque también para los otros dos residuos estudiados.

No obstante, es preciso recordar que el análisis ambiental podría ampliarse todo lo que se quiera, y tener en cuenta otros factores. Por ejemplo, para el análisis ambiental de la pirólisis de residuos de limón se podría considerar en el impacto que supondría dejar de emplearlos para alimentación animal, pues estos tendrían que ser sustituidos por algún producto con un impacto mayor (a la hora de producirlo) o menor (por ejemplo, porque al depositar en el suelo los residuos de limón para que lo coma el ganado, este se acidifique).

Por otro lado, el análisis ambiental de la pirólisis de las podas de pino carrasco podría considerar varias cuestiones más. En primer lugar, la Orden 9476 *de 24 de mayo de 2010, de la Consejería de Agricultura y Agua, sobre medidas de prevención de incendios forestales en la Región de Murcia para el año 2010* indica en su artículo 10 que se prohíbe, con carácter general, el uso del fuego como herramienta de eliminación de residuos en trabajos forestales en la época de peligro (del 1/06 al 30/09) y, fuera de ésta, podrá autorizarse previa presentación del plan de quema correspondiente (CARM 2010). Esto supone la necesidad de buscar soluciones alternativas a la quema in situ de los residuos forestales, que podrían pasar por el compostaje y posterior aplicación en la mejora orgánica de suelos, utilización como materia prima en la fabricación de tablones de aglomerado y material de embalaje o, en el caso de que no sea posible llevar a la práctica estas alternativas, queda, efectivamente, la solución de la valorización energética.

Asimismo, la producción forestal de biomasa con fines energéticos genera un conjunto nutrido de beneficios ecológicos. Por una parte, la reducción de la carga de combustible frente al riesgo de incendios forestales al retirarse los restos de las operaciones silvícolas, eliminando así la continuidad, tanto vertical como horizontal. Por otra, la mejora de las condiciones fitosanitarias y la prevención de plagas en las masas forestales al retirar del monte restos de madera muerta (SOGRN 2010). Cabe destacar también como beneficio la disminución de la tasa de erosión potencial superficial al favorecer, con dichos tratamientos, el estado vegetativo de la masa, induciendo un nivel mayor de madurez forestal de las masas tratadas, es decir, mayor cobertura vegetal. Otra de las ventajas medioambientales es el aumento de la tasa de fijación de CO_2 en las masas arboladas tratadas, ya que en la mayoría de las masas que demandan los tratamientos suelen presentar estancamiento generalizado de los crecimientos unido a la edad joven dominante. Dichos tratamientos inducen incrementos de crecimiento corriente, generando mejoras de la productividad primaria (SOGRN 2010).

4. CONCLUSIONES

Durante la ejecución del presente proyecto, se realizó un estudio de la posibilidad de valorización mediante pirólisis de tres residuos significativos en la Región de Murcia.

Para ello, se llevó a cabo en primer lugar una selección de dichos residuos en función de la cantidad generada de los mismos y su importancia en relación a los sectores productivos de esta localización geográfica. De esta forma se eligieron las podas del pino carrasco, como residuo forestal, y la cáscara de almendra y cáscara y albedos del limón como residuos de la industria agroalimentaria, de vital importancia en la Región (Entregable 1.2).

Tras desarrollar un proceso a escala de laboratorio para el estudio de la pirólisis de residuos de biomasa y llevar a cabo la fase experimental correspondiente (Entregable 2.1), se realizó el análisis económico y ambiental de la posible implantación de esta tecnología a escala industrial.

Así, las condiciones de operación óptimas desde el punto de vista económico son 500°C, 0 bar de presión en el caso de las podas de pino, 500°C, 40 bar para la cáscara de almendra y 500°C, 40 bar de presión para las cáscaras y albedos de limón. Con éstas, el coste de tratamiento para las podas de pino y de cáscara de almendra sería de 72 y 69€/Tm biomasa fresca, respectivamente. En el caso de los residuos de limón, se obtendría un beneficio de 86€/Tm biomasa fresca.

A pesar de que estos datos indiquen que no resulta beneficioso desde el punto de vista económico la valorización mediante pirólisis de las podas de pino a la cáscara de almendra, hay que tener en cuenta que no se ha considerado la posible valorización del bioaceite para la obtención de productos químicos de alto valor añadido, lo cual podría resultar en un balance positivo.

Por otro lado, la reducción en emisiones de CO_2 que supone sustituir la combustión en motores de cogeneración por pirólisis utilizando las condiciones de operación que optimizan el proceso desde el punto de vista económico es de un 53%, 81% y un 79% para las podas de pino y la cáscara de almendra y de limón, respectivamente.

Además, la valorización energética de los residuos de silvicultura conlleva una serie de beneficios ambientales asociados a la retirada de los mismos de la superficie forestal, desde fitosanitarios, hasta prevención de incendios.

Por último, tampoco se han tenido en cuenta los beneficios sociales de la creación de empleo que supondría la puesta en marcha y la operación de una planta de valorización de residuos mediante esta tecnología.

5. REFERENCIAS

AGRUPAL, CTC, et al. (2013). "Proyecto agrowaste. Estrategias sostenibles para un manejo integral de los residuos y subproductos orgánicos de la industria agroalimentaria." from http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/folleto-agrowasteOK.pdf.

CARM (2010). Orden 9476 de 24 de mayo de 2010, de la Consejería de Agricultura y Agua, sobre medidas de prevención de incendios forestales en la Región de Murcia para el año 2010. C. d. A. y. Agua.

Descalmendra. (2017). "La almendra española. Variedades." from https://www.descalmendra.com/es/almendra-variedades.aspx.

L.O. (2016). Los frutos secos murcianos, cada vez más 'eco'. La Opinión. Murcia.

OCCC. (2017). "Factor de emisión asociado a la energía eléctrica: el mix eléctrico ", from http://canviclimatic.gencat.cat/es/redueix_emissions/factors_demissio_associats_a_lenergia/.

OECC (2017). FACTORES DE EMISIÓN. Registro de huella de carbonom compensación y proyectos de la absorción de deóxido de carbono, MAPAMA.

SOGRN (2010) "Biomasa forestal: energía renovable del futuro." **22**.

Centro Tecnológico de la Energía y del Medio Ambiente
Polígono Industrial Cabezo Beaza
C/ Sofía 6-13
30353 Cartagena (Murcia)

cetenma@cetenma.es
www.cetenma.es

T +34 968 52 03 61
F +34 968 52 01 34